



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Regilene de Sousa Silva

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL COM PROCESSOS COMBINADOS,  
HÍBRIDOS E MEMBRANA CATALÍTICA PARA OXIDAÇÃO DO TIPO FENTON**

Florianópolis

2023

Regilene de Sousa Silva

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL COM PROCESSOS COMBINADOS,  
HÍBRIDOS E MEMBRANA CATALÍTICA PARA OXIDAÇÃO DO TIPO FENTON**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina como requisito para  
a obtenção do título de Doutora em Engenharia  
Química

Orientadora: Prof.(a) Dr(a) Cintia Marangoni  
Coorientadora: Prof.(a) Dr(a) Regina de F. P.  
M. Moreira

Florianópolis

2023

Silva, Regilene de Sousa  
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL COM PROCESSOS COMBINADOS,  
HÍBRIDOS E MEMBRANA CATALÍTICA PARA OXIDAÇÃO DO TIPO  
FENTON / Regilene de Sousa Silva ; orientadora, Cintia  
Marangoni, coorientador, Regina de Fátima Peralta Muniz  
Moreira, 2023.  
193 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Membranas Catalíticas. 3.  
Processos Integrados. 4. Destilação por membranas. 5.  
Efluente têxtil. I. Marangoni, Cintia . II. Moreira,  
Regina de Fátima Peralta Muniz . III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

**Regilene de Sousa Silva**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL COM PROCESSOS COMBINADOS,  
HÍBRIDOS E MEMBRANA CATALÍTICA PARA OXIDAÇÃO DO TIPO FENTON**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 28 de agosto de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Míriam Cristina Santos Amaral Moravia, Dr.(a)  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Elias Paiva Ferreira Neto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno Francisco Oechsler, Dr.  
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 Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação Engenharia Química.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



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

Florianópolis, 2023.

À tia Josefa (*in memoriam*), porque minhas conquistas  
serão sempre dedicadas à ela.

## AGRADECIMENTOS

À Deus e a toda minha família, a quem devo tudo o que eu sou.

Ao meu companheiro Magno por tanto amor, doação, compreensão, apoio, que sempre acreditou em mim e acompanhou os melhores e os piores momentos durante toda essa jornada.

Aos amigos que Florianópolis me presenteou, e aos amigos que sempre estiveram comigo, obrigada por tornarem essa caminhada mais leve!

O meu agradecimento à Prof.<sup>a</sup> Cintia Marangoni pelo grande auxílio na condução deste trabalho, pela sua generosidade, carinho, paciência e dedicação. Foi um prazer e uma honra trabalhar estes anos sob sua orientação.

À Prof.<sup>a</sup> Regina Moreira, pela coorientação, dedicação e conhecimento compartilhado. Obrigada por não medir esforços para ajudar no que precisei. Meu muito obrigada por tudo!

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado o convite para contribuírem valiosamente com este trabalho.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), ao Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO), e ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), em especial ao Prof.<sup>o</sup> Ricardo Machado e ao Prof.<sup>o</sup> Marinho Quadri, pela disponibilização de toda infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório do EQA, agradeço por sempre me estenderem a mão quando eu precisei, pela companhia, amizade e pelas horas de descontração.

À Central de Análises (EQA/UFSC), especialmente ao Leandro e à Fernanda, pela agilidade nas análises. Ao Laboratório de Materiais (LabMat), em especial ao Prof. Cristiano Binder e à Patrícia. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF), Laboratório de Engenharia Biológica (LiEB) e ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) pela infraestrutura disponibilizada e pelas análises realizadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para o sucesso desta tese, o meu reconhecido agradecimento.

*Entre ser grande e grandioso, escolha ser grandioso.*

David Ben Schwantes

## RESUMO

A Destilação por Membrana (DM) foi identificada como uma tecnologia promissora para a recuperação de águas residuais têxteis. No entanto, a incrustação e o molhamento da membrana são considerados um dos principais problemas que limitam a aplicação da DM em grande escala. Esses problemas não devem ser negligenciados, pois o acúmulo de incrustantes nas membranas está associado à ineficiência do processo. Nesse contexto, a presente tese tem como objetivo o desenvolvimento de membranas catalíticas inovadoras, a combinação e integração de processos com a DM para recuperação de águas residuais têxteis sintéticas e reais. Assim, este estudo foi dividido em duas etapas principais: A primeira etapa envolveu a integração da Coagulação/Floculação (CF) e do processo Fenton com a DM, e formaram os processos integrados CF-DM e Fenton-DM. No CF-DM, o foco principal foi a avaliação do processo integrado na recuperação de águas residuais de diferentes cenários da indústria têxtil. Foram realizadas análises físico-químicas e a avaliação toxicológica das amostras das águas residuais, assim como as caracterizações das membranas antes e após o processo DM. Foi possível verificar que os valores do fluxo permeado aumentaram até 44,11% com as soluções sintéticas e para os efluentes reais o aumento foi de 56,44% no fluxo de permeado. A taxa de rejeição de cor do processo DM manteve-se alta para todas os efluentes (100%), e o fator de incrustação diminuiu com todas as águas residuais utilizadas, chegando a 0 com processo integrado. No Fenton-DM, o foco foi determinar a viabilidade deste processo para aumentar a recuperação de água e garantir uma melhor eficiência das membranas na DM. As caracterizações físico-químicas das águas residuais e as caracterizações de membranas também foram executadas. A maior permeabilidade foi obtida com o sistema FT-NT-DM, com membrana de PTFE e TE como efluente com um aumento de até 140% na recuperação do fluxo permeado. Na oxidação de FT-DM foi obtido um fluxo de permeado com incremento de até 113%. A composição do efluente mostrou que o processo Fenton-DM removeu efetivamente todas as partículas suspensas nos efluentes estudados. As análises morfológicas revelaram que a estrutura da membrana permaneceu intacta durante a operação do Fenton-DM, indicando que o Fenton-DM tem capacidade de melhorar o desempenho das membranas DM; na segunda etapa, e a maior novidade deste estudo, membranas catalíticas de PTFE e PVDF tipo Fenton foram desenvolvidas e aplicadas na DM para tratar águas residuais têxteis. As membranas catalíticas tipo Fenton foram fabricadas por inversão de fase e impregnação contendo catalisadores de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O fluxo de permeado, a rejeição de cor, a estabilidade do processo e o aparecimento de incrustação nas membranas foram estudados. Os resultados mostraram que as membranas catalíticas desenvolvidas apresentaram estruturas assimétricas, com os catalisadores de tipo Fenton distribuídos homogeneamente, com alta hidrofobicidade, alta estabilidade térmica, elevada rugosidade, valores de LEP (Pressão de Entrada do Líquido) excelentes e elevada resistência mecânica. O uso das membranas catalíticas na DM resultou no aumento dos fluxos de permeado de 1,2 vezes e taxas de rejeição de cor de 100% para todas as membranas, e a degradação máxima foi de 96,0% e mínima de 66,0%, o fator de incrustação diminuiu para todas as membranas catalíticas, chegando até a 8,43%. Além disso, as membranas catalíticas desenvolvidas neste estudo são eficazes para reduzir a concentração de corantes nas soluções de alimentação (retido), conseqüentemente aliviando a incrustação da membrana na DM. Portanto, este trabalho mostra aplicações práticas da DM, para superar as suas desvantagens no tratamento de efluentes têxteis, mostrando que os processos estudados são estratégias promissoras para aumentar a remoção de poluentes e controlar a incrustação da membrana, e pode contribuir para a consolidação da DM para aplicação na indústria têxtil.

