



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

Miriam Albara

**POTENCIALIDADE DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO APLICADO AO
REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Blumenau

2022

Miriam Albara

**POTENCIALIDADE DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO APLICADO AO
REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cintia Marangoni

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Albara, Miriam

Potencialidade do processo de pervaporação aplicado ao reúso de água na indústria têxtil / Miriam Albara ; orientador, Cintia Marangoni, coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, 2023.

134 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Pervaporação. 3. Reúso de água na indústria têxtil. 4. Processo de separação por membrana. 5. Corantes. I. Marangoni, Cintia. II. Machado, Ricardo Antonio Francisco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. IV. Título.

Miriam Albara

**POTENCIALIDADE DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO APLICADO AO
REÚSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Alan Ambrosi, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Têxtil

Prof.(a) Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr.(a)

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Cintia Marangoni, Dr.(a)

Orientador(a)

Blumenau, 2022.

Dedico este trabalho aos meus familiares, em especial aos meus filhos Davi e Bernardo, ao meu esposo Rosivaldo e aos meus pais Irineu e Sunta, pois, sem eles nada teria sentido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, nosso criador onipresente, pela oportunidade concedida nesta existência.

Aos meus pais que me deram a vida e o exemplo de superação frente a qualquer adversidade, ao meu irmão, ao meu esposo pelo apoio e aos meus pequenos filhos Davi e Bernardo, pois, sempre é tudo por eles.

Aos meus orientadores, em especial a Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni, por toda a sua dedicação, paciência e compreensão em todos os momentos deste trabalho, ao coorientador Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado.

A UFSC campus de Blumenau pela estrutura organizacional ofertada, em especial a Prof.^a Dr.^a Andrea Cristiane Krause Bierhalz pela atenção despendida e auxílio prestado quando solicitada. Aos funcionários administrativos Natalia e Daliciana pela excelente prestatividade nas questões burocráticas. Aos meus colegas de turma Jully Schmidt, Cintia Kopsch e Leticia Fantinati pela ajuda e compartilhamento de seus conhecimentos. As alunas de iniciação científica Gabriela Simon e Amanda que auxiliaram na execução laboratorial do trabalho.

Aos laboratórios da UFSC - LCP, LINDEN e LCME, Central de Análises do EQA e Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos – pelas análises realizadas para a caracterização das membranas. Ao LABMAM, por disponibilizar a estrutura adequada para realização desse trabalho.

Agradeço a aluna de Pós-graduação em Engenharia Química Regilene de Sousa Silva por todo o auxílio nas caracterizações das membranas utilizadas no presente trabalho e na clareza dos resultados apresentados.

A todos os professores do programa de Mestrado em Engenharia Têxtil da UFSC Blumenau, por todos os ensinamentos, cordialidade e apoio durante o curso.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Muito obrigada.

RESUMO

O reúso da água nos processos da indústria têxtil é uma alternativa para a diminuição do enorme consumo de água que ocorre mundialmente nesse ramo industrial. Neste trabalho foram conduzidos experimentos com o processo de pervaporação (PV) em escala laboratorial utilizando uma membrana de poliamida (PA) com a finalidade de avaliar o potencial da técnica na recuperação de águas residuais têxteis que contenham corantes na sua composição. O trabalho foi estruturado em cinco etapas, constando de avaliação dos melhores parâmetros de operação do processo de PV, sendo definido a temperatura de 60°C e a vazão de 1,5 L·min⁻¹, avaliação do melhor índice de rejeição a cor e fluxo de permeado variando-se a alimentação do processo em soluções de corantes das classes, reativo, direto, disperso e ácido, na cor preta, com concentração de 30 mg·L⁻¹, avaliação da influência dos grupos cromógenos nas cores preta, amarela, vermelha, azul turquesa da classe reativo e verde da classe direta, avaliação da influência da mistura de várias classes de corantes e do uso de surfactante simulando um efluente têxtil, comparação com o processo de destilação por membranas a vácuo (DMV) onde foram conduzidos os experimentos com membrana de politetrafluoretileno (PTFE) e comparação com dados da literatura do processo de destilação por membranas (DM). O índice de rejeição a cor da membrana de PA obteve resultados acima dos 98% na maior parte dos experimentos e os fluxos de permeado tiveram variação devido a influência das classes e das cores dos corantes usados. Quando comparado com o processo de DMV e DM o processo de PV apresentou valores de fluxo de permeado abaixo dos processos comparados e quanto aos valores de rejeição a cor obteve valores nos mesmos patamares dos processos de DMV e DM. A membrana foi caracterizada intacta e após o uso no processo de PV. Foi determinado o grau de absorção da membrana intacta para a água destilada e para cada solução sintética de corante. Para a membrana intacta de PA, foram determinados a espessura, a hidrofiliidade e a porosidade da membrana e repetido as medições e testes para as membranas contaminadas. Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde através da comparação das imagens da superfície da membrana intacta versus das membranas contaminadas visualizou-se a deposição dos corantes sobre a superfície da membrana. Análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) foram feitas para identificar os elementos químicos depositados sobre as membranas contaminadas, onde identificaram-se componentes químicos dos corantes utilizados nos experimentos. Análises dos espectros de ATR-FTIR foram determinantes para a avaliação da resistência da estrutura química da membrana frente ao processo de PV com corantes e da ocorrência de *fouling*, a membrana mostrou-se resistente a PV e aos parâmetros de processo testados. Por fim a potencialidade da PV para tratamento de águas residuais têxteis foi confirmada.

Palavras-chave: Pervaporação. Efluente têxtil. Membranas poliméricas. Corantes. Processos de separação por membranas.

ABSTRACT

The reuse of water in the processes of the textile industry is an alternative to reduce the enormous consumption of water that occurs worldwide in this industrial sector. In this work, experiments were conducted with the pervaporation process (PV) on a laboratory scale using a polyamide (PA) membrane in order to evaluate the potential of the technique in the recovery of textile wastewater that contains dyes in its composition. The work was structured in five steps, consisting of an evaluation of the best operating parameters for the PV process, with a temperature of 60°C and a flow rate of 1.5 L·min⁻¹, an evaluation of the best color rejection index and permeate flow varying the process feed in dye solutions of the classes, reactive, direct, disperse and acid, in black color, with a concentration of 30 mg·L⁻¹, evaluation of the influence of chromogen groups in black colors, yellow, red, turquoise blue of the reactive class and green of the direct class, evaluation of the influence of the mixture of several classes of dyes and the use of surfactant simulating a textile effluent, comparison with the process of vacuum membrane distillation (DMV) where they were Experiments were conducted with a polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane and comparison with data from the literature on the membrane distillation process (DM). The color rejection index of the PA membrane obtained results above 98% in most of the experiments and the permeate fluxes varied due to the influence of the classes and colors of the dyes used. When compared with the DMV and DM process, the PV process presented permeate flux values below the compared processes and as for the rejection values, the color obtained values at the same levels of the DMV and DM processes. The membrane was characterized intact and after use in the PV process. The degree of absorption of the intact membrane for distilled water and for each synthetic dye solution was determined. For the intact PA membrane, the thickness, hydrophilicity and porosity of the membrane were determined and measurements and tests were repeated for the contaminated membranes. Scanning electron microscopy (SEM) was performed where, by comparing the images of the surface of the intact membrane versus the contaminated membranes, the deposition of dyes on the surface of the membrane was visualized. X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX) analyzes were performed to identify the chemical elements deposited on the contaminated membranes, where chemical components of the dyes used in the experiments were identified. Analyzes of the ATR-FTIR spectra were decisive for the evaluation of the resistance of the chemical structure of the membrane against the PV process with dyes and the occurrence of fouling, the membrane proved to be resistant to PV and to the process parameters tested. Finally, the potential of PV for the treatment of textile wastewater was confirmed.

Keywords: Pervaporation. Textile effluent. Polymeric membranes. Dyes. Membrane separation processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ramificações da cadeia têxtil.	29
Figura 2 - Estrutura química dos corantes reativos.	35
Figura 3 - Estrutura química do corante reativo C.I reativo azul 19.	35
Figura 4 - Exemplos de estruturas típicas de corantes dispersos.	37
Figura 5 - Estrutura química do corante C.I direto laranja 25.	38
Figura 6 - Estrutura química do corante C.I direto azul 71.	38
Figura 7 - Estrutura química dos corantes ácidos.	40
Figura 8 - Processo genérico de filtração com membranas.	52
Figura 9 - Classificação das membranas quanto a morfologia.	53
Figura 10 - Representação da medição do ângulo de contato, θ , em (a) membranas hidrofílicas e (b) membranas hidrofóbicas.	57
Figura 11 - Exemplo de aplicação do processo de PV para separação de misturas. ...	60
Figura 12 - Esquema simplificado do processo de PV.	62
Figura 13 - Esquema simplificado do mecanismo do processo de pervaporação.	63
Figura 14 - Estrutura química da camada seletiva da pele das membranas TFC PA-72	
Figura 15 - Fórmulas estruturais planas dos corantes usados nos experimentos de PV.	74
Figura 16 - Esquema simplificado da unidade de pervaporação.	76
Figura 17 - Células do módulo de PV (a) aberto. (b) Parte externa das células do módulo de pervaporação. (c) Suporte macroporoso. (d) Módulo fechado.	76
Figura 18 - Esquema simplificado da unidade de Destilação por Membrana a Vácuo.	77
Figura 19 - Fluxo de permeado em função das condições operacionais testadas.	85
Figura 20 - Concentração de corante PR no permeado e rejeição ao corante PR em função das condições operacionais testadas.	86
Figura 21- Fluxo de permeado e rejeição a cor para o corante preto nas diferentes classes testadas.	88
Figura 22 - Imagens de amostras dos testes com solução sintética de corante (a) PRD, (b) PD e (c) PR na ordem solução de alimentação, retentado e permeado.	88

Figura 23 - Imagens das membranas utilizadas nos experimentos com corante (a) PRD, (b) PD (b) e (c) PR.	89
Figura 24 - Fluxo de permeado e rejeição a cor para os corantes PR, VR, AR, AZR e VD.	91
Figura 25 - Imagens de amostras dos testes com solução sintética de corante (a) PR, (b) VR (c) AR (d) AZR e (e) VD da solução de alimentação, retentado e permeado de cada conjunto.	91
Figura 26 - Membranas utilizadas nos experimentos da etapa 3 com as soluções de corante, (a) PR, (b) VR, (c) AR, (d) AZR e (e) VD.	92
Figura 27 - Fluxo de permeado e rejeição a cor dos experimentos de PV para as misturas de todos os corantes de cor preta PRA, PD, PR e PRD e para a mistura do corante PR e surfactante.	93
Figura 28 - Grau de absorção para a membrana em água destilada a 60°C ao longo de 2 h.	94
Figura 29 - Grau de absorção da membrana a cada 0,5 h para cada solução sintética de corante com concentração de 30 mg·L ⁻¹ a 60°C.	95
Figura 30 - Grau de absorção da membrana ao final do teste (2 h) para cada solução sintética de corante com concentração de 30 mg·L ⁻¹ a 60°C.	95
Figura 31 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 intacta por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.	100
Figura 32 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 com a mistura de corante PRD com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.	100
Figura 33 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 com a mistura de corante PR com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.	101
Figura 34 - Espectro ATR-FTIR para as membrana intacta e contaminadas.	103
Figura 35 - Fotografias de amostra de membrana BW30. (a) Membrana intacta antes do processo de PV, (b) membrana contaminada com o corante PRD após experimento de PV.	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Operações do beneficiamento primário e seus objetivos.	31
Quadro 2 - Relação das cores observadas com os comprimentos de onda da luz absorvidos.....	32
Quadro 3 - Classificação tecnológica dos corantes.	33
Quadro 4 - Lista dos contaminantes encontrados em efluentes de acabamento têxtil.	45
Quadro 5 - Classificação das principais técnicas de descoloração de águas residuais.	46
Quadro 6 - Pesquisas relacionadas à reutilização de água na indústria têxtil.	48
Quadro 7 - Pesquisas relacionadas ao reúso de água na indústria têxtil usando PSM.	48
Quadro 8 - Processos de Separação por membranas comerciais.....	51
Quadro 9 - Resumo da revisão sistemática para tratamento de águas residuais têxteis com o processo de PV.	69
Quadro 10 - Equipamentos e <i>softwares</i> utilizados nos experimentos de PV.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades técnicas da membrana BW30.....	71
Tabela 2 - Dados comerciais e físico-químicos dos corantes utilizados.	73
Tabela 3 - Planejamento dos experimentos da etapa 1 com corante reativo preto.....	78
Tabela 4 - Valores de comprimentos de onda máxima para os corantes utilizados nos testes.....	83
Tabela 5 - Valores de medição da espessura (μm) das membranas contaminadas com solução de corante, com mistura de PRA, PD, PR e PRD e mistura de corante PR com surfactante	96
Tabela 6 - Ângulos de contato superficiais aparentes para a membrana BW30 intacta e para as membranas utilizadas nos experimentos de PV.....	97
Tabela 7 - Valores da porosidade volumétrica para a membrana BW30 intacta e para as membranas utilizadas nos experimentos de PV.	99
Tabela 8 - Comparação dos resultados dos experimentos de PV do presente trabalho com experimentos de DM da literatura sobre tratamento de águas residuais têxteis.	110
Tabela 9 - Comparação do fluxo de permeado obtido em experimentos com soluções de diferentes classes de corantes aplicado ao processo de pervaporação e de destilação por membranas a vácuo.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AFM	Microscopia de força atômica
AES	Espectroscopia eletrônica Auger
AR	Amarelo reativo
AZR	Azul turquesa reativo
BW30	Membrana plana comercial densa de poliamida
CI	<i>Color index International</i>
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DM	Destilação por membranas
DMCD	Destilação por membranas com contato direto
DMV	Destilação por membrana a vácuo
EDX	Espectroscopia de Dispersão de energia de raios-X
ESCA	Espectroscopia eletrônica para produtos químicos
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IR	Irradiação infravermelha
MBR	Biorreator de membrana
MD	Destilação por membranas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
PA	Poliamida
PEBA	Poliéter-bloco-amida
PD	Preto direto
PES	Poliéster
PET	Tereftalato de polietileno
POAs	Processos Oxidativos Avançados

PRA	Preto ácido
PRD	Preto disperso
PR	Preto reativo
PP	Polipropileno
PSM	Processos de separação por membranas
PSU	Poli(sulfona)
PTFE	Politetrafluoretileno
PUE	Elastano (poliuretano)
PV	Pervaporação
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
SIMS	Espectrometria de massa de íons secundários
TFC	<i>Thin film composite</i>
TPV	Termopervaporação
UF	Ultrafiltração
VD	Verde direto
VOCS	Compostos orgânicos voláteis
VR	Vermelho reativo

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto latino

		Unidade
A	Área	m ²
C	Concentração	mg·L ⁻¹
G	Grau de absorção de líquido	%
J	Fluxo	kg · m ⁻² h ⁻¹
M	Moles	mol
m	Massa	g, kg
P	Pressão	atm
R	Rejeição	%
T	Temperatura	°C
	Tempo	h
x'	Fração do componente x	%
y'	Fração do componente y	%

Alfabeto grego

Δ	Incremento ou variação	
θ	Ângulo de contato	rad.
ε	Porosidade volumétrica	%
λ	Comprimento de onda	nm
ρ	Massa específica	kg·m ⁻³
μ	mícron	

Subscritos e sobrescritos

A	Alimentação	
e	Entrada	
i	Componente	
i	inicial	
máx	Máxima	
n	Massa submersa	g

p	Permeado	
s	Saída	
S	Seca	
t	Tempo	h
0	inicial	h
U	Úmida	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	objetivos.....	26
1.1.1	Objetivo Geral.....	26
1.1.2	Objetivos específicos.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	28
2.1	Indústria Têxtil.....	28
2.1.1	Operações da Indústria Têxtil.....	29
2.1.2	Beneficiamento Têxtil.....	31
2.1.3	Materiais Corantes	32
2.1.3.1	<i>Classificação dos corantes</i>	33
2.1.3.2	<i>Corantes reativos.....</i>	34
2.1.3.3	<i>Corantes dispersos</i>	36
2.1.3.4	<i>Corantes Diretos.....</i>	37
2.1.3.5	<i>Corantes Ácidos.....</i>	38
2.1.4	Auxiliares.....	40
2.1.5	Tingimento	41
2.2	Efluentes Têxteis	43
2.2.1	Tratamento dos Efluentes Têxteis.....	45
2.2.2	Reúso de Água na Indústria Têxtil.....	46
2.3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	50
2.3.1	Classificação das Membranas.....	52
2.3.2	Processos de separação por membranas em efluentes têxteis	53
2.3.3	Características das membranas.....	55
2.3.3.1	<i>Membranas hidrofóbicas e hidrofílicas.....</i>	56
2.3.3.2	<i>Estrutura química da membrana.....</i>	57

2.3.3.3	<i>Porosidade das membranas</i>	58
2.3.3.4	<i>Tamanho dos poros</i>	58
2.3.3.5	<i>Carga superficial das membranas</i>	59
2.4	PERVAPORAÇÃO	59
2.4.1	Classificação do Processo de Pervaporação	61
2.4.2	Configuração da PV	61
2.4.3	Transporte de massa na PV	62
2.4.4	Condições Operacionais da Pervaporação	64
2.4.5	Fatores que Influenciam o Processo de Pervaporação	65
2.4.5.1	<i>Grau de Inchamento</i>	65
2.4.5.2	<i>Polarização por Concentração</i>	66
2.4.5.3	<i>Polarização por Temperatura</i>	66
2.4.5.4	<i>Fouling</i>	67
2.4.6	Pervaporação no Tratamento de Efluentes Têxteis	68
2.4.7	Considerações Finais	69
3	MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1	MEMBRANA	71
3.2	CORANTES E AUXILIARES DE TINGIMENTO	72
3.3	UNIDADES EXPERIMENTAIS	75
3.3.1	Unidade de PV	75
3.3.2	Unidade de DMV	77
3.4	CONDIÇÕES OPERACIONAIS E ETAPAS DO TRABALHO	78
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	79
3.5.1	Grau de Absorção de líquidos	79
3.5.2	Espessura da membrana	80
3.5.3	Massa específica da membrana	80
3.5.4	Hidrofilidade da membrana	80

3.5.5	Porosidade volumétrica da membrana	81
3.5.6	Morfologia da superfície da membrana	81
3.5.7	Composição da camada de deposição de soluto das membranas	82
3.6	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE	83
3.7	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO.....	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1	EXPERIMENTOS – ETAPA 1: VARIAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS	85
4.2	EXPERIMENTOS – ETAPA 2: VARIAÇÃO DE CLASSES DE CORANTES .	86
4.3	EXPERIMENTOS DE PV – ETAPA 3: VARIAÇÃO DE CORES	90
4.4	EXPERIMENTOS – ETAPA 4: PV COM MISTURA DAS CLASSE DE CORANTES PRETOS E MISTURA DE CORANTE PR E SURFACTANTE...	92
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	94
4.5.1	Grau de absorção	94
4.5.2	Espessura	96
4.5.3	Hidrofilidade	97
4.5.4	Porosidade	98
4.5.5	Morfologia superior	99
4.5.6	Composição da camada de deposição de soluto nas membranas	102
4.5.7	Influência da classe dos corantes e dos grupos cromógenos	103
4.5.8	Influência da massa molecular e tamanho das moléculas	104
4.5.9	Influência do pH	105
4.5.10	Tendência a incrustação - <i>fouling</i>	106
4.6	COMPARAÇÃO DO PROCESSO DE PV COM ESTUDOS DE DM PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS	108
4.7	POTENCIALIDADE DO PROCESSO PARA O REÚSO DE ÁGUA NO SETOR TÊXTIL	112

REFERÊNCIAS.....	116
APÊNDICE A - Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 intacta por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.....	128
APÊNDICE B - Fotomicrografia da superfície inferior (suporte) das membrana BW30 contaminadas por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.	129
APÊNDICE C - Espectros de EDX das membranas de PA contaminadas após os experimentos do processo de PV utilizando os corantes (a) PR, (b) PRD, (c) PD e (d) mistura de corantes da cor preta nas classes reativo, direto, disperso e ácido.	133

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da sua extensa cadeia produtiva, a indústria têxtil utiliza grandes quantidades de recursos naturais não renováveis em seus processos, que vão desde fibras naturais a sintéticas oriundas do petróleo, fertilizantes para as lavouras de algodão e insumos para a fabricação de corantes, assim como outros produtos de acabamento para os têxteis, além de uma enorme quantidade de água potável. O impacto da indústria têxtil não está somente na economia de um país, mas também está presente na qualidade de vida econômica e ambiental em muitas comunidades. Os processos da indústria têxtil geram vários tipos de resíduos, efluentes à base de água, emissões atmosféricas, resíduos sólidos e resíduos perigosos. A natureza dos resíduos gerados depende de fatores tais como os tipos de fibras e os produtos químicos usados no seu processamento, a qualidade das instalações industriais e os processos e tecnologias em uso (SHUKLA, 2007).

A pesquisa e o interesse por processos cada vez mais sustentáveis é uma vertente presente em muitas organizações científicas e produtivas e que aumenta a demanda por inovações tecnológicas com este apelo. Segundo Almeida (2015), conceitua-se por sustentável a capacidade de produzir com menor impacto ambiental, com uma parcela menor de materiais e com geração de um menor montante de resíduos e subprodutos para o meio ambiente. Segundo dados da Ellen Macarthur Foundation (2017), mais de US\$ 500 bilhões em valor são perdidos anualmente devido a subutilização de itens de vestuário e a sua falta de reciclagem. Além disso, outro ponto impactante ambientalmente são as emissões de gases do efeito estufa provenientes do setor têxtil, que somam 1,2 bilhões de toneladas por ano. Estima-se que a indústria têxtil, incluindo o cultivo de algodão, consuma mundialmente em torno de 93 bilhões de litros de água por ano em suas atividades e que 20% de toda a poluição das águas provém das etapas de tingimento e acabamento. A água é utilizada pela indústria têxtil como principal meio de remoção de impurezas e acaba contaminada com corantes e agentes de acabamento, sendo que a principal preocupação é, portanto, com a água devolvida ao meio ambiente e a carga química que carrega (CHRISTIE, 2007).

As projeções para 2030 são de que a população mundial chegue a 9 bilhões, com crescimento econômico de 6% nos mercados emergentes e de 2% nos mercados em desenvolvimento. Calcula-se desta forma, que 4 bilhões de pessoas no mundo estarão desassistidas quanto ao abastecimento de água potável e que a demanda de água doce cresça 40% se os mesmos modelos normais de negócios permanecerem. Estes dados representam uma

ameaça à indústria têxtil e de vestuário para a manutenção de suas manufaturas (MAXWELL *et al.*, 2015). Assim, a indústria de tingimento têxtil vem sendo cobrada de responder à sua responsabilidade para as questões de saúde, segurança e meio ambiente, sendo que algumas são genéricas para a indústria e outras específicas para os processos que operam. Estas cobranças têm se tornado cada vez mais frequentes, tornando isso um desafio significativo para a área (CHRISTIE, 2007).

A realização do tratamento dos efluentes têxteis faz com que haja a diminuição de poluentes descarregados no meio ambiente após o uso da água nos processos, e deve seguir a legislação de cada país quanto a descarga nos corpos receptores. Para Fersi *et al.* (2005), conforme as regulamentações ambientais tornam-se mais rigorosas e como consequência o custo da água tratada aumenta, fica cada vez mais atraente a recuperação de águas residuais. No entanto, Bide (2007) chama a atenção ao afirmar que a maioria dos limites ambientais para tratamento de efluentes são expressos como concentrações em águas residuais, em vez de massa total ou massa por unidade de produção, o que incentiva o desperdício da água por meio da diluição como solução para a poluição. Também pontua que cumprir o regulamento “ser tão ruim quanto a lei permite” não é ser ambientalmente responsável, sendo que os profissionais tintureiros devem ser criativos e engenhosos, modificando os processos para ir além do que a lei exige, além de minimizar os efeitos em uma escala muito maior.

No campo das pesquisas científicas pode-se identificar estudos com diversos métodos visando o tratamento e a reutilização de águas contaminadas têxteis. Cita-se como exemplos o uso de ozônio (SHAJEELAMMA *et al.*, 2022), adsorção (RAJ *et al.*, 2022), uso de luz ultravioleta - UV (TANVER *et al.*, 2022), e sistemas híbridos, como o uso combinado de nanofiltração e osmose inversa com outras técnicas de tratamento como a eletrocoagulação (GÜNES E GÖNDER, 2021).

Para Fersi *et al.* (2005), os Processos de Separação com uso de Membranas (PSM) como a microfiltração (MF), a nanofiltração (NF) e a ultrafiltração (UF) têm se tornado uma alternativa atraente frente aos processos convencionais de tratamento de efluentes pelo fato de permitirem eficiências altas de remoção, assim como também o reúso das águas e a recuperação de compostos de interesse a partir de resíduos. Chakraborty *et al.* (2005) reforçam ainda que esta tecnologia tem a vantagem de recuperação de componentes selecionados dos efluentes têxteis e reitera a reutilização do fluxo aquoso. Devido à variedade de técnicas de tingimento, maquinários, e produtos químicos utilizados, os efluentes têxteis tornam-se muito complexos quanto a sua composição, sendo que as águas residuais dessa classe industrial são ricas em cores

e com um pH extremo além de vários tipos de produtos químicos persistentes e tóxicos (RONDON, 2019). Neste sentido, processos de separação por membranas são uma alternativa interessante devido a seletividade que possuem.

Uma busca realizada no portal de periódicos CAPES sobre tratamento de efluentes com o uso de processos de separação com membranas compreendendo o período de 2011 a 2022 encontrou 4458 trabalhos. Ao inserir o segmento têxtil nesta busca, este número foi reduzido para 526 publicações. Ao utilizar a palavra-chave pervaporação (PV) encontrou-se 178 trabalhos, no entanto, nenhum voltado para a indústria têxtil. Ao inserir o setor têxtil na busca de PV aplicada a águas residuais, não se encontrou resultados satisfatórios em números de pesquisas, sendo de apenas duas publicações que utilizaram a PV como meio comparativo frente a outras aplicações com processos de separação com membranas. Desta forma, observa-se a potencialidade do estudo deste processo para recuperação de águas residuais têxteis, uma vez que um dos processos de separação com membranas cada vez mais utilizados na indústria para separação e recuperação de substâncias é a pervaporação (MOULIN *et al.*, 2002).

A pervaporação tem muitas vantagens tais como ausência de emissões gasosas, etapas de regeneração economicamente acessíveis, plantas compactas e modulares e os produtos recuperados no processo são possíveis de reutilização (PENG *et al.*, 2003). Possui baixo custo e simplicidade de operação, alta eficiência de energia e de separação (WANG *et al.*, 2020). É considerada uma tecnologia promissora na separação de misturas azeotrópicas, soluções com pontos de ebulição semelhantes, misturas orgânico-orgânicas e na remoção de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosas (ONG *et al.*, 2016).

Decorrente da possibilidade de utilizar a pervaporação para separação de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosas, e baseado no processo de transferência de massa que ocorre por afinidade química com a membrana, propõe-se o estudo da potencialidade do processo para a recuperação de águas residuais têxteis. Em acréscimo, a elevada seletividade que o processo proporciona pode ser uma vantagem para o uso com águas residuais com composições complexas, como as têxteis. Ademais, devido a temperatura de descarte de águas residuais de tingimento ser entre 50°C a 80°C (MOKHTAR *et al.*, 2014), a pervaporação pode ser conduzida com a alimentação aquecida, favorecendo a produção de permeado, sem necessidade de requerimento energético, seguindo o exemplo das destilações por membrana que segundo Yang *et al.* (2021), podem aproveitar as elevadas temperaturas dos efluente têxteis como forma de economia energética.

Neste trabalho será abordado o uso de membranas comerciais aplicadas no processo de pervaporação (PV) como opção ao tratamento e reúso de águas contaminadas provenientes da etapa de tingimento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de pervaporação como alternativa para a recuperação de águas residuais das indústrias têxteis que tenham corantes das classes reativo, direto, disperso e ácido na sua composição usando uma membrana plana comercial densa de poliamida.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Avaliar as condições operacionais de temperatura e a vazão de alimentação no processo de pervaporação aplicado a águas residuais têxteis contendo corantes;
- ii. Identificar se existem diferenças de desempenho do processo em relação a classe de corante presente nas águas residuais têxteis (reativo, direto, disperso e ácido);
- iii. Avaliar se as cores dos corantes influenciam no desempenho do processo de pervaporação;
- iv. Avaliar o processo de pervaporação simulando um efluente têxtil com a mistura de diferentes classes de corantes misturadas;
- v. Avaliar o processo de pervaporação simulando um efluente têxtil com a mistura de ao menos uma classe de corante e um auxiliar de tingimento;
- vi. Identificar se as membranas contaminadas apresentam *fouling* como forma de avaliar o desempenho do processo frente a composição de águas residuais têxteis;
- vii. Comparar os resultados dos experimentos de pervaporação (PV) com os experimentos de destilação por membranas a vácuo (DMV) para as

mesmas classes de corantes empregadas e com dados de experimentos de destilação por membranas (DM) da literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica dos principais elementos envolvidos no trabalho. Em uma primeira etapa, apresentam-se informações sobre a indústria têxtil, dados estatísticos, os principais processos do sistema de fiação, a etapa de tingimento e os insumos utilizados nesta operação e a geração de efluentes. Na segunda etapa, aborda-se o processo de separação por membranas, em específico a pervaporação, as características das membranas utilizadas e os fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2019), o Brasil possui a maior cadeia têxtil completa do ocidente que vai deste a produção de fibras como a plantação do algodão, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e o varejo. Com quase 200 anos de atividade no Brasil, o setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação e o quarto maior produtor e consumidor de denim do mundo e o quarto maior produtor mundial em termos de malharia.

O estado de Santa Catarina merece destaque na produção têxtil no Brasil, é líder nacional na produção de vestuário e acessórios respondendo por 26,7% da produção nacional (CNI, 2021). Dados disponíveis pela Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC, 2022) mostram que 7,03% dos empregos da indústria catarinense se devem ao setor têxtil e confecção, com 9179 estabelecimentos, o que representa 17,2% da indústria no estado. Os municípios de maior influência empregatícia são Blumenau com 13,72%, Brusque com 9,52%, Jaraguá do Sul com 7,78% e Gaspar com 5,36%, somando 36,38% dos trabalhadores têxteis do estado (FIESC, 2022).

Ainda, dentro do ramo têxtil no estado de Santa Catarina a atividade predominante é a de confecção de artigos do vestuário e acessórios, com 57% dos trabalhadores. A atividade de fabricação de artefatos têxteis exceto vestuário tem participação de 12,6% e a atividade de acabamentos em fios, tecidos e artefatos têxteis possui 8,7% do total de empregos do ramo (FIESC, 2022).

A indústria têxtil possui uma extensa cadeia produtiva, que vai deste o agronegócio no plantio de fibras naturais ou a extração de outros recursos para obtenção de tecidos sintéticos (CNI, 2017). Contempla diferentes formas de manufatura de seus produtos e subprodutos, que

vão da formação dos fios, a tecelagem, ao tingimento e acabamentos, também movimentam uma indústria paralela de insumos para todas as transformações dos fios (CNI, 2017).

O tecido acabado passa a ser matéria-prima de outras indústrias, que pode compor produtos do vestuário, da área médica, automotiva, espacial, moveleira e onde mais houver a necessidade da aplicação têxtil na produção de bens de consumo e da aplicação de têxteis técnicos e em cada etapa movimentam a indústria de tratamento e recuperação de seus resíduos (CNI, 2017). Na Figura 1 são apresentadas as várias ramificações da cadeia têxtil.

Figura 1- Ramificações da cadeia têxtil.



Fonte: O autor (2022).

2.1.1 Operações da Indústria Têxtil

Segundo Clark (2011), “Sistema de Fiação de Fios” é o termo coletivo que descreve a sequência de processos que são necessários para produzir um fio onde a fiação é o último processo na produção de um único fio. Ainda de acordo com o autor, as fibras naturais seguem uma sequência básica semelhante para que sejam convertidas em fios fiados, que é o pré-processo e inclui quatro etapas principais, sendo que as fibras artificiais não necessitam da limpeza feita nas fibras naturais. Estas etapas são:

- i. Ordenação: feitas na fiação da lã devido as diferenças de tamanho e espessura das fibras;

- ii. Limpeza: realizado em todas as fibras naturais para remover impurezas presentes na fibra bruta. Esta operação pode ser química (lavagem da lã em emulsão à base de água), mecânica (remoção de impurezas secas do algodão) ou uma combinação dos dois;
- iii. Abertura e desembaraçamento: necessária para remover as impurezas que estão presas às fibras naturais;
- iv. Mistura: deixar o produto uniforme eliminando as variações entre diferentes fontes de fibras ou no caso de fibras artificiais entre diferentes lotes de produção.

De acordo com Oliveira *et al.* (2022), o processo de fiação de fibras curtas pode ser descrito pelas seguintes etapas até a constituição final do fio:

- i. Sala de abertura, onde são feitas a aberturas dos fardos em tufos e limpeza do material.
- ii. Carda, onde é feito a abertura individual das fibras formando a fita de carda.
- iii. Passador, onde são eliminados falhas da fita de carda e feita sua uniformização.
- iv. Penteadeira, onde pode-se melhorar a uniformidade do fio e a sua resistência, conferindo toque suave, brilho e melhor aparência ao fio.
- v. Maçaroqueira, onde são diminuídas as dimensões da fita, aplicado leve torção e transformado a fita em pavio, após esse processo é feito o enrolamento do pavio em uma maçaroça.
- vi. Filatório, onde finalmente o material processado nas etapas anteriores é transformado em fio.

Após a fabricação dos fios a próxima etapa é transforma-los em um tecido, para isso os fios são separados em fios de urdidura e de trama, cada tipo de fio é submetido a processos diferentes afim de adquirir as características necessárias para a tecelagem (SILVA *et al.*, 2022). Ainda segundo o autor, antes dos fios entrarem no processo de tecelagem são preparados em três etapas sendo elas, urdimento, engomagem e liçamento.

Por fim, os fios preparados vão para a tecelagem onde os teares os transformam em tecidos planos (SILVA *et al.*, 2022). Outra forma de manufatura de fios é através dos processos de malharia, as malhas podem ser obtidas através da malharia por trama e da malharia por urdume (FERREIRA *et al.*, 2022).

2.1.2 Beneficiamento Têxtil

O beneficiamento têxtil pode ser dividido em primário e secundário. No beneficiamento primário o objetivo é eliminar as impurezas do substrato têxtil por meio de operações físicas, químicas e bioquímicas. Os processos que podem ser usados na preparação do substrato têxtil para o beneficiamento secundário são: navalhagem, chamuscagem, pré-fixação, desengomagem ácida, processos enzimáticos, desengomagem oxidativa, limpeza, alvejamento, caustificação e mercerização (SENAI, 2015). No Quadro 1 estão resumidas as principais operações da etapa de beneficiamento primário da indústria têxtil.

O beneficiamento secundário é a etapa em que o substrato têxtil recebe a cor, que pode ser por meio de tingimento ou estamparia. As formulações (receitas) usadas na operação de tingimento variam de acordo com a fibra que se deseja tingir, com o maquinário utilizado e com os insumos básicos e auxiliares (SENAI, 2015).

Quadro 1 - Operações do beneficiamento primário e seus objetivos.