**Palavras-chave:** Membranas Catalíticas; Processos Integrados; Destilação por membranas; Efluente têxtil; Anti-incrustante.



## ABSTRACT

Membrane Distillation (MD) has been identified as a promising technology for the recovery of textile wastewater. However, membrane fouling and wetting are considered one of the main problems that limit the application of MD on a large scale. These problems should not be neglected, as the accumulation of scale on membranes is associated with process inefficiency. In this context, the present thesis aims to develop innovative catalytic membranes, the combination and integration of processes with DM for the recovery of synthetic and real textile wastewater. Thus, this study was divided into two main stages: The first stage involved the integration of Coagulation/Flocculation (CF) and the Fenton process with MD and formed the integrated CF-MD and Fenton-MD processes. In CF-MD, the main focus was the evaluation of the integrated process in the recovery of wastewater from different scenarios in the textile industry. Physicochemical analyzes and toxicological evaluation of wastewater samples were carried out, as well as membrane characterizations before and after the MD process. It was possible to verify that the permeate flux values increased up to 44.11% with the synthetic solutions and for real effluents the increase was 56.44% in the permeate flux. The color rejection rate of the MD process remained high for all effluents (100%), and the fouling factor decreased with all wastewaters used, reaching 0 with the integrated process. At Fenton-DM, the focus was to determine the feasibility of this process to increase water recovery and ensure better membrane efficiency in MD. Physicochemical characterizations of wastewater and membrane characterizations were also performed. The highest permeability was obtained with the FT-NT-MD system, with PTFE and TE membrane as effluent with an increase of up to 140% in permeate flux recovery. In the oxidation of FT-MD, a permeate flux with an increase of up to 113% was obtained. The effluent composition showed that the Fenton-MD process effectively removed all suspended particles in the studied effluents. Morphological analyzes revealed that the membrane structure remained intact during Fenton-MD operation, indicating that Fenton-MD could improve the performance of MD membranes; In the second stage, and the biggest innovation of this study, Fenton-type PTFE and PVDF catalytic membranes were developed and applied in MD to treat textile wastewater. Fenton-type catalytic membranes were manufactured using phase inversion and impregnation containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts. The permeate flux, color rejection, process stability and the appearance of fouling on the membranes were studied. The results showed that the catalytic membranes developed presented asymmetric structures, with Fenton-type catalysts distributed homogeneously, with high hydrophobicity, high thermal stability, high roughness, excellent LEP (Liquid Entry Pressure) values and high mechanical resistance. The use of catalytic membranes in MD resulted in an increase in permeate fluxes of 1.2 times and color rejection rates of 100% for all membranes, and the maximum degradation was 96.0% and minimum 66.0%, the fouling factor decreased for all catalytic membranes, reaching 8.43%. Furthermore, the catalytic membranes developed in this study are effective in reducing the concentration of dyes in the feed solutions (withheld), consequently alleviating membrane fouling in MD. Therefore, this work shows practical applications of MD, to overcome its disadvantages in the treatment of textile effluents, showing that the processes studied are promising strategies to increase pollutant removal and control membrane fouling, and can contribute to the consolidation of MD for application in the textile industry.

**Keywords:** Catalytic Membranes; Integrated Process; Membrane distillation; Textile effluent; Anti-fouling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1– Mecanismo simplificado de reação do processo Fenton.....	31
Figura 2.2– Representação esquemática do mecanismo de operação da DM. ....	33
Figura 2.3– Esquemas das configurações do processo de DM.....	34
Figura 3.1– Diagrama esquemático da unidade de processo integrada CF-DMCD.....	48
Figura 3.2– Teste de toxicidade aguda com Microtox® aos 15 min para o tanque de equalização (TE) do efluente bruto, do retido do processo DMCD e CF-DMCD.....	54
Figura 3.3– Fluxo permeado para soluções de alimentação contendo (a) preto reativo e (b) preto disperso.....	55
Figura 3.4– Fluxo permeado para soluções de alimentação de Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e Tanque de Equalização (TE).....	57
Figura 3.5– Taxa de rejeição de cor para soluções de alimentação de Preto Reativo (PR), Preto Disperso (PD), Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e Tanque de Equalização (TE). ....	58
Figura 3.6– Espectros de FTIR-ATR das membranas de PVDF para DMCD único (a) e CF-DMCD (b) para todas as águas residuais têxteis estudadas.....	61
Figura 3.7– Espectros RAMAN das membranas de PVDF para DMCD único (a) e CF-DMCD integrado (b) para todas as águas residuais têxteis estudadas. ....	62
Figura 3.8– MEV das membranas de (a) PVDF intacta e usadas nos experimentos DMCD único (b) e CF-DMCD integrado (c) para TE. ....	63
Figura 3.9– MEV das membranas de PVDF intacta (a) usadas com CF-DMCD para TA (b) e TP (c).....	64
Figura 3.10– Ângulo de contato das membranas de PVDF usadas nos experimentos DMCD e CF-DMCD integrado para efluentes sintéticos (a) e reais (b).....	65
Figura 4.1– Micrografias de MEV da superfície e seção transversal da membrana de PTFE intacta. ....	75
Figura 4.2– Micrografias de MEV da superfície e seção transversal da membrana de PVDF intacta. ....	76
Figura 4.3– Diagrama esquemático da unidade de processo Fenton-DM integrado.....	78
Figura 4.4– Taxas de remoção pelas reações de FT (sem filtração e neutralização) e FT-NT (com filtração e neutralização). ....	80
Figura 4.5– Fluxo de permeado para DM único e Fenton-DM para as membranas de PTFE e PVDF.....	83

Figura 4.6– Taxa de rejeição de cor para soluções de alimentação do corante preto ácido e TE para as membranas de PTFE e PVDF. ....	85
Figura 4.7– Ângulo de contato, Espessura, Porosidade das membranas de PTFE (a) e PVDF (b) utilizadas nos experimentos DMCD e Fenton-DM integrados para efluentes sintéticos e reais. ....	87
Figura 4.8– Espectros FTIR-ATR dos efluentes têxteis para as membranas de PTFE (a) e PVDF (b). ....	89
Figura 4.9– MEV das membranas de PTFE usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.....	90
Figura 4.10– MEV das membranas de PVDF usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.....	90
Figura 4.11– MEV da seção transversal das membrana de PTFE (a), (b) e (c), e PVDF (d), (e) e (f), membranas utilizadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) TE-DM (b ) TE-FT-DM (c) TE-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.....	91
Figura 5.1 – Diagrama esquemático do processo de síntese das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	99
Figura 5.2 - Diagrama esquemático do método de impregnação das membranas de PTFE e PVDF com os catalisadores Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	100
Figura 5.3 – Esquema de sintetização das membranas de PVDF com os catalisadores Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	100
Figura 5.4 – Sistema de operação da unidade DMCD. ....	105
Figura 5.5– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das nanopartículas de (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	106
Figura 5.6– Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (a) e Análises Termogravimétricas (TGA) (b) das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	107
Figura 5.7– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) (a) e Difração de Raios-X (DRX) (b) das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	109
Figura 5.8– Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b). ....	109
Figura 5.9– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior e da sessão transversais das membranas intactas e catalíticas: (a) e (b) PT0, (c) e (d) PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (e) e (f) PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (g) e (h) PV0, (i) e (j) PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (k) e (l) PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (m) e (n) PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (o) e (p) PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	110

Figura 5.10– Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (a e b) e Análises Termogravimétricas (TGA) (b e c) das membranas intactas e membranas catalíticas. ....	112
Figura 5.11– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) (a e b) das (b e c) das membranas intactas e membranas catalítica. ....	113
Figura 5.12– Curvas resistência a tração-deformação para: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF. ....	117
Figura 5.13– Degradação de corante das membranas intactas e catalíticas: (a) PT0, (b) PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	119
Figura 5.14– Degradação de corante das membranas intactas e catalíticas: (a) PV0, (b) PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (d) PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (e) PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	120
Figura 5.15– Fluxo de permeado com água no processo DMCD com as membranas catalíticas e as membranas intactas de PTFE e PVDF. ....	121
Figura 5.16– Fluxo de permeado com corante ácido no processo DMCD com as membranas catalíticas e as membranas intactas: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF. ....	125
Figura 5.17– Rejeição de cor das membranas intactas e membranas catalíticas aplicada ao processo DMCD usando águas residuais com corante ácido: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF. ....	126
Figura 5.18– Concentração de corante (corante ácido) na alimentação (concentrado) do processo DMCD para membranas intactas e membranas catalíticas de PTFE e PVDF. ....	127
Figura 5.19– Fotografias das águas residuais com corante ácido (alimentação) e água tratada (permeado) após o processo DMCD com as (a) membranas intactas e com as (b) membranas catalíticas. ....	128
Figura 6.1– Diagrama esquemático da unidade experimental DMCD. ....	136
Figura 6.2– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior das membranas intactas e catalíticas: (a) PT0, (b) PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (d) PV0, (e) PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (f) PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (g) PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (h) PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	138
Figura 6.3– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica. ....	138
Figura 6.4– Fluxo de permeado do processo DM com as membranas catalíticas e as membranas intactas para recuperação da água residual real do Tanque de Equalização (TE): (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF. ....	140

Figura 6.5– Fluxo de permeado do processo DM com as membranas catalíticas e as membranas intactas para recuperação da solução sintética de corante preto ácido: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF. ....	141
Figura 6.6– Rejeição de cor das membranas intactas e membranas catalíticas aplicada ao processo DMCD: (a) e (b) TE e (c) e (d) solução sintética de corante Preto Ácido. ....	142
Figura 6.7– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica aplicadas antes e após o processo DM no tratamento do efluente real do Tanque de Equalização (TE). ....	145
Figura 6.8– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica aplicadas antes e após o processo DM no tratamento da solução sintética de corante preto ácido. ....	146
Figura 6.9–Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior das membranas intactas e catalíticas aplicadas a DM para o tratamento do efluente real do tanque de equalização: (a) PT0-TE, (b) PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TE, (c) PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TE, (d) PV0-TE, (e) PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TE, (f) PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TE, (g) PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TE, (h) PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TE, (i) PT0-Ácido, (j) PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ácido, (k) PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ácido, (l) PV0-Ácido, (m) PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ácido, (n) PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ácido, (o) PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ácido e (p) PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ácido. ....	147