Operação	Objetivo da operação
Navalhagem	Eliminar fibrilas (pontas salientes).
Chamuscagem	Eliminar por queima as fibrilas (pontas salientes) em tecidos de cala e tecidos de malha.
Pré-fixação	Estabilidade dimensional do substrato têxtil através do rearranjo dos polímeros por meio do calor em fibras de poliéster (PES), poliamida (PA), elastano (EL) e poliácrlonitrilo HB.
Desengomagem química ou enzimática	Retirar a goma utilizada nos fios de urdume.
Desengomagem oxidativa	Retirar a goma utiliza nos fios de urdume com 3 processos simultâneos: desengomagem, limpeza e alvejamento.
Limpeza/purga	Retirar gorduras, ceras, óleos e coloração que conferem características hidrofóbicas ao substrato têxtil.
Alvejamento	Branqueamento do substrato têxtil.
Caustificação	Alterar a morfologia da fibra a fim de obter brilho, estabilidade dimensional e maior absorção do corante em tecidos e malhas.
Mercerização	Alterar a morfologia da fibra a fim de obter brilho, estabilidade dimensional e maior absorção do corante em tecidos, malhas e fios.

Fonte: Adaptado de SENAI (2015).

2.1.3 Materiais Corantes

Materiais corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) à luz e a tratamentos úmidos. São classificados em corantes e pigmentos, e podem ser solúveis ou dispersáveis em água. Durante o tingimento, corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra havendo interações físico-químicas entre corante e a fibra; já os pigmentos são insolúveis em água ao serem aplicados sobre as fibras e são fixados com resinas, desta forma são aplicáveis a todos os tipos de substratos. Os corantes são solúveis em alguma fase do processo de aplicação, enquanto os pigmentos, em geral, retêm essencialmente sua forma particulada ou cristalina durante a aplicação. As estruturas químicas dos materiais corantes podem tanto conter componentes orgânicos quanto inorgânicos e podem ser naturais ou sintéticos (SALEM, 2010, MAHAPRATA, 2016, ZOLLINGER, 2003).

Os materiais corantes absorvem ou emitem luz na faixa do visível entre 400-700 nm, sendo que a faixa do espectro visível está compreendida entre 360-780 nm (ZOLLINGER, 2003; CHRISTIE, 2015). Quando as fibras são tingidas absorvem luz, sendo que uma parte da luz não é absorvida, então essa parte não absorvida é refletida ou transmitida na forma de sua cor complementar (CHRISTIE, 2015; TILLEY, 2011). No Quadro 2 estão apresentadas a relação das cores observadas com os comprimentos de onda da luz absorvida no espectro visível reconhecidas pelo sistema visual humano em termos de cor.

Quadro 2 – Relação das cores observadas com os comprimentos de onda da luz absorvidos.

Faixa de comprimento de onda (nm)	Cor	Cor complementar vista
400-435	Violeta	Amarelo esverdeado
435-480	Azul	Amarelo
480-490	Azul esverdeado	Laranja
490-500	Verde azulado	Vermelho
500-560	Verde	Roxo
560-580	Verde amarelado	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-605	Laranja	Azul esverdeado
605-750	Vermelho	Verde azulado

Fonte: Adaptado de Christie (2015) e Tilley (2011).

2.1.3.1 Classificação dos corantes

Uma das características dos corantes é a sua substantividade, que é a atração de um corante pela fibra, pois é através desta atração que ocorre a adsorção do corante na fibra (BURKINSHAW, 2016). Os corantes podem ser classificados de acordo com a tecnologia de aplicação a que se destinam, ou seja, a quais fibras podem ser aplicadas (MAHAPRATA, 2016). No Quadro 3 está resumida a classificação dos corantes com suas respectivas aplicações, bem como suas características e seu grau de fixação. Ainda, Segundo Mahaprata (2016), os corantes podem ser classificados também de acordo com a sua estrutura química e podem ser do tipo:

- a) Corantes Azo
- b) Corantes antraquinona
- c) Ftalocianinas

Quadro 3 - Classificação tecnológica dos corantes.

Corante	Fibra de aplicação	Características	Grau de fixação %
Ácido	Lã e outras fibras proteicas, poliamidas	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	89-95
Complexo metálico	Lã e outras fibras proteicas, poliamidas	Solúvel em água	-
Direto	Algodão, linho, viscose	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	70-95
Básico	Acrílico	Solúvel em água, grupos funcionais catiônicos	95-100
Disperso	Poliésteres, poliamidas, etanoatos	Baixa solubilidade em água	90-100
Reativo	Algodão, linho, viscose, lã, seda	Solúvel em água, grupos funcionais aniônicos	50-90
À cuba	Algodão, linho, viscose	Insolúveis em água	80-95
Enxofre	Algodão, linho	Insolúveis em água	60-90

Fonte: Adaptado de Mahaprata (2016) e Ramlow (2018).

Os corantes azo constituem a maior classe química, contendo pelo menos 66% de todos os corantes. A característica destes é a presença nas estruturas de um ou mais grupos azo, juntamente com grupos hidroxila, grupos amina e amina substituída como auxocromos (MAHAPRATA, 2016). As moléculas destes corantes são constituídas por 3 grupos funcionais, um cromógeno, um auxocromo e um cromóforo (BURKINSHAW, 2016). Um cromógeno é a parte do corante que pode ser colorida pela fixação de substituintes sendo que o cromóforo e os auxocromos são partes constituintes do cromógeno. Um grupo cromóforo é um doador de cor,

ou seja, é responsável pela determinação da cor no corante e é representado pelos seguintes radicais, que formam uma base para a classificação química dos corantes quando acoplados ao cromógeno: azo ($-\text{N} = \text{N}-$); carbonilo ($= \text{C} = \text{O}$); carbono ($= \text{C} = \text{C} =$); nitrogênio do carbono ($> \text{C} = \text{NH}$ ou $-\text{CH} = \text{N}-$); nitroso ($-\text{NO}$ ou $\text{N} - \text{OH}$); nitro ($-\text{NO}_2$ ou $= \text{NO} - \text{OH}$); e enxofre ($> \text{C} = \text{S}$ e outros grupos carbono-enxofre) (MAHAPRATA, 2016). Por fim o auxocromo é definido como um grupo químico substituinte em um cromógeno que tem influência na cor do corante (BURKINSHAW, 2016).

O *Color Index International*, produzido pela *Society of Dyers and Coloristas*, em Bradford, é uma lista abrangente de corantes e pigmentos comerciais conhecidos e é atualizada regularmente, cada corante recebe um nome e um número de índice de cores, o *color index* (C.I.). Por exemplo: CI Vermelho ácido 37 (MAHAPRATA, 2016).

2.1.3.2 Corantes reativos

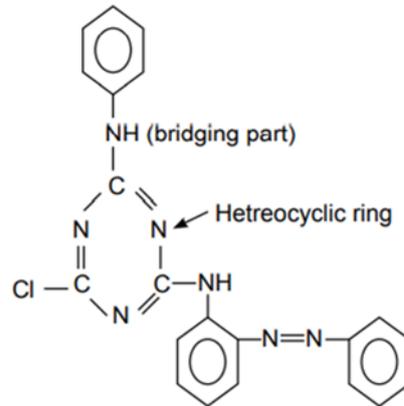
Os corantes reativos, como o próprio nome diz, reagem com as fibras, seja celulósica (algodão) ou proteica (lã) formando ligações covalentes. Esta classe de corantes é de grande importância para o tingimento de algodão, permitindo uma coloração intensa e com alta solidez (MAHAPRATA, 2016). Possuem uma alta solubilidade em água e ligam-se as fibras devido à ligação covalente, sendo que esta mesma ligação é responsável por aumentar a estabilidade na cor do tecido tingido quando comparados a outros grupos de corante com ligações de maior intensidade (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Aproximadamente 95% dos corantes reativos são corantes azo, cobrindo toda a gama de cores. Corantes azuis e verdes também são fornecidos pelas estruturas de antraquinona e ftalocianina (MAHAPRATA, 2016). Suas estruturas incluem o azo, a antraquinona, a trifenodioxazina ou cromóforos de ftalocianina de cobre (BROADBENT, 2001).

As estruturas moleculares dos corantes reativos se assemelham às dos corantes ácidos e dos corantes diretos simples, mas com um grupo reativo adicionado (BROADBENT, 2001). As principais características das estruturas de um corante reativo são o sistema cromóforo, os grupos sulfonatos para a solubilidade em água, o grupo reativo e o grupo de ponte que liga o grupo reativo diretamente ao cromóforo (BROADBENT, 2001). “Em muitos corantes, o grupo de ligação é o grupo amino ($-\text{NH}_2$), muitas vezes por razões de conveniência sintética.” (CHRISTIE, 2015).

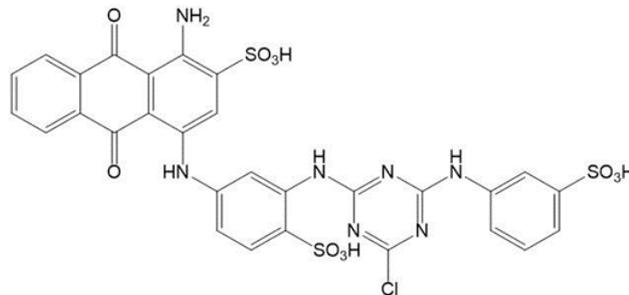
Na Figura 2 é apresentada a estrutura química genérica dos corantes reativos e na Figura 3, a estrutura química do corante C.I reativo azul 19.

Figura 2 - Estrutura química dos corantes reativos.



Fonte: Mahaprata (2016).

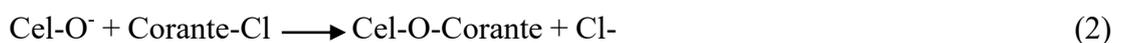
Figura 3 - Estrutura química do corante reativo C.I reativo azul 19.



Fonte: Mahaprata (2016).

No tingimento do algodão, os corantes reativos utilizam a capacidade dos grupos hidroxila (OH) presentes na celulose para atuarem como nucleófilos, ocorrendo a indução do corante para reagir com a celulose em álcali aquoso sob o qual em condições de desprotonação dos grupos hidroxila (Cel-OH) ocupa o seu lugar. Nesta reação é produzido o celulosato nucleofílico mais poderoso, o ânion (Cel-O⁻), comumente considerado como o nucleófilo ativo no tingimento reativo da celulose (CHRISTIE, 2015).

Pode-se ilustrar com o seguinte exemplo: o corante-Cl é o corante com seu átomo de cloro reativo, a Cel-OH é a celulose com uma hidroxila reativa e a Cel-O-Corante é o corante ligado à celulose por uma ligação covalente; o álcali causa a dissociação ácida de alguns dos grupos hidroxila da celulose e o íon (Cell-O⁻) é quem reage com o corante (BROADBENT, 2001). As Equações 1 e 2 demonstram a reação dos corantes reativos na fibra celulósica.



No tingimento de fibras proteicas, como lã ou seda, os grupos nucleofílicos na fibra podem ser os grupos amino ($-NH_2$), hidroxila ($-OH$) ou tiol ($-SH$) (CHRISTIE, 2015).

2.1.3.3 Corantes dispersos

Os corantes dispersos são materiais cristalinos de alto ponto de fusão ($> 150^\circ C$). São moídos com agentes dispersantes para produzir partículas de 0,5 a 2 microns de tamanho e manter os banhos estáveis, uma vez que são aplicados na forma de dispersões aquosas muito finas. Tanto o tamanho das partículas quanto a estabilidade da dispersão são extremamente importantes (MAHAPRATA, 2016).

Os corantes dispersos são não iônicos, de massa molecular considerada baixa e relativamente insolúveis em água em temperatura ambiente. Em temperaturas mais elevadas possuem a solubilidade limitada, porém possuem substantividade para fibras hidrofóbicas, como por exemplo o nylon e o poliéster, onde são bastante solúveis (BROADBENT, 2001).

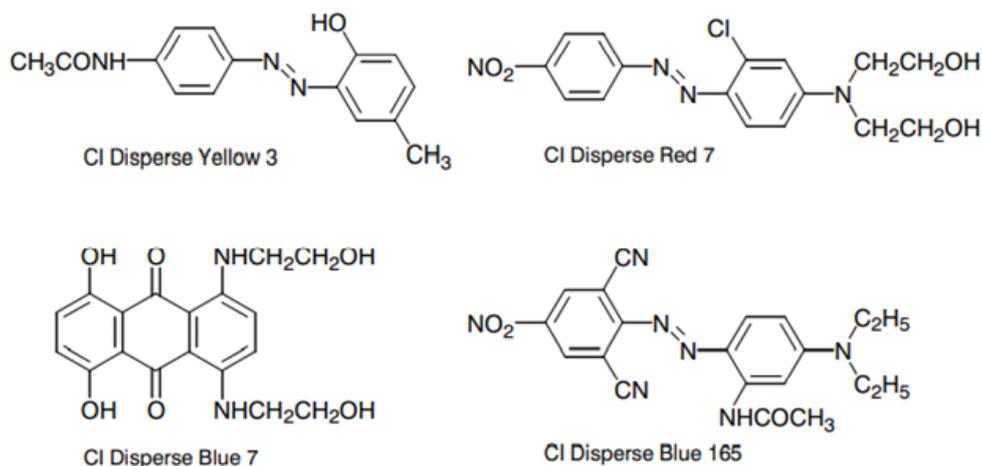
A dispersão dos corantes dispersos deve ser extremamente rápida quando adicionados à água para fornecer uma dispersão estável de tamanho de partícula muito fino e uniforme (MAHAPRATA, 2016). A água consegue dissolver uma pequena quantidade de corante de maneira monomolecular e a fibra hidrofóbica absorve o corante presente na solução (BROADBENT, 2001).

Os corantes dispersos são utilizados principalmente para o tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila (MAHAPRATA, 2016). O principal uso desta classe de corantes é a coloração de poliésteres, considerado o grupo mais importante de fibras sintéticas. A aplicação dos corantes dispersos nas fibras ocorre em uma dispersão aquosa fina a uma temperatura $130^\circ C$ sob pressão, outra forma de aplicação é preenchendo a dispersão no tecido seguido de termo fixação, em torno de $210^\circ C$ por um curto período. São moléculas não iônicas que se dissolvem efetivamente no poliéster. A estrutura física do polímero é afrouxada via agitação térmica e temperaturas elevadas, a força das interações intermoleculares são reduzidas, fazendo com que a mobilidade segmentar das cadeias aumente e facilite a entrada das moléculas do corante (CHRISTIE, 2015).

A maior parcela dos corantes dispersos é de massa molecular mono-azo não iônico e derivados de antraquinona (BROADBENT, 2001). A ligeira solubilidade que possuem na água se deve a substituintes polares presentes nas suas estruturas, como por exemplo os grupos hidroxietilamino ($NHCH_2CH_2OH$) que através de interações dipolares e ligações de hidrogênio fazem a solubilidade em água acontecer, as forças dipolares e ligações de hidrogênio, assim

como as forças de dispersão, fazem a ligação das moléculas de corante a grupos polares nas fibras (BROADBENT, 2001). Na Figura 4, mostra-se algumas estruturas típicas de corantes dispersos.

Figura 4 – Exemplos de estruturas típicas de corantes dispersos.



Fonte: Broadbent (2001).

2.1.3.4 Corantes Diretos

Os corantes diretos são sais de sódio de um ácido sulfônico de cadeia longa e plana e devem a sua solubilidade devido a sua ionização (SALEM, 2010). São aniônicos devido a presença de sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) (CHRISTIE, 2015).

A maior parte dos corantes diretos é constituída de compostos azoicos sulfonados. São muito semelhantes aos corantes ácidos, porém, em geral, com cadeias mais longas e, devido a esta semelhança alguns corantes diretos tingem também lã, seda e poliamida (SALEM, 2010). Apesar de possuírem estruturas moleculares semelhantes às dos corantes ácidos, os corantes diretos têm massas moleculares mais altas e estruturas coplanares estendidas (BROADBENT, 2001).

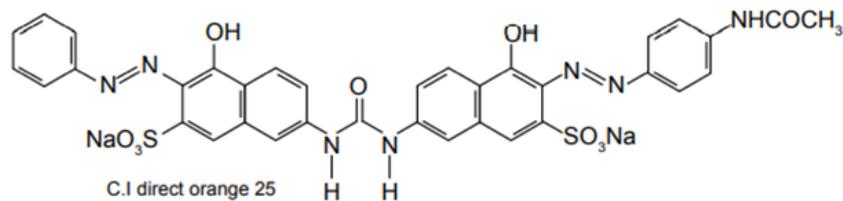
Outro fator que distingue os corantes diretos dos corantes ácidos é que o grupo sulfonado ($-\text{SO}_3^-$) presente em suas estruturas químicas tem função apenas de os tornarem solúveis, sendo que a atração iônica do corante para a fibra não é regida no tingimento direto de fibras celulósicas (CHRISTIE, 2015). A afinidade dos corantes diretos pela celulose se dá pela combinação de forças de van der Waals, dipolar e ligações de hidrogênio sendo que, sozinhas essas forças são bastante fracas (CHRISTIE, 2015). O autor sugere ainda que: “A geometria molecular longa, fina e plana permite que as moléculas de corante se alinhem com

as longas moléculas de fibra de celulose polimérica e, portanto, maximizem o efeito geral do conjunto combinado de forças intermoleculares”.

A aplicação dos corantes diretos no banho de tingimento geralmente ocorre perto do ponto de ebulição da água e com a presença de um eletrólito que pode ser um cloreto ou sulfato de sódio, que tem por função aumentar a exaustão do corante na fibra e promove um grau de agregação de corante dentro da fibra (CHRISTIE, 2015).

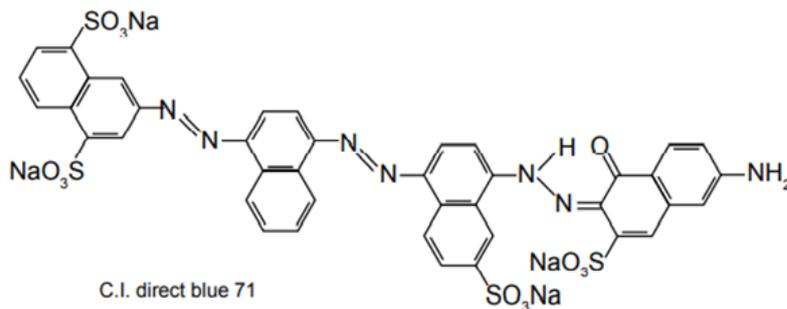
A maioria dos corantes desta classe contém dois ou três grupos azo, são produzidos por diazotização de uma amina aromática com ou sem um grupo de ácido sulfônico (MAHAPRATA, 2016). Na Figura 5 um exemplo de um corante direto, e na Figura 6 o exemplo de um corante direto com três grupos azo.

Figura 5 - Estrutura química do corante C.I direto laranja 25.



Fonte: Mahaprata (2016).

Figura 6 - Estrutura química do corante C.I direto azul 71.



Fonte: Mahaprata (2016).

2.1.3.5 Corantes Ácidos

Os corantes ácidos possuem estruturas moleculares muito complexas. São geralmente moléculas aromáticas muito grandes com muitos anéis ligados, normalmente tem um grupo sulfô ou carboxil na molécula, o que os torna solúveis em água. São constituídos por três classes de substâncias químicas: azo, antraquinona, e trifenilmetano, sendo que os corantes azo representam o maior e mais importante grupo (65%), seguidos pelos corantes de antraquinona

(15%) e triarilmetano (12%) e de outros (8%) (MAHAPRATA, 2016). Os corantes nas cores amarelo, laranja e vermelho pertencem à classe química azo, já as cores azuis e verdes são geralmente compostos por corantes carbonílicos, especialmente antraquinonas (CHRISTIE, 2015).

Os grupos sulfonados ($-\text{SO}_3^-$) além de tornarem os corantes solúveis em água conforme mencionado por Mahaprata (2016), também são responsáveis por serem aniônicos uma vez que carregam uma carga negativa (CHRISTIE, 2015) e vão tingir fibras com sítios catiônicos. (BROADBENT, 2001). Normalmente a substituição dos grupos de íon de amônio ocorre em fibras como lã, seda e nylon, pois, essas fibras absorvem ácido, o ácido protonado dos grupos amino da fibra, tornando-os catiônicos (BROADBENT, 2001).

Esta classe de corantes tingem fibras de proteína como lã e seda e poliamida. São chamados de corantes ácidos devido o banho se dar em meio ácido. Possuem massa molecular na faixa de 300 a 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo que os corantes com maior valor, têm mais substantividade para lã e *nylon*, possuem uma difusão mais lenta e, portanto, menor migração (BROADBENT, 2001).

As condições ácidas que são usadas nesse processo de tingimento fazem com que as moléculas de proteína do substrato adquiram uma carga positiva; esta carga positiva da fibra atrai os ânions do corante ácido por forças para dentro da fibra. Estas forças podem ser ligações de hidrogênio, forças dipolares e as forças de van der Waals (CHRISTIE, 2015).

No tingimento ocorre a troca do ânion associado a um íon amônio na fibra com um ânion do corante no banho (BROADBENT, 2001), conforme apresentado nas Equações 3 e 4. Na Figura 7, estão exemplificadas as estruturas de alguns corantes ácidos.

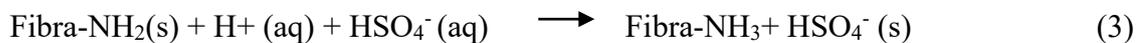
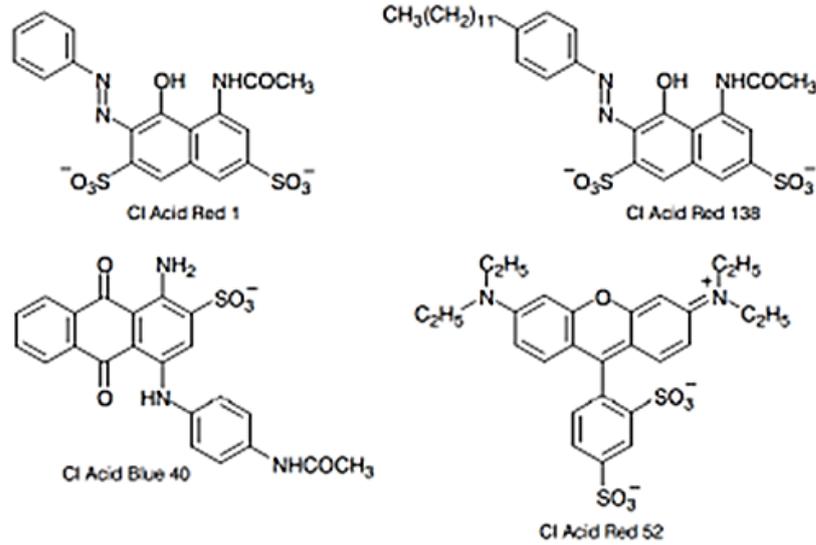


Figura 7 – Estrutura química dos corantes ácidos.



Fonte: Broadbent (2001).

2.1.4 Auxiliares

É importante considerar que além dos corantes, muitos produtos auxiliares são utilizados nos processos têxteis a fim de melhorar os acabamentos, preparar as fibras para o tingimento e auxiliar o processo de tingimento em si. Estas substâncias químicas orgânicas são detergentes, agentes umectantes, agentes dispersantes e emulsificantes, químicos para pós-tratamento com tingimento, lubrificantes e amaciantes, além dos usuais ácidos, bases e sais simples (BROADBENT, 2001). Algumas das funções dos auxiliares são: preparar ou melhorar o substrato para o tingimento por lavagem, branqueamento e desengomagem, modificar as características de sorção de corantes, estabilizar o meio de aplicação otimizando a solubilidade do corante, proteger ou modificar o substrato, aumentar a solidez dos tingimentos, dentre outras (SHORE, 2002).

Os auxiliares podem ser classificados em não tensoativos (não surfactantes) ou tensoativos (surfactantes). Os não tensoativos compreendem os eletrólitos simples, ácidos e bases, tanto inorgânicos quanto orgânicos, como por exemplo cloreto de sódio, acetato de sódio, ácido sulfúrico, ácido acético e carbonato de sódio, juntamente com sais complexos como dicromato de sódio e sulfato de cobre II, etilenodiaminotetraacetato de sódio, hexametáfosfato de sódio, agentes oxidantes como peróxido e hidrogênio e clorito de sódio e agentes redutores como o ditonito de sódio (SHORE, 2002).

Agentes espessantes, inibidores de migração, aceleradores de sorção, agentes clareadores fluorescentes também pertencem à classe dos auxiliares não surfactantes (SHORE, 2002). Os auxiliares tensoativos são em geral orgânicos por natureza e com estruturas químicas mais complexas do que a maioria dos não surfactantes; são classificados em quatro grupos, os aniônicos, os catiônicos, os não aniônicos e os anfóteros (SHORE, 2002).

Os líquidos, entre os quais a água, possuem, tensão superficial na interface líquido-ar e tensão interfacial nas interfaces líquido-líquido ou líquido-sólido (SHORE, 2002). A tensão interfacial faz com que água não consiga penetrar nos tecidos e a função dos tensoativos é reduzir a tensão superficial dos líquidos em que estão dissolvidos (SHORE, 2002 e RAMAKRISHNAN, 2013).

No aspecto ambiental os auxiliares não são consumidos totalmente durante o processo de tingimento e como resultado elevam a carga de poluição na lavagem do material tingido usando grandes quantidades de água (SHUKLA, 2007).

2.1.5 Tingimento

Salem (2010) define tingimento como “Uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor”. Para Clark (2011), o objetivo do tingimento é produzir a coloração uniforme de um substrato, sendo que a cor deve ser sólida, sem desníveis ou alterações sobre o substrato. Os quatro principais tipos de fibras são: proteínas, celulósicas, regeneradas (à base de celulose ou derivados) e sintéticas (MAHAPRATA, 2016).

Os tingimentos de substratos têxteis podem ocorrer através de processos contínuos, semicontínuo ou por esgotamento (AGUIAR *et. al.*, 2022). No processo contínuo, o banho de tingimento permanece estacionário enquanto o substrato passa continuamente por este; o substrato é espremido mecanicamente e a fixação é feita através de calor seco, calor proveniente de vapor ou ainda por via de repouso. Nesta classe de tingimento não deve haver substantividade no banho, para que não haja a formação de *dégradé*. (SALEM, 2010).

No processo por esgotamento há o deslocamento do corante do banho para a fibra devido à substantividade. O tingimento ocorre por meio da movimentação do banho ou do substrato, ou dos dois juntamente, pois, desta forma há o contato constante do banho com o substrato, sendo que a agitação deve ocorrer de forma a não danificar o substrato (SALEM, 2010). Máquinas que possuam uma boa agitação sem danificar as peças e que funcionem com

baixas proporções de banho (quantidade de banho de tingimento em relação à quantidade de fibras a serem tingidas) são inerentemente mais responsáveis ambientalmente (BIDE, 2007).

O processo semicontínuo possui etapas do processo contínuo e do processo por esgotamento, geralmente os substratos são impregnados com quantidades médias ou altas de corante e a fixação é feita sob repouso, os principais processos de tingimento semicontínuo são o *pad-batch* onde ocorre a impregnação do substrato com corante e a fixação por repouso protegido do ar e o *pad-jigger*, onde após a impregnação do corante no substrato a finalização ocorre em equipamento por esgotamento (AGUIAR *et al.*, 2022).

Aguiar *et al.* (2022) afirma que o tingimento é um fenômeno dependente da interação entre o corante e a fibra e sofre influências das estruturas das fibras, cita como exemplos, as regiões amorfas e cristalinas e a orientação molecular da fibra assim como os grupos funcionais presentes nas estruturas de suas moléculas.

De acordo com Burkinshaw (2016), o tingimento ocorre em três etapas:

- i. As moléculas de corantes que se encontram em solução ou em dispersão são transferidas através de uma solução aquosa, não aquosa ou de uma fase vapor, para a superfície da fibra;
- ii. Ocorre a adsorção na superfície da fibra das moléculas do corante;
- iii. Ocorre a difusão das moléculas de corante para o interior da fibra.

A substantividade corante-fibra envolve características mecânicas e físico-químicas e pode ser influenciada através da manipulação das interações fibra-banho, como por exemplo o uso de agitação adequada do banho, ajustes do pH, controle de temperatura, razão de diluição, etc. (BURKINSHAW, 2016).

Segundo Burkinshaw (2016), a quantidade de corante adsorvida por uma fibra têxtil durante o processo de tingimento é chamada de exaustão e é definida como um percentual da quantidade de massa na fibra no final do processo de tingimento em relação a quantidade de massa do corante presente no início do banho de tingimento. O máximo de exaustão possível do banho tem relação à afinidade do corante pela fibra e à relação de banho (LEÃO *et al.*, 2002). A exaustão pode ser expressa conforme a Equação 5.

$$\%E = \frac{\text{Massa de corante na fibra no final do tingimento}}{\text{Massa de corante no banho no início do tingimento}} * 100 \quad (5)$$

A fixação do corante a fibra pode ser definida como o percentual de corante que foi aplicado ao substrato durante o processo de tingimento em relação a quantidade de corante que

permanece no substrato após o tingimento. O processo de tingimento é uma das etapas do beneficiamento e o substrato pode ser submetido a lavagem e enxague após a etapa de coloração vindo a perder parte do corante depositado nas fibras. A fixação pode ser expressa pela Equação 6 (BURKINSHAW, 2016).

$$\% F = \frac{\text{Massa de corante no processamento final da fibra (após lavagem)}}{\text{Massa de corante na fibra no final do estágio de tingimento}} * 100 \quad (6)$$

Diferentes mecanismos são utilizados para a fixação de corantes, entre estes, reação do corante com a fibra para gerar uma ligação covalente, insolubilização do corante no interior da fibra, formação de uma ligação iônica, formação de solução, ou a utilização de agentes de fixação de corantes catiônicos, pois, quanto melhor for o mecanismo de fixação utilizado, menor será a cor presente no efluente gerado (SHUKLA, 2007).

2.2 EFLUENTES TÊXTEIS

No processo produtivo têxtil, a água é utilizada como principal meio para remover impurezas, aplicar corantes e como agente de acabamento, sendo necessário que a água esteja dentro dos padrões físico-químicos exigidos para a execução dos processos têxteis. Porém, a principal preocupação é, com a água descarregada dos processos e a carga química que carrega (CATTOOR, 2007). As águas contaminadas têxteis provenientes do processo de tingimento possuem além de corantes, diversos produtos químicos auxiliares, tais como ácidos, agentes oxidantes, agentes redutores, bases, antiespumantes, dispersantes, surfactantes e sais (RAMLOW, 2018).

Os insumos não utilizados dos processos de beneficiamento são descartados juntamente com as águas residuais. Devido a isso, os efluentes têxteis têm como característica elevados índices de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, turbidez, produtos químicos tóxicos, temperaturas elevadas, além de uma coloração intensa (VERMA *et al.*, 2012). Por exemplo, os efluentes têxteis são caracterizados DQO \approx 400-3.000 mg/L, DBO \approx 200-2.000 mg/L, sólidos totais \approx 1.000-10.000 mg/L, sólidos suspensos \approx 100-1.000 mg/L, TKN \approx 10-100 mg/L, fósforo total \approx 5-70 mg/L, condutividade \approx 1.000-15.000 mS/cm e pH \approx 5-10 geralmente básico (YONAR, 2011).

Os processos de preparação do substrato têxtil, como: purga, desengomagem e alveamento, bem como o tingimento são os que mais geram efluentes. Antes de serem lançados

no meio ambiente, devem estar adequados com as condições e padrões de emissão adotados (CNI, 2017). Estes padrões de emissão se referem à legislação vigente de cada estado ou país em que a indústria esteja instalada. No Brasil, a Resolução 357/2005 do CONAMA estabelece quais os padrões e limites devem ser obedecidos para o lançamento de águas residuais nos meios receptores e classifica os corpos de água de acordo com os seus fins de uso. A resolução CONAMA 430/2011 complementa a resolução 357/2005.

Os efluentes líquidos gerados nas etapas de tingimento têm suas características de acordo com o tipo de corante utilizado, da maneira pela qual são aplicados e do tipo de fibra que foi processada. Caracterizam-se por forte coloração, causando grande impacto visual ao meio ambiente devido a cor que transferem aos corpos d'água (LEÃO *et al.*, 2002). Além disso, devido à alta massa molecular e de suas estruturas complexas, possuem pouquíssima biodegradabilidade (VERMA *et al.*, 2012).

Um dos principais problemas dos corantes nos efluentes gerados é que estas substâncias influenciam na absorção da luz nos meios aquáticos, e, como consequência disto, há a interferência na fotossíntese (LEÃO *et al.*, 2002). Ainda, segundo Shukla (2007), os corantes em suas formulações podem conter poluentes e materiais perigosos como metais pesados, mercúrio, níquel, cobre, cromo, e cobalto, sendo que na maioria dos corantes, os metais estão presentes apenas como vestígios de impurezas. No entanto, os metais pesados têm absoluta resistência à biodegradação e tendência a acumularem-se em concentrações mais altas aumentando desta forma a toxicidade para os seres vivos e sendo considerados altamente perigosos no meio em que se encontram. A maior parte dos corantes não apresenta alta toxicidade e eventualmente são removidos da água por oxidação. Mas a presença de cor na água residual é um forte indicador de quantidades muito maiores de auxiliares de tingimento presentes no efluente (BROADBENT, 2001).

Quando o esgotamento do corante é inferior a 70%, há a geração de concentrações elevadas de corante no efluente gerado. Este problema ambiental torna-se mais relevante quando também se fizer uso de concentrações altas de sal (BROADBENT, 2001).

Broadbent (2001) afirma que cerca de 9% dos corantes usados nas indústrias têxteis são descartados nos efluentes. Já Jayanthi *et al.* (2014) dizem que cerca de 15% são perdidos durante as operações de processamento. Zaroni e Yamanaka (2016) trazem números mais elevados ainda, afirmam que 20% a 50% dos corantes são perdidos em função da má fixação durante o tingimento. Cattor (2007) relata que mais de 90% dos produtos químicos orgânicos e auxiliares nas operações de pré-tratamento e tingimento não permanecem na fibra. Estes

números representam o impacto causado pelas descargas de águas de tingimento. O Quadro 4 relaciona os principais contaminantes encontrados em efluentes da etapa de beneficiamento.

Quadro 4 - Lista dos contaminantes encontrados em efluentes de acabamento têxtil.

Poluentes da água	Exemplos e procedência
Metais pesados	Cromo, cobre, zinco presente dos corantes provenientes das etapas de tingimento
Compostos organoclorados	Agentes impermeabilizantes provenientes dos <i>carriers</i> usados para aumentar a fixação.
Inseticidas	Fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$) contidos nas fibras que se dissolvem nos banhos
Sulfetos	Hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$) Sulfeto de sódio (Na_2S) provenientes de agentes redutores e solubilizantes.
Cor	Proveniente dos corantes da etapa de tingimento.
Surfactantes	Detergentes (alquil benzeno sulfonados) agentes dispersantes (folmadeído)
Óleos	Emulsões de limpeza
Carboidratos	Amido de engomagem
Solventes	Solventes desengordurantes da lavagem
Ácidos e álcalis	Auxiliares de tingimento para controle do pH ácido sulfúrico (H_2SO_4) ácido acético (CH_3COOH), ácido fórmico (CH_2O_2) (hidróxido de sódio ($NaOH$), carbonato de sódio (Na_2CO_3))
Sais	Sais utilizados para auxiliar na uniformidade do tingimento, cloreto de sódio ($NaCl$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Fonte: Adaptado de Broadbent (2001) e Shukla (2007).