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Resumo das vantagens e desvantagens das tecnologias para tratamento de efluentes têxteis.....	27
Tabela 3.1– Dados dos corantes utilizados nos experimentos.....	44
Tabela 3.2– Caracterização físico-química de efluentes têxteis sintéticos e reais. ....	45
Tabela 3.3– Concentração de corante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), turbidez (NTU), condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dos efluentes têxteis após DMCD único e CF-DMCD integrado. ...	50
Tabela 3.4– Fator de incrustação (FI%) de efluentes têxteis para DMCD simples e CF-DMCD integrado. ....	59
Tabela 3.5– Espessura ( $\mu\text{m}$ ) das membranas de PVDF para DMCD único e CF-DMCD integrado) para toda as águas residuais têxteis estudadas. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 3.6– Comparação dos melhores resultados obtidos neste trabalho com dados disponíveis na literatura sobre processos integrados. ....	66
Tabela 4.1– Levantamento da literatura sobre processos de Destilação por Membranas integrados a Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluentes têxteis. ....	73
Tabela 4.2– Caracterização físico-química dos efluentes têxteis. ....	74
Tabela 4.3– Taxas de remoção para FT e FT-NT.....	81
Tabela 4.4– Taxas de remoção pelas do processo integrado Fenton-DM para as membranas de PTFE e PVDF.....	84
Tabela 4.5– Fator de incrustação (FI%) dos efluentes têxteis estudados para DM único e Fenton-DM integrado.....	86
Tabela 4.6– Comparação dos melhores resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura sobre o processo Fenton-DM aplicado ao tratamento de outros efluentes.....	92
Tabela 5.1– Codificação geral das membranas catalíticas desenvolvidas.....	101
Tabela 5.2– Dados dos corantes utilizados nos experimentos.....	103
Tabela 5.3– Ângulo de contato, espessura, LEP e rugosidade das membranas intactas e membranas catalítica. ....	114
Tabela 5.4– Porosidade, tamanho dos poros e volume dos poros das membranas intactas e membranas catalíticas.....	116
Tabela 5.5– Resultados de testes mecânicos para: membrana intactas e catalíticas de PTFE e PVDF.....	118

Tabela 5.6– Temperatura de alimentação e temperatura de permeado das membranas catalíticas e intactas no início no final do processo DM. ....	122
Tabela 5.7– Desempenho energético das membranas catalíticas e intactas durante o processo DM.....	123
Tabela 5.8– Turbidez, Potencial Zeta, pH e condutividade na alimentação (concentrado) do do corante ácido para membranas intactas e membranas catalíticas de PTFE e PVDF. ....	128
Tabela 6.1– Características físico-química das águas residuais real (Tanque de Equalização) e sintética (Preto Ácido) dos efluentes têxteis.....	134
Tabela 6.2– Nomenclatura das membranas catalíticas desenvolvidas. ....	135
Tabela 6.3– Espessura, porosidade, rugosidade, ângulo de contato e LEP das membranas intactas e membranas catalítica. ....	139
Tabela 6.4– Caracterização físico-química do permeado produzido a partir da aplicação das membranas intactas e catalíticas na DM, para o tratamento de águas residuais real (Tanque de Equalização) e sintética (Preto Ácido). ....	143
Tabela 6.5– Fator de Incrustação (FI%) para as membranas intactas e catalíticas aplicados ao processo DM no tratamento da solução sintética de corante preto ácido e do tanque de equalização (TE).....	144
Tabela 6.6– Ângulo de contato, porosidade e espessura das membranas intactas e membranas catalítica após o processo DM aplicada ao tratamento das águas residuais têxteis.....	149

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação brasileira da indústria têxtil e de confecção
AC	Ângulo de contato
CF	Coagulação/Floculação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DM	Destilação por membrana
DMCD	Destilação por membrana de contato direto
DMF	Dimetilformamida
DMGA	Destilação por membrana com gás de arraste
DMLA	Destilação por membrana por lacuna de ar
DMV	Destilação por membrana a vácuo
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
ET	Eficiência Térmica
FI	Fator de Incrustação
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada
GOR	<i>Gained output ratio</i>
I	Impregnação
IF	Inversão de Fases
LEP	Pressão de entrada do líquido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NF	Nanofiltração
NT	Neutralização
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PA	Preto Ácido
PAC	Policloreto de alumínio
PD	Preto Disperso
PD <sub>i</sub>	Preto Direto
PEG	Poli(et)ilenoglicol
PES	Poli(eter)sulfona
POAs	Processos Oxidativos Avançados



PP	Polipropileno
PR	Preto Reativo
PSf	Polissulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
SEC	Consumo específico de energia térmica
ST	Sólidos Totais
STS	Sólidos Totais Solúveis
TA	Tingimento de Algodão
TE	Tanque de Equalização
TGA	Análises Termogravimétricas
TP	Tingimento de Poliéster
TR	Taxa de Rejeição de cor
UF	Ultrafiltração
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez
UV-vis	Ultravioleta na luz visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

### *Alfabeto latino*

A	Área efetiva da membrana ( $m^2$ )
C	Concentração ( $mg.L^{-1}$ )
C <sub>p</sub>	Capacidade calorífica ( $kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ )
d	Diâmetro de poro (m)
H	Entalpia de vaporização da água ( $kJ.kg^{-1}$ )
J	Fluxo de permeado ( $kg.m^{-2}.h^{-1}$ )
k	Constante de velocidade
M	Massa (kg)
P	Pressão (Pa)
q	Fluxo de calor que atravessa as membranas ( $W/m^2$ )
t	Tempo (h)
T	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
V	Vazão ( $L.min^{-1}$ )

### *Alfabeto grego*

$\Delta$	Incremento ou variação
$\theta$	Ângulo de contato ( $^{\circ}$ )
$\delta$	Espessura ( $\mu m$ )
$\varepsilon$	Porosidade (%)
$\rho$	Massa específica/Densidade ( $kg.m^{-3}$ ou $g.cm^{-3}$ )
$\sigma$	Condutividade elétrica ( $S.cm^{-1}$ )