2.2.1 Tratamento dos Efluentes Têxteis

Os tratamentos de efluentes podem ser do tipo biológicos, físicos e químicos ou ainda combinando práticas diferentes para melhorar a eficácia do processo. A definição do processo ou da sequência a ser utilizada no tratamento de uma água residual depende de uma série de fatores, tais como: características iniciais do efluente, qualidade do efluente após tratamento, custo, disponibilidade de área e tecnologia disponível (CARDOSO *et al.*, 2016).

Chicatto *et al.* (2018) afirmam que a descoloração dos efluentes industriais é um desafio a ser considerado, pois, alguns corantes são resistentes à degradação. Os autores levantam ainda a questão de que métodos muito utilizados como a coagulação e tratamento biológico de lodo ativo apresentam a desvantagem de não remover completamente os corantes

e gerar resíduos secundários perigosos. As práticas de tratamento de descoloração de águas residuais se enquadram nas classes principais demonstradas no Quadro 5.

Quadro 5 - Classificação das principais técnicas de descoloração de águas residuais.

Classificação Técnica	Técnica	Características
Física ou físico-químicas	Precipitação, coagulação/floculação. Troca iônica, adsorção e separação por membranas	Removem ou separam a cor fisicamente e resultam em necessidade de disposição de resíduos sólidos.
Químicas	Ozonólise, oxidação / redução química, eletroquímica	Removem a cor do efluente quebrando o corante em fragmentos mais simples e destruindo o cromóforo responsável pela cor.
Biológicas	Digestão aeróbica e anaeróbica	A descoloração ocorre por adsorção de corantes no lodo ativado pela degradação biológica de moléculas de corante.
Eletroquímicas	Eletrodialise / oxidação de íons	Combina a oxidação do corante e de outros contaminantes poluentes por meio do processo eletrolítico com a precipitação físico-química do lodo.
Oxidação avançada	Fotocatálise, fenton, foto fenton, ozonização e eletroquímica	Removem o corante rapidamente em condições adversas sem a formação de lodo.

Fonte: Adaptado de Joshi *et al.* (2004) e Al-Tohamy *et al.* (2022).

Segundo Alves (2019), a partir do ano 1999 houve um aumento do número de pesquisas abordando tratamento de efluentes têxteis, chegando a quase uma centena de publicações no ano de 2018, motivado por demandas da indústria têxtil e crescente preocupação com as questões ambientais. Ainda, segundo o autor, na revisão realizada na literatura, os processos físicos que mais se destacam no tratamento de efluentes têxteis são coagulação-floculação, filtração por membrana e adsorção com materiais derivados de biomassa, argilas e carvão ativado. Nos processos químicos se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs): Fenton, fóton-Fenton, fotocatalise, processos eletroquímicos, combinação de Fenton heterogêneo com radiação ultrassônica e oxidação por radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio.

2.2.2 Reúso de Água na Indústria Têxtil

O reúso de água nos processos têxteis é uma das alternativas que pode ser levada em

consideração quando a empresa opta por inovar sustentavelmente os seus processos. Além da possibilidade de gerar economia financeira para a organização, contribui para a preservação dos recursos hídricos e para a minimização da poluição dos rios e mares. Com isso, o benefício social é obtido pois garantem a água de qualidade para o seu consumo e a preservação ambiental onde as comunidades estão inseridas.

No entanto, o grande desafio na reciclagem das águas residuais é a complexidade dos efluentes têxteis no que diz respeito a sua composição, as diferentes temperaturas, pH, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, concentração de eletrólitos e corantes que tornam quase impossível a utilização de uma única técnica para o reúso. Assim, acaba sendo necessária a combinação de tecnologias diferentes entre si, o que pode vir a encarecer a tentativa de se obter uma opção sustentável de produção (HUSSAIN E WAHAB, 2018).

Segundo Sojka-Ledakowicz *et al.* (2010), outro fator desafiante para o reúso das águas de tingimento é o grau de especificidade que a indústria têxtil exige em relação aos requisitos da água aplicada no processamento. Água fora do padrão especificado pode impossibilitar a obtenção do efeito desejado no tingimento ou em outros processos de acabamento têxtil. Portanto, os efluentes tratados destinados ao reúso devem ser totalmente incolores e livres de matérias em suspensão e compostos orgânicos dissolvidos, o que nem sempre é possível com processos convencionais (SOJKA-LEDAKOWICZ, 2010).

Segundo Schneider (2006), o reúso de águas com aplicação de tecnologias de membranas é uma ferramenta reconhecida para a produção de águas limpas que podem ser reutilizadas na produção têxtil sem limitação. Os PSM podem ser utilizados ainda como alternativa de pós-tratamento de outros processos de tratamento biológico, quando a carga poluente ainda é alta ou o tratamento é insuficiente (KESKIN *et al.*, 2021).

A filtração por membrana separa os componentes dissolvidos da água e possui a capacidade de oferecer água quente e limpa para reutilização na produção; desta forma, se torna vantajosa por gerar economia de água, de produtos químicos, de tempo de produção e de energia (SCHNEIDER, 2006).

Alguns dos trabalhos científicos desenvolvidos com diferentes técnicas para a reutilização de água na indústria têxtil podem ser verificados no Quadro 6.

Quadro 6 - Pesquisas relacionadas à reutilização de água na indústria têxtil.

Técnica	Classe	Aplicação	Referência
Remoção por ozônio em reator borbulhante semi-contínuo.	Corante reativo preto	Tingimento de algodão com corantes reativo e direto.	Colindres <i>et al.</i> (2010)
Combinação de tratamento anaeróbio-aeróbio de dois estágios com filtro aerado biológico e processo de separação por membranas	Corantes reativos	Tingimento e acabamento.	Lu <i>et al.</i> (2010)
Processo de adsorção com quitosana combinado com o processo de oxidação avançada UV-Fenton	Corantes ácidos	Tingimento e reúso do corante	Li e He (2013)
Ultrafiltração de dois estágios com membranas comerciais	Corantes reativos	Tingimento	Erkanli <i>et al.</i> (2017)
Fotocatálise homogênea - Radiação UV /Peroxido de hidrogênio	Corantes reativos	Tingimento	Rosa <i>et al.</i> (2015)

Fonte: O autor (2022).

No Quadro 7 estão apresentados alguns trabalhos com PSM relacionados ao processamento de águas de tingimento com a finalidade de reúso.

Quadro 7 – Pesquisas relacionadas ao reúso de água na indústria têxtil usando PSM.

Técnica	Objetivo	Conclusão	Referência
Ultrafiltração (UF) com membranas poliméricas	Testar efluentes reais que continham corante índigo por meio de quatro diferentes membranas de UF.	As membranas estudadas alcançaram até 99% de remoção de cor.	Buscio <i>et al.</i> (2015)
	Estimar a eficiência do processo de UF no tratamento de efluentes secundários a serem reaproveitados em indústrias têxteis.	Considerou adequado o tratamento para a reutilização da água no processo pois garantiu o cumprimento dos padrões de qualidade para o reaproveitamento de águas residuais em indústrias têxteis.	Borsi <i>et al.</i> (2012)
	Testar sete membranas diferentes para a remoção de corantes e sais de tratamento de efluentes.	Membranas de UF, mesmo com estruturas porosas, são promissoras para o fracionamento efetivo de corantes e sais no tratamento de efluentes têxteis sustentáveis.	Jiang <i>et al.</i> (2018)

Osrose inversa com membrana BW30 e NF com membranas NF90.	Avaliar e comparar a eficácia da OI e da NF no tratamento de efluentes têxteis tratados biologicamente em termos de DQO, redução de salinidade, e fluxo de permeado	Ambas as membranas podem reduzir a DQO. A membrana de osrose reversa BW30 reduziu a salinidade em maior extensão do que a membrana de nanofiltração NF90.	Liu <i>et al.</i> (2011)
Osrose Inversa com membranas (RO-XLE) (PA) e NF com membrana NF-270 (PA).	Avaliar a NF e a OI em diferentes modos de operação, com e sem corrente de reciclo do concentrado (alimentação).	A água residual de tingimento pode ser tratada de forma eficaz por membranas para reutilização no processo.	Kurt <i>et al.</i> (2012)
DMCD e DMV com membranas Poliamida (PA), politetrafluoretileno (PTFE) e polipropileno (PP)	Utilizar a destilação por membranas (DM) no tratamento de efluentes têxteis.	Comprovada a potencialidade e aplicação da DMCD e DMV ao tratamento de soluções sintéticas de corantes reativos e dispersos e águas residuais têxteis reais.	Ramlow, (2018)
DMCD com membrana de PTFE	Determinar a influência da composição de águas residuais de tingimento de algodão e de poliéster no desempenho do processo de DMCD.	Quanto maior a concentração de corantes, menor será o fluxo de permeado.	Tolentino <i>et al.</i> (2022)
DMCD com membrana de PTFE	Determinar as condições operacionais ótimas do processo de DMCD aplicado ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil.	Confirma que a DMCD é viável para o tratamento de águas residuais têxteis e determina as condições de temperatura e vazão para a DMCD estudada.	Silva, (2019)
Modificação de membranas comerciais de (PA) e polipropileno (PP) para aplicação na DMCD	Modificação de membranas de PP e PA a fim de aumentar a hidrofobicidade e potencializar seu desempenho para aplicação em DMCD visando a recuperação de água de soluções contendo componentes do efluente têxtil	A modificação proposta para a membrana de PP, bem como a modificação da membrana de PA aumentaram satisfatoriamente a hidrofobicidade das membranas e o desempenho no processo de DMCD	Madalosso, (2021)

Fonte: O autor (2022).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

“A separação por membrana é uma tecnologia que seletivamente separa materiais através de poros e/ou lacunas minúsculas no arranjo molecular de uma estrutura contínua” (KANEHASHI e NAGAI, 2017). Os processos de separação por membranas usados para separar sólidos de líquidos são determinados de acordo com o tamanho e a massa molecular do componente retido e são classificados em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e destilação por membrana (DM) (SU, 2019).

Os processos de osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração e filtração convencional são processos considerados relacionados entre si, mas que se diferenciam devido ao tamanho dos poros das membranas utilizadas. No caso da osmose inversa, as membranas são tão densas que os poros não são considerados discretos e o transporte ocorre por áreas de volume livre distribuídas na membrana (BAKER, 2004). Outros processos de separação por membranas são a diálise, a eletrodialise, a permeação de gases e a pervaporação (PV) (HABERT, 2006). Na PV, quando uma mistura é submetida ao contato com uma membrana, um dos componentes pode preferencialmente ser separado da mistura devido a sua maior afinidade com o material e/ou sua difusividade mais rápida na membrana; ainda, como resultado, pode se concentrar tanto as espécies mais permeáveis no permeado, quanto as espécies menos permeáveis na alimentação (SHAO, 2007). No Quadro 8 estão apresentados os principais dados técnicos dos PSM relacionados.

Quadro 8 – Processos de Separação por membranas comerciais.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração	ΔP^1 (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue, clarificação de efluentes têxteis
Ultrafiltração	ΔP (1 - 7 atm)	Coloides, Macromoléculas Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Tratamento de água industrial e municipal, fracionamento / concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração	ΔP (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas, biorreatores a membrana, tratamento de águas residuais
Destilação por membrana	ΔP de vapor	Íons e macromoléculas.	Água	Dessalinização de águas, tratamentos de águas residuais
Osmose Inversa	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas, desmineralização de água
Diálise	ΔC^2	Moléculas de massa molar > 5.000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise, rim artificial, recuperação de NaOH
Eletrodialise	ΔE^3	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas, purificação de águas
Permeação de Gases	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; fracionamento do ar, purificação de gases industriais, separação de N ₂ /O ₂ , CO ₂ /N ₂ , H ₂ /CH ₄ , CO ₂ /CH ₄ , C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ .
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de VOC da água, separação de solventes orgânicos

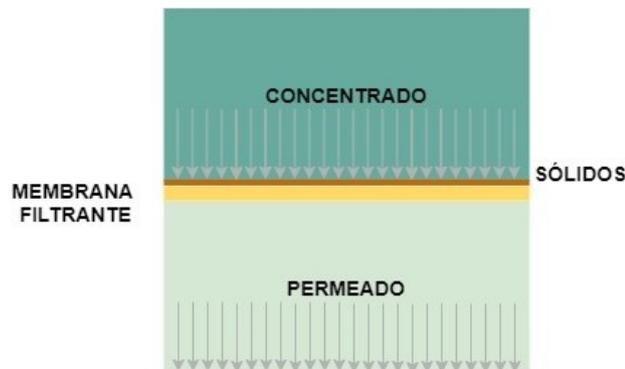
1 Gradiente de pressão, 2 Gradiente de concentração, 3 Gradiente de potencial elétrico.

Fonte: Adaptado de Habert (2006), Su (2019), Ramlow (2018) e Schneider (2006).

Os processos com membranas podem ser combinados entre si ou com outras técnicas de separação. Um processo híbrido pode ser definido como “um pacote de processos que consiste geralmente em diferentes operações unitárias que são interligadas e otimizadas para realizar uma tarefa predefinida”. Os processos combinados ou híbridos podem ser do tipo S (separação), ou seja, todos os processos interligados seriam processos de separação desempenhando a mesma função ou processos híbridos R (reação) onde os processos antecedentes são processos diferentes, no caso de processos híbridos para a PV antecederia um processo com um reator por exemplo (LIPNIZKI *et al.*, 1999).

Na Figura 8 está demonstrado um processo genérico de filtração com uso de membranas, onde os sólidos que se encontram na alimentação ficam retidos na superfície da membrana e suspensos na alimentação, por sua vez a membrana adsorve a água livre de contaminantes e é recolhida como forma de produto (permeado) da filtração.

Figura 8 - Processo genérico de filtração com membranas.



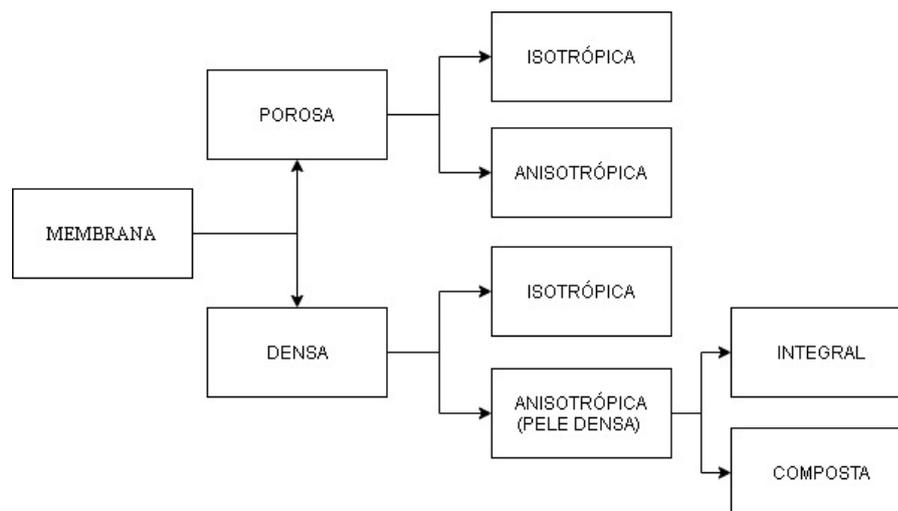
Fonte: O autor (2022).

2.3.1 Classificação das Membranas

Baker (2004), define membrana como “uma interface discreta e fina que modera a permeação das espécies químicas em contato com ela.” Ainda segundo o autor, essa interface pode ser homogênea em termos de moléculas, ou seja, uniforme na sua composição e estrutura, ou pode ser quimicamente ou fisicamente heterogênea, por exemplo, sua estrutura pode possuir furos ou poros de dimensões finitas ou formada de uma estrutura em camadas. Figoli (2015), afirma que a membrana é o “coração” dos processos de separação com membrana, sendo fundamental para o sucesso do próprio processo de separação.

As membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. A decisão de se utilizar uma membrana densa ou porosa vai depender das características da alimentação que estão em contato com a solução a ser separada, ambas as membranas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT, 2006). As porosas possuem um fluxo mais elevado do que as não porosas devido ao fluxo de penetrante através do poro ser proporcional à velocidade das moléculas. Nas membranas não porosas (densas), os poros não controlam a passagem do penetrante e o penetrante obedece ao mecanismo solução-difusão onde o penetrante dissolve-se na superfície da membrana e ocorre a difusão da molécula dentro da membrana de um lado para o outro sob a diferença de pressão ou concentração como força motriz da permeação (KANEHASHI e NAGAI, 2017). Na Figura 9 apresenta-se a classificação das membranas quanto a morfologia.

Figura 9 - Classificação das membranas quanto a morfologia.



Fonte: Adaptado de Habert (2006).

2.3.2 Processos de separação por membranas em efluentes têxteis

Para Rahman *et al.* (2017), a tecnologia de membranas para tratamento de água e resíduos é um dos métodos promissores para remover contaminantes, poluentes perigosos e para a purificação de água. Diversos tipos de processos de separação com membranas podem ser utilizados na área de saneamento e tratamento de efluentes industriais; o tipo de filtração, tamanho dos poros da membrana e a característica das substâncias a serem removidas, são os fatores que definem qual o tipo de membrana a ser utilizada (BAÊTA, 2012).

Considerando que os PSM não destroem os componentes, apenas os separam em um concentrado, é possível clarificar, concentrar e segregar continuamente um fluxo de água contendo corante dissolvido através da filtração por membranas (SCHNEIDER, 2006).

De acordo com Kamalia *et al.* (2019), vários tipos de tecnologias de membrana foram considerados por sua eficiência no tratamento de efluentes industriais, sendo que três mecanismos principais são geralmente usados para a separação e remoção de poluentes ambientais usando membrana, que se baseiam em:

- i. Exclusão de tamanho (ou efeito de impedimento estérico)
- ii. Interação hidrofóbica entre poluentes e membrana
- iii. Interações eletrostáticas entre poluentes e membranas.

Resultados apresentados na literatura mostram um caminho promissor para a recuperação de águas com corante usando a separação por membranas. Ramlow *et al.* (2019a), relataram que houve a remoção completa da cor em experimentos com solução sintética de corantes reativos e dispersos ao usar membranas de polipropileno (PP) e de politetrafluoretileno (PTFE) com o método de destilação por membranas com contato direto (DMCD). O estudo destacou que a membrana de PP obteve melhores resultados que a membrana de PTFE devido a sua maior porosidade.

O uso de membranas no tratamento de efluentes como alternativa foi demonstrada novamente por Ramlow *et al.* (2019b), que compararam o processo de destilação por membrana a vácuo (DMV) com membrana de PTFE heterogênea e simétrica e a operação de termopervaporação (TPV) com membrana de PA assimétrica, heterogênea e com suporte de poliéster (PES) de 120 μm , uma camada microporosa de poli(sulfona) (PSU) (espessura de 40 μm) e uma camada densa ativa de PA (espessura de 0,2 μm) e concluiu que: “Os resultados obtidos sugerem que DMV e TPV podem ser integrados no mesmo sistema próximo à máquina de tingimento”. Outro ponto favorável ao tratamento com uso de membranas se deve ao fato de que influências das classes dos corantes podem ser superadas mudando o tipo de membrana e mantendo os equipamentos (RAMLOW *et al.*, 2019b).

Dow *et al.* (2017) relataram que o reaproveitamento de água foi de 91,6% em uma planta piloto de DMCD em uma indústria têxtil em Wangaratta na Austrália. Foi utilizada uma membrana de PTFE altamente hidrofóbica com tamanho de poro nominal de 0,5 μm e com suporte de polipropileno (PP), onde a descarga zero de líquidos seria viável se o processo de osmose inversa ou de nanofiltração fosse adaptado junto a destilação por membranas. Isso seria necessário para desviar os fluxos salinos da alimentação, pois, esses fluxos carregados de íons

influenciam no desempenho do processo ao bloquearem a membrana com contaminantes.

Em um processo híbrido de microfiltração (MF) foi utilizado um biorreator de membrana (MBR) com membranas de fibra oca de polieterimida e um módulo de fibra oca de Fluoreto de polivinilideno (PVDF), não iônico e de superfície hidrofílica. Obteve-se retenção para corante azul índigo de 100% na membrana, permitindo a recuperação do corante na corrente de concentrado. O processo de MF permitiu a recuperação do corante azul índigo e o MBR produziu um permeado que atendeu aos critérios de reutilização de algumas atividades da indústria, como etapas de lavagem e limpeza de equipamentos (COUTO *et al.*, 2018).

Liu *et al.* (2011b), através do processo de osmose inversa compararam a membrana BW30 com o processo de nanofiltração com a membrana NF90, ambas de poliamida, em efluentes têxteis já tratados de uma indústria localizada na província de Zhejiang na China. Os parâmetros de comparação foram a remoção de DQO, redução de salinidade e fluxo de permeado, sendo que a NF90 obteve melhores resultados para o fluxo de permeado e a diminuição da DQO e a BW30 obteve maior êxito da redução salinidade, e concluiu-se que a água tratada pode ser reutilizada novamente no processo.

2.3.3 Características das membranas

Uma grande gama de membranas é confeccionada de materiais poliméricos e são processadas em uma variedade de formas como em espiral ou ocas (WILLIAMS E KOROS, 2008).

As membranas mais utilizadas em PSM são as poliméricas não porosas (LIU *et al.*, 2008). Materiais inorgânicos são utilizados para a confecção de membranas como os zeólitas (cristais porosos de aluminossilicato formados de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 dispostos em diversos padrões geométricos), o carbono, a sílica e a cerâmica (MA, 2008).

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade química as poliamidas aromáticas são bons materiais para a fabricação de membranas (AVRAMESCU *et al.*, 2015). As membranas de poliamida aromáticas devido ao caráter polar ao entrarem em contato com soluções aquosas de corante favorecem a separação da água do corante, devido a água ser o componente mais polar (RAMLOW, 2019b).

As membranas para PV podem ser fabricadas em folha plana ou fibra oca (BAIG, 2008). As membranas em fibra oca possuem a vantagem de ter uma área maior por unidade de volume do módulo de membrana e, portanto, resultando em maior produtividade, possuem boa

flexibilidade e fácil manuseio durante a fabricação do módulo, reparação da membrana e operação do sistema (CHUNG, 2008).

Algumas características são exigidas das membranas para que os PSM sejam eficazes, tais são: alto fluxo, alta seletividade, estabilidade mecânica, resistência a incrustação e baixo custo (LIU *et al.*, 2008). As características das membranas que mais afetam o desempenho de um PSM e a estabilidade do sistema são a composição química, a hidrofiliidade e a hidrofobicidade, a carga e a morfologia (KALLIOINEN e NYSTRO, 2008). Lalia *et al.* (2013) acrescentam que a cristalinidade do polímero, a estrutura porosa, e a rugosidade da superfície também são características que influenciam no fluxo de permeado, rejeição e na incrustação na membrana.

2.3.3.1 Membranas hidrofóbicas e hidrofílicas

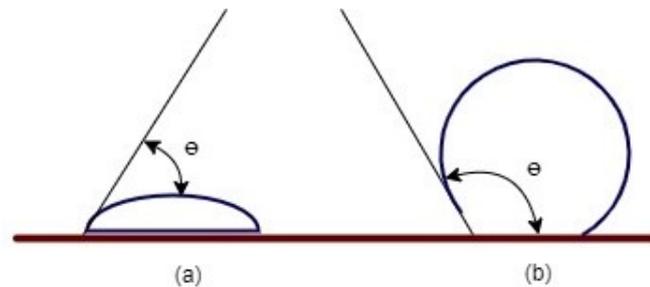
As membranas podem ser caracterizadas quanto a sua afinidade com a água, podendo ser do tipo hidrofóbicas ou hidrofílicas, onde as hidrofóbicas não possuem afinidade pela água, ao passo que as hidrofílicas possuem afinidade (ONG *et al.*, 2016). A química da superfície da membrana assim como a matéria-prima de sua fabricação, propriedades como a rugosidade do material são totalmente influentes na interação com as moléculas de água, influenciando assim na molhabilidade e afetando os valores dos ângulos de contato aparente (HEBBAR, 2017).

Modificações hidrofóbicas e hidrofílicas são utilizadas nas membranas a fim de alterar suas propriedades e melhorar a afinidade das moléculas permeadoras com a membrana, para fazer tais alterações na estrutura das membranas são incorporados ou enxertados grupos funcionais nas cadeias poliméricas (ONG *et al.*, 2016). Ainda, segundo os autores, a remoção de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosas via pervaporação exige membranas de materiais organofílicos ou hidrofóbicos para que tais compostos possuam afinidade pelo meio filtrante.

A verificação do caráter hidrofílico ou hidrofóbico das membranas é feita por meio da medição do ângulo de contato de uma gota de água na superfície da membrana, conforme demonstrado na Figura 10. Quando uma superfície é muito hidrofílica, uma gota de água colocada na superfície se espalha ao longo da superfície e o ângulo de contato é pequeno (KALLIOINEN e NYSTRO, 2008). Geralmente é aceito que para ângulos θ maiores que 90° tem-se membranas hidrofóbicas, e com ângulos θ mais próximos de zero tem-se caráter hidrofílico (KENNEDY *et al.*, 2008). Materiais nos quais as suas superfícies o ângulo de

contato resulta em medições acima de 140° são chamadas de superfícies super-hidrofóbicas (HEBBAR, 2017).

Figura 10 - Representação da medição do ângulo de contato, θ , em (a) membranas hidrofílicas e (b) membranas hidrofóbicas.



Fonte: Adaptado de Hebbbar (2017).

Nas membranas hidrofílicas geralmente há a existência de ligações de hidrogênio com a água que são responsáveis pela formação de uma barreira contra os solutos hidrofóbicos, ao passo que o caráter hidrofóbico das membranas torna a adsorção destes solutos facilitada (LIU *et al.*, 2011a). As membranas hidrofílicas conseguem adsorver facilmente moléculas de água devido à presença de grupos funcionais polares ativos (HEBBAR, 2017). As membranas hidrofílicas para PV são confeccionadas de polímeros hidrofílicos e são projetadas para atrair moléculas de água para a superfície, as moléculas de água se difundem através da membrana e evaporam no lado do permeado com a ajuda de vácuo (BAIG, 2008).

As membranas hidrofóbicas são utilizadas para extrair solventes orgânicos ou compostos orgânicos voláteis (VOCS) de soluções aquosas, as membranas hidrofóbicas são confeccionadas de ligações cruzadas de polímeros hidrofóbicos e a química dessas membranas é projetada para que as moléculas de VOCS sejam atraídas para a superfície da membrana (BAIG, 2008). As incrustações em membranas hidrofóbicas com compostos ocorrem porque quase não há interações de ligação de hidrogênio na camada limite entre a interface da membrana e a água, a repulsão à água pela superfície hidrofóbica faz com haja um aumento da entropia e as moléculas incrustantes têm a tendência de adsorver na superfície da membrana e dominar a camada limite (LALIA *et al.*, 2013).

2.3.3.2 Estrutura química da membrana

O conhecimento da estrutura química da superfície da membrana, a hidrofiliidade, a hidrofobicidade e a carga são essenciais para uma melhor compreensão da estabilidade da

membrana sob diferentes condições. A química de superfície também auxilia na determinação de mecanismos de incrustação e otimização dos procedimentos de limpeza (KALLIOINEN e NYSTRO, 2008).

Métodos analíticos de caracterização fornecem informações adicionais cruciais sobre, por exemplo, aditivos usados na fabricação de membranas, a orientação das cadeias poliméricas e a cristalinidade do polímero na membrana (KALLIOINEN e NYSTRO, 2008). Ainda, segundo Kallioinen e Nystro (2008), os métodos analíticos geralmente usados são espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDX), espectroscopia eletrônica para produtos químicos (ESCA, XPS), espectroscopia eletrônica Auger (AES) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) sendo que os princípios de funcionamento desses métodos diferem e, assim, os resultados dos diferentes métodos se complementam.

2.3.3.3 Porosidade das membranas

De acordo com Kennedy *et al.* (2008) “a porosidade é o volume dos poros dividido pelo volume do material” sendo que a porosidade superficial pode ser medida através da análise de imagens processadas obtidas a partir de análises microscópicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou microscopia de força atômica (AFM), bem como o tamanho e a distribuição dos poros. Uma alta porosidade está relacionada a um fluxo de permeado alto e baixa perda de calor condutivo (GARCÍA-FERNANDEZ *et al.*, 2015). É importante considerar que para análise de porosidade total, outras análises são indicadas, como ponto de bolha e porosimetria.

2.3.3.4 Tamanho dos poros

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os poros por tamanho da seguinte forma: microporosos (<0,7 nm para ultramicroporos e >0,7 nm para supermicroporos), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (>50 nm) (KANEHASHI e NAGAI, 2017). O tamanho dos poros das membranas depende de alguns fatores, entre os quais, o método de fabricação, a composição do monômero e as modificações que são feitas na sua estrutura (THAMARAISELVAN e NOEL, 2014).

2.3.3.5 Carga superficial das membranas

A carga superficial está ligada à incrustação. Membranas carregadas negativamente impedem a deposição de incrustantes na superfície da membrana por repelência de carga. Geralmente, os materiais de membrana carregam uma carga negativa ou são modificados para ter uma carga negativa porque a matéria orgânica na água é carregada negativamente em pH neutro (KENNEDY *et al.*, 2008).

O potencial Zeta indica a carga superficial de uma membrana e pode ser obtido com a medição do potencial de fluxo através de um plano de cisalhamento de fluido na superfície, o ponto isoelétrico é o pH no qual a carga superficial é zero (KENNEDY *et al.*, 2008). Ainda segundo Kennedy *et al.* (2008), “um potencial de fluxo é gerado quando um a solução é forçada a fluir entre duas membranas paralelas, e os eletrodos detectam a diferença no potencial de fluxo”.

2.4 PERVAPORAÇÃO

Para Fellows (2019), a PV é uma técnica de separação por membranas na qual a alimentação é uma solução líquida em que seus componentes são separados por vaporização parcial através de uma membrana não porosa, seletivamente permeável. Na operação, o lado da alimentação está sob pressão atmosférica enquanto o lado do permeado está sob vácuo (WANG *et al.*, 2020). Dessa forma, a força motriz para o transporte de massa através da membrana se deve à diferença de pressão de vapor entre a solução de alimentação e o permeado (FIGOLI, 2015).

A definição do material da membrana é crucial para o desempenho do processo de PV. Os critérios para seleção da membrana são: alta resistência química e mecânica para a garantia da estabilidade do processo e da vida útil da membrana e ótima capacidade de sorção e permeabilidade e transporte do composto alvo para garantir alto desempenho. Outro fator importante são as propriedades térmicas do material, uma vez que a PV é conduzida em temperaturas elevadas (FIGOLI, 2015).

De acordo com Kujawski (2000), existem várias vantagens práticas da PV e permeação de vapor quando comparadas com outras tecnologias convencionais: operação e controle simples, desempenho confiável, alta flexibilidade, sem problemas de operação com carga parcial, alta pureza do produto (sem contaminação pelo arraste), sem poluição ambiental atmosférica, alto rendimento do produto, design compacto (pouco espaço), tempo de montagem

curto e ampliação descomplicada da capacidade da planta.

Pode ser considerada uma das tecnologias mais promissoras nas separações líquido/líquido em escala molecular nas maiores indústrias petrolíferas, petroquímicas, farmacêuticas etc., por ser altamente seletiva, econômica, segura e ecológica (JIANG *et al.*, 2009). Porém, não se tem relatos de aplicação na indústria têxtil. Pesquisas e experimentos com pervaporação são estudados nos meios científicos em diferentes áreas de aplicação, como por exemplo, na remoção de água de solventes industriais (VANE, 2020); na área alimentícia, na extração de compostos aromáticos do suco de ostra das águas residuais de processo com frutos do mar (SOARES *et al.*, 2020); e na concentração de compostos aromáticos a partir de solução industrial de café solúvel (WESCHENFELDER *et al.*, 2015). Outros exemplos são a remoção do estireno em águas a serem tratadas na indústria petroquímica (ALIABADI *et al.*, 2012); a desidratação de misturas de água e etanol (CHOUDHURY e RAY, 2017), a remoção de biocombustíveis resultantes de processos fermentativos (ZHENG *et al.*, 2019), no processo de dessalinização onde são usadas membranas poliméricas hidrofílicas densas (WANG *et al.*, 2016) e em muitas outras operações de separação de misturas de compostos orgânicos em solução aquosa.

No tratamento de efluentes, assim como no reúso de águas no processamento industrial, o estudo da PV ainda está em avanço. Para Simon *et al.* (2020), a grande maioria dos trabalhos se concentra no desenvolvimento e aprimoramento de membranas no quesito de melhorar a eficácia para a remoção dos resíduos, recuperação dos componentes e no tratamento das águas residuais. Na Figura 11 estão exemplificados os vários campos de aplicação da PV para a separação de substâncias em misturas.

Figura 11 - Exemplo de aplicação do processo de PV para separação de misturas.



Fonte: O autor (2022).

2.4.1 Classificação do Processo de Pervaporação

De acordo com Field e Lobo (2003), a PV pode ser classificada de 3 formas diferentes: hidrofílica, organofílica (também chamada de hidrofóbica) e orgânica alvo (orgânica/orgânica). Na PV hidrofílica, o objetivo é a separação da água de uma mistura orgânica, sendo a água permeada através da membrana; no processo hidrofóbico, o composto orgânico é o alvo a ser permeado através da membrana; e na PV orgânica alvo, um dos compostos orgânicos de uma mistura orgânica-orgânica é separado no processo.

As separações orgânicas/orgânicas, conforme Figoli (2015), são classificadas em:

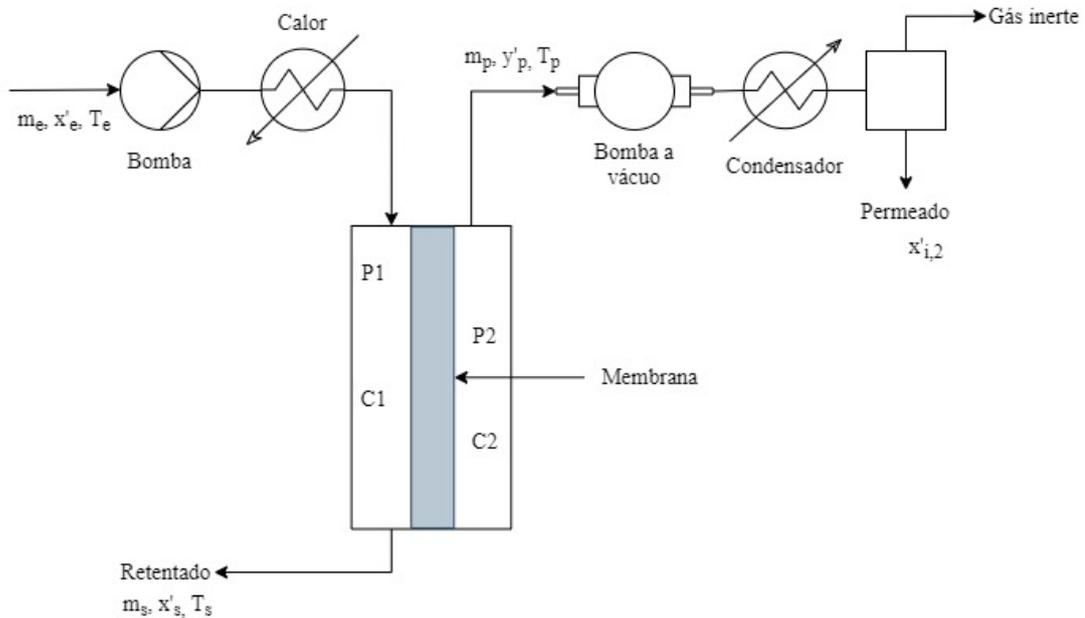
- a) Separação de mistura polar/misturas de solventes apolares,
- b) Separação de aromático/alifático e aromático/alícíclico
- c) Separação de hidrocarbonetos alifáticos
- d) Separação de isômeros

A PV hidrofílica é utilizada para a remoção de água de solventes orgânicos como álcoois, ácido acético, tetrahidrofurano e acetona, a PV organofílica é utilizada na remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas (FIGOLI, 2015). Um exemplo de PV orgânica alvo é a separação da mistura de benzeno e ciclohexano (BAKER, 2004), misturas de benzeno e hexano, tolueno e heptano, etil-benzeno e xileno (SHAO e HUANG, 2007).