### *Subscritos e sobrescritos*

a	alimentação
f	final
i	inicial
in	entrada
p	permeado
out	saída

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1	MOTIVAÇÃO.....	22
1.2	OBJETIVOS.....	23
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
2.1	TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTEIS.....	26
2.2	COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO .....	29
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	30
2.4	DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS.....	32
2.5	PROCESSOS INTEGRADOS COM A DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS.....	36
2.6	MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS.....	37
<b>3</b>	<b>PROCESSO INTEGRADO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....</b>	<b>41</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	41
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
<b>3.2.1</b>	<b>Características das águas residuais e métodos analíticos .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Membrana e caracterizações das membranas .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Pré-tratamento de coagulação/floculação .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Destilação por Membranas de Contato Direto .....</b>	<b>47</b>
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
<b>3.3.1</b>	<b>Eficiência do tratamento .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Estudos de ecotoxicidade.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Desempenho do CF-DMCD .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Caracterizações das membranas contaminadas .....</b>	<b>60</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Processo integrado CF-DMCD com outros tratamentos de águas residuais ...</b>	<b>66</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Importância ambiental e industrial .....</b>	<b>67</b>
3.4	CONCLUSÕES.....	68
<b>4</b>	<b>INTEGRAÇÃO ENTRE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....</b>	<b>70</b>

4.1	INTRODUÇÃO.....	70
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
4.2.1	<b>Características das águas residuais e métodos analíticos .....</b>	<b>73</b>
4.2.2	<b>Membranas e caracterizações das membranas.....</b>	<b>75</b>
4.2.3	<b>Processo integrado Fenton-DM.....</b>	<b>77</b>
4.2.4	<b>Conversão e cinética de degradação do corante .....</b>	<b>78</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.3.1	<b>Desempenho de Fenton-DM .....</b>	<b>82</b>
4.3.2	<b>Caracterização das membranas contaminadas .....</b>	<b>86</b>
4.3.3	<b>Comparação de Fenton-DM com outros tratamentos de águas residuais .....</b>	<b>91</b>
4.4	CONCLUSÕES .....	92
5	<b>DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CATALÍTICA POLIMÉRICA PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS .....</b>	<b>94</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	94
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	98
5.2.1	<b>Produtos químicos .....</b>	<b>98</b>
5.2.2	<b>Catalisadores.....</b>	<b>98</b>
5.2.3	<b>Preparação das membranas catalíticas .....</b>	<b>99</b>
5.2.4	<b>Caracterização dos materiais .....</b>	<b>101</b>
5.2.5	<b>Avaliação de desempenho catalítico de ativação tipo Fenton.....</b>	<b>103</b>
5.2.6	<b>Avaliação do desempenho das membranas catalíticas no processo de destilação por membranas.....</b>	<b>103</b>
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	106
5.3.1	<b>Caracterizações dos catalisadores.....</b>	<b>106</b>
5.3.2	<b>Morfologia e estrutura das membranas catalíticas .....</b>	<b>110</b>
5.3.3	<b>Avaliação do desempenho catalítico de ativação tipo Fenton.....</b>	<b>118</b>
5.3.4	<b>Desempenho das membranas catalíticas na DM .....</b>	<b>121</b>
5.4	CONCLUSÕES .....	129
6	<b>APLICAÇÃO DE MEMBRANA CATALÍTICA NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS TEXTEIS.....</b>	<b>131</b>
6.1	INTRODUÇÃO.....	131
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	133
6.2.1	<b>Características das águas residuais e métodos analíticos .....</b>	<b>133</b>

6.2.2	Preparação e caracterizações das membranas catalíticas .....	134
6.2.3	Destilação por Membranas de Contato Direto .....	135
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	137
6.3.1	Propriedades das membranas catalíticas .....	137
6.3.2	Desempenho das membranas catalíticas na DM .....	139
6.3.3	Estabilidade das membranas e resistência à incrustação após testes DM.....	143
6.4	CONCLUSÕES .....	149
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	151
	REFERÊNCIAS.....	155
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS .....	171
	APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS .....	174
	APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA DE RAIO-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) DAS MEMBRANAS DE PTFE E PVDF USADAS NOS EXPERIMENTOS DM E FENTON-DM.....	179
	APÊNDICE D – UNIDADE DM E MEMBRANAS CATALÍTICAS TIPO FENTON.....	184
	APÊNDICE E – ESPECTROSCOPIA DE RAIO-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) DAS MEMBRANAS CATALÍTICAS .....	187

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa de Destilação por Membranas (DM) do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (UFSC) tem estudado o processo de destilação por membranas aplicada à recuperação de água de efluentes têxteis (MADALOSSO, 2021; RAMLOW *et al.*, 2019b; SILVA *et al.*, 2021b, 2021a; TOLENTINO *et al.*, 2021). Nos trabalhos desenvolvidos foi comprovada a potencialidade de aplicação deste processo ao tratamento de águas residuais têxteis. Entretanto, o molhamento (os surfactantes são responsáveis pelo molhamento da membrana devido às interações hidrofóbicas-hidrofóbicas criadas a partir de seu caráter anfifílico) e a incrustação das membranas ainda limitam sua aplicação em escala comercial. Ao compreender e mitigar a incrustação de membranas, é possível melhorar a eficiência do processo de destilação por membranas para tratamento de águas residuais têxteis. Isso resultará em uma operação mais estável, evitando perdas de produção e reduzindo os custos associados à manutenção e substituição de membranas. O estudo da prevenção da incrustação de membranas requer pesquisas em novos materiais de membrana e métodos de controle de incrustação.

Neste contexto, o desenvolvimento de membranas catalíticas para aplicação na DM surgiu como uma abordagem inovadora. O uso de membranas catalíticas permitirá realizar simultaneamente a separação física e a oxidação química, tornando-se uma tecnologia de ponta para a remoção eficaz de poluentes no tratamento de águas residuais têxteis. Assim, será possível inibir a incrustação da membrana, além de aumentar a eficiência de remoção de poluentes. No entanto, até a presente data, não foram encontrados trabalhos na literatura de aprimoramento das membranas catalíticas para aplicação na destilação por membranas. As membranas catalíticas também permitem a recuperação de calor residual de processos industriais, convertendo-o em energia térmica útil. Isso aumenta a eficiência energética, reduzindo a necessidade de recursos adicionais para aquecimento, resultando em economia de energia e custos operacionais.