2.4.2 Configuração da PV

No processo de PV, um líquido é alimentado de um lado da membrana e um dos componentes permeia através da membrana e consecutivamente evapora no lado a jusante, em forma de vapor. Este componente é resfriado e retirado na forma líquida e chamado de permeado. O retentado, que é um concentrado da alimentação e que não permeia através da membrana, é um produto líquido. Tanto o permeado como o retentado podem ser os produtos do processo (WANKAT, 2012). A configuração do processo de PV pode ser exemplificada conforme a Figura 12.

Figura 12 – Esquema simplificado do processo de PV.



Fonte: Adaptado de Wankat (2012).

2.4.3 Transporte de massa na PV

Em uma mistura líquida, o componente mais permeável é sorvido pela membrana (EZUGBE e RATHILAL, 2020). Para descrever o mecanismo de permeação através de membranas no processo de pervaporação são utilizados dois modelos, o modelo solução-difusão e o modelo *pore-flow* (BAKER, 2004).

A permeação com membranas densas não porosas ocorre por difusão molecular e é representada pelo modelo solução-difusão, onde os permeantes se dissolvem na membrana e se difundem através dela devido a um gradiente de concentração, a separação dos permeantes ocorre por consequência das diferenças nas solubilidades dos materiais na membrana e diferenças nas taxas em que os materiais se difundem através da membrana (BAKER, 2004). No modelo *pore-flow* os permeantes são transportados por fluxo convectivo devido à pressão e conduzidos através de poros minúsculos; a separação ocorre porque um dos permeantes é filtrado pela membrana e o outro conduzido pelos poros (BAKER, 2004).

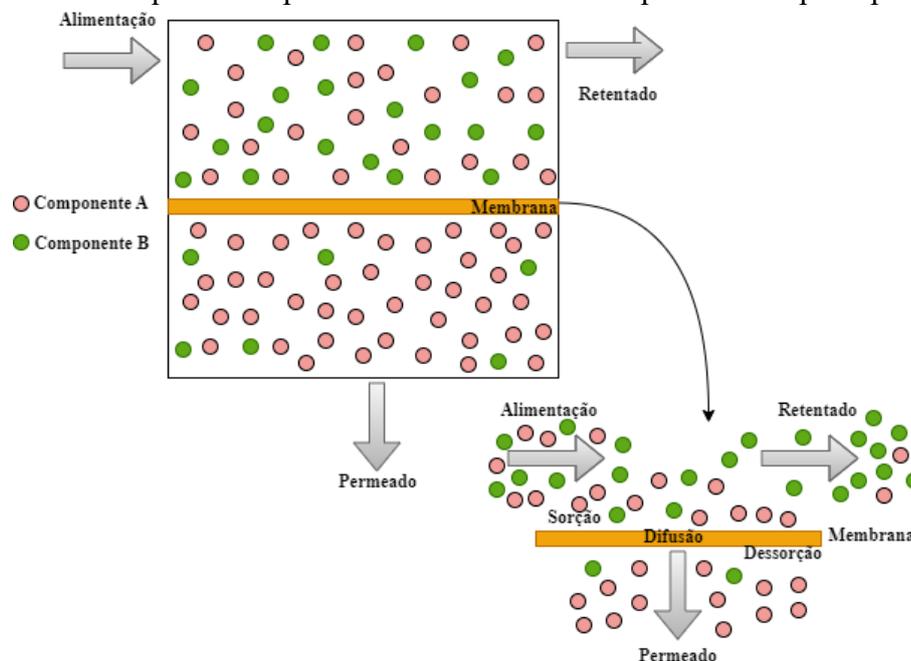
No processo de PV, entre a fase líquida e a fase vapor, a membrana densa polimérica atua como uma barreira regulando o transporte do permeado (WANG *et al.*, 2013). A diferença de pressão através da membrana é pequena, e é conduzido pela diferença de pressão de vapor

entre o líquido da alimentação e a baixa pressão parcial de vapor do permeado (BAKER, 2004). De acordo com Feng e Huang (1997), o mecanismo de solução-difusão pode ser descrito em três etapas:

- i. Sorção do permeante do líquido de alimentação para a membrana,
- ii. Difusão do permeante na membrana,
- iii. Dessorção do permeante para a fase de vapor no lado a jusante da membrana.

Na Figura 13 está representado como o fenômeno de transporte de massa do processo de PV ocorre em um sistema de PV.

Figura 13 – Esquema simplificado do mecanismo do processo de pervaporação.



Fonte: O autor (2022).

Geralmente são dois os fatores de avaliação de eficácia de um processo de separação por PV, sendo eles, fluxo de permeado e fator de enriquecimento (FOAUD e FENG, 2008). No processo de dessalinização a permeabilidade e a seletividade das membranas são geralmente caracterizados pelo fluxo de água e rejeição de sal respectivamente (WANG *et al.*, 2016). A dessalinização é citada aqui pela proximidade dos processos de separação. No caso da dessalinização quer se purificar água retirando sua salinidade com a separação das moléculas de NaCl, no caso do presente trabalho deseja-se purificar a água separando da solução inicial as moléculas de corante.

2.4.4 Condições Operacionais da Pervaporação

Em um processo de separação por membranas, as condições de operação como temperatura de operação, pressão de alimentação, pressão do permeado, composição da alimentação e o tempo da operação são determinantes na eficiência de separação da membrana. Estes fatores, além de definir as forças motrizes para o transporte de permeantes que vão agir no processo, também interferem nas propriedades físico-químicas da própria membrana (WANG *et al.*, 2013).

Os componentes da solução podem alterar o desempenho da separação devido as interações dos polímeros com os penetrantes da solução. Desta forma, a composição química da alimentação e as propriedades físico-químicas têm papéis importantes no desempenho de separação de uma membrana de pervaporação (QUIAO e CHANG, 2005).

A temperatura de alimentação é um dos parâmetros do processo de PV que afeta todas as etapas do transporte do soluto da solução de alimentação para o lado do permeado e a força motriz para a transferência de massa (ALIABADI *et al.*, 2012). De acordo com Xie *et al.* (2011), ao elevar a temperatura de alimentação e manter a pressão de vapor do lado do permeado constante aumenta-se a força motriz e desta forma o fluxo de água, e ressalta também que um aumento na temperatura eleva o coeficiente de difusão facilitando o transporte de água através da membrana. Zhang *et al.* (2010) afirmam também que quando a temperatura de alimentação aumenta, a taxa de difusão da molécula de permeação individual sobe, e como consequência o fluxo de permeação também se eleva. Isso ocorre porque a membrana tem sua rede polimérica expandida com a elevação da temperatura. A expansão polimérica se deve à frequência e à amplitude com que as cadeias do polímero aumentam momentaneamente, deixando a membrana com um volume mais livre para a adsorção, desta forma as moléculas que permeiam tem mais mobilidade pela membrana.

Segundo Xie *et al.* (2011), em experimentos de dessalinização, houve diminuição do fluxo de água quando a pressão do permeado aumentou, ou seja, diminuiu-se o vácuo, pois, houve a diminuição da força motriz e conseqüentemente diminuiu o fluxo de água. Aliabadi *et al.* (2012) relatam que em seus estudos dos parâmetros de processo da PV para remoção de estireno de soluções aquosas, que o aumento da pressão do permeado reduz a força motriz para a transferência de massa e, como consequência, o desempenho do sistema diminui. Peng *et al.* (2003) relatam que a pressão do permeado afeta o desempenho da PV ao influenciar sob a força motriz do sistema, mas, não afeta o coeficiente de transferência de massa e que a diferença de

potencial químico é mantida quando se reduz a pressão do vácuo no lado do permeado. Quanto ao custo de operação, um alto vácuo (pressão de permeado) encarece a operação devido ao gasto maior de energia.

Para Wang *et al.* (2016), em processos de dessalinização por PV, ao aumentar a vazão de alimentação geralmente ocorre um rápido aumento no fluxo de água; isso ocorre devido à redução da polarização por concentração que faz com que a concentração de água próximo a interface da membrana esteja aproximada à concentração da massa de água e desta forma uma quantidade adsorvida da substância pela membrana tenha um aumento.

De acordo com Peng *et al.* (2003), quando a concentração da alimentação de VOCs aumenta na solução aquosa, o fluxo de VOCs também aumenta, ocasionado pelo aumento da força motriz. Já para o estudo de Wang *et al.* (2016), na dessalinização via PV, o aumento da concentração de sal (NaCl) na alimentação faz com que o fluxo de água diminua devido à diminuição da atividade da água que foi influenciada pela adição do sal.

2.4.5 Fatores que Influenciam o Processo de Pervaporação

A fim de evitar problemas com a eficiência e andamento do processo de PV idealmente é desejável que as membranas para PV possuam camada superior o mais fina possível e sem defeitos, alta seletividade de sorção e difusão para o soluto almejado quando em contato com uma mistura que o contém, não inchar demasiadamente a fim de manter a seletividade e integridade da sua estrutura, ter resistência mecânica, estabilidade química e térmica e oferecer fluxo alto de permeado sem comprometer a seletividade (PANGARKAR e RAY, 2015).

Entretanto, alguns fenômenos que ocorrem durante as operações de separação que utilizam membranas, inclusive no processo de PV, fazem com que a eficiência do sistema seja afetada, tanto positivamente quanto negativamente. Tais situações afetam principalmente a estrutura química da membrana e a sua integridade física. Estes fenômenos são o inchamento, a polarização por concentração e o *fouling* (também conhecido como incrustação da membrana) e a polarização por temperatura.

2.4.5.1 Grau de Inchamento

O inchamento de uma membrana corresponde ao aumento da concentração total de permeantes na membrana, e influencia o fluxo de permeantes na membrana (HABERT, 2006).

Os testes de sorção e inchamento refletem a afinidade entre os materiais que compõem

a membrana e as moléculas permeadoras (QUIAO e CHANG, 2005). O grau de inchamento pode ser determinado pela razão do peso da membrana intumescida e o seu peso seco (KHAYET E MATSURA, 2004).

2.4.5.2 Polarização por Concentração

Um dos fenômenos inerentes nos processos de separação por membranas é a polarização por concentração, que é o aumento da concentração de solutos na interface da membrana. Pode ser mais severa em processos de PV de soluções com concentrações mais baixas onde o componente secundário permeia na membrana, sendo que em operações que a concentração da alimentação é alta dificilmente a polarização será um empecilho no desempenho da separação (FENG e HUANG, 2008).

O aumento da permeabilidade e/ou seletividade da membrana e a diminuição no coeficiente de transferência de massa na camada limite intensificam o efeito da polarização da concentração. Feng e Huang, (1997) afirmam que “A polarização por concentração geralmente leva a uma menor produtividade e um menor grau de separação”.

A polarização por concentração pode ser influenciada pela variação da espessura da membrana, e deve ser analisado quando o fluxo de permeação normalizado é utilizado como parâmetro de determinação da seletividade de uma membrana, ao variar as espessuras das membranas pode-se afetar a seletividade, devido à variação da concentração local do permeante na membrana (FOAUD e FENG, 2008).

2.4.5.3 Polarização por Temperatura

Quando o vapor de água atravessa os poros da membrana e condensa no lado do permeado, a superfície da membrana é resfriada rapidamente. Desta forma, a temperatura interfacial do lado da alimentação é menor que a temperatura da solução de alimentação, o que resulta na polarização por temperatura (HAN *et al.*, 2022).

Frave (2003), em um estudo de caso de pervaporação de água através de uma membrana densa de acetato de celulose, confirmou que o fenômeno de polarização por temperatura é provável de acontecer frequentemente logo que uma membrana fina e permeável é utilizada, com a queda de temperatura localizada essencialmente na camada limite líquida. As variações da temperatura entre as camadas limites da membrana e a solução a ser permeada geram diferenças nos fluxos de permeado. Em seus experimentos com diferentes tipos de membranas densas como as de acetado de celulose, PEBA (poliéter-bloco-amida), celulose

regenerada e polidimetilsiloxano, o autor concluiu que a polarização por temperatura foi mais acentuada nas membranas mais finas e altamente permeáveis e que afetaram os fluxos de permeado consideravelmente.

Zereshki *et al.* (2011), em experimentos com membranas densas de poli éter cetona (PEEKWC) em soluções de metanol e éter metil terc-butílico (MTBE) relatam que obtiveram aumento do fluxo de permeação e melhora na qualidade da separação ao eliminar a polarização por temperatura, sendo o fator contribuinte para tal fato o aumento da vazão de alimentação.

2.4.5.4 *Fouling*

O *fouling*, ou incrustação na membrana é a deposição ou adsorção de coloides, partículas, biomoléculas e macromoléculas (por exemplo, proteínas, polissacarídeos), sais etc. As incrustações podem acontecer na superfície da membrana ou dentro dos poros da mesma (para membranas porosas) acarretando diminuição do fluxo de permeado, alteração na seletividade e separabilidade durante a operação de filtração e redução da vida útil da membrana (JHAVERI e MARTHY, 2015).

Os *foulants*, substâncias que causam os *fouling*, além de interagirem fisicamente com a membrana também degradam o material da qual ela é constituída. O aumento da hidrofiliabilidade do polímero do qual a membrana é feita confere maior resistência à incrustação porque proteínas e muitos outros incrustantes são caracterizados como hidrofóbicos (RANA e MATSUURA, 2010).

Processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis combinados com PSM são utilizados com objetivo de melhorar os custos e aumentar a produtividade. No entanto, a incrustação nas membranas é o principal problema que afeta os sistemas de tratamento por membrana sendo os corantes os principais agentes causadores do *fouling* (LAU e ISMAIL, 2009).

No que diz respeito ao tratamento de efluentes têxteis, Lau e Ismail (2009), em seus estudos com membranas de NF compostas de filme fino (TFC-NF) para o tratamento de águas residuais têxteis, afirmam que geralmente a camada de incrustação nas membranas TFC-NF, ocorrem a partir da absorção do corante pela membrana e que a incrustação tende a ser mais intensa na presença de outras substâncias presentes no efluente têxtil como cera, fibras e óleo. Os autores afirmam ainda, após o estudo do estado da arte sobre o mecanismo e técnicas de controle de incrustação em NF, que o fenômeno de *fouling* é inevitável, porém, é reversível através do uso de pré-tratamento da alimentação, modificações na superfície da membrana e

controle nos procedimentos de limpeza dos sistemas de membranas.

2.4.6 Pervaporação no Tratamento de Efluentes Têxteis

A desidratação do etanol foi uma das primeiras aplicações a serem desenvolvidos com a técnica de pervaporação, no entanto, o processo vem sendo considerado um tratamento eficiente e com viabilidade econômica para o tratamento de águas residuais conforme mostram algumas pesquisas recentes (MOULIN *et al.*, 2002).

Segundo Schneider (2006), “várias abordagens têm sido propostas para implementar a tecnologia de membrana para o tratamento de águas residuais têxteis de diferentes fluxos de produção”. Desta forma propomos o estudo do PSM via PV para a remoção de corante das águas residuais de tingimento.

O uso da PV no tratamento de efluentes têxteis dispõe de poucas publicações científicas. Como método de tratamento de águas residuais têxteis, foram encontrados 03 artigos, ao utilizar-se a combinação dos termos *pervaporation*, *wastewater* e *textile*. A pesquisa foi realizada no Portal de periódicos da CAPES. Destes três artigos, dois foram citados pelo fato de ter alguma ligação com um dos termos usados ao refinar a busca, mas não tratam em específico do tratamento de efluentes dos processos da manufatura. Os estudos de Shestakova e Sillanpää (2013), Ramlow *et al.* (2019b) e Bogoni (2020) estão apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 - Resumo da revisão sistemática para tratamento de águas residuais têxteis com o processo de PV.

Objetivo do estudo	Membranas	Resultados	Referência
Comparação de diferentes métodos entre os quais a pervaporação para a separação do diclorometano, substância presente em efluentes incluindo os têxteis.	Membrana hidrofóbica CMX-GF-010-D (CELFA AG, Suíça) com uma camada ativa de espessura de 0,01 mm, feita de polímero de polissiloxano.	A pervaporação mostrou uma eficácia de 80% na remoção do diclorometano.	Shestakova e Sillanpää (2013)
Aplicação da termopervaporação em diferentes classes de soluções de corantes a fim de comparar com o processo de destilação com membranas.	Membrana PA (NF90, DOW FILMTECTM Membranes) heterogênea, assimétrica com suporte de poli(éster) (PES) (espessura de 120 µm), camada microporosa de poli(sulfona) (PSU) (espessura de 40 µm) e uma camada densa ativa de PA de 0,2 µm).	Relatou a viabilidade do processo de termopervaporação que apresentou resultados relativamente altos em relação a rejeição a cor em concentrações pequenas.	Ramlow <i>et al.</i> (2019b)
Desenvolver e caracterizar membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona (PSf) / poliuretano (PU) obtidas pela técnica de inversão de fase, modificadas por radiação UV e tratadas termicamente. Para validação usar a recuperação de águas com efluentes têxteis simulados utilizando pervaporação	Membranas poliméricas	As membranas desenvolvidas como densas, com características hidrofílicas atenderam os requisitos para serem utilizadas na PV. Apresentaram $98,5 \pm 0,5$ % A 100% de seletividade para as soluções testadas.	Bogoni, (2020)

Fonte: O autor (2022).

2.4.7 Considerações Finais

No levantamento bibliográfico realizado pode-se afirmar que um vasto material se encontra disponível na literatura tratando dos processos de PV, sendo as principais aplicações na indústria alimentícia, separação de soluções aquosas orgânicas e de combustíveis. Os estudos que se realizam estendem-se principalmente na testagem de modificações em membranas,

novas membranas e principalmente na busca da melhoria dos parâmetros de processos a fim de se obter rendimentos mais satisfatórios em termos de fluxos de permeado e seletividade no processo de PV. A busca da eliminação de problemas como incrustações e polarizações de concentração e temperatura são o fator motivante nas pesquisas para uma melhor eficiência da operação.

No campo de pesquisa de tratamento de efluentes têxteis usando a PV não são encontradas pesquisas em número relevante, podendo-se afirmar que é apenas o início dos estudos. Foram encontrados na literatura 2 estudos que tratam da PV como meio de processo para o tratamento de efluentes na indústria têxtil. Assim, considerando os aspectos teóricos e fundamentais do processo de pervaporação e, que existem aplicações para dessalinização (soluções com características semelhantes ao efluentes têxteis), infere-se que o processo de pervaporação pode ser aplicado para recuperação de água no setor têxtil. É preciso, portanto, determinar sua potencialidade e aplicabilidade perante a complexidade de composição de tais águas residuais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados os materiais utilizados e os métodos que foram empregados nos experimentos para a separação de soluções sintéticas aquosas de corantes. As soluções foram elaboradas com quatro classes de corantes, sendo corantes ácidos, diretos, dispersos e reativos e como meio filtrante, foi utilizado um modelo de membrana densa de PA. Demais auxiliares e equipamentos empregados estão abordados nos próximos itens descritos.

3.1 MEMBRANA

Para os experimentos de PV foi empregada a membrana comercial de poliamida (PA) BW30 do fabricante DOW Filmtec™ Membranes, classificada pelo fornecedor como densa, plana, heterogênea, assimétrica e com uma camada microporosa de polisulfona (PSF) e uma camada ativa nanoporosa de PA com espessura de 218 ± 40 nm. Esta membrana é recomendada pelo fabricante para o processo de osmose inversa no tratamento de água para consumo humano. Na Tabela 1 estão apresentadas as características técnicas do material.

Tabela 1 - Propriedades técnicas da membrana BW30.

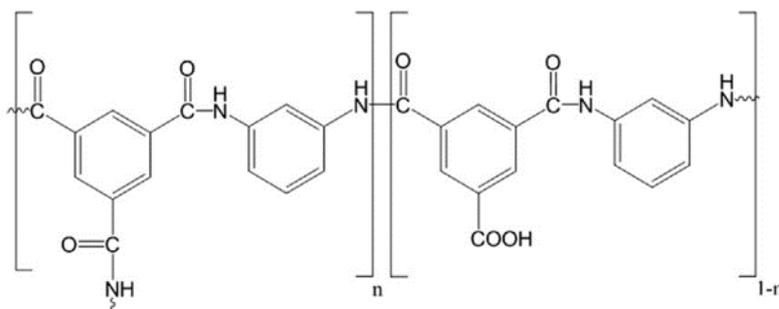
Propriedade	Descrição/Valor
Material da camada ativa	Poliamida (PA)
Material de suporte	Tereftalato de polietileno (PET) e Polisulfona (PSu)
Porosidade volumétrica (%)	26,63
Espessura (μm)	148,3
Faixa de pH para limpeza	1 - 13
Faixa de pH para operação contínua	2 - 11
Temperatura máxima de operação	45°C
Pressão máxima de operação	41 bar
Fluxo de alimentação máximo	19 m ³ /h
Tolerância ao cloro livre	< 0,1 ppm

Fonte: Manickan *et al.* (2013), DOW Filmtec™ Membranes.

A membrana BW30 é uma membrana densa típica de poliamida aromática (PAULA e AMARAL, 2019). O filme fino de PA geralmente é inserido em membranas TFC (*thin film composite*) por agregar características como alta permeabilidade à água, alta rejeição de solutos e estabilidade mecânica, térmica e química (LEE *et al.*, 2011). O material polisulfona possui

excelente resistência química e térmica (WANKAT, 2012).

Figura 14 - Estrutura química da camada seletiva da pele das membranas TFC PA-RO.



Fonte: Tang e Yang (2015).

Para os experimentos comparativos de DMV foi empregada a membrana de PTFE (PTFE023001 Sterlitech Corporation, sendo classificada pelo fornecedor como uma membrana heterogênea, simétrica (camada ativa) e com um suporte macroporoso de PP. A espessura da membrana de PTFE é de 108 μm e porosidade volumétrica de 84,52% (HAMLOW, 2018).

3.2 CORANTES E AUXILIARES DE TINGIMENTO

3.2.1 Corantes

Os corantes utilizados nos experimentos são das classes ácido, disperso, direto e reativo. O preparo das soluções sintéticas aquosas simulando o efluente têxtil foi realizado na concentração de 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme os experimentos de DMCD de Ramlow (2018), e Silva (2019), que fizeram uso destes mesmos corantes. Para o preparo das soluções foi utilizado água destilada. Foram testados oito corantes: preto direto (PD), verde direto (VD), preto reativo (PR), vermelho reativo (VR), amarelo reativo (AR), azul turquesa reativo (AZR), preto disperso (PRD), preto ácido (PRA).

Os corantes da classe reativo VR, AR e AZR são bifuncionais, pois, possuem em sua estrutura dois grupos reativos monocloro triazina e vinilsulfona, o corante PR possui em sua estrutura o grupo reativo vinilsulfona.

Na Tabela 2 estão os dados comerciais e físico-químicos dos corantes e na Figura 10 são apresentadas as fórmulas estruturais planas dos corantes usados nos experimentos de PV. O pH das soluções foi medido em solução com concentração de 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a temperatura de 60°C.

Tabela 2 - Dados comerciais e físico-químicos dos corantes utilizados.

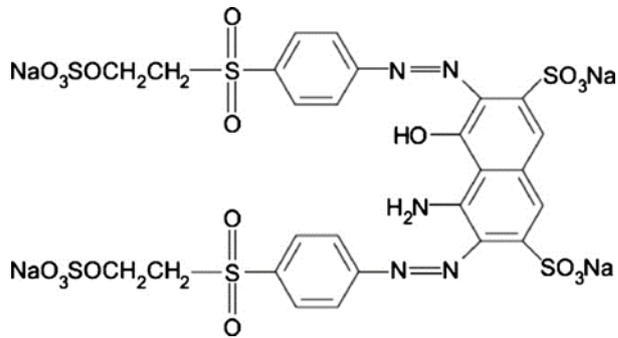
Corante	Dados comerciais	Classe / C.I	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Carga	pH da solução
PD	Tiadirect DBL – Aupicor (CI <i>direct black</i> 22)	Classe multi azo C.I 35435	$C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$	1083,97	-	5,15
VD	Direto Verde Tricel NG-LMV (TMX) (CI <i>direct green</i> 26)	Classe Triazo C.I 34045	$C_{50}H_{33}N_{12}O_{18}S_4$	1333,08	-	3,55
PR	Preto Tiafix RBL 133% (Preto Reativo) 5 –Aupicor (CI <i>reactive black</i> 5)	Classe Diazo C.I 20505	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S$	991,82	-4	3,61
VR	Verm. Colorsupra AC-5BL (Color Química) (CI <i>reactive red</i> 195)	Classe Azo C.I 195	$C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$	1136,31	-5	3,29
AR	Amarelo Colorsupra AC-2R (Color Química) (CI <i>reactive yellow</i> 145)	Classe Azo C.I 145	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$	1026,25	-4	3,32
AZR	Turquesa colorsupra AC ultra (Color Química) (CI <i>reactive blue</i> 21)	Classe Ftalocianina C.I 21	$C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$	1079,55	-2	3,34
PRD	EX-SF 300% Preto disperso Colorpes (Color Química)	-	Mistura ¹	-	-	3,38
PRA	TMX ácido preto trimacid	Classe Azo C.I 194	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$	461,38	-	7,18
	CP (CI <i>acid black</i> 194), TMX Ácido preto Triacet B, (CI <i>acid black</i> 194 e CI <i>acid black</i> 107)	-	Mistura ²	-	-	5,86

1 Segundo Ramlow (2018), o corante PRD é uma mistura de corantes com composição não informada pelo fornecedor.

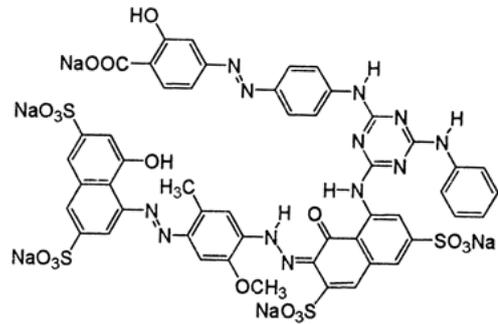
2 Segundo o fabricante TMX o corante PRA, TMX Ácido preto Triacet B é uma mistura de dois corantes o *Acid Black* 194 e *Acid Black* 107, não informado qual o percentual de cada corante na mistura.

Fonte: O autor (2022).

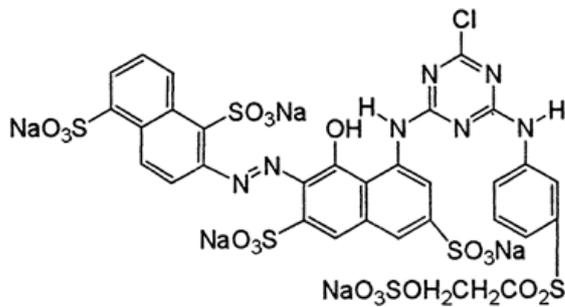
Figura 15 – Fórmulas estruturais planas dos corantes usados nos experimentos de PV.



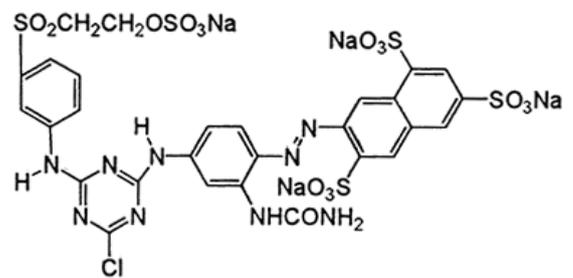
Preto Reativo - CI *reactive black 5*



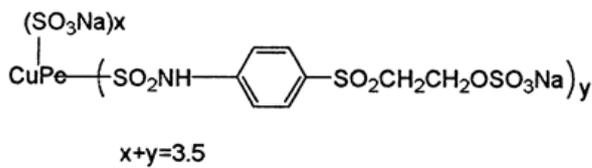
Verde direto - CI *direct green 26*



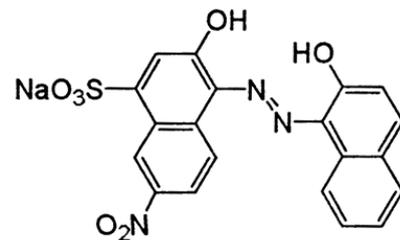
Vermelho reativo - CI *reactive red 195*



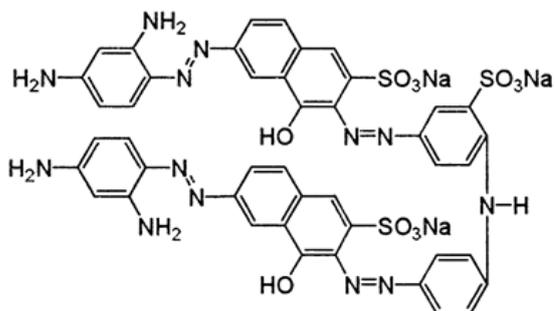
Amarelo reativo - CI *reactive yellow 145*



Azul reativo - CI *reactive blue 21*



Preto ácido - CI *acid black 194*



Preto direto - CI *direct black 22*

Fonte: Fonte: www.worlddyevariety.com (2022).

3.2.2 Auxiliares de Tingimento

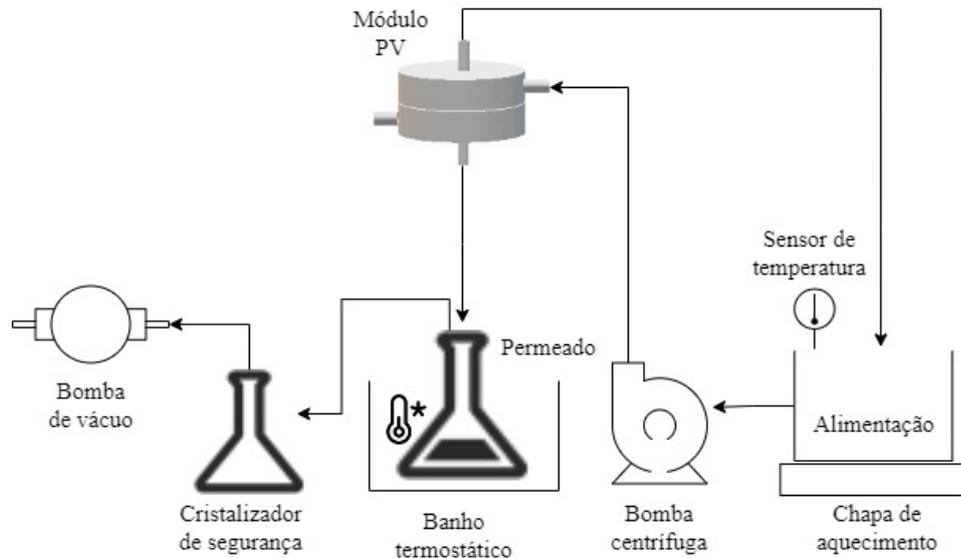
Foi utilizado como auxiliar de tingimento para a simulação de um efluente têxtil o surfactante aniônico Detergent Colorswet DTU-M da empresa Color Química do Brasil.

3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS

3.3.1 Unidade de PV

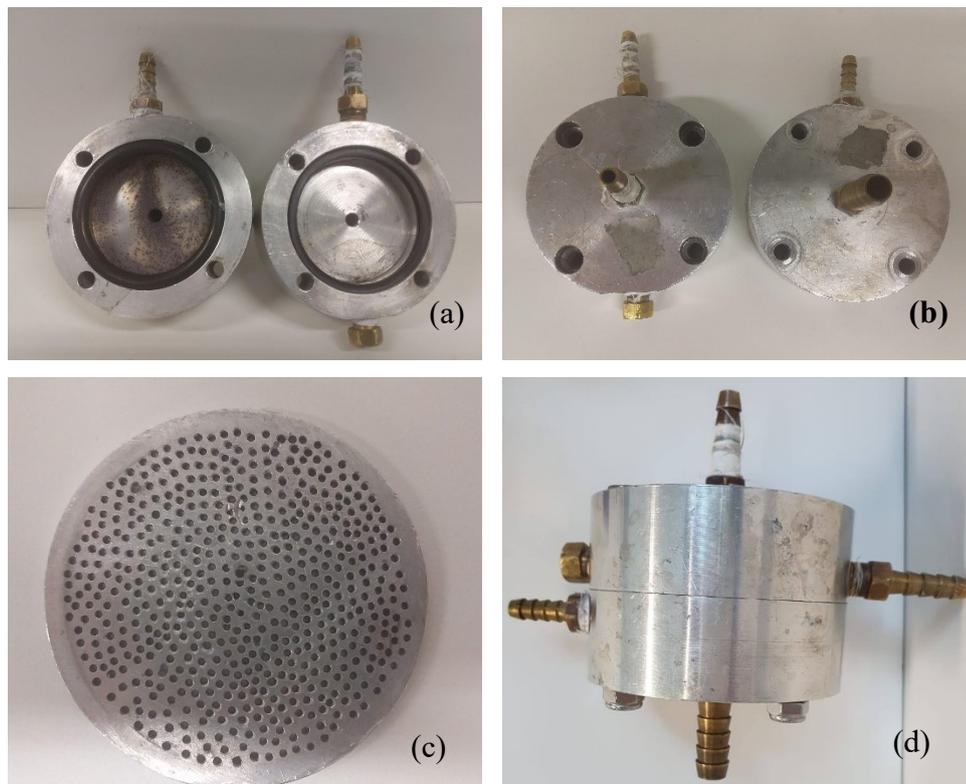
Foi utilizado o Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) do Departamento de Engenharia Têxtil (DET) do Campus Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) como local para montagem da unidade experimental de PV. Compuseram a unidade: módulo de PV composto por duas células de aço inoxidável, anéis de vedação e suporte macroporoso também de aço inoxidável, bomba de alto vácuo de duas etapas marca EOS VALUE modelo VE245ND potência de $\frac{1}{2}$ HP, reservatório de vidro para a solução de alimentação (solução sintética de corante), recipiente de vidro para coleta do permeado, banho termostático para resfriamento do permeado marca *NewLab*, mangueiras de borracha para alimentação, retirada do permeado e retorno do concentrado para a alimentação, bomba submersa e uma manta de aquecimento para manter a solução de alimentação aquecida na temperatura de operação. Para o controle da temperatura da alimentação (60°C) foram usados termômetros de mercúrio. Na Figura 16 é ilustrado o esquema da montagem da célula de PV. Na Figura 17 estão apresentadas as fotografias do módulo de PV usado no experimento. A montagem do módulo de PV é realizada unindo as duas células vedadas por um anel de borracha em cada célula conforme Figura 17 (a). A membrana é colocada com a parte seletiva voltada para a célula de alimentação e sobre o suporte macroporoso que é encaixado na célula de saída do permeado.

Figura 16 - Esquema simplificado da unidade de pervaporação.



Fonte: O autor (2022).

Figura 17 - Células do módulo de PV (a) aberto. (b) Parte externa das células do módulo de pervaporação. (c) Suporte macroporoso. (d) Módulo fechado.



Fonte: O autor (2022).

Os equipamentos auxiliares e *softwares* utilizados para condução dos experimentos estão listados no Quadro 10.

Quadro 10 - Equipamentos e *softwares* utilizados nos experimentos de PV.

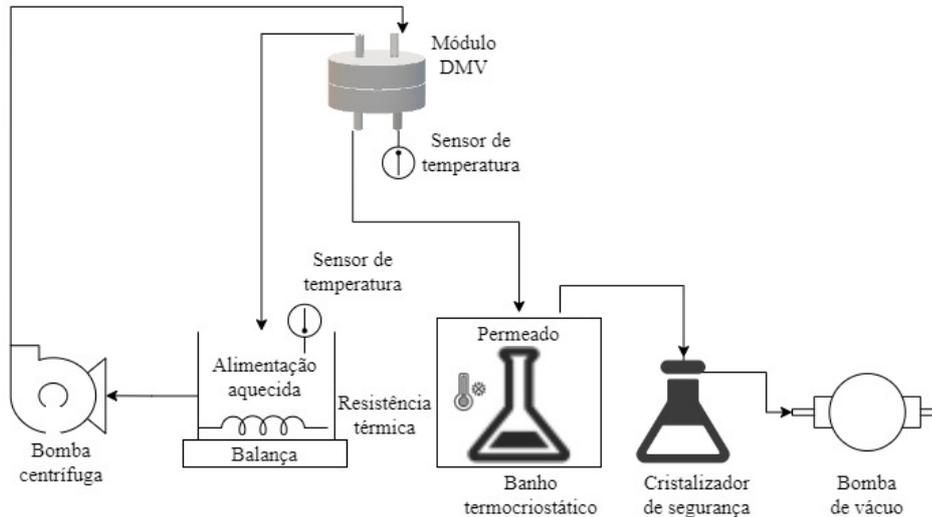
Equipamentos/ <i>Software</i>	Marca	Modelo
Balança eletrônica de precisão	Shimadzu	ATX224
Balança eletrônica	Marte	AS200D
Espectrofotômetro de UV/visível com varredura e <i>software UV Professional</i>	BEL Photonics	UV-M51
Espectrofotômetro de UV/visível	Micronal	AJX-1900
Medidor digital de pH	Marte	MB10
Unidade experimental de pervaporação	-	-

Fonte: O autor (2022).

3.3.2 Unidade de DMV

O esquema simplificado do processo de DMV está representado na Figura 18. Foi utilizado nos experimentos de DMV a membrana porosa de PTFE, sendo que desta forma a diferença entre os processos de PV e DMV deu-se pelo módulo utilizado e pelo tipo de membrana.

Figura 18 – Esquema simplificado da unidade de Destilação por Membrana a Vácuo.



Fonte: O autor (2022).

3.4 CONDIÇÕES OPERACIONAIS E ETAPAS DO TRABALHO

O plano de ensaios foi dividido em cinco etapas, onde a primeira foi realizada com o objetivo de definir qual a melhor vazão e temperatura para a condução dos experimentos das etapas dois e três. Na primeira etapa foram conduzidos experimentos com o corante reativo preto (PR) com as condições apresentadas na Tabela 3. O branco (com água) foi testado com a melhor condição obtida nestes experimentos.

Tabela 3 - Planejamento dos experimentos da etapa 1 com corante reativo preto.

Experimentos	Condições operacionais				
	Concentração de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pressão da bomba a vácuo (mmHg)	Tempo de processo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Vazão ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
1	30	760	120	45	1,5
2	30	760	120	60	1,5
3	30	760	120	45	0,7
4	30	760	120	60	0,7

Fonte: O autor (2022).

Na segunda etapa, foram realizados os experimentos com a coloração preta em diferentes classes de corantes (reativo, direto, disperso e ácido), usando os valores de vazão e temperatura que permitiram um melhor fluxo de permeado na etapa 1. A partir da classe que apresentou o melhor resultado, procedeu-se a terceira etapa dos experimentos seguindo as mesmas condições operacionais de temperatura e vazão determinadas na etapa 1 e variando as cores dos corantes em vermelho, amarelo, azul e verde.

Na quarta etapa do trabalho, a fim de se determinar a potencialidade do processo de pervaporação com misturas de composição mais complexa, foram realizados dois experimentos complementares:

- i. Mistura de corante reativo preto com surfactante aniônico, Detergent Colorswet DTU-M, na concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o surfactante e para o corante;
- ii. Mistura de todos os corantes da cor preta, PRA, PD, PR, PRD na concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada corante.

Por fim, a quinta etapa do trabalho, uma comparação com o processo de destilação por membranas a vácuo foi proposta visto que o processo de pervaporação pode ser aproximado a

um processo de destilação por membranas considerando que o componente mais volátil na mistura é a água. E no caso do processo de destilação por membranas a vácuo, estudos com efluentes têxteis já foram relatados. Na DMV uma pressão de vácuo é aplicada no lado do permeado (EYKENS *et al.*, 2016). Semelhante ao processo de PV. A principal diferença entre os processos de DMV e PV é atribuída a diferença entre as membranas utilizadas, na DMV são utilizadas membranas porosas, ao passo que na PV faz-se uso de membranas densas (RAMLOW *et al.*, 2019b).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As caracterizações da membrana intacta e das membranas contaminadas com as soluções de corantes estão apresentadas nos próximos itens e sua importância está em trazer informações auxiliares para interpretação dos resultados dos experimentos de PV planejados.

3.5.1 Grau de Absorção de líquidos

O grau de absorção de líquido da membrana BW30 foi obtido para todas as soluções sintéticas de corante com experimentos planejados, incluindo também a medição em água destilada. Para a obtenção dos valores do grau de absorção foram realizados os ensaios em triplicata, os resultados serão apresentados através de média aritmética e desvio padrão. Para a execução do teste foi seguido o método descrito:

- i. Corte das amostras de membranas em 20 mm x 20 mm e determinação da massa seca, equivalente ao tempo zero, $t(0)$.
- ii. Imersão das amostras de membrana secas em água destilada e nas soluções sintéticas de corante.
- iii. Pesagem das amostras em intervalos de 30 min pelo tempo total de 120 min de imersão.
- iv. Realização do ensaio na temperatura de operação planejada para os experimentos de PV.
- v. Cálculo do grau de absorção de líquido da membrana por meio da Equação 10, onde M_n representa a massa (kg) da amostra submersa na solução e M_s a massa (kg) seca da amostra de membrana pesada antes do início do teste.

$$G = \left(\frac{M_n - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (7)$$

É importante lembrar que a membrana possui suporte e portanto, os resultados obtidos correspondem a todo o conjunto. Ainda, uma vez que a camada ativa é densa, o grau de absorção está mais relacionado ao suporte do que a própria camada seletiva.

3.5.2 Espessura da membrana

As espessuras das membranas usadas nos processos de PV e contaminadas com as soluções sintéticas aquosas de corantes foram medidas utilizando paquímetro digital da marca MTX, com capacidade de 0 a 250 mm, com resolução de 0,01 mm. Foram feitas dez medições aleatórias em cada membrana contaminada e calculado a média e o desvio padrão. Os valores de todas as medições foram convertidos de milímetros para micron.

3.5.3 Massa específica da membrana

A massa específica da membrana ($\rho_{membrana}$) em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ foi determinada conforme a norma ASTM-D 792-8 considerando m_{seca} como massa seca da membrana em kg, $m_{úmida}$ como massa úmida da membrana em kg e ρ_{etanol} como massa específica do etanol, considerada como $789 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Foram realizadas quatro repetições do teste a fim de obter uma média final. O valor obtido para a massa específica da membrana foi de $1063,92 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, calculado conforme a Equação 11. O valor obtido da massa específica da membrana foi utilizado no cálculo da porosidade volumétrica da membrana.

$$\rho_{membrana} = \frac{(m_{seca} \cdot \rho_{etanol})}{(m_{úmida} - m_{seca})} \quad (8)$$

3.5.4 Hidrofilidade da membrana

De acordo com Hebbbar (2017), “a determinação da hidrofilidade ou da hidrofobicidade da membrana é uma parte essencial da caracterização da superfície da membrana”. Com a finalidade de verificar se o carácter da membrana BW30 é hidrofóbico ou hidrofílico, foi

realizado a medição do ângulo de contato aparente. A medição foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

O instrumento utilizado para a medição do ângulo de contato foi o goniômetro da marca Ramé-Hart modelo 250-F1 juntamente com o software DROPimage pertencente ao instrumento de medição. O volume da gota d'água utilizado foi de 5 μL . Foi realizado a medição do ângulo de contato para a membrana nova e para todas as membranas contaminadas que foram utilizadas nos experimentos de pervaporação. As medições foram feitas para cada amostra de membrana em triplicata, ou seja, 3 medidas para cada amostra, a fim de se obter um valor médio do ângulo de contato.

3.5.5 Porosidade volumétrica da membrana

A porosidade volumétrica da membrana foi determinada pelo método gravimétrico seguindo os seguintes passos:

- i. Medição da massa das amostras das membranas no tamanho de 10 mm x 10 mm secas em estufas até a massa estar com o peso constante.
- ii. Imersão das amostras em etanol durante 24 h.
- iii. Medição da massa das membranas úmidas após as 24 h.

Foram utilizadas duas amostras de cada membrana contaminada de cada solução de corante e duas amostras da membrana intacta. A porosidade volumétrica (\mathcal{E}) foi obtida a partir da Equação 12, sendo M_u a massa da membrana úmida e M_s a massa da membrana seca e ρ_{etanol} a massa específica do etanol e $\rho_{membrana}$ a massa específica da membrana

$$\mathcal{E} = \frac{\frac{[M_u - M_s]}{\rho_{etanol}}}{\frac{[M_u - M_s]}{\rho_{etanol}} + \frac{M_s}{\rho_{membrana}}} \quad (9)$$

3.5.6 Morfologia da superfície da membrana

Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que produz imagens com aparência tridimensional característica que são úteis para avaliar a estrutura e topografia superficial de uma dada amostra, é possível analisar e interpretar o comportamento e a composição da deposição de corantes sobre a superfície da membrana e seus poros, assim como

também obter o entendimento da morfologia da superfície da membrana. Algumas análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC e foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi TM-3000 (MEV/EDS-Quantax70) e recobridora de ouro da marca Leica modelo EMSCD500.7, estas imagens foram obtidas com ampliação de 2000x e 3500x. Outras análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) com microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio (marca JEOL modelo JSM-6390LV) e software Jeol Scanning Electron Microscopy, com ampliação de 500x e 2000x. Previamente às análises de MEV, as amostras foram recobertas com cerca de 300 Å de ouro durante 80 segundos (Leica EM SCD500) para melhor visualização das microfotografias. Devido à realização desta análise em dois locais diferentes, as fotomicrografias apresentadas possuem ampliações diferentes.

Foram feitas análises para a membrana intacta a fim de reconhecer suas características e a morfologia da superfície superior e análises das membranas contaminadas nos experimentos de PV a fim de verificar as deposições de corantes e possíveis alterações na superfície superior.

A Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) foi realizada para analisar os elementos químicos presentes nas amostras contaminadas das membranas por meio das fotomicrografias geradas nas análises de MEV.

3.5.7 Composição da camada de deposição de soluto das membranas

A fim de obter informações e evidências sobre a presença e composição de substâncias depositadas sobre as membranas utilizadas nos testes, fez-se o uso da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – ATR-FTIR.

De acordo com Rahman *et al.* (2017), o ATR-FTIR é um dos métodos mais poderosos para a determinação de grupos funcionais em membranas, em conjunto ainda com a análise de possíveis ligações químicas moleculares entre compostos químicos da membrana.

As análises de ATR-FTIR foram realizadas no Laboratório de Controle e de Processos de Polimerização (LCP). Para as análises de ATR-FTIR foi utilizado o espectrofotômetro modelo IR Spirit da marca Shimadzu com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans e ponteira de diamante.

3.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE

Para a determinação da concentração de corante no permeado dos experimentos de PV fez-se uso do método colorimétrico, onde foi medida a absorvância de cada solução dos experimentos, da alimentação inicial, do permeado, e da alimentação final após o processo de PV. Com as medidas da absorvância foi possível fazer a correlação das concentrações das soluções. Para obtenção do valor da absorvância foi realizada a medição em espectrofotômetro de UV/visível. Para a medição foi necessário o conhecimento dos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada corante, e, portanto, para este fim, foi realizada a varredura no espectrofotômetro UV/visível (Marca BEL Photonics modelo UV-M51) para cada corante utilizando conjuntamente o *software UV Professional*.

Para a obtenção dos valores de concentração foram preparadas curvas de calibração absorvância *versus* concentração, partindo de concentrações conhecidas das soluções de corantes e seus respectivos valores de absorvância, foi considerado coeficiente de correlação $R > 0,99$. Na Tabela 4 estão os valores do comprimento de onda com a absorvância máxima encontrada para os corantes utilizados nos experimentos.

Tabela 4 - Valores de comprimentos de onda máxima para os corantes utilizados nos testes.

Corante	PD	VD	PR	VR	AR	AZR	PRD
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	484	376	599	540	418	662	298

Fonte: o autor (2022).

3.7 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO

Para determinar a eficiência do processo foram analisados os resultados de fluxo de permeado e rejeição à cor. O fluxo de permeado J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) foi obtido utilizando a Equação 13. Para determinar a rejeição a cor (%), utilizou-se a Equação 14

$$J = \frac{M_t - M_{t_0}}{A \times t} \quad (10)$$

Onde: M_t representa a massa de permeado (kg) em um determinado tempo (t) de processo, M_{t_0} a massa (kg) no tempo inicial t_0 de operação e A (m^2) a área efetiva da membrana.

$$R = \left(\frac{C_A - C_P}{C_A} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde: C_A é a concentração de corante do lado da alimentação e C_P é a concentração de corante do permeado obtido no processo.

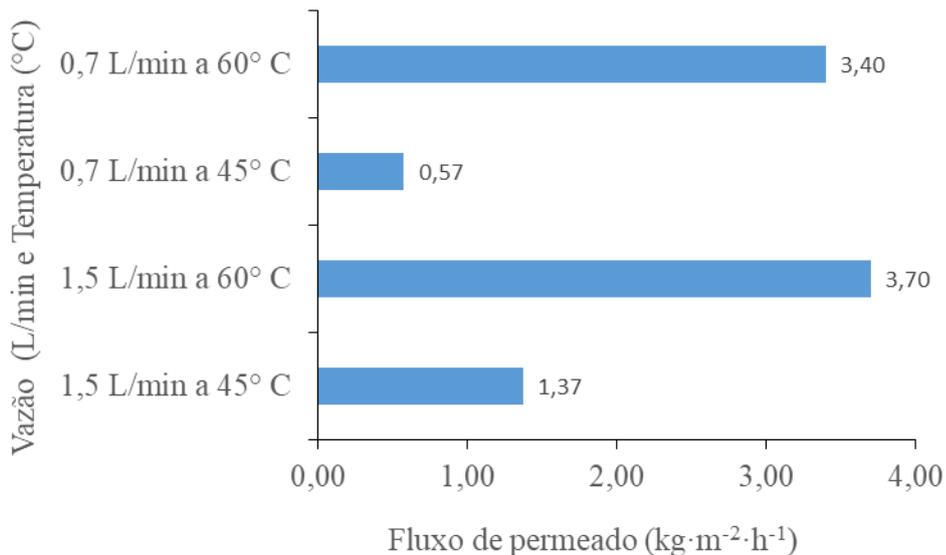
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Inicia-se com os resultados dos experimentos realizados e consecutivamente com a caracterização das membranas intacta e contaminadas.

4.1 EXPERIMENTOS – ETAPA 1: VARIAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS

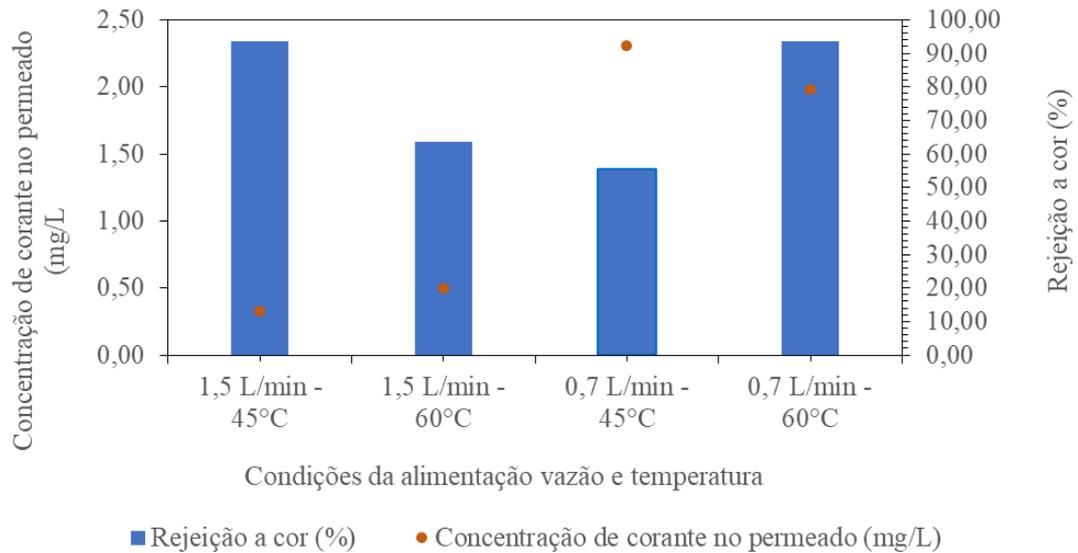
Inicialmente, os testes com as soluções de corante preto reativo (PR) foram realizados variando-se a vazão e a temperatura de alimentação, visando determinar as melhores condições operacionais. Os resultados obtidos para o fluxo de permeado e para a rejeição ao corante são apresentados na Figura 19 e 20 respectivamente. Observa-se que em todos os casos obteve-se rejeição acima de 90%, indicando a potencialidade do uso desta membrana para recuperação de águas residuais têxteis. O maior valor de rejeição foi obtido com condições operacionais de 0,7 L·min⁻¹ e 60°C na alimentação, gerando uma concentração de corante no permeado de aproximadamente 1 mg·L⁻¹. Nesta condição também foi observado fluxo maior quando comparado ao uso de 45°C.

Figura 19 – Fluxo de permeado em função das condições operacionais testadas.



Fonte: O autor (2022).

Figura 20 - Concentração de corante PR no permeado e rejeição ao corante PR em função das condições operacionais testadas.



Fonte: O autor (2022).

De fato, utilizando a temperatura de alimentação igual a 60°C obteve-se fluxo mais altos em relação a de 45°C, independente da vazão de alimentação utilizada. Quando se comparou o valor do fluxo a 1,5 L·min⁻¹ e 60°C na alimentação para pervaporação da solução com corante com a água, obteve-se um incremento de cerca de 23% no fluxo ($J = 3,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para somente água). Os valores de fluxo são inferiores aos obtidos usando outros processos com membranas como a DMCD e a DMV, porém estão de acordo com diferentes relatos de pervaporação neste tipo de aplicação (RAMLOW *et al.*, 2019b). Este resultado precisa ser incrementado para tornar o processo competitivo, mas demonstra a potencialidade do uso da membrana para recuperação de água de efluentes industriais têxteis.

4.2 EXPERIMENTOS – ETAPA 2: VARIAÇÃO DE CLASSES DE CORANTES

Conforme foi definido na etapa 1, os melhores parâmetros para o processo de PV foram a vazão de 1,5 L·min⁻¹ e a temperatura de 60°C. Assim, os experimentos definidos para a etapa 2 do plano experimental seguiram utilizando desta forma com o corante preto nas variações de suas classes, direto, disperso, ácido e reativo (Figura 21).

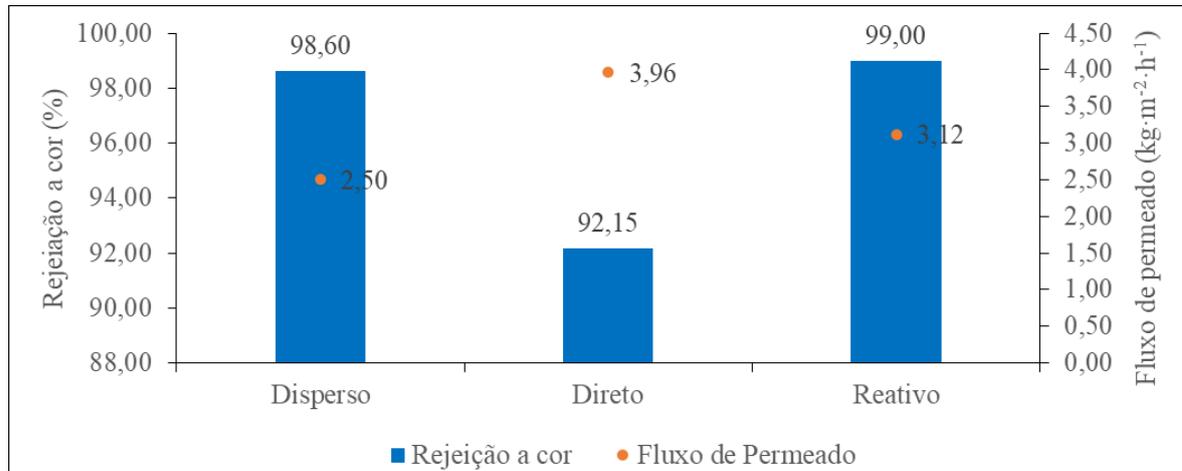
O resultado obtido para o experimento com água (padrão) foi de um fluxo igual a 3,05 kg·m⁻²·h⁻¹. O melhor resultado para o fluxo de permeado foi para a solução do corante direto com o valor de 3,96 kg·m⁻²·h⁻¹, quase 30% a mais que o obtido com água. No entanto, a

solução deste corante apresentou o menor percentual de rejeição a cor (92,15%). No processo de pervaporação, a separação ocorre à diferença de mobilidade entre os compostos através do material da membrana. O transporte da água, neste caso, ocorre pelo modelo de solução-difusão, e à medida que o fluxo aumenta, a seletividade diminui, o que pode ser explicado pelo grau de sorção. De fato, a membrana teve o maior grau de absorção para este corante dentre as classes estudadas. Outro aspecto que pode ser considerado consiste na interação membrana-solução. A repulsão gerada entre membrana e corante diminui as interações que poderia haver entre ambos. Forças repulsivas muito altas podem aumentar a resistência de transporte de massa de água através da membrana. A membrana BW30 possui o ponto isoelétrico 4,4 (OWUSU-AGYEMAN *et al.*, 2017), Tang *et al.* (2006) afirmam que o ponto isoelétrico das membranas típicas de poliamida incluindo a BW30 estão entre pH 4,0 e 5,0. Considerando o potencial zeta das soluções de corantes, o corante preto direto apresentou pH próximo do ponto isoelétrico da membrana (5,15), reduzindo a repulsão entre membrana e solução. Com isso, solubilidade e difusividade dos componentes na membrana foram alterados, permitindo maior fluxo e menor seletividade.

A classe que obteve um melhor desempenho da membrana para a rejeição a cor foi o da solução com corante reativo com 99% de rejeição a cor, porém com um fluxo de permeado 7,87% menor em relação ao fluxo do corante direto, mas similar ao obtido com água. De fato, o maior valor do ângulo de contato obtido com soluções de corantes foi com o reativo. Com ângulo de contato maior, espera-se um fluxo menor na pervaporação, porém, melhor rejeição ao soluto.

Por outro lado, a classe com menor fluxo foi a de corante disperso. Ramlow *et al.* (2019b), em seus experimentos de DMV com membranas de PA (NF-90) e corantes reativos e dispersos observou também maior fluxo para a classe reativa do que a dispersa. No presente trabalho, este resultado também foi observado.

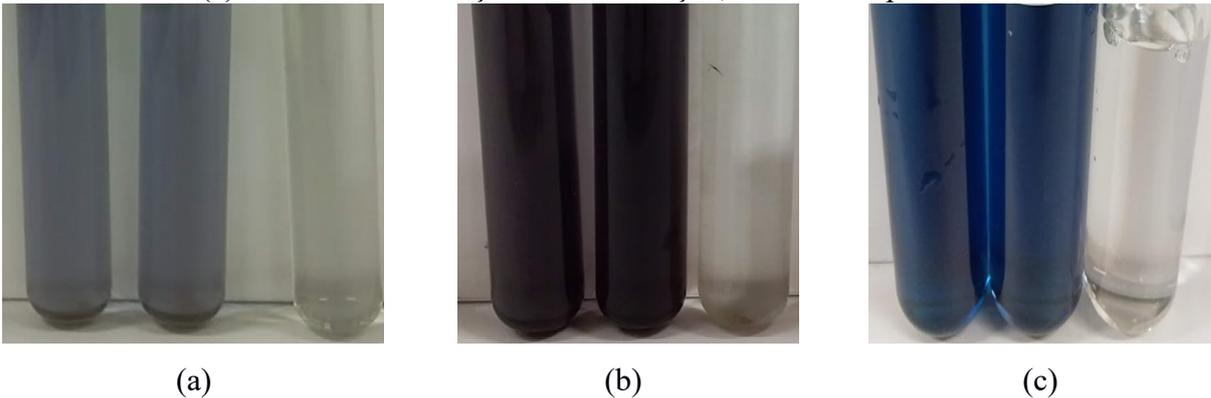
Figura 21 - Fluxo de permeado e rejeição a cor para o corante preto nas diferentes classes testadas.



Fonte: O autor (2022).

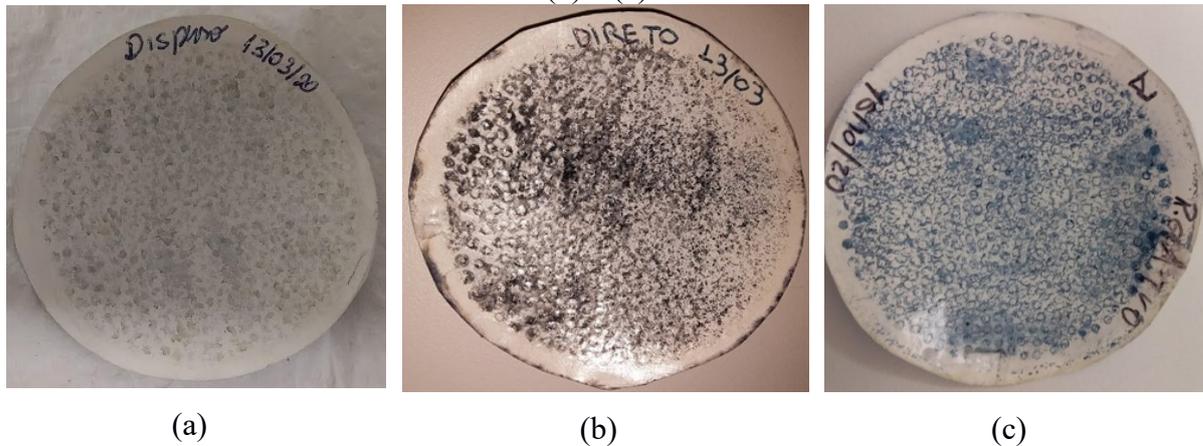
Na Figura 22 estão as imagens das amostras retiradas durante os experimentos da etapa 2, foram registrado as imagens das soluções de alimentação, do retentado e do permeado, é possível verificar no permeado dos três experimentos a remoção do corante da água. Na Figura 23 estão as imagens das membranas após serem utilizadas nos três experimentos com os corantes PRD, PD e PR.

Figura 22- Imagens de amostras dos testes com solução sintética de corante (a) PRD, (b) PD e (c) PR na ordem solução de alimentação, retentado e permeado.



Fonte: O autor (2022).

Figura 23 – Imagens das membranas utilizadas nos experimentos com corante (a) PRD, (b) PD (b) e (c) PR.



Fonte: O autor (2022).

O experimento com a solução de corante preto da classe ácido não está apresentado na figura uma vez que se observou a passagem da solução de alimentação para o permeado, sem seletividade em relação ao corante. Foram testados 2 corantes ácidos diferentes, MX ácido preto Trimacid CP e o TMX Ácido preto Triacet B, e foram feitas no total três tentativas com esta classe de corante, sendo as três sem nenhuma evolução na pervaporação. Uma explicação para este comportamento é que as forças repulsivas entre membrana e solução foram baixas, uma vez que as soluções de corante ácido apresentaram pH acima do ponto isoelétrico da membrana (7,18). Neste caso, não haveria repulsão entre cargas de solução e membrana, permitindo a completa passagem da solução.

Akbari *et al.* (2002) afirmam que as poliamidas podem ser tingidas por corantes aniônicos (ácido, direto etc.), sendo que a reação pode ocorrer nas estruturas químicas da superfície da membrana. Desta forma, poderia justificar-se a não rejeição da membrana às soluções de corante ácido, sendo que poderia estar ocorrendo o tingimento da membrana ao invés do processo de PV. No entanto, a solução de corante disperso que também tinge a poliamida obteve grau de rejeição e fluxo de permeado. No caso do corante ácido, é a sua solubilidade em água que aumenta a interação corante *versus* poliamida, ao passo que os corantes dispersos são poucos solúveis em água, dificultando a interação da membrana com as moléculas do corante disperso, permitindo desta forma a rejeição a cor e a obtenção do permeado. Ainda, de acordo com Mahaprata (2016), os corantes dispersos possuem substantividade por fibras hidrofóbicas. Uma vez que a membrana de PA se caracterizou como um material hidrofílico, a não tingibilidade da PA também pode ser justificada.

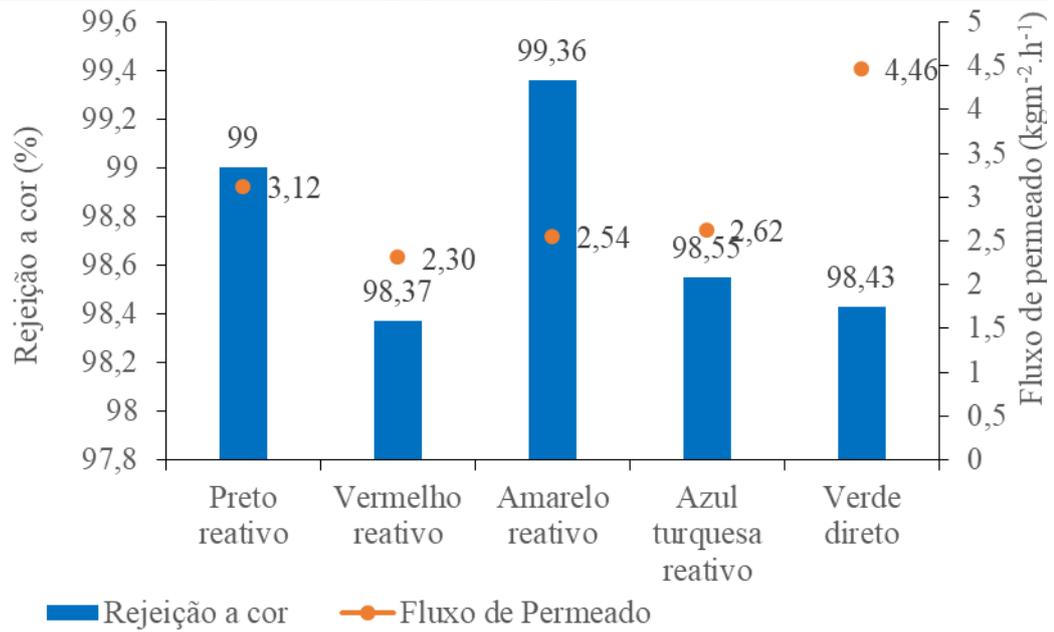
4.3 EXPERIMENTOS DE PV – ETAPA 3: VARIAÇÃO DE CORES

A etapa 3 dos experimentos foi realizada levando-se em consideração os resultados das etapas 1 e 2. Assim, foi definido o corante reativo como o determinante para os testes com variação de cor. Cabe aqui ressaltar que esta definição se deve ao fato de que a rejeição a cor é um parâmetro que envolve diretamente a concentração de corante em águas residuais e diminuir a quantidade destas substâncias químicas no meio ambiente é o principal objetivo dos tratamentos de efluentes têxteis. O corante reativo foi o que apresentou melhor rejeição a cor.

Na Figura 24 estão apresentados os valores do fluxo de permeado e o percentual de rejeição a cor dos experimentos de PV onde foram usadas quatro cores distintas de corante da classe reativa, o preto, o vermelho, o amarelo e o azul turquesa. Acresceu-se a esta análise, o corante verde direto devido a indisponibilidade desta cor na classe reativa. Cabe ressaltar que a definição pelo azul turquesa se deve ao fato de que este corante já foi estudado com membranas de poliamida NF-90. Já o verde direto foi definido decorrente do resultado de melhor fluxo com esta classe de corante na etapa 2 deste trabalho, no experimento com o corante PD.

Em relação as quatro cores da classe reativa, verificou-se que em termos de fluxo de permeado, a solução com o corante preto foi o que obteve o melhor resultado, seguido da solução do azul turquesa. Analisando-se a rejeição a cor, a solução da cor amarela apresentou o melhor valor. Também, observou-se que o desempenho do processo frente as soluções com os corantes amarelo e azul turquesa é muito próximo. Na Figura 25 mostra-se a diferença das soluções sintéticas de corante PR, VR, AR, AZR e VD, antes e após o processo de PV, assim como o produto do processo, o permeado. Na Figura 26 estão as imagens das membranas utilizadas na etapa 3.

Figura 24 - Fluxo de permeado e rejeição a cor para os corantes PR, VR, AR, AZR e VD.



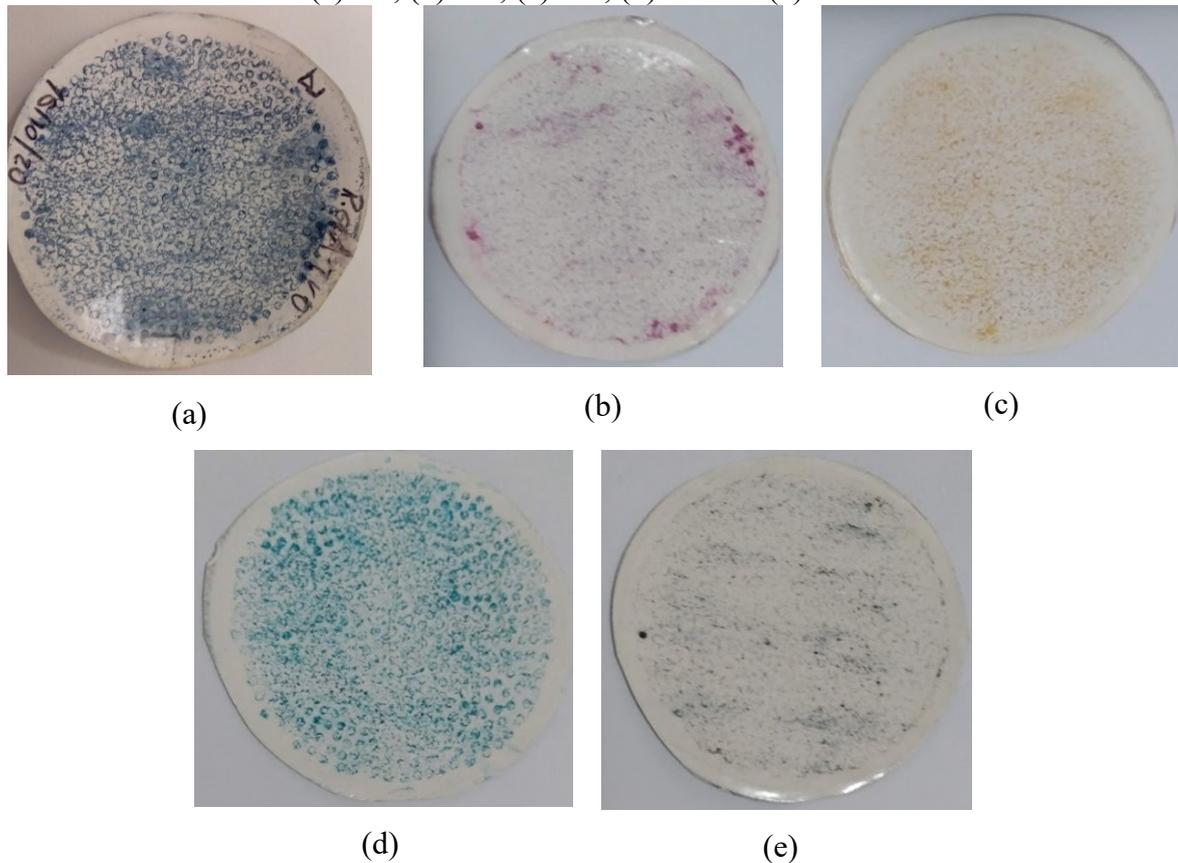
Fonte: O autor (2022).