Embora novas tecnologias tenham sido desenvolvidas para tratamento de efluentes, outro objetivo deste estudo é integrar processos como pré-tratamento antes da DM para tratamento de águas residuais têxteis. As vantagens oferecidas pelas tecnologias integradas são

essenciais para superar os problemas de incrustação e molhamento das membranas na DM. Além disso, indústria têxtil é conhecida por seu alto consumo de água e pela geração de efluentes tóxicos. A adoção de membranas catalíticas e/ou processos integrados, pode contribuir para a redução da carga de poluentes lançados no meio ambiente. A pesquisa deste tema pode levar a avanços tecnológicos importantes, com potencial para transformar positivamente a forma como a indústria têxtil lida com águas residuais que são geradas, contribuindo para um futuro mais limpo, seguro e sustentável. O diagrama conceitual deste estudo é mostrado no Quadro 1. Para facilitar a compreensão, este trabalho foi dividido em capítulos:

- **Capítulo 2:** Apresenta uma visão geral dos principais tópicos e conceitos abordados ao longo do trabalho baseada em levantamento bibliográfico.
- **Capítulo 3:** O processo integrado de Coagulação/Floculação e Destilação por Membranas (CF-DM) foi investigado para aplicação na recuperação de águas residuais de diferentes cenários da indústria têxtil.
- **Capítulo 4:** O processo integrado de Fenton e Destilação por Membranas (Fenton-DM) foi estudado para determinar a viabilidade deste processo na recuperação de água e garantir uma melhor eficiência das membranas na DM.
- **Capítulo 5:** Estudo e desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas hidrofóbicas de PTFE e PVDF do tipo Fenton para aplicação no processo de Destilação por membranas.
- **Capítulo 6:** A eficiência das membranas catalíticas poliméricas hidrofóbicas do tipo Fenton foram aplicadas no tratamento de águas residuais têxteis utilizando o processo de Destilação por membranas.
- **Capítulo 7:** As considerações finais deste estudo são discutidas.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese de doutorado é investigar e desenvolver e otimizar um sistema avançado de tratamento de efluente têxtil que integra processos combinados, híbridos e uma membrana catalítica baseada no princípio da oxidação do tipo Fenton para aplicação no

processo de Destilação por membranas, visando a redução do impacto ambiental associado à indústria têxtil.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- i. Sintetizar e caracterizar membranas catalíticas poliméricas do tipo Fenton para aplicação no processo de Destilação por Membranas.
- ii. Investigar a eficácia da combinação das técnicas de coagulação/floculação e Fenton em conjunto com a destilação por membranas para o tratamento de efluentes têxteis.
- iii. Avaliar a permeabilidade das membranas sob diferentes condições de efluentes têxteis, considerando a resistência à incrustação e a capacidade de prevenir o molhamento das membranas.
- iv. Realizar análises comparativas utilizando tanto águas residuais têxteis sintéticas quanto amostras reais, a fim de validar a eficácia das membranas catalíticas e dos processos combinados no tratamento de efluentes têxteis.

Quadro 1– Diagrama conceitual do estudo proposto.

<b>PROCESSO HÍBRIDO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS E OXIDAÇÃO FENTON PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS</b>
<p><b>Por quê?</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A indústria têxtil gera grande volume águas residuais complexas e altamente contaminadas.</li> <li>• A natureza complexa e recalcitrante de águas residuais têxteis torna a utilização de um único método de tratamento inadequado para a remoção de corantes e auxiliares químicos.</li> <li>• A integração de processos pode levar à otimização do tratamento de águas residuais têxteis, reduzindo os custos operacionais e aumentando a eficiência do processo de recuperação de água.</li> <li>• A inevitável incrustação da membrana limita severamente a ampla aplicação da destilação por membranas.</li> <li>• Reduzir a incrustação de membranas pode melhorar a viabilidade econômica da destilação por membranas para recuperação de águas residuais têxteis.</li> </ul>



<ul style="list-style-type: none"> <li>• A investigação sobre a utilização de membranas catalíticas na destilação por membranas para recuperação de águas residuais têxteis é um campo de estudo inovador.</li> </ul>
<p><b>O que está sendo feito?</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Na literatura os processos integrados com a Destilação por membranas para o tratamento de efluentes têxteis são escassos.</li> <li>• Na literatura há alguns artigos disponíveis nos quais o progresso das membranas catalíticas para o acoplamento de reação/separação é discutido.</li> <li>• Há somente um trabalho na literatura sobre membranas catalítica do tipo Fenton aplicada ao processo de destilação por membranas.</li> </ul>
<p><b>Hipótese da pesquisa:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Os processos integrados à destilação por membranas, aplicados ao tratamento de efluentes têxteis reais, são capazes de evitar o molhamento e a incrustação das membranas?</li> <li>• É possível produzir uma membrana catalítica polimérica hidrofóbica com capacidade simultânea de oxidação/separação para aplicação na destilação por membranas?</li> <li>• É possível produzir uma membrana catalítica polimérica hidrofóbica do tipo Fenton que tenha alta atividade catalítica, e alta seletividade na degradação de efluentes têxteis reais?</li> <li>• É possível produzir uma membrana catalítica polimérica hidrofóbica do tipo Fenton com capacidade de evitar o molhamento e com propriedade anti-inscrutante, aplicada à destilação por membranas para o tratamento de efluentes têxteis reais?</li> </ul>
<p><b>Como fazer?</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Integrar as técnicas de Coagulação/Floculação e Fenton com a destilação por membranas.</li> <li>• Caracterizar as águas residuais têxteis e as membranas utilizadas.</li> <li>• Métodos de preparação de membranas catalíticas e incorporação de catalisadores devem ser estudados e selecionados.</li> <li>• Os catalisadores com boa atividade catalítica devem ser selecionados.</li> <li>• Caracterizar e avaliar a atividade catalítica das membranas catalíticas.</li> <li>• Aplicar as membranas catalíticas ao processo de destilação por membranas.</li> </ul>

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTEIS

O impacto ambiental das indústrias têxteis está associado ao grande consumo de água. Em todas as etapas do processo são produzidos efluentes líquidos de diversas naturezas, relacionados ao tipo de produto químico, ao processo e ao tecido utilizado no desenvolvimento do produto. A etapa de beneficiamento utiliza elevados volumes de água, gerando grande quantidade de efluentes que provém principalmente das fases de tingimento e lavagem (QUEIROZ *et al.*, 2019).