Figura 25 – Imagens de amostras dos testes com solução sintética de corante (a) PR, (b) VR (c) AR (d) AZR e (e) VD da solução de alimentação, retentado e permeado de cada conjunto.



Fonte: O autor (2022).

Figura 26 – Membranas utilizadas nos experimentos da etapa 3 com as soluções de corante, (a) PR, (b) VR, (c) AR, (d) AZR e (e) VD.



Fonte: O autor (2022).

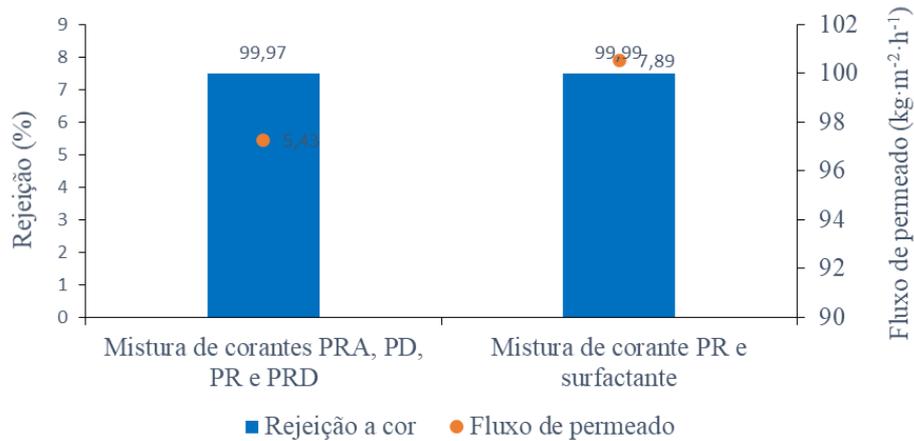
A membrana apresentou melhor desempenho com relação a rejeição a cor quando submetida ao processo com a solução de corante verde direto (VD), acompanhou o mesmo valor de rejeição a cor das demais soluções com corantes reativos, mas em relação ao fluxo de permeado obteve 42,6% a mais de fluxo em relação ao melhor resultado entre as soluções com as cores da classe reativa. Este comportamento é similar ao obtido na etapa 2 do trabalho, onde quando submetida a classe de corante direta obteve o melhor desempenho em termos de fluxo de permeado, mas em termos de rejeição a solução de cor preto não acompanhou o mesmo patamar das demais classes.

4.4 EXPERIMENTOS – ETAPA 4: PV COM MISTURA DAS CLASSE DE CORANTES PRETOS E MISTURA DE CORANTE PR E SURFACTANTE

A etapa 4 foi realizada com a finalidade de simular a complexidade de um efluente têxtil real. Foram realizados dois experimentos de PV. No primeiro foi estudada a mistura de todos

os corantes da cor preta utilizados nos experimentos (PRA, PD, PR e PRD), ou seja, um efluente têxtil de uma tinturaria onde diversas classes de corantes foram processadas e se encontram no mesmo tanque de tratamento. Em seguida, foi simulado um efluente com uma classe de corante (reativa) e uma cor (preta), o PR e um auxiliar de tingimento, o surfactante. A classe reativa foi selecionada devido ao fato de ter sido a classe de corante que obteve maior valor em termos de rejeição a cor nos experimentos da etapa 2 do trabalho. Na Figura 27 estão apresentados os valores do fluxo de permeado e o percentual de rejeição a cor dos experimentos da etapa 4.

Figura 27 - Fluxo de permeado e rejeição a cor dos experimentos de PV para as misturas de todos os corantes de cor preta PRA, PD, PR e PRD e para a mistura do corante PR e surfactante.



Fonte: O autor (2022).

Verificou-se que em termos de fluxo de permeado a mistura de corantes apresentou fluxo mais elevado do que qualquer solução de corante com água. Este comportamento pode ser atribuído a um efeito sinérgico das características de cada classe de corante. O resultado mais interessante, no entanto, é que houve elevada rejeição neste experimento, diferente do obtido com experimentos de corante com água em que se observou fluxos elevados. O ângulo de contato de $46,3^\circ$ obtido para a membrana utilizada na mistura dos corantes PRA, PD, PR e PRD mostra que em contato com a mistura de corantes a membrana se tornou mais hidrofílica do que os demais experimentos realizados com corantes isolados.

Ainda, o melhor resultado foi obtido para a solução de PR e surfactante, que apresentou um fluxo maior em relação a mistura de todos os corantes juntos. Em relação a rejeição, manteve-se a seletividade para todas as classes testadas e 99,99% para a mistura de corante PR e surfactante. Neste caso, também se observou redução do valor do ângulo de contato da

membrana com a solução. A maior hidrofiliidade indica maior afinidade com as moléculas de água e, de fato, os experimentos da etapa 4 apresentaram os maiores fluxos e os menores ângulos de contato. As membranas hidrofílicas por terem uma hidratação maior na sua superfície tem uma relaxação da cadeia polimérica mais rápida, desta forma a solubilidade do penetrante na face da membrana é afetada, e a água transportada através da matriz ocorre com maior volume e velocidade (RAMLOW *et. al.*, 2019b).

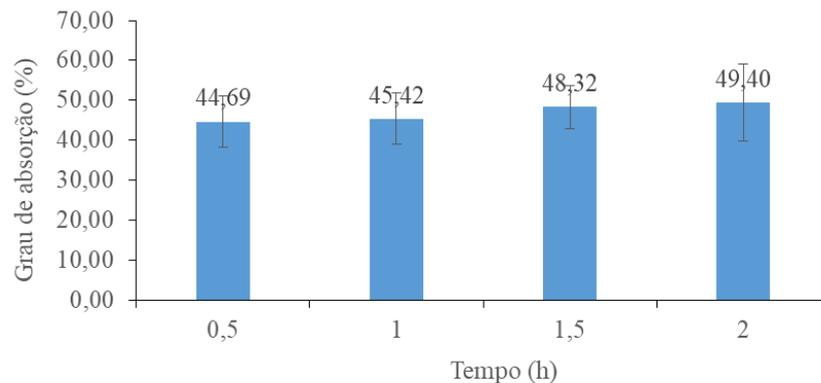
Porém, cabe ressaltar que o aspecto observado mais relevante é a rejeição da membrana à solução de PR com surfactante. Diversos trabalhos na literatura com destilação de membranas de contato direto relatam a perda da hidrofobicidade da membrana quando utilizadas soluções com surfactantes, inviabilizando a separação. Neste trabalho, obteve-se um fluxo de permeado mais elevado do que o relatado em experimentos de DMCD com membranas de poliamida em soluções com corantes, com rejeição elevada.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.5.1 Grau de absorção

Foram realizados os testes para verificar a absorção de líquido pela membrana intacta. O grau de absorção da membrana em água destilada a temperatura de 60°C apresentou o valor de 49,40% ao final de 2 h de experimento. Na Figura 28 está apresentada a variação do grau de absorção ao longo do experimento, no qual foram realizadas as pesagens das membranas após serem encharcadas a cada 0,5 h. Foram usadas três amostras que passaram pelo mesmo procedimento de teste.

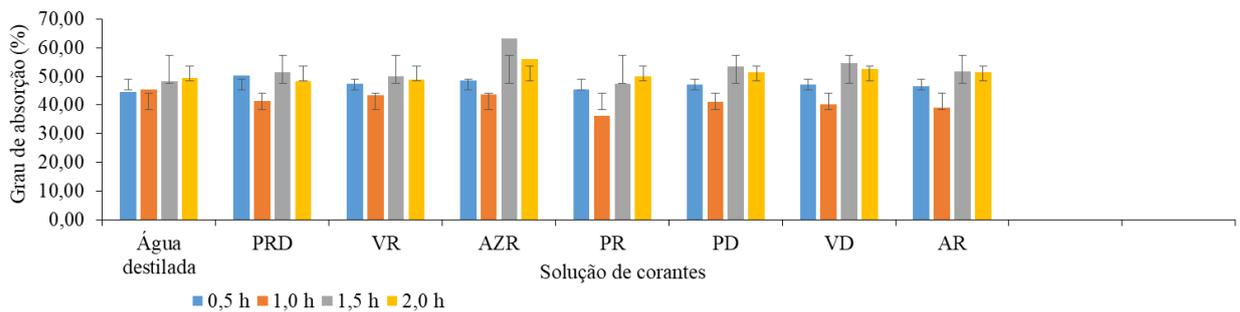
Figura 28 –Grau de absorção para a membrana em água destilada a 60°C ao longo de 2 h.



Fonte: O autor (2022).

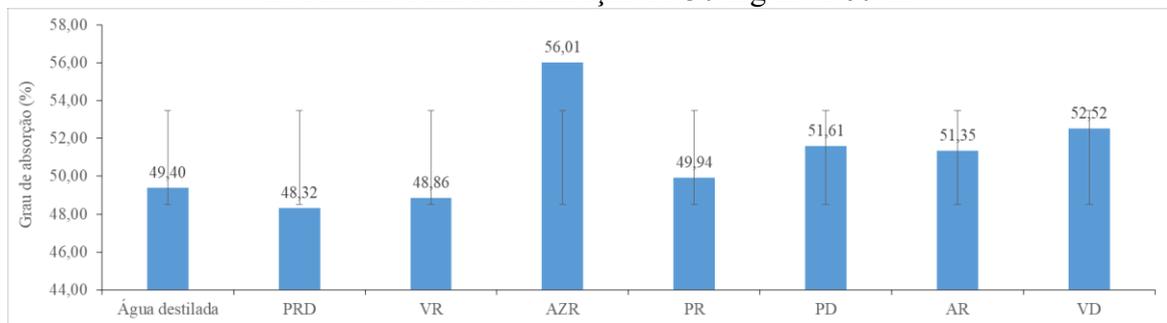
Foram realizados os testes do grau de absorção da membrana para todas as soluções sintéticas de corante a temperatura de 60°C e a concentração de 30 mg·L⁻¹. Foram usadas três amostras para cada solução sintética de corante. Na Figura 29 estão apresentados estes resultados para cada solução de corante. Na Figura 30 estão representados estes mesmos resultados no tempo final de 2 h de teste.

Figura 29 - Grau de absorção da membrana a cada 0,5 h para cada solução sintética de corante com concentração de 30 mg·L⁻¹ a 60°C.



Fonte: O autor (2022).

Figura 30 - Grau de absorção da membrana ao final do teste (2 h) para cada solução sintética de corante com concentração de 30 mg·L⁻¹ a 60°C.



Fonte: O autor (2022).

Ao observar a evolução dos resultados de grau de absorção ao longo do tempo, verifica-se que não há uma tendência de evolução crescente ou decrescente, tanto para a água quanto para o corante. Este comportamento pode estar atribuído a metodologia utilizada no teste, que depende da habilidade do pesquisador em conduzir o teste, retirando o excesso da solução molhada com controle visual e fazer a pesagem. Este aspecto explica o fato de que em todos os testes com corantes foi observado redução após 1 h. Porém, é possível observar que ao final de 2 h, não existe diferença expressiva entre os resultados obtidos com água e com as

soluções de corante. Com exceção das soluções dos corantes azul reativo e preto disperso, todos os resultados apresentam diferenças abaixo de 10% em relação a água. A membrana imersa na solução de corante AZR foi a que apresentou o maior grau de absorção, sendo este corante o único que possui em sua estrutura química os grupos funcionais da classe ftalocianina, todos os demais corantes são da classe azo, diazo e triazo e as membranas neles testadas se mantiveram no mesmo patamar de absorção.

Com os resultados obtidos foi possível reconhecer a capacidade de absorção da membrana à temperatura de 60°C para a água destilada e para as soluções utilizadas nos experimentos.

4.5.2 Espessura

Na Tabela 5 estão apresentados os valores das medições das espessuras das membranas contaminadas pelas soluções aquosas de corantes e das misturas de todas as classes de corantes da cor preta (PRA, PD, PR e PRD) e da mistura do corante reativo PR com surfactante. É possível observar que na maioria das membranas contaminadas tem-se pouco aumento da espessura em relação a intacta (131 μm) decorrente da realização do experimento.

Tabela 5 - Valores de medição da espessura (μm) das membranas contaminadas com solução de corante, com mistura de PRA, PD, PR e PRD e mistura de corante PR com surfactante

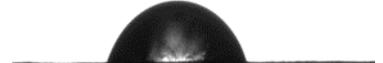
Soluções usadas	Média da espessura (μm) com erro padrão
BW30 VR	133 \pm 2,214
BW30 AR	136 \pm 2,150
BW30 AZR	149 \pm 0,569
BW30 VD	130 \pm 1,265
BW30 PRA	131 \pm 1,138
BW30 PR	134 \pm 1,897
BW30 PRD	140 \pm 1,265
BW30 PD	130 \pm 1,265
BW30	131 \pm 1,380
Mistura de todos os corantes	131 \pm 1,380
BW30 Mistura de corante reativo e surfactante	140 \pm 2,529

Fonte: O autor (2022).

4.5.3 Hidrofilidade

Por meio da medição do ângulo de contato de uma gota d'água sobre a membrana BW30 intacta e sobre as membranas usadas no processo de PV e contaminadas com as soluções sintéticas de corante foi possível determinar a hidrofilidade da membrana. Na Tabela 6 estão demonstrados os valores dos ângulos de contato aparente obtidos da membrana BW30 contaminadas incluindo o ângulo de contato da membrana intacta.

Tabela 6 - Ângulos de contato superficiais aparentes para a membrana BW30 intacta e para as membranas utilizadas nos experimentos de PV.

Membrana	Ângulo de contato θ	Erro padrão	Imagem da gota formada sobre a membrana
BW30 Intacta	67,7	$\pm 1^\circ$	
BW30 VR	77,7	$\pm 1^\circ$	
BW30 AR	80,6	$\pm 1^\circ$	
BW30 AZR	86,6	$\pm 1^\circ$	
BW30 VD	81,5	$\pm 1^\circ$	
BW30 PRA	67,2	$\pm 1^\circ$	
BW30 PR	78,1	$\pm 1^\circ$	
BW30 PRD	67	$\pm 1^\circ$	
BW30 PD	67,7	$\pm 1^\circ$	
BW30 Mistura de corantes pretos	46,3	$\pm 1^\circ$	
BW30 Mistura corante PR e surfactante	60,3	$\pm 1^\circ$	

Fonte: O autor (2022).

O valor do ângulo de contato aparente para a membrana intacta foi de $67,7^\circ$, o que representa que a membrana pode ser classificada como hidrofílica. Ou seja, a membrana BW30 possui atração pelas moléculas de água, e possui a capacidade de absorvê-las. Para as membranas contaminadas apenas com a solução sintética de corante, o ângulo de contato variou entre mínimo e máximo de 67° a $86,6^\circ$, com os corantes PRD e AZR respectivamente. Pela ótica das classes de corante é perceptível que as membranas utilizadas na PV com soluções de corante da classe reativa tiveram o seu ângulo de contato alterado, incrementando o valor do ângulo da membrana intacta. Comportamento similar ocorreu para a classe direta, no entanto, somente para a solução de corante VD, a solução de corante PD não alterou o valor do ângulo de contato. As soluções de corantes PRD e PRA em termos de valores foram os que apresentaram menor influência no ângulo de contato, 67° e $67,2^\circ$ respectivamente quando comparadas ao valor do ângulo de contato da membrana intacta.

Deduz-se que a variação e aumento do ângulo deu-se pelo acúmulo de corantes nas superfícies das membranas e com exceção do PRD e do PD os demais corantes tenderam a ângulos maiores, no caso do AZR aproximando-se de 90° conferindo a membrana a tendência de adquirir um caráter hidrofóbico.

Para os experimentos de misturas de corantes PRA, PD, PR e PRD e de corante reativo PD com surfactante os ângulos de contato mediram $46,3^\circ$ e $60,3^\circ$ respectivamente, mantendo o caráter hidrofílico da membrana. No experimento com uso de surfactante o ângulo de contato menor que o da membrana intacta pode ser explicado pela quebra da tensão superficial entre a solução e a superfície da membrana pelo surfactante, tornando a mais hidrofílica, ou seja, a água tende a ter “mais facilidade” de passagem pela membrana.

4.5.4 Porosidade

A porosidade da membrana intacta é de 44%, o que pode ser considerado uma porosidade mediana em relação ao volume da membrana. Conferiu-se a porosidade média das membranas contaminadas e os resultados estão apresentados na Tabela 7, incluindo o valor da porosidade da membrana intacta. Foram feitos os testes em duas amostras de cada membrana utilizada nos experimentos e na membrana intacta. Observa-se que apenas a membrana utilizada com mistura de corante com surfactante teve sua porosidade alterada.

Tabela 7 - Valores da porosidade volumétrica para a membrana BW30 intacta e para as membranas utilizadas nos experimentos de PV.

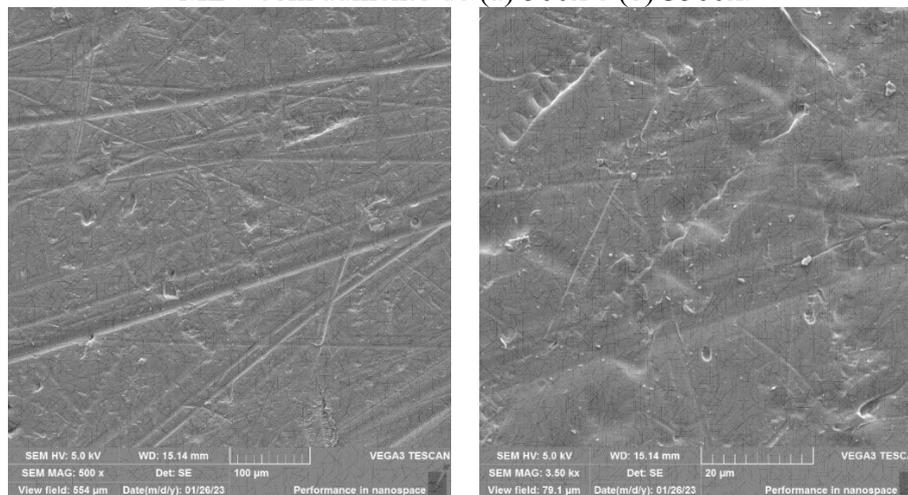
Experimento	Porosidade com erro padrão
BW30 Intacta	44% \pm 1%
BW30 VR	42% \pm 1%
BW30 AR	41% \pm 0,5%
BW30 AZR	44% \pm 1%
BW30 VD	43% \pm 0,5%
BW30 PRA	44% \pm 0,5%
BW30 PR	42% \pm 0,5%
BW30 PRD	40% \pm 0,5%
BW30 PD	44% \pm 0,5%
BW30 Mistura de corantes pretos	40% \pm 0,5%
BW30 Mistura corante PR e surfactante	32% \pm 0,5%

Fonte: O autor (2022).

4.5.5 Morfologia superior

Por meio das imagens obtidas por MEV da superfície superior das membranas e da camada de suporte é possível identificar as características das membranas e compará-las. Na Figura 31 consta as imagens da superfície superior da membrana de PA intacta, com aumento de 500x e 3500x, é possível observar uma superfície irregular, não totalmente plana, com rugosidades. No Apêndice A estão disponíveis as imagens do suporte da membrana de PA. As fotomicrografias apresentam uma membrana com ausência de poros, o que pode ser percebido pelas áreas da superfície da membrana lisas com ausência de porosidade. Desta forma, a membrana pode ser considerada do tipo densa. As imagens da membrana intacta são importantes porque além de possibilitarem o reconhecimento da superfície do material também oferecem uma base comparativa para as demais membranas contaminadas, onde é possível avaliar a deposição de corantes sobre a estrutura e alterações físicas no material.

Figura 31 – Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 intacta por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.



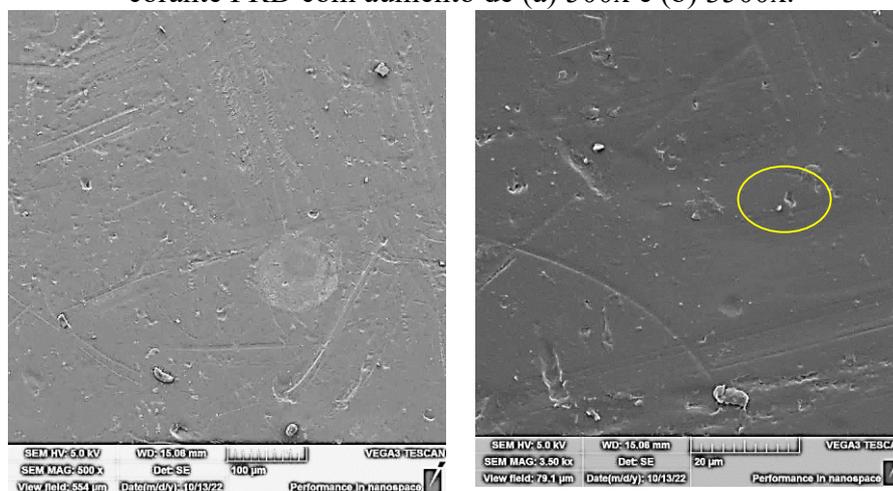
(a)

(b)

Fonte: O autor (2022).

As análises resultantes da MEV das membranas contaminadas com as soluções de corantes estão nas fotomicrografias apresentadas nas Figuras 32 e 33, é possível observar a estrutura da superfície superior da membrana após contato com as soluções de corantes nos experimentos de duas horas de duração. Não se evidenciou nenhuma alteração na estrutura da superfície da membrana. Observa-se que existe pequena deposição de corante, presente em todas as membranas contaminadas e aparecem sobre a superfície analisada como manchas esbranquiçadas, conforme destacado na Figura 32.

Figura 32 – Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 com a mistura de corante PRD com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.

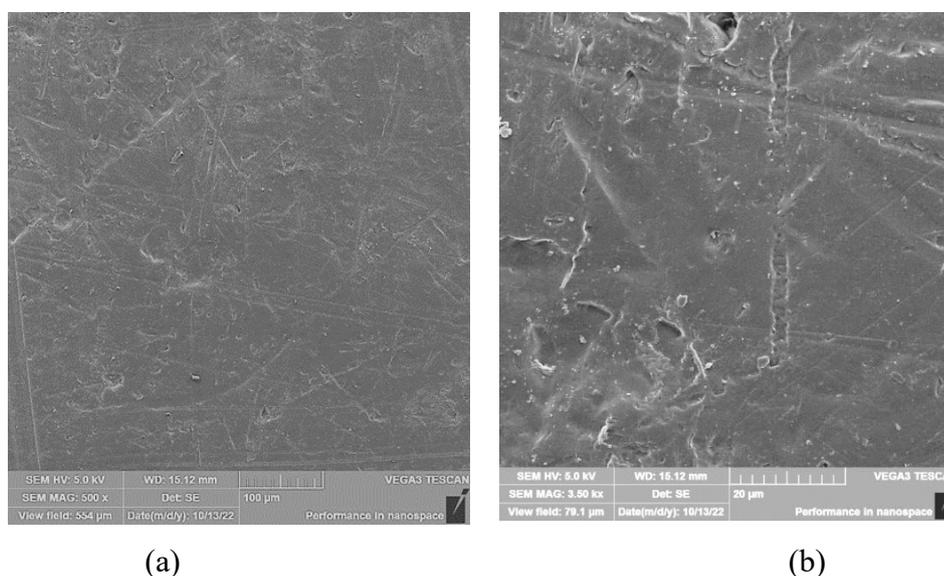


(a)

(b)

Fonte: O autor (2022).

Figura 33 – Fotomicrografia da superfície superior da membrana BW30 com a mistura de corante PR com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.



Fonte: O autor (2022).

Foram obtidas imagens do suporte das membranas, a parte inferior das membranas contaminadas, onde é possível observar como as membranas se apresentaram do lado do permeado após os experimentos. Não se evidencia a contaminação por partículas de corante em toda a superfície inferior indicando que o processo de separação para retirada da água das soluções de corantes foi eficaz. As imagens via MEV dos suportes das membranas contaminadas estão disponíveis no Apêndice B.

Através das fotomicrografias de MEV por meio de análises de EDX (apresentados no Apêndice C) foram identificados nas membranas utilizadas com a solução de PR a presença dos elementos químicos, oxigênio, sódio, alumínio e enxofre, nas amostras contaminadas de PRD identificou-se os elementos carbono, sódio, alumínio e enxofre, e nas amostras contaminadas com PD identificou-se os elementos oxigênio, sódio e enxofre. Para a membranas contaminadas com a mistura de corantes da cor pretas das classes reativo, direta, ácido e dispersa do processo de PV identificou-se os elementos químicos carbono e oxigênio. Todos os elementos identificados via EDX constam na composição química dos corantes utilizados e confirmam a deposição de corante sob a superfície superior das membrana que manteve contato com a alimentação do sistema de PV.

Por fim, pode se acrescentar que através das análises de MEV não se observou diferenças nas estruturas físicas superior e inferior das membranas após serem contaminadas

com as soluções de corantes, fato que foi observado para todas as membranas em todas as classes de corantes utilizadas.

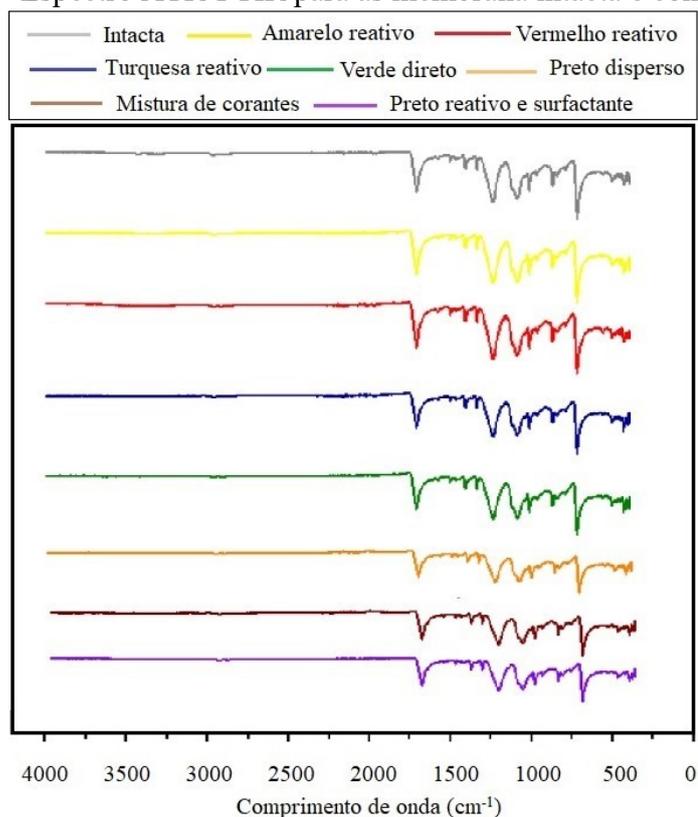
4.5.6 Composição da camada de deposição de soluto nas membranas

Por meio das análises de espectroscopia ATR-FTIR foi possível identificar quais grupos químicos fazem parte do material da membrana intacta e quais grupos químicos interagiram com a poliamida e se houve alguma alteração na estrutura química do material da membrana.

Para a membrana intacta de PA foi identificado o número de onda 1666 cm^{-1} (C=O) ligado a (N-H), a ligação amida (HN-C=O), a mesma banda foi identificada por Kwon *et al.* (2008), em estudos com a membrana BW30, por Jahangiri *et al.* (2015) e por Tang *et al.* (2009), em estudos com membranas de poliamida TFC para osmose inversa.

Na Figura 34 estão apresentados os espectros obtidos com as amostras das membranas contaminadas com os corantes reativos, verde direto, preto disperso e com as misturas de corantes pretos e da mistura de corante preto reativo com surfactante. Em todos os espectros verifica-se que o mesmo pico de banda que caracteriza a poliamida, 1666 cm^{-1} , e demais picos de onda da membrana intacta permanecem nos espectros das membranas contaminadas, evidenciando que não houve alteração na estrutura química do material das membranas.

Figura 34– Espectro ATR-FTIR para as membrana intacta e contaminadas.



Fonte: O autor (2022).

4.5.7 Influência da classe dos corantes e dos grupos cromógenos

Por meio dos resultados da taxa de rejeição relacionado aos grupos de cromógenos utilizados nas soluções sintéticas de corantes testadas não foi possível estabelecer tal relação. Mas é possível afirmar que houve influências nos parâmetros da rejeição a cor e do fluxo final de permeado devido as diferentes interações entre a membrana e as classes de corantes. Isto pode ser esclarecido ao analisar-se os diferentes valores de ângulos de contato obtidos nas membranas em todos os experimentos realizados.

Evidenciou-se que a classe reativa, com o uso do PR, um corante do grupo azo, teve maior êxito na relação da taxa de rejeição em comparação ao PD, também cromógeno azo. Dentro da classe reativa destacou-se o corante AR azo com a maior taxa seguido do PR diazo, AZR ftalocianina, VR azo e VD triazo, não estabelecendo uma relação ordenada de proporcionalidade ou acréscimo/decrécimo nas rejeições quanto as estruturas químicas correspondentes. Pode-se afirmar desta forma que a membrana BW30 utilizada no processo de PV na separação de soluções sintéticas de corantes contendo tantos as estruturas azo, diazo, e

ftlocianina das classes reativas e triazo da classe direta nas cores testadas apresentaram bons parâmetros de rejeição, no entanto, ainda faltam estudos complementares que estabeleçam uma relação com a rejeição relacionado ao grupo cromógeno.

Quanto ao fluxo de permeado, a membrana apresentou o melhor valor quando submetida a classe direta do grupo azo, sendo a menor taxa quando submetida a solução do corante disperso. Por ser uma mistura de corantes, não foi possível levantar a classe cromógena do PRD.

Em relação ao grupos reativos presentes nas estruturas químicas dos corantes da classe reativo o corante PR, do grupo reativo vinilsulfona foi onde a membrana obteve melhor desempenho em relação ao fluxo seguido dos corantes AZR, AR e VR, estes bifuncionais, ou, seja, com grupos reativos monocloro triazina e vinilsulfona em suas estruturas, já em termos de rejeição a cor não foi possível estabelecer uma relação ordenada, sendo que o maior índice de foi com o corante AR, seguidos do PR, AZ e VR.

Segundo Ramlow (2018), o fluxo de permeado pode sofrer influência devido a deposição de moléculas de corante que ocorrem sobre a superfície da membrana, pois, acredita que haja uma interação devido as forças de van der Waals entre a superfície da membrana e os anéis aromáticos dos corantes. Por meio dos resultados dos fluxos de permeado observou-se que o fluxo de permeado foi maior para as soluções sintéticas de corantes da classe azo que possuem menor número de anéis aromáticos na sua estrutura química (AR e PR) e decaiu para os corantes que possuíam um maior número de anéis (VR e VD). No entanto, entre as classes de corantes pode-se observar um maior fluxo também para a solução de PR comparada a solução do PD, sendo que o número de anéis aromáticos da estrutura química do PD é menor do que o número de anéis da estrutura do PR.

4.5.8 Influência da massa molecular e tamanho das moléculas.

Em relação a massa molecular dos corantes utilizados, observou-se que a membrana de poliamida BW30 no quesito rejeição a cor obteve os melhores resultados para os corantes com menores massas moleculares (AR, PR, AZR e VR) e a menor taxa de rejeição deu-se ao corante VR com a maior massa molecular. Em relação ao fluxo de permeado a membrana obteve o menor valor quando submetida a solução de corante VR, sendo que os demais fluxos não obedeceram a uma relação de ordem entre as massas moleculares *versus* o fluxo de permeado.

Ramlow (2018), em seus experimentos de DMCD usando membrana de PA com corantes reativos e dispersos relatou que obteve um alto índice de rejeição a cor e atribui ao fato de que as moléculas dessas classes de corantes por serem maiores que o diâmetro médio dos poros da membrana de PA não ultrapassam o material filtrante atingindo o permeado o que faz com que o produto obtido tenha um índice elevado de rejeição a cor.

Em relação ao tamanho das moléculas Ramlow *et al.* (2019c), afirma que as moléculas de corantes dispersos são menores do que as moléculas de corantes reativos, o que facilita a permeação através da membrana. De fato, isso pode explicar a menor rejeição a cor obtida com os experimentos com solução sintética de corante disperso em relação aos experimentos corantes reativos.

4.5.9 Influência do pH

Quanto ao pH, observou-se que os todas as soluções sintéticas utilizadas que obtiveram grau de rejeição a cor superior a 98% possuíam o pH na faixa de 3,29 a 3,61, a menor rejeição a cor (PD) possuía pH de 5,15 e que as soluções de corante ácido que tiveram rejeição pela membrana de PA possuíam pH de 7,18 e 5,86.

Em relação ao pH dos banhos de tingimento com corantes diretos, segundo o fabricante TMX, devem ser mantidos em pH neutro ou levemente alcalino, para os corantes reativos o fabricante Color Química do Brasil indica banho com pH controlado acima de 10 e para o corante disperso, pH na faixa de 4,5 - 5,0. Silva (2019), em seus experimentos de DMCD com membranas de PA com água residual de tingimento de algodão com corante reativo e pH 12 descreve que ocorreu a rejeição da membrana, ou seja, não houve seletividade da membrana ocorrendo o total vazamento da solução e sugeriu ainda a necessidade de modificações na estrutura da membrana a fim de torna-la seletiva. Nos experimentos com água residual de tingimento de poliéster com corante disperso e pH 7,05, Silva (2019), relatou que houve diminuição nos fluxos de permeado, no entanto, os índices de rejeição a cor mantiveram-se no patamar de 99%. Outros fatores foram atribuídos aos fatos descritos além do pH, como alta concentração de sais e de reagentes químicos da solução de alimentação.

Belibagli *et al.* (2022), em seus estudos com remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e fenol total de águas residuais de lavadores úmidos, utilizaram o processo de filtração com a membrana BW30, relataram que a máxima remoção alcançada da DQO e do fenol total foi em pH 8. Owusu-Agyeman *et al.* (2018), relataram que alterações no pH da água a ser

tratada com membranas BW30 em processo de osmose inversa alteraram os fluxos de permeado e as especificações finais desejáveis do permeado. Desta forma, pode-se deduzir que o processo de pervaporação pode ser afetado pelas alterações do pH dos banhos de tingimento, devido as interações da membrana de PA com a solução de alimentação e podem estar relacionadas a questão de repulsão e atração das moléculas envolvendo a carga superficial da superfície da membrana, no entanto, mais estudos devem ser conduzidos.

4.5.10 Tendência a incrustação - *fouling*

Para a avaliação da existência de *fouling* nas membranas contaminadas, verificou-se que houve um incremento na espessura das membranas após a PV para as soluções de corantes. Não apresentaram incremento nas espessuras as membranas contaminadas com VR, VD, PRA, PD e para a mistura de todas as classes de corantes, o que não significa que seus poros não estejam impregnados por moléculas de corantes.

A membrana de PA é propensa a incrustação, uma vez que a maioria dos corantes tingem a poliamida (AKBARI *et al.*, 2002). Ramlow *et al.* (2019c) aplicou uma membrana densa de poliamida em uma unidade de DMCD com soluções de corantes dispersos e reativos e também observou que esta foi mais propensa a incrustações em comparação com membranas de PTFE e PP.

Tolentino Filho *et al.* (2022), em seus experimentos de DMCD com membranas de PTFE para avaliação da influência da concentração de corantes da cor preta das classes reativo e disperso do referido processo, constatou maiores alterações na espessura das membranas que foram submetidas ao corante preto disperso. O mesmo ocorreu no presente trabalho, onde as membranas de PA submetidas às mesmas classes e mesma cor de corante, a que mais sofreu incremento na sua espessura após o processo de PV foi a membrana submetida ao experimento com PRD.

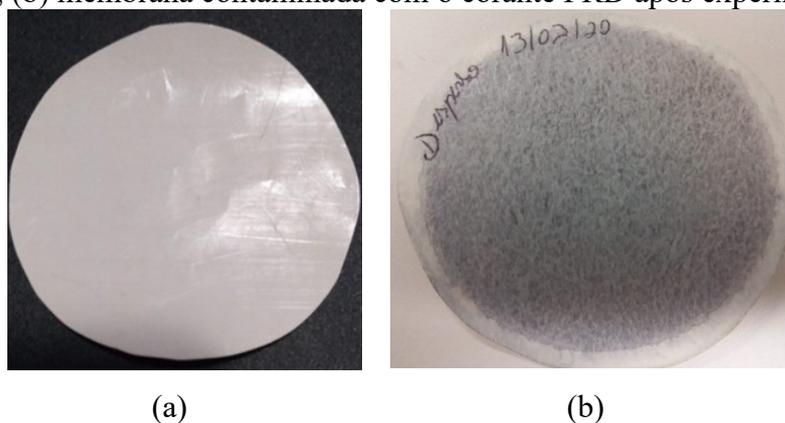
A ocorrência de incrustação pode alterar a hidrofiliidade das superfícies das membranas (THAMARAISELVAN e NOEL, 2014). Diferenças nos valores da hidrofiliidade das membranas contaminadas em comparação com a hidrofiliidade da membrana intacta foram verificadas através da medição do ângulo de contato aparente. Apenas com exceção para a membrana contaminada com o corante PD, as alterações do valor do ângulo de contato podem estar atreladas as deposições de corante na superfície da membrana, sendo que as membranas

contaminadas apenas com as soluções de corante tiveram um aumento no valor do ângulo de contato diminuindo a sua hidrofiliidade.

Ao passo que ocorre o aumento da hidrofiliidade da membrana a incrustação tende a diminuir (RANA e MATSUURA, 2010). Desta forma verificou-se que em contato com a mistura de todos os corantes (PRA, PD, PR e PRD) e com a mistura de PR com surfactante as membranas tornaram-se mais hidrofílicas com ângulos de $46,3^\circ$ e $60,3^\circ$ respectivamente, quando comparadas com a hidrofiliidade da membrana intacta de $67,7^\circ$. A membrana em contato com o PRD diminuiu para 67° o ângulo de contato em comparação ao da membrana intacta. Esse fator de diminuição do ângulo de contato credita para que a membrana de PA seja adequada ao uso em um efluente real.

Os corantes são os principais componentes que colaboram para a formação de incrustação coloidal na superfície da membrana, sendo que a incrustação ocorre a partir da absorção do corante pela membrana (LAU e ISMAIL, 2009). Através dos espectros obtidos por ATR-FTIR foi possível verificar que as membranas após contaminadas pelas soluções de corante mantiveram a principal banda de caracterização da poliamida, 1666 cm^{-1} (C=O) ligado a (N-H). O que de fato é um indicador de que não houve alteração na estrutura química da poliamida e a sua estrutura manteve-se intacta após a PV. Este é um indicador positivo para o processo de PV com membranas de PA. Na Figura 35 estão demonstradas a membrana intacta e a membrana contaminada com o corante PRD após o experimento de PV.

Figura 35 – Fotografias de amostra de membrana BW30. (a) Membrana intacta antes do processo de PV, (b) membrana contaminada com o corante PRD após experimento de PV.



Fonte: O autor (2022).

4.6 COMPARAÇÃO DO PROCESSO DE PV COM ESTUDOS DE DM PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

Os resultados dos experimentos de PV foram comparados com dados de experimentos de DM para o tratamento de águas residuais têxteis disponibilizados na literatura (DMCD e DMV) e para os experimentos de DVM realizados no presente trabalho.

Nos processos de DM as membranas utilizadas foram de PTFE e PP, classificadas como porosas e de caráter hidrofóbico, com exceção da membrana de poliamida usada na DMCD classificada como densa e hidrofílica, as mesmas características da membrana também de poliamida usada no presente trabalho nos experimento de PV.

Nos processos de DM o principal componente na alimentação é a água, a DM refere-se a um transporte termicamente acionado de vapor através de membranas hidrofóbicas porosas não molhadas, a força motriz que move o sistema é a diferença de pressão parcial entre cada lado dos poros da membrana (KHAYET, 2008). Ainda segundo o autor, na DMCD é mantido do lado do permeado em contanto direto com a membrana uma solução aquosa mais fria que a solução da alimentação, as soluções de alimentação e do lado do permeado são circuladas por meio de agitação tangencial a superfície da membrana, a diferença de temperatura induz uma diferença de pressão de vapor, desta forma, as moléculas mais voláteis evaporam na interface líquido-vapor quente e condensam-se no líquido-vapor frio dentro do módulo da membrana.

Na DMV, vácuo é aplicado no lado do permeado, a pressão de vácuo é menor que a pressão de saturação das moléculas voláteis a serem separadas na alimentação, desta forma, a condensação ocorre fora do módulo da membrana (KHAYET, 2008).

Na PV uma mistura líquida entra em contato com o lado seletivo da membrana e o permeado é removido pelo outro lado da membrana como vapor, o transporte de massa através da membrana é induzido pela diferença de pressão do lado da alimentação e do lado do permeado (BAKER, 2004).

Foram eleitos como parâmetros comparativos as classes de corantes do presente trabalho com exceção da classe de corantes ácido e as membranas utilizadas nos trabalhos pesquisados assim como o processo de DM empregado. A comparação se deu com os valores de fluxo de permeado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e a rejeição a cor (%). Na Tabela 8 encontram-se as informações levantadas da literatura na base de pesquisas científicas ScienceDirect entre os anos de 2008 e 2022.

Ramlow (2018), em seus estudos com DMCD com membranas de PTFE, PP e PA utilizou corantes da cor preta das classes reativas e dispersas com as mesmas concentrações de corante (30 mg.L^{-1}) do atual projeto e obteve resultados de rejeição de 98% a 100%. No presente trabalho obteve-se resultados de rejeição nos experimentos de 98,6% e 99% para as classes dispersa e reativo respectivamente na cor preta. Pode-se dizer desta forma que o processo de PV atinge os mesmos patamares de rejeição do processo de DMCD inclusive nos mesmos parâmetros de temperatura de operação e classes de corantes utilizadas.

Quanto ao fluxo total de permeado, os valores obtidos nos experimentos de PV ficaram muito abaixo dos valores relatados pelos autores Ramlow (2018) e Criscuoli *et al.* (2008) quando comparado com as membranas de PP e PTFE e aos processos de DMV e DMCD. Este comportamento é esperado visto que compara-se um processo utilizando membrana densa com outros com membranas porosas. Ao fazer a comparação dos fluxos totais dos experimentos de Ramlow (2018) com a membrana de PA, verifica-se que os fluxos do processo de PV apresentaram valores superiores ao da autora citada. Sendo que a membrana de PA foi a que obteve menor êxito nos trabalhos de Ramlow (2018), com fluxos não significativos frente as membranas de PP e PTFE, e que para a PV foram pouco elevados, estudos futuros do processo de PV com membranas de outros materiais podem ser testados, uma vez que o processo de PV demonstrou potencial para o tratamento de águas com corantes da indústria têxtil.

Tabela 8 - Comparação dos resultados dos experimentos de PV do presente trabalho com experimentos de DM da literatura sobre tratamento de águas residuais têxteis.

Processo de DM	Material da membrana	Solução de alimentação	Fluxo de permeado (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Rejeição a cor (%)	Referência
Corantes classe reativa					
PV	PA	Corante PR C.I 20505 (30 mg. L ⁻¹)	3,12	99	Presente trabalho
DMCD	PP	Corante PR C.I 20505 (30 mg. L ⁻¹)	21,9	100	Ramlow, (2018)
DMCD	PA	Corante PR C.I 20505 (30 mg. L ⁻¹)	1,0	100	Ramlow, (2018)
DMCD	PTFE	Corante PR C.I 20505 (30 mg. L ⁻¹)	21,0	99,6	Ramlow, (2018)
DMV	PTFE (pressão de vácuo de - 736 mmHg)	Corante PR C.I 20505 (30 mg. L ⁻¹)	32,2	100,0	Ramlow, (2018)
DMV	PP	Corante <i>reactive blue</i> 19 C.I 61200 (50 mg. L ⁻¹)	26,5	93,0	Criscuoli <i>et al.</i> (2008)
DMV	PP	Corante PR C.I 20505 (50 mg. L ⁻¹)	28,0	-	Criscuoli <i>et al.</i> (2008)
Corantes classe direta					
PV	PA	Corante <i>direct green</i> 26 (CI 34045)	4,46	98,43	Presente trabalho
DMCD	PTFE	Corante <i>direct red</i> 28	14	100,0	Fortunato <i>et al.</i> (2021)
Corantes classe disperso					
PV	PA	Corante PRD (30 mg. L ⁻¹)	3,96	92,15	Presente trabalho
DMCD	PP	Corante PRD (30 mg. L ⁻¹)	20,9	99,5	Ramlow, (2018)
DMCD	PA	Corante PRD (30 mg. L ⁻¹)	0,3	99,6	Ramlow, (2018)
DMCD	PTFE	Corante PRD (30 mg. L ⁻¹)	17,4	98,6	Ramlow, (2018)
DMV	PTFE	Corante PRD (30 mg. L ⁻¹)	37,4	98,1	Ramlow, (2018)

Fonte: O autor (2022).

Eykens *et al.* (2016), em experimento com membranas de PTFE e soluções salinas ao variar as configurações do processo de DM relataram que a DMV obteve o maior fluxo total de permeado em relação as demais configurações testadas inclusive a DMCD. Isso também foi relatado por Ramlow (2018) em seus experimentos de DM com soluções sintéticas de corantes reativo e disperso. Eykens *et al.* (2016) atribuíram a DMV ter maior fluxo em relação a DMCD

devido a transferência de calor ser menor para a DMCD tornando a transferência de massa se torna mais eficiente.

Ramlow *et al.* (2019b), em experimentos com DMV e PV usando corante reativos e dispersos e membranas de poliamida e PTFE, relataram que os maiores fluxos de permeado foram do processo de DMV, ao passo que as rejeições a cor foram mais eficazes no processo de PV. Os autores atribuíram o fato aos graus de molhamento diferentes para cada membrana.

Por fim, uma comparação do fluxo de permeado foi realizada a partir de experimentos realizados com pervaporação e membrana de PA e com destilação por membranas a vácuo e membrana de PTFE com as classes de corantes estudadas neste trabalho. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação do fluxo de permeado obtido em experimentos com soluções de diferentes classes de corantes aplicado ao processo de pervaporação e de destilação por membranas a vácuo.

Solução	Fluxo de permeado PV (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Fluxo de permeado DMV (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)
Água	3,05	84,01
Ácido (PA)	--	89,88
Direto (PD)	3,96	72,19
Disperso (PRD)	2,50	78,51
Reativo (PR)	3,12	83,42
Mistura de corantes (PRA, PD, PR e PRD)	5,43	98,30

Fonte: O autor (2022)

Observa-se que todos os valores obtidos para o processo de pervaporação são muito baixos em relação ao de destilação por membranas. Este comportamento já era esperado visto que a membrana utilizada na pervaporação é densa e na DMV é porosa. Porém, é importante notar que o incremento obtido no fluxo para a solução com todos os corantes é maior com o processo de pervaporação do que com destilação por membranas.

4.7 POTENCIALIDADE DO PROCESSO PARA O REÚSO DE ÁGUA NO SETOR TÊXTIL

Conforme relatado ao longo do trabalho o processo de pervaporação demonstrou potencialidade para ser utilizado como uma alternativa no tratamento de águas residuais têxteis com a finalidade de reúso. O ponto mais relevante para esta afirmação pode ser comprovado através dos resultados da rejeição a cor de todas as soluções testadas, com uma média geral de 98,26%, sendo que a maioria dos experimentos se aproximaram de 99% de rejeição. Com estes valores de rejeição é possível afirmar que o produto resultante do processo de PV é uma água com uma concentração mínima de corantes, sendo que nos valores de rejeição de 99% a concentração de corantes é equivalente a $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acordo com as legislações vigentes, a resolução CONAMA 357/2005 e a resolução CONAMA 430/2011 em relação ao despejo de corantes em corpos receptores de água doce é necessário que o efluente possua coloração virtualmente ausente, em todos os experimentos o produto resultante, o permeado, atendeu a esta condição. A resolução 357/2005 requisita que a temperatura do efluente tratado esteja abaixo de 40°C , este é outro parâmetro atendido dentro da legislação, pois, o permeado é um produto condensado, bem abaixo da temperatura exigida. Para os demais parâmetros, de acordo com os a qualidade do permeado que constitui-se basicamente de água destilada, todos os padrões seriam atendidos.

Destaca-se também a possibilidade de recuperação de água a partir de soluções com surfactantes, e com fluxos de permeados mais elevados do que com soluções de corantes apenas. Outro fator que amplia o potencial de aplicação da PV na classe do tratamento de efluente têxtil é o aproveitamento energético a partir da saída da água direto da operação de tingimento, sendo que a alimentação da unidade de PV já estaria na temperatura de partida do início da separação.

Acrescenta-se ainda a este fator do aproveitamento energético, a possibilidade de se ter a instalação de PV próximo a descarga do maquinário de tingimento, sem necessidade de ampliação de novas plantas industriais. Pode ser realizado a otimização do espaço ao adequar o processo de PV ao layout da planta da tinturaria, gerando economia com novas manutenções prediais, tubulações e acessórios para longos fluxos de escoamento.

CONCLUSÃO

Por meio dos experimentos e análises realizados para compor o presente trabalho foi possível determinar a potencialidade do processo de pervaporação através de membranas densas de poliamida aplicado ao tratamento de soluções sintéticas de corantes reativos, dispersos e diretos da indústria têxtil. Apesar do fluxo inferior a outros processos com membranas, neste trabalho obteve-se um incentivo importante para a continuidade das pesquisas com este processo: a possibilidade de incrementar o fluxo com misturas complexas (todos os corantes) e a operação com misturas com surfactantes.

Foram determinadas as melhores condições operacionais para o processo de PV, sendo a vazão de alimentação de $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura de 60°C , que resultaram nos experimentos com os melhores resultados de fluxo de permeado ($3,70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e rejeição a cor de 93,59%. Ainda, o desempenho do processo de PV foi avaliado com diferentes classes de corantes. Foi constatado que diferenças nos valores dos fluxos de permeado e de rejeição a cor variaram mediante as classes de corante empregadas e a variabilidade de cores escolhida. Fatores como peso molecular, quantidade de anéis aromáticos presentes nas estruturas moleculares dos corantes, classe cromógena, tamanho da molécula e a interação da membrana de PA com as soluções sintéticas de corantes que modificaram a hidrofiliidade da membrana confirmado através da medição do ângulo de contato são todos contribuintes para valores diferenciados principalmente no fluxo de permeado. A rejeição a cor obteve resultados satisfatórios acima de 98% para a maior parte das soluções de corantes com exceção do corante preto direto.

Frente a diversidade de classes de corantes presentes nos efluentes das plantas industriais de tingimento e do uso de diversos auxiliares de tingimento fez-se a simulação de um efluente real com a mistura de quatro classes de corantes, ácido, reativo, disperso e direto, e de um efluente com uma classe de corante com um auxiliar de tingimento, um surfactante, obteve-se resultados de fluxos de permeado superiores as soluções de classes de corantes isoladas e taxas de rejeição a cor nos mesmos patamares dos demais experimentos realizados no presente trabalho. Isso comprova que a PV pode ser satisfatória para a complexidade de componentes químicos existentes nas águas residuais têxteis.

O desempenho operacional da membrana de PA foi avaliado através das análises obtidas pelas fotomicrografias via MEV que possibilitaram o reconhecimento da camada morfológica superior da membrana intacta e da visualização da deposição de corantes sobre a membrana após serem utilizadas, caracterizando o fenômeno de *fouling*. O *fouling* também foi

analisado através da medição da espessura das membranas e foi evidenciado um incremento maior na espessura das membranas submetidas a solução de corantes dispersos. Alterações no desempenho do fluxo ao longo do processo devido ao *fouling* não foram estudadas em virtude da pouca duração de tempo de cada experimento e da forma de medição escolhida que se deteve em avaliar o fluxo total dos experimentos.

A membrana também mostrou um desempenho satisfatório quando avaliada através dos espectros de ATR-FTIR que não evidenciaram modificações nas suas estruturas químicas após a PV, sendo que as mesmas bandas de ligações típicas da poliamida foram evidenciadas nas membranas contaminadas, indicando que as estruturas químicas das membranas utilizadas não foram modificadas durante os experimentos ao entrar em contato com as soluções de corante.

Ao comparar os resultados do processo de PV do presente trabalho frente aos resultados disponíveis na literatura de outros PSM como o DMCD e o DMV, e dos experimentos de DMV realizados, constatou-se que a PV em termos de fluxo de permeado ficou abaixo dos valores encontrados para membranas de PTFE e PP, mas superior aos valores de fluxos com membranas de PA, verificou-se também na literatura que a membrana de PA possui os menores fluxos entre os PSM comparados. No quesito rejeição a cor, o processo de PV com a membrana de PA acompanhou os patamares dos valores disponibilizados nas bases literárias científicas, sendo um excelente indicador para a potencialidade da PV no tratamento de águas residuais têxteis e reúso dentro da indústria têxtil.

Os experimentos realizados em escala laboratorial apresentaram resultados promissores principalmente no quesito rejeição a cor e demonstraram que a PV tem potencial para se tornar mais uma opção para o tratamento de águas residuais têxteis com finalidade de reúso na indústria, no entanto, mais estudos devem ser realizados para reforçar e incrementar a possibilidade de uma instalação em escala piloto e conseqüentemente industrial. Diversas pesquisas podem ser desenvolvidas conforme algumas sugestões a seguir:

- i. Avaliação de outras membranas junto a PV para análise da influência do material da membrana nos fluxos de permeado e rejeição a cor.
- ii. Aumento do tempo de processo e avaliação da linearidade dos fluxos de permeado ao longo do tempo.
- iii. Avaliação da influência do *fouling* ao longo do processo de PV na composição do fluxo total de permeado e rejeição a cor.

- iv. Avaliação da água recuperada, o permeado, nos processos têxteis, tais como nas etapas de lavagem e no próprio tingimento, caracterizando com propriedade o reúso do produto obtido.
- v. Avaliação da vida útil das membranas e da possibilidade da recuperação do material e sua reutilização, a fim de estabelecer uma vantagem operacional além da garantia da manutenção dos parâmetros de rejeição a cor e fluxo de permeado sem prejuízo aos processos têxteis altamente específicos na qualidade da água utilizada.
- vi. Avaliação da influência de outras substâncias químicas presentes nos efluentes, tais como sais, bases, ácidos e demais auxiliares de tingimento no desempenho do processo de PV.
- vii. Avaliação da PV como processo híbrido junto a outra operação de tratamento de efluentes têxteis com a finalidade de avaliar a potencialidade para refinamento do efluente já tratado com objetivo do reúso industrial.
- viii. Estudo da viabilidade econômica do processo de PV em uma planta industrial de tingimento têxtil.
- ix. Avaliação da possibilidade de recuperação do corante do concentrado resultante da alimentação, a fim de diminuir a geração de passivos ambientais.

Com estas sugestões de continuidade dos estudos da PV como processo de tratamento de águas residuais têxteis acredita-se que a operação de PV esteja mais bem fundamentada para tornar-se mais uma opção no mercado de tratamento de efluentes e reúso da água, contribuindo de maneira sustentável para que a indústria têxtil sai do patamar das indústrias mais poluidoras dos recursos hídricos do planeta.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Perfil do Setor**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 11 mar. 2022.
- AGUIAR C. R. L., SCHMIDT M., GRANATO M. A., CORREA V. H. M. Beneficiamento in: AGUIAR C. R. L. **Engenharia Têxtil uma Abordagem Simplificada**. Editora da UFSC. p. 167-195. Florianópolis. 2022.
- AKBARI A., REMIGY J. C., APTEL P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing**. v. 41. p. 601–609. 2002.
- ALIABADI M., AROUJALIAN A., RAISE A. Removal of styrene from petrochemical wastewater using pervaporation process. **Desalination**. v. 284. p. 116-121. 2012.
- ALMEIDA M. **Sustentabilidade**. Editora Estácio. 1ª edição. p. 14. Rio de Janeiro, 2015.
- AL-TOHAMY R., ALI S. S., LI F., OKASHA K. M., MAHMOUD Y. A.-G., ELSAMAHY T., JIAO H., FU Y., SUN J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 231. p. 1-17. 2022.
- ALVES A. T. A, BARROS V. H. O, ALEXANDRE J. I. S, Lucas Ravellys Pyrrho de ALCÂNTARAL. R. P, PATRIOTA M.R. A. COUTINHO A. P. Revisão sistemática de literatura: estudo de caso sobre a remoção de cor de águas residuais têxteis. Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia. **Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology**. 2019.
- AVRAMESCU M. E., BORNEMAN Z., WESSLING M. Membrane and Monolithic Convective Chromatographic Supports in: PABBY A. K., RIZVI S. S. H., SASTRE A. M. **Handbook of Membranes Separation Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. Editora CRC Press. Segunda edição. New York. p. 101-135. 2015.
- BAÊTA B. E. L. Tratamentos de efluentes de Industria Têxtil Utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem Carvão Aditivado em Pó (CAP). 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.
- BAIG F. U. Pervaporation in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications**. Unesco – The Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 469-488. 2008.
- BAKER R. W. Membrane technology and applications. **Membrane Technology and Research, Inc.** 2ª edição. Ed. John Wiley & Sons Ltd. Chichester – England. p. 48-9. 2004.

BELIBAGLI P., ISIK Z., ÖZDEMİR S., GONCA S., DIZGE N., AWASTHI M. K., BALAKRISHNAN D. An integrated process for wet scrubber wastewater treatment using electrooxidation and pressure-driven membrane filtration. **Chemosphere**. v. 308. p. 1-11. 2022.

BIDE M. Environmentally responsible dye application In: CHRISTIE R. M. **Environmental aspects of textile dyeing**. Woodhead Publishing in Textiles. Cambridge. 2007. p. 74-89.

BORSI I., CARETTI C., FASANO A., HEIJNEN M., LUBELLO C., Optimization of hollow fibers membrane wastewater treatment: An experimental study. **Desalination**.v.302 p. 80-86. 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011.

BROADBENT A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Society of Dyers and Colourists. Impresso por Thanet Press Ltd, Kent. Bradford. p. 146-147, 2001.

BURKINSHAW. S. M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. Society of Dyers and Colorists. Bradford. 2016. p. 156

BUSCIO V., CRESPI M., GUTIERREZ-BOUZÁN C. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Cleaner Production**. v. 91. p. 201-207.2015.

CARDOSO J. C, BESSEGATO G. G, ZANONI M. V. B. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. Corantes Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e Tratamento. Organizado por MARIA V. B. Z, HIDEKO Y. Editora Cultura Acadêmica. São Paulo. 2016. p. 215-239.

CATTOOR T. “European legislation relating to textile dyeing” **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. Editado por - R. M. Christie. Woodhead Publishing Limited. Nova York. 2007. p. 1.

CHAKRABORTY S., DE S., BASU J. K., DASGUPTA S. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 73-85, 2005.

CHICATTO J. A, GONÇALVES M. J, VAZ D. A, TAVARES L. B. B. Treatment of the textile wastewater through fungi: a sustainable alternative. **Sustentabilidade em Debate** - Brasília, v. 9, n.1, p. 198-213, abril/2018.

CHOUDHURY S., RAY D. K. Filled copolymer membranes for pervaporative dehydration of ethanol-water mixture. **Separation and Purification Technology**. v. 179. p. 335-38. 2017.

CHRISTIE R. M. **Color Chemistry**. 2ª edição. Editora Royal Society of Chemistry. Cambridge. p. 23. 2015.

CLARK M. **Handbook of Textile and Industria Dyeing**. Volume1: Principles, Processes and Types of Dyes. Editora Woodhead Publishing. p. 3. Cambridge. 2011.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. **O Setor Têxtil e de Confecção e os Desafios da Sustentabilidade**. Gerência Executiva de Meio Ambiente e Sustentabilidade – GEMAS. Brasília, 2017.

CNI - Confederação Nacional da Indústria. **Estatísticas**. Disponível em: <https://www.portaldaindustria.com.br/cni/estatisticas/> Acesso em: 16/01/2023.

COLINDRES P., YEE-MADEIRA H., REGUERA E. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**. v. 258. p. 154-158. 2010.

COUTO C. F., MARQUES L. S., BALMANT J., MAIA A. P. O., MORAVIA W. G., AMARAL M. C. S. Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater. **Environmental Technology (United Kingdom)**. v. 39. p. 725-738. 2018.

CRISCUOLIA A., ZHONGB J. FIGOLIA A., CARNEVALEA M.C., HUANGB R., DRIOLIA E. Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation. **Water Research**. v. 42. p. 5031–5037. 2008.

DOW N. GARCÍA J. V., NIADOO L. MILNE N. ZHANG J. GRAY S. DUKE M. Demonstration of membrane distillation on textile wastewater: assessment of long term performance, membrane cleaning and waste heat integration. **Environmental Science: Water Research and Technology**. v. 3. p. 433-449. 2017.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **A new textiles economy: Redesigning fashion's future**, 2017. Disponível em: <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>. Acesso em 05/04/2021.

ERKANLI M., YILMAZ L., ÇULFAZ-EMECEN P. Z., YETIS U. Brackish water recovery from reactive dyeing wastewater via ultrafiltration. **Journal of Cleaner Production**. v. 59. p. 86-92. 2013.

EVORA, M. C. C.; GONCALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK H. ANDRADE e SILVA, L. G. Avaliação dos efeitos da radiação ionizante sobre a poliamida-6 reciclada por espectroscopia no infravermelho (IR) e medidas de índice de fluidez. In: **Congresso Geral de Energia Nuclear, 8º Encontro Nacional De Aplicações Nucleares**, 5., 5-20 out, 2000, Rio de Janeiro, RJ. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN, 2000, 2000. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/13385>. Acesso em: 18 jun. 2022.

EZUGBE E. O., RATHILAL S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review. **Membranes**. v. 10. 2020.

EYKENS L., REYNS T., SITTE K. DE., DOTREMONT C., PINOY L., VAN DER BRUGGEN B. How to select a membrane distillation configuration, process conditions and membrane influence unraveled. **Desalination**. v. 399 p. 105–115. 2016.

FELLOWS P. J., **Tecnologia do Processamento de Alimentos Princípios e Prática**. Artmed Editora Ltda. São Paulo. p. 219. 2019.

FENG X., HUANG R. Y. M., Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 36. p. 1048-1066. 1997.

FENG X., HUANG R. Concentration polarization in pervaporation separation processes. **Journal of Membrane Science.** V. 92. P. 201-208. 2008.

FERNANDEZ-GARCÍA L., KHAYET M., GARCÍA-PAYO M. C. Membranes used in membrane distillation: Preparation and characterization. **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation**. Editora Elsevier LTD. Cambridge. p. 317-359. 2015.

FERREIRA A. J. S., STEFFENS F., GAUCHE H., KREUTZFELD V. Malharia in: AGUIAR C. R. L. **Engenharia Têxtil uma Abordagem Simplificada**. Editora da UFSC. p. 105-130. Florianópolis. 2022.

FERSI C., GZARA L., MAHMOUD D. Treatment of textile effluents by membrane Technologies. **Desalination.** v. 185 p. 399-409. 2005.

FIELD R. W, LOBO V. Hydrophobic pervaporation: Toward a shortcut method for the pervaporation-decanter system. **Annals of the New York Academy of Sciences.** v. 984 p. 401-410. 2003.

FIESC - Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina – OBSERVATÓRIO DA INDÚSTRIA CATARINENSE. **Santa Catarina em Dados: Têxtil & Confecção, publicação de 2017 da FIESC/Observatório da Indústria Catarinense**. Disponível em <https://www.observatoriofiesc.com.br/observatorio>. Acesso em 29/06/2020.

FIGOLI A., SANTORO S., GALIANO F., BASILE A., Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application. **Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation Principles and Applications**. Woodhead Publishing Series in Energy. 2015. p. 19-63.

FILHO C. M. T., SILVA R. S., CAVALCANTI C. D' K., GRANATO M. A., MACHADO R. A. F., MARANGONI C. Membrane distillation for the recovery textile wastewater: Influence of dye concentration. **Journal of Water Process Engineering.** v. 43. p. 1-9. 2022.

FORTUNATO L. ELCIK H. BLANKERT B. GHAF FOUR N. VROUWENVELDER J. Textile dye wastewater treatment by direct contact membrane distillation: Membrane performance and detailed fouling analysis. **Journal of Membrane Science.** v. 636. 2021.

FOUAD E., FENG X. Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization. **Journal of Membrane Science.**v. 323. p. 28-435. 2008.

FRAVE E. Temperature polarization in pervaporation. **Desalination.** v.154. n. 2. p. 129-138. 2003.

GUARATINI C. C. I, ZANONI M. V. B. **Corantes têxteis**. Química nova. v. 23 n. 1. p. 71-78, 2000.

GÜNES E., GÖNDER B. Evaluation of the hybrid system combining electrocoagulation, nanofiltration and reverse osmosis for biologically treated textile effluent: Treatment efficiency and membrane fouling. **Journal of Environmental Management**. v. 294 p. 1-14. 2021.

HABERT A.C, BORGES C.P, NOBREGA R. **Processos de Separação de Membranas**. E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro. p.12. 2006.

HAN F., BIAN Y., ZHANG C. Conductive heating vacuum membrane distillation for brine desalination: Study on operational conditions, temperature polarization and energy consumption. **Desalination**. v. 531. 2022.

HEBBAR R.S., ISLOOR A.M., ISMAIL A.F. Contact Angle Measurements in: HILAL N., ISMAIL A.F., MATSUURA T., OATLEY-RADCLIFFE D. **Membrane Characterization**. Editora Elsevier. p. 220-249. Amsterdam. 2017.

HSU C., LIOU R. M., CHEN S., HUNG M., TSIA H., LAI. J. Pervaporation Separation of a Water – Ethanol Mixture by PSF – PEG Membrane. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 87. p. 2158-2164. 2002.

HUSSAIN T, WAHAB A. A critical review of the current water conservation practices in Textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**. v. 198. p. 806-819. 2018.

JAHANGIRI F., MOUSAVI S. A., FARHADI F., VATANPOUR V., SABZI B., CHENARI Z. Effect of CO₂-laser irradiation on properties and performance of thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane. **The Korean Institute of Chemical Engineers**. Dezembro 2015.

JAYANTHY V., GEETHA R., RAJENDRAN R., PRABHAVATHI P., SUNDARAM S. K., KUMAR S. D., SANTHANAM P. Phytoremediation of dye contaminated soil by *Leucaena leucocephala* (subabul) seed and growth assessment of *Vigna radiata* in the remediated soil. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 21, n. 4. p. 324-333, 2014.

JHAVERI J. H., MURTHY Z. V. P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**. v. 379. p. 137-154. 2016.

JIANG L. Y., WANG Y, CHUNG T-S, QIAO X Y, LAI J-Y, Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p.1135-1160, 2009.

JIANG M., YE K., DENG J., LIN J., YE W., ZHAO S., VAN DER BRUGGEN B. Conventional Ultrafiltration As Effective Strategy for Dye/Salt Fractionation in Textile Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**. V. 52 P. 10698-10708. 2018.

JIN T., MA Y., MATSUDA W., MASUDA Y., NAKAJIMA M., NINOMIYA K., HIRAOKA T., DAIKO Y., YAZAWA T. Ethanol separation from ethanol aqueous solution by pervaporation using hydrophobic mesoporous silica membranes. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v.119. p. 549-556. 2011.

JOSHI M., BANSAL R., PURWAR R. Colour Removal from Textile Effluents. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**. v. 39. p. 239-259. 2004.

KALLIOINEN M., NYSTRO M. Membrane Surface Characterization. in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications**. Unesco–Ihe Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 841-869. 2008.

KAMALIA M., SUHASC D. P., COSTAB M. E, CAPELAA I., AMINABHAVID T. M., Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. **Chemical. Engeneering Journal**. v. 368, p. 474–494, 2019.

KANEHASHI S., NAGAI K. Gas and Vapor Transport in Membranes in: HILAL N., ISMAIL A.F., MATSUURA T., OATLEY-RADCLIFFE D. **Membrane Characterization**. Editora Elsevier. p. 309-333. Amsterdam. 2017.

KENNEDY M. D., KAMANYI J., RODRI'GUEZ S. G. S., LEE N. H., SCHIPPERS J. C., AMY G. Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications**. Unesco–Ihe Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 131-165. 2008.

KESKIN B., EVREN M., ERSAHIN E., OZGUN H., KOYUNKU I. Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review. **Jounal of Water Process Engineering**. v. 42. p. 1-11.2021.

KHAYET M. Membrane Distillation in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced Membrane Technology and Applications**. Unesco–Ihe Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 297-360. 2008.

KUJAWSKI W. Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection. **Polish Jounal of Environmental Studies**. v. 9. p. 13-26, 2000.

KURT E., KOSEOGLU-IMER D. Y., DIZGE N., CHELLAM S., KOYUNCU I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. **Desalination**. v. 302. P. 24-32.2012.

KWON Y., TANG C. Y., LECKIE J. O. Change of Chemical Composition and Hydrogen Bonding Behavior due to Chlorination of Crosslinked Polyamide Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 108 p. 2061-2066. 2008.

LALIA S. B., KOCHKODAN V., HASHAIKEH R., HILAL N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**. v. 326 p. 77-95. 2013.

LAU W., ISMAIL A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. **Desalination**. v. 245. p. 321–348. 2009.

LEÃO M. M. D., CARNEIRO E. V. C, SCHWABE W. K, RIBEIRO E. D. L, TORQUETTI Z. S. C. SOARES A. F. S, NETO M. L. F. **Controle Ambiental da Indústria Têxtil:**

Acabamento de Malhas. Segrac Editora e Gráfica Ltda. p. 39, 79 e 195. Belo Horizonte. 2002. 356 p.

LEE K. P., ARNOT T. C., MATTIA D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. **Desalination.** v. 370. p. 1-22. 2011.

LI C., HE J. Advanced treatment of spent acid dyebath and reuse of water, salt and surfactant therein. **Journal of Cleaner Production.**v.59. P. 86-92. 2013.