Esses produtos colorem e poluem a água, e a sua liberação no meio ambiente resulta na alteração do pH, redução da penetração da luz e na solubilidade, bem como no aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos Totais (ST), levando a problemas de contaminação. Assim, se os efluentes gerados não forem devidamente tratados, causam grande impacto ao meio natural. Portanto, é de extrema relevância que as estratégias de gestão se preocupem com os resíduos têxteis (KHAN; MALIK, 2018).

A principal consequência desses efluentes está relacionada com a sua descarga sem tratamento adequado, causando sérios riscos ambientais. Outro impacto indireto do alto consumo de água no tingimento é o maior custo energético, pois maior quantidade de energia é necessária para aquecer maiores volumes de água à temperatura de tingimento. Portanto, é imprescindível encontrar um tratamento adequado para o reaproveitamento da água utilizada, que permitirá reduzir o consumo de água na indústria têxtil (BENER; ATALAY; ERSÖZ, 2020).

Muitos estudos com diversos processos físico-químicos (adsorção, biossorção, osmose reversa e coagulação), biológicos (biodegradação aeróbica e anaeróbia utilizando bactérias, fungos e enzimas) e Processos de Oxidação Avançados (POAs) (ozonização, Fenton, Foto-Fenton etc.) foram empregados para o tratamento de águas residuais têxteis (ADEGOKE; BELLO, 2015; AL-MAMUN *et al.*, 2019; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; SAMSAMI *et al.*, 2020; SARKER; CHOWDHURY; DEB, 2019). Contudo, esses processos possuem vantagens e desvantagens (Tabela 2.1). Por exemplo, o uso de químicos e a produção de lodo com alto teor químico são as desvantagens mais importantes do processo de

coagulação/floculação. Por outro lado, alguns compostos não biodegradáveis incluídos nas águas residuais têxteis podem ser precipitados e removidos por esse mesmo processo. Porém, esses métodos não são capazes de separar os múltiplos compostos poluentes presentes nas águas residuais com uma matriz complexa, como as águas residuais têxteis. As operações de coagulação/floculação estão entre as técnicas mais utilizadas no tratamento químico de efluentes, sendo frequentemente utilizadas no tratamento de efluentes têxteis por exigirem tempos curtos e serem fáceis de gerenciar, porém a geração do lodo requer tratamento adicional e ocasiona custos para sua disposição final em aterros industriais (DOTTO *et al.*, 2019; TORRES *et al.*, 2019).

Tabela 2.1– Resumo das vantagens e desvantagens das tecnologias para tratamento de efluentes têxteis.

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Lodo Ativado	Boa remoção de cargas orgânicas (DQO, DBO)	Geração de lodo
Coagulação/Floculação	Equipamento simples, remoção de cor relativamente rápida e redução significativa na DQO	Pode gerar grandes volumes de lodos, adição de produtos químicos e produtos geralmente inadequados para reúso
Eletrocoagulação	Separação de matéria orgânica eficaz e rápida, coagulantes são eletrogerados diretamente, quantidade menor de produtos químicos é necessária, menor quantidade de lodo produzido, e custos operacionais são baixos	Os efluentes tratados ainda possuem elevadas concentrações de íons ferro e alumínio no efluente e os ânodos de sacrifício são consumidos e devem ser substituídos periodicamente
Carvão ativado	Boa remoção de cor, alguns adsorventes possuem baixo custo e tecnologia simples	Remoção de solventes, envolve custos para regeneração ou eliminação do adsorvente e um único adsorvente não tem adequação a todos os tipos de corantes
POAs	Descoloração rápida, operação simples e elevada eficiência na decomposição de compostos orgânicos.	Altos custos operacionais e produtos de oxidação desconhecidos
Separação por membranas	Boa remoção de cor, processos rápidos e recuperação de água de alta qualidade	Alto custo de investimento e necessário limpeza regular

Fonte – Adaptado de JI *et al.*, (2018).

Os processos oxidativos avançados são as técnicas mais regularmente aplicadas no tratamento de águas residuais têxteis, e o processo Fenton é um dos métodos mais eficientes para degradação dos contaminantes orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes têxteis. Por outro lado, algumas desvantagens que dificultam as aplicações em larga escala são o controle rígido do pH (2,5–3,0), a reciclagem de catalisadores, a geração de lodo, e a etapa de neutralização após o tratamento, que causam o aumento o custo operacional do processo (AKYILDIZ *et al.*, 2023; HOLKAR *et al.*, 2016; KULEYIN; GÖK; AKBAL, 2021).

Considerando todas as alternativas de tratamento de efluentes têxteis, a tecnologia de membranas é uma das tecnologias mais sustentáveis, devido à sua alta eficiência, permitindo a remoção seletiva de contaminantes e a recuperação de água. No entanto, o molhamento e a incrustação de membranas são considerados os desafios mais críticos que impedem a aplicação comercial no tratamento de águas residuais têxteis (GOH; WONG; ISMAIL, 2022; LAFI *et al.*, 2018). De fato, o desenvolvimento de uma nova abordagem para o tratamento sustentável de efluentes têxteis ainda permanece um grande desafio na pesquisa atual em comparação com os processos de tratamento convencionais.