LIPNIZKI F., FIELD R. W., TEN P. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. **Journal of Membrane Science.** v.153. p. 183-210. 1999

LI X., MO Y., LI J., GUO W., NGO H. H. In-situ monitoring techniques for membrane fouling and local filtration characteristics in hollow fiber membrane processes: A critical review. **Journal of Membrane Science.** v. 528. p. 187-200. 2017.

LIU C., KULPRATHIPANJA S., HILLOCK A. M. W., HUSAIN S., KOROS W. J. Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications.** Unesco–Ihe Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 789-809. 2008.

LIU F., HASHIM N. A. LIU Y., MOGHAREH A., LI K. Progress in the production and modification of pvdf membranes. **Journal of Membrane Science.** v. 375. p. 1-27. 2011a.

LIU M., LU Z., CHEN Z., YU S., GAO C. Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. **Desalination.** v. 281. p. 371-378. 2011b.

LU X., LIU L., LIU R., CHEN J. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. **Desalination.** v. 258. p. 229-232. 2010.

MADALOSSO H. B. **Modification of commercial polymeric membranes via electrospraying for membrane distillation applications aiming to water recovery from textile wastewater.** 2021. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

MAHAPRATA N. N. **Textile Dyes.** Woodhead Publishing India Pvt Ltd. Nova Delhi. 2016.

MANICKAM S. S., GELB J., MCCUTCHEON J. R. Pore structure characterization of asymmetric membranes: Non-destructive characterization of porosity and tortuosity. **Journal of Membrane Science.** v. 454. p. 549-554, 2013.

MAXWELL D., MCANDREW L., RYAN J., The State of the Apparel Sector 2015 Special Report - Water a report for the global leadership award in sustainable apparel. **The Sustainable Business Group.** 2015. Disponível em <https://www.thesustainablebusinessgroup.com/>. Acesso em 05/04/2021.

MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. The potential of membrane distillation in recovering water from hot dyeing solution. **Journal of Water Process Engineering.** v. 02. p. 71–78. 2014.

MOULIN P., ALLOUANE T., LATAPIE L., RAUFAST C., CHARBIT F. Treatment and valorisation of an industrial effluent by pervaporation. **Journal of Membrane Science**. v. 197. p. 103-116. 2002.

MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology, Ed. **Kluwer Academic Publishres**, 2 ed. 1996.

OLIVEIRA R. O., SCHMIDT M., MISSFELD V. F. Fiação in: AGUIAR C. R. L. **Engenharia Têxtil uma Abordagem Simplificada**. Editora da UFSC. p. 77-106. Florianópolis. 2022.

ONG Y. K., SHI. G. M., LE N. L., TANG, Y. P., ZUO J., NUNES S. P., CHUNG T. Recent membrane development for pervaporation processes. **Progress in Polymer Science**. v. 57. p. 1-31. 2016.

OWUSU-AGYEMAN I., JEIHANIPOUR A., LUXBACHER T., SCHÄFER A. I. Implications of humic acid, inorganic carbon and speciation on fluoride retention mechanisms in nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**. v. 528. p. 82-94. 2017.

PANGARKAR V. G., RAY S. K. Pervaporation: Theory, Practice, and Applications in the Chemical and Allied Industries in: PABBY A. K., RIZVI S. S. H., SASTRE A. M. **Handbook of Membranes Separation Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. Editora CRC Press. Segunda edição. New York. p. 182-209. 2015.

PAULA E. C., AMARAL M. C. S. Caracterização físico-química de membranas de osmose inversa incrustadas após o emprego em tratamentos de águas para caldeiras. **ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2019.

PENG M., VANE L. M., LIU S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**. v. B98. p. 69-90. 2003.

QUEIROZ, M. T. A., QUEIROZ, C. A., ALVIM, L. B., SABARÁ, M. G., LEÃO, M. M. D., AMORIM, C. C. (2019). Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**. v. 26 n. 1. 2019.

QUIAO X., CHANG T. Fundamental Characteristics of Sorption, Swelling, and Permeation of P84 Co-polyimide Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols Ind. **Eng. Chem. Res**. v. 44. n. 23. p. 8938-8943. 2005.

MOHAMED M.A., JAAFAR J., ISMAIL A.F., OTHMAN M.H.D., RAHMAN M.A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in: Hilal N., Ismail A. F., Matsuura T., Oatley-Radcliffe D. **Membrane Characterization**. Editora Elsevier. Cambridge. p. 3-26. 2017.

OWUSU-AGYEMAN I., SHEN J., SCHÄFER A. I. Renewable energy powered membrane technology: Impact of pH and ionic strength on fluoride and natural organic matter removal. **Science of the Total Environment**. v. 621. p. 138-147. 2018.

RAJ S., SINGH H., BHATTACHARYA J. Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept. **Science of the Total Environment**. v. 857 p. 1-8. 2022.

RAMLOW, H. **Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil**. 2018. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

RAMLOW H., MACHADO R. A. F., BIERHALZ A. C. K., MARANGONI C. Dye Synthetic Solution Treatment by Direct Contact Membrane Distillation using Commercial Membranes. **Environmental Technology (United Kingdom)**. p. 1-39. 2019a.

RAMLOW H., CORREA V. H. M., MACHADO. R. A. F., A, BIERHALZ A. C. K. MARANGONI C. Intensification of water reclamation from textile dyeing wastewater using thermal membrane technologies – Performance comparison of vacuum membrane distillation and thermopervaporation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**. v. 146. p. 107695. 2019b.

RAMLOW H., CAVALCANTI C. D. K., MACHADO. R. A. F., A, BIERHALZ A. C. K., MARANGONI C., Direct contact membrane distillation applied to colored reactive or disperse dye solutions. **Chemical Engineering Technology**. v. 2. p. 1–9. 2019c.

RANA D., MATSUURA T. Surface modifications for antifouling membranes. **Chemical Reviews**. v. 110. p. 2448-2471. 2010.

RONDON H., EL-CHEIKH W., BOLUARTE I. A. R., CHANG C., BAGSHAW G., FARAGO L., JEGATHEESAN V., SHU L. Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater. **Bioresource Technology**. v. 183. p. 78-85. 2015.

ROSA J. M, FILETE A. M. F, TAMBOURGI E. B, SANTANA J. C. C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: The continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**. v. 90 p. 60-65. 2015.

SALEM V. Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias. São Paulo. Blucher: Golden Tecnologia, 2010. 300 p.

SAPEGIN D., KONONOVA G., GUBANOVA G., KRUCHININA E. V., SAPRYKINA N. N., POPOVA E. N., VLASOVA E.N. Selective facilitated fixed-site carrier transport of methanol through sulfonated copolyimide pervaporation membranes for the separation of methanol/toluene mixtures. **Separation and Purification Technology**. p.116274. 2019.

SENAI Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Beneficiamento Têxtil**. Senai - SP Editora. São Paulo. 2015.

SIVARAMAKRISHNAN C.N. The Use of Surfactants in the Finishing of Technical Textiles. Anmol Polymers Private Limited.India. In: GULRAJANI M. L. **Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles**. Woodhead Publishing Series in Textiles: n. 138. Cambridge. p. 199-235. 2013.

SHAJEELAMMA J., MOHAMMED S., PRATHISH K. P., JEEVA A., ASOK A., SHUKLA S. Treatment of real time textile effluent containing azo reactive dyes via ozonation, modified pulsed low frequency ultrasound cavitation, and integrated reactor. **Journal of Hazardous Materials Advances**. v. 7 p. 1-13. 2022.

SCHNEIDER R. Recycling wastewater from textile production. Institute for Textile Chemistry and Chemical Fibres, Germany. in: WANG W. **Recycling in Textiles**. Woodhead Publishing Series in Textiles. Cambridge. p. 73-94. 2006.

SHAO P., HUANG R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**. v. 287. p. 162–179. 2007.

SHORE J. **Colorants and auxiliaries Organic Chemistry and Application Properties**. Volume 2 – Auxiliareis. Segunda edição. Society of Dyers and Colourists. Manchester, UK. 2002. p. 471-474.

SHUKLAR S. R. “Pollution Abatement and Waste Minimisation in **Textile Dyeing**” *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. Editado por R. M. Christie. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. p. 116-138. 2007.

SHESTAKOVA M. SILLANPÄÄ M. Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review. **Chemosphere**. v. 93 p. 1258-1267. 2013.

SILVA F. C., MISSNER M. E. P., MISSFELD V. F., KREUTZFELD V. Tecelagem in: AGUIAR C. R. L. **Engenharia Têxtil uma Abordagem Simplificada**. Editora da UFSC. p. 131-165. Florianópolis. 2022.

SILVA R.S. **Condições Ótimas para Tratamento de Efluente Têxtil Usando Destilação por Membrana por Contato Direto**. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SIMON G., ALBARA M. MACHADO R. A. F., MARANGONI C. Revisão sistematizada sobre pervaporação para tratamento de efluentes: aplicação na indústria têxtil. **Cobicet - Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**. 2020.

SOARES L. S., VIEIRA. A. C. F., FIDLER F., FRITZ A. R. M., DI LUCCIO M. Pervaporation as an alternative for adding value to residues of oyster (*Crassostrea gigas*) processing. **Separation and Purification Technology**. v. 232 p. 115968. 2020.

SOJKA-LEDAKOWICZ J., ZYLLA R., MROZINSKA Z., PAZDZIOR K., KLEPACZ-SMOLKA A., LEDAKOWICZ S. Application of membrane processes in closing of water cycle in a textile dye-house. **Desalination**. v. 250. p. 634-638. 2010

SU Y. Current State-of-the-art Membrane Based Filtration and Separation Technologies. In: SUN P., ZHU H. **Graphene-based Membranes for Mass Transport Applications**. Editora: The Royal Society of Chemistry. p. 1-11. 2019.

TAI-SHUNG NEAL CHUNG T.N. Fabrication of Hollow-Fiber Membranes by Phase Inversion in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane Technology and Applications**. Unesco–Ihe Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 821-835. 2008.

TANG C. Y. FU Q. S.M., ROBERTSON A. P., CRIDDLE C. S., LECKIE J. O. Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. **Environmental Science & Technology**. v. 40. n. 23. p. 7343-7349. 2006.

TANG C. Y., YOUNG-NAM K., LECKIE J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**. v. 242. p. 149–167. 2009.

TANG C.Y., YANG Z. Transmission Electron Microscopy (TEM) in: HILAL N., ISMAIL A.F., MATSUURA T., OATLEY-RADCLIFFE D. **Membrane Characterization**. Editora Elsevier. p. 145-158. Amsterdam. 2017.

TANVER R., YASAR A., NIZAMI A., TABINDA A. B. Integration of physical and advanced oxidation processes for treatment and reuse of textile dye-bath effluents with minimum area footprint. **Journal of Cleaner Production**. v. 383. p. 1-22. 2022.

THAMARAISELVAN C., NOEL M. Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control, Critical Reviews. **Environmental Science and Technology**. v. 45:10, p. 1007-1040. 2014.

TILLEY R. **Colour and the Optical Properties of Materials**. 2^a edição. Editora Wiley. Chichester p. 37-38. 2011.

TOLENTINO C. M. F., SILVA R. S., CAVALCANTI C. D' K., GRANATO M., MACHADO R. A. F., MARANGONI C., Membrane distillation for the recovery textile wastewater: Influence of dye concentration. **Journal of Water Process Engineering**. v. 46. 2022.

VANE L. M. Review of pervaporation and vapor permeation process factors affecting the removal of water from industrial solvents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 95. p. 495-512. 2020.

VERMA A. K., DASH R. R., BHUNIA P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**. v. 93. p. 154-168. 2012.

WANG L., WANG Y., WU L., WEI G. Fabrication, Properties, Performances, and Separation Application of Polymeric Pervaporation Membranes: A Review. **Polymers**. p. 1-30. 2020.

WANG Q., LI N., BOLTO B., HOANG M., XIE Z. Desalination by pervaporation: A review. **Desalination**. v. 387. p. 46-60. 2016.

WANG Y., WIDJOJO N., SUKITPANEENIT P., CHUNG T. Membrane Pervaporation. **Separation and Purification Technologies in Biorefineries**. p. 259-299. 2013.

WANKAT P. C. **Separation Process Engineering includes mass transfer analysis**. Terceira edição. Editora Prentice Hall. Upper Saddle River. 2012.

WESCHENFELDER T. A., LANTIN P., VIEGAS M. C., CASTILHOS F., SCHEER A. P., Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**. v. 159. p. 57-65. 2015.

WILLIAMS P. J., WILLIAM J. KOROS W. J. Gas Separation by Carbon Membranes in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications**. Unesco The Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 599-627. 2008.

www.worlddyevariety.com. Acesso em 14 de novembro de 2022.

XIE Z., NG D., HOANG M., DUONG T., GRAY S. Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic-inorganic membrane: Effect of operating conditions. **Desalination**. p. 220-225. v. 273. 2011.

YANG G., ZHANG J., PENG M., DU E., WANG Y., SHAN G., LING L., DING H., GRAY S., XIE Z. A Mini Review on Antiwetting Studies in Membrane Distillation for Textile Wastewater Treatment. **Process**. v. 9 p. 1-16. 2021.

YI HUA MA Y.H. Hydrogen Separation Membranes in: LI N. N., FANE A. G., HO W. W. S., MATSUURA T. **Advanced membrane technology and applications**. Unesco–The Institute for Water Education, Editora: John Wiley & Sons, Inc. Nova Jersey. p. 671-681. 2008.

YONAR T. Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes, in: HAUSER P. J. **Advances in Treating Textile Effluent**. Editora Intech. p. 1-27. Rijeka. 2011.

ZANONI M. V. B., YAMANAKA H. **Corantes, caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamentos**. Editora Cultura Acadêmica. São Paulo. 2016.

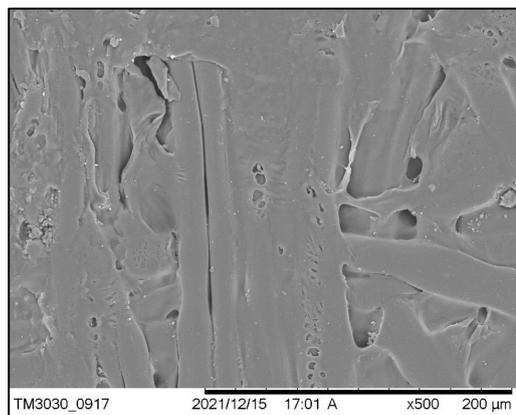
ZERESHKI A., FIGOLI A., MADAENI S. Pervaporation separation of MeOH/MTBE mixtures with modified PEEK membrane: Effect of operating conditions. **Journal of Membrane Science**. v. 371. p. 1-9. 2011.

ZHANG W., SUN W., YANG J., REN Z. The study on pervaporation behaviors of dilute organic solution through PDMS/PTFE composite membrane. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 160. p. 156-167. 2010.

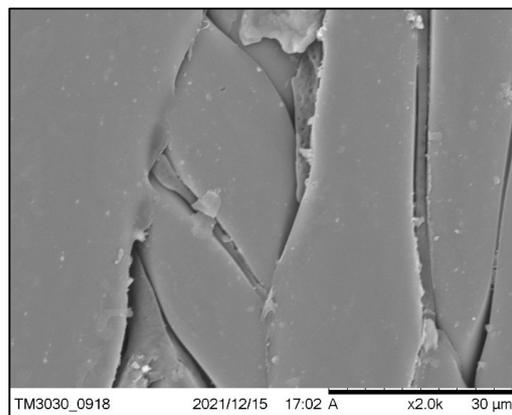
ZHENG P., LI C., WANG N., LI J., AN Q. The potential of pervaporation for biofuel recovery from fermentation: An energy consumption point of view. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 27. p. 1296-1306. 2019.

ZOLLINGER H. **Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3ª edição. Editora Wiley-VCH. Switzerland. 2003. p. 1.

APÊNDICE A - Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 intacta por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.



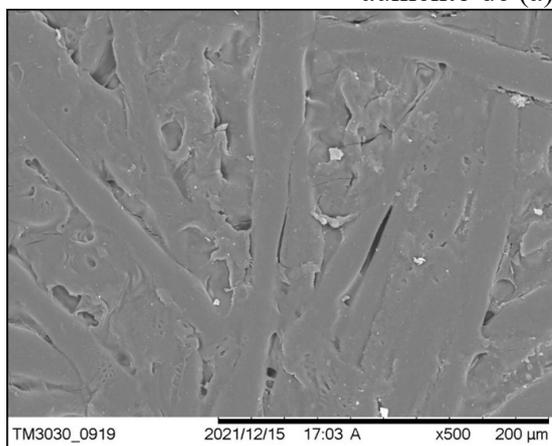
(a)



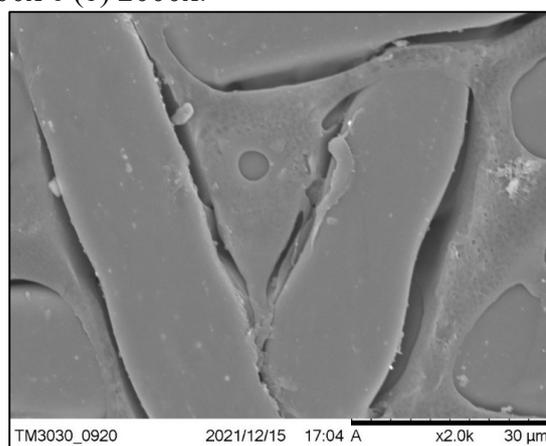
(b)

APÊNDICE B - Fotomicrografia da superfície inferior (suporte) das membrana BW30 contaminadas por meio de MEV com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.

a) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana contaminada com corante VR com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.

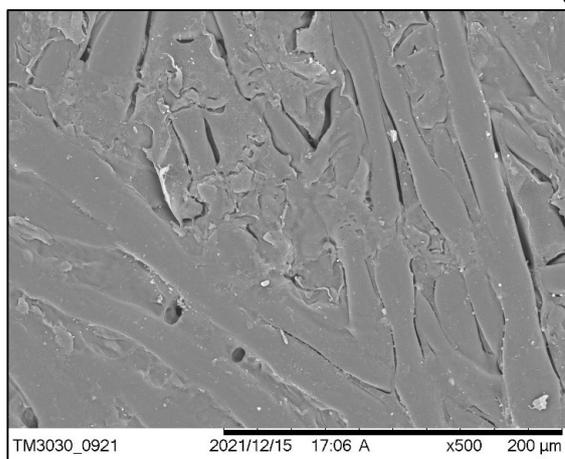


(a)

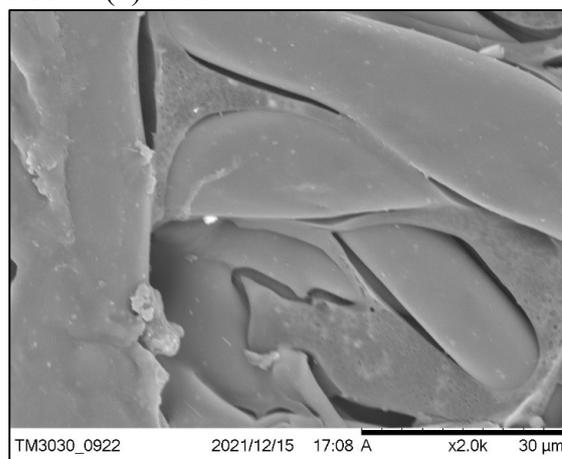


(b)

b) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 contaminada com corante AR com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.

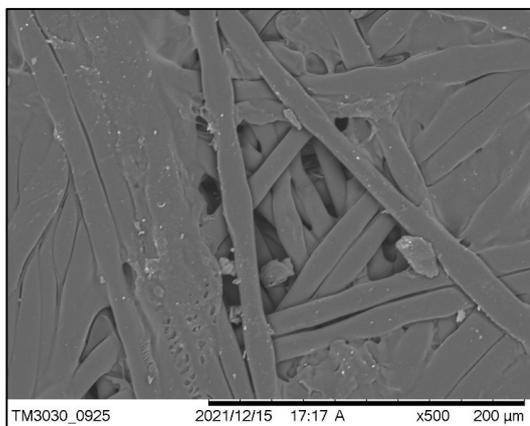


(a)

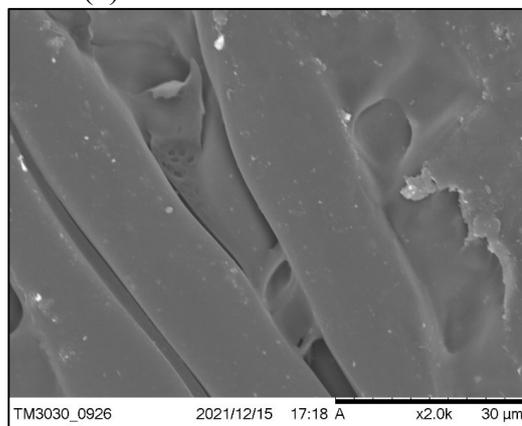


(b)

c) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 contaminada com corante AZR com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.

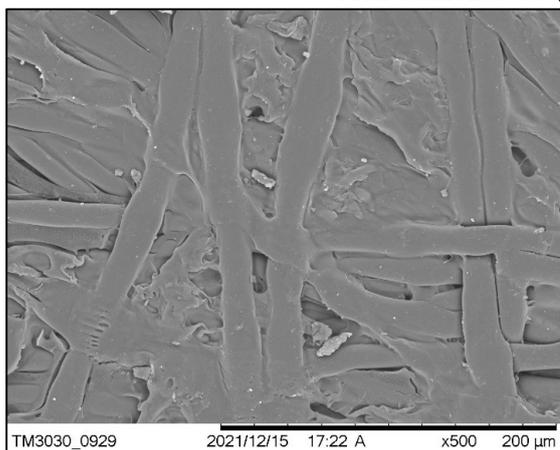


(a)

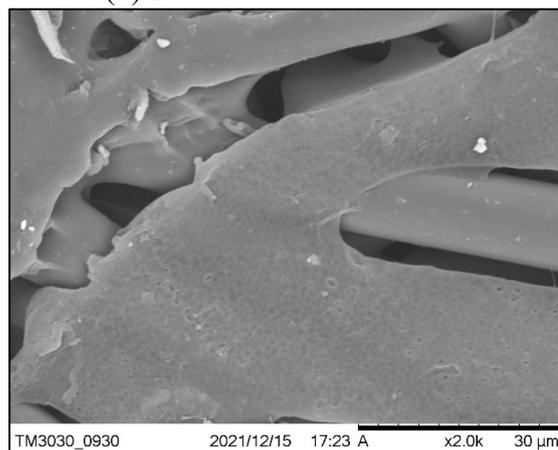


(b)

d) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 contaminada com corante VD com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.

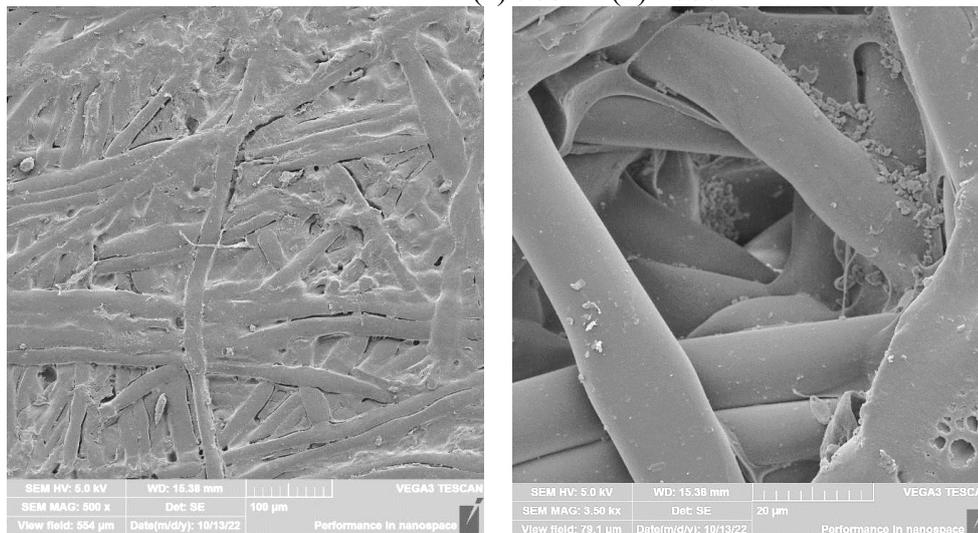


(a)



(b)

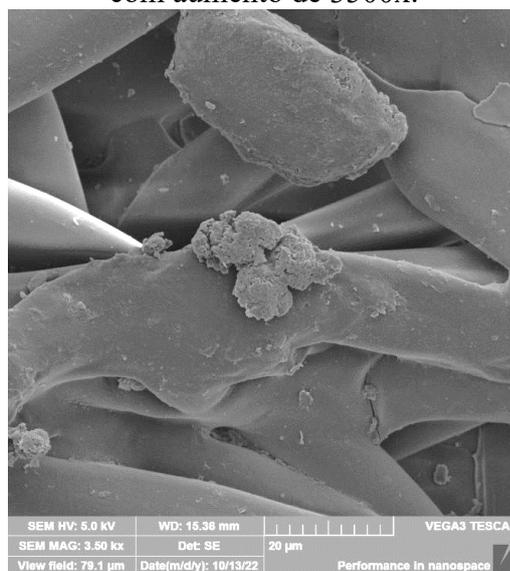
e) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 com a mistura de corante PRA com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.



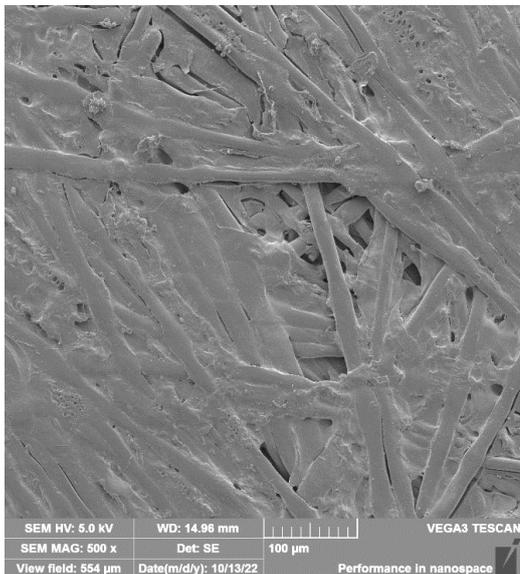
(a)

(b)

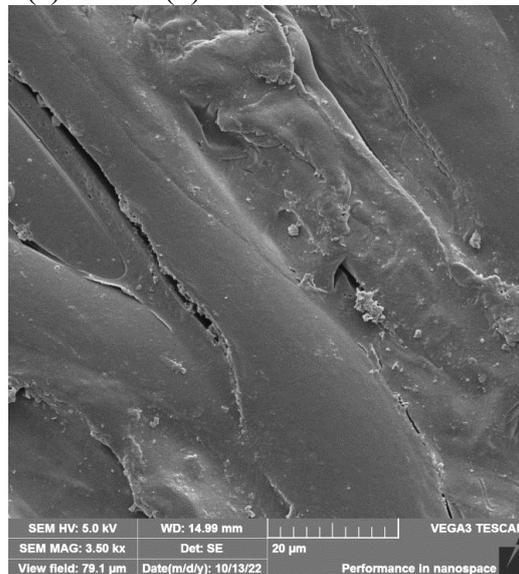
f) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 com a mistura de corante PD com aumento de 3500x.



g) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 com a mistura de todos os corantes com aumento de (a) 500x e (b) 3500x.



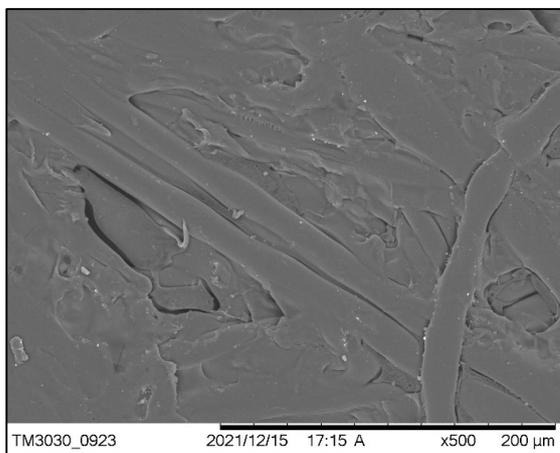
(a)



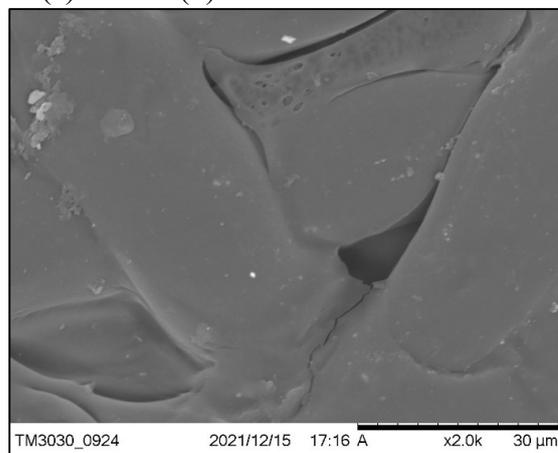
(b)

Fonte: O autor (2022).

h) Fotomicrografia da superfície inferior da membrana BW30 com a mistura de corante PR e surfactante com aumento de (a) 500x e (b) 2000x.



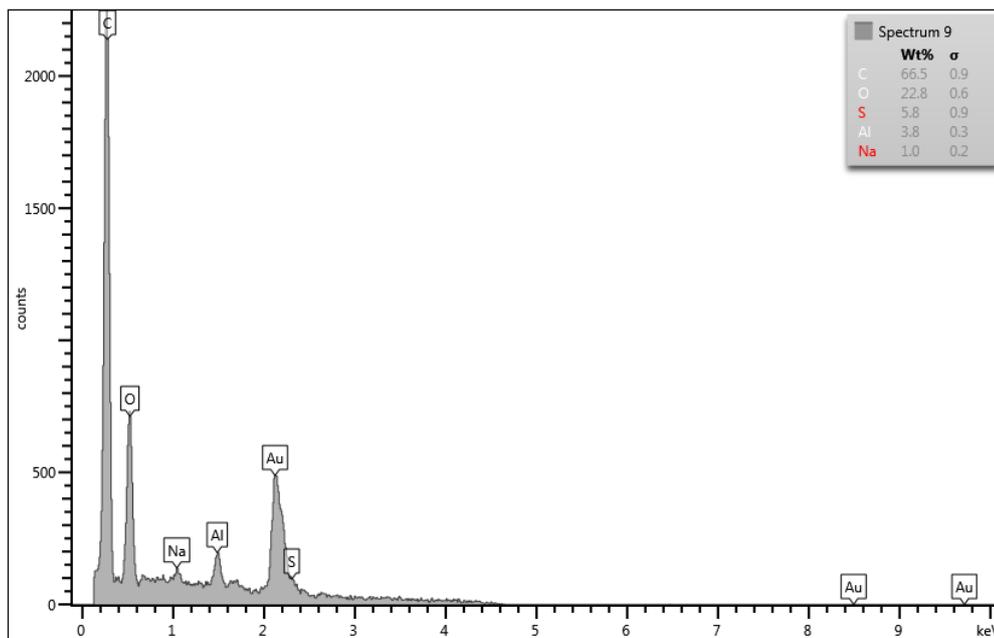
(a)



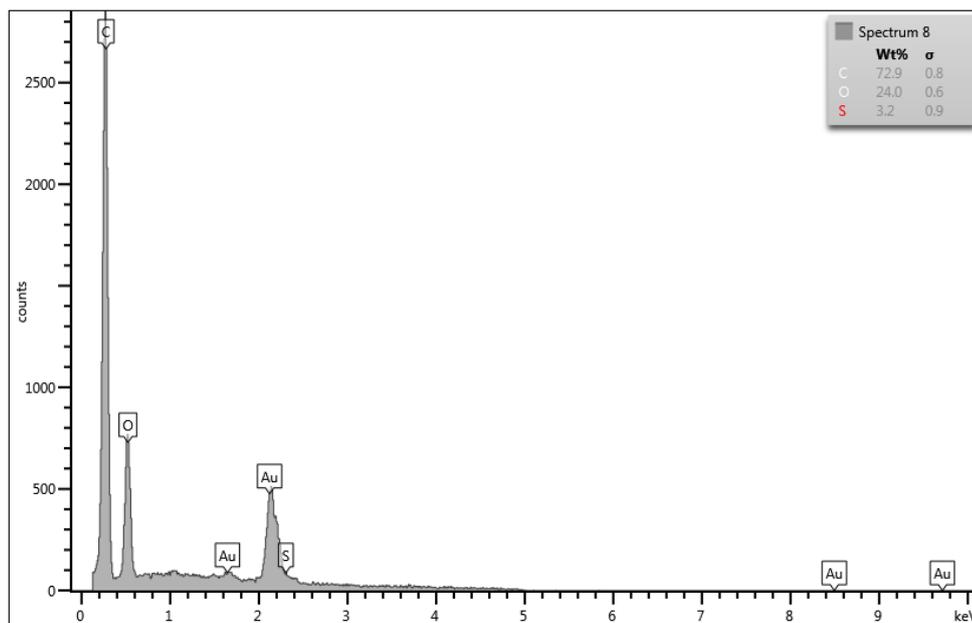
(b)

APÊNDICE C - Espectros de EDX das membranas de PA contaminadas após os experimentos do processo de PV utilizando os corantes (a) PR, (b) PRD, (c) PD e (d) mistura de corantes da cor preta nas classes reativo, direto, disperso e ácido.

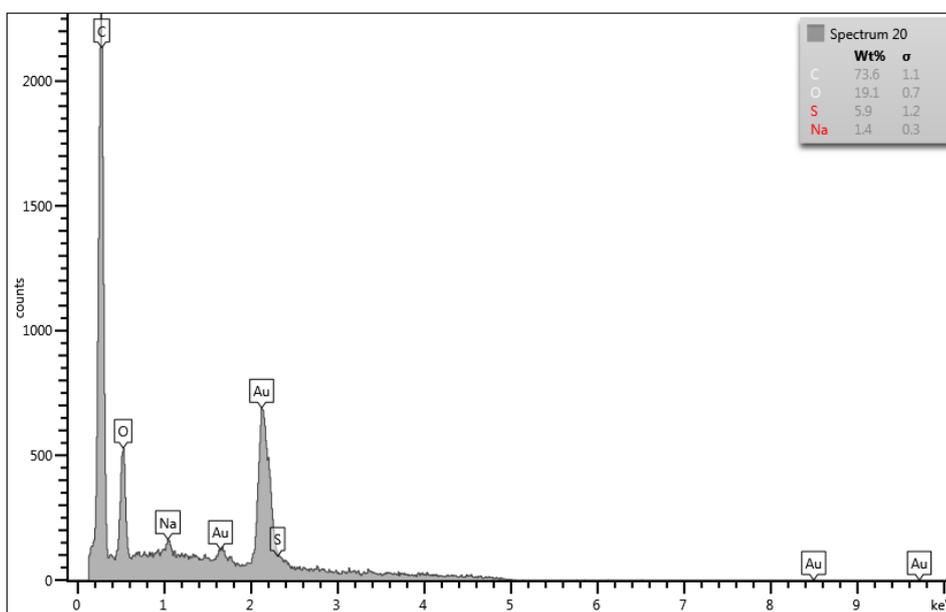
(a) Espectros de EDX da membrana de PA contaminada após os experimentos com soluções de corante preto reativo (PR)



(b) Espectros de EDX da membrana de PA contaminada após os experimentos com soluções de corante preto disperso (PRD)



(c) Espectros de EDX da membrana de PA contaminada após os experimentos com soluções de corante preto direto (PD)



(d) Espectros de EDX da membrana de PA contaminada após os experimentos com a solução da mistura de corantes da cor preta nas classes reativo, direto, disperso e ácido.