Nesse sentido, a desvantagem na aplicação singular de vários métodos reside na sua ineficiência para tratar resíduos não biodegradáveis, alto custo, geração de intermediários que requerem pós-tratamento e baixa mineralização. Sabe-se que a integração de técnicas pode produzir melhores resultados em comparação com a aplicação única para tratamento de águas residuais têxteis, e taxas de recuperação mais altas podem ser alcançadas (SARDARI; FYFE; RANIL WICKRAMASINGHE, 2019). Portanto, uma alternativa é buscar a integração de processos mais eficiente e econômica, a ser investigada de acordo com a composição da água residual a ser tratada. Como as águas residuais têxteis possuem muitos poluentes, incluindo compostos não biodegradáveis, os sistemas integrados podem ser aplicados de forma mais eficaz para aproveitar as vantagens de cada processo (AKYILDIZ *et al.*, 2023; BIDU *et al.*, 2023).

Em vista disso, a integração de processos e o tratamento de efluentes têxteis são fundamentais para garantir a sustentabilidade da indústria têxtil, minimizando seu impacto ambiental e promovendo a conservação dos recursos naturais. Ao adotar essas práticas, as empresas têxteis podem reduzir sua pegada hídrica, atender às regulamentações ambientais

mais rigorosas e contribuir para a preservação do meio ambiente para as gerações futuras (SCHOLZ, 2019).

## 2.2 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A Coagulação/Floculação (CF) é amplamente utilizada no tratamento de efluentes, incluindo os efluentes provenientes da indústria têxtil. Esse processo é eficaz na remoção de substâncias indesejáveis, como corantes, sólidos em suspensão e matéria orgânica, melhorando assim a qualidade da água antes de ser descartada no meio ambiente (ARAGAW; BOGALE, 2023; MOHAMED NOOR *et al.*, 2022).

No processo de coagulação, um coagulante, como sulfato de alumínio ou cloreto férrico, é adicionado ao efluente. Esses coagulantes possuem cargas elétricas que neutralizam as cargas das partículas suspensas presentes no efluente. Como resultado, as partículas coloidais se agregam e formam flocos maiores que podem ser facilmente removidos. Após a coagulação, ocorre a etapa de floculação. Durante a floculação, agentes floculantes, como polieletrólitos, são adicionados para promover a aglutinação das partículas em flocos maiores. Esses flocos se tornam mais pesados e se separam do efluente, facilitando sua remoção por sedimentação ou filtração (ABUJAZAR *et al.*, 2022).

Existem muitas categorias de coagulantes, incluindo orgânicos e inorgânicos, como sais de ferro e alumínio, que são amplamente utilizados no tratamento de efluentes têxteis devido à sua alta eficiência e baixo custo, demonstrando-se eficaz na remoção de corantes. O uso de coagulantes naturais de origem vegetal tem sido relatado recentemente na literatura para o tratamento de águas industriais. É importante considerar alguns parâmetros durante o processo de coagulação e floculação, como pH, dosagem de coagulante e floculante, taxa de agitação e tempo de reação. Esses parâmetros podem variar dependendo das características específicas do efluente (DOTTO *et al.*, 2019; TORRES *et al.*, 2019).

A coagulação/floculação é umas das técnicas de pré-tratamento mais utilizadas para tratamento do efluente têxtil. É importante ressaltar, que a coagulação/floculação pode não ser capaz de remover totalmente alguns compostos orgânicos persistentes encontrados em efluentes têxteis. Nesses casos, algumas pesquisas têm explorado a integração da coagulação/floculação com outras tecnologias de tratamento, como adsorção, ozonização ou processos biológicos,

visando melhorar ainda mais a eficiência na remoção de contaminantes específicos presentes nos efluentes têxteis (ALEEM *et al.*, 2020; BOUZNIF; BALI, 2021; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; RIZVI *et al.*, 2022; TORRES *et al.*, 2019).

### 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias de purificação de água que têm sido amplamente utilizadas nos últimos anos devido à sua versatilidade e ampla aplicabilidade. São processos que utilizam radicais livres (espécies reativas de oxigênio – ROS) que são fortes agentes de oxidação para degradar poluentes orgânicos e compostos recalcitrantes (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERN, 2020), são eficazes para todos os poluentes orgânicos e alguns metais, não são tóxicos, não são corrosivos para os equipamentos e geralmente são produzidos por montagens simples de manipular e são mais baratos (LEDAKOWICZ; PAŹDZIOR, 2021; M'ARIMI *et al.*, 2020).

Alguns dos POAs mais comumente aplicados no tratamento de efluentes têxteis incluem a fotocatalise heterogênea, ozonização, e o processo Fenton. A definição do POA a ser utilizado considera muitos fatores, tais como o tipo de efluente e seus constituintes, o potencial redox do agente oxidante, o uso de energia, entre outros (WANG; ZHUAN, 2020). Estes fatores podem variar ainda dependendo do efluente a ser tratado e do tipo de processo empregado. Para o tratamento de águas residuais têxteis têm sido considerados como tecnologia promissora e são bem revisados e documentados (KHATRI *et al.*, 2018; SATHYA *et al.*, 2019; VERMA; SAMANTA, 2018).

O processo Fenton tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes têxteis devido à sua eficiência na remoção de corantes, produtos químicos e outras substâncias orgânicas presentes nesses efluentes (BUTHIYAPPAN *et al.*, 2019). O processo Fenton é iniciado pela reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) catalisada por íons de ferro em condições de pH ácido, produzindo ROS ( $\cdot OH$ ,  $HO_2\cdot$ ) capazes de oxidar uma variedade de poluentes orgânicos (Equações 2.1-2.6). O íon ferroso inicia a decomposição do peróxido de hidrogênio resultando na grande geração de radicais hidroxila, além de gerar o íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) (DUARTE *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2019). Com base neste princípio, o processo Fenton tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas residuais têxteis (KULEYIN; GÖK; AKBAL,

2021; XAVIER *et al.*, 2015). O mecanismo simplificado de oxidação para o processo Fenton é mostrado na Figura 2.1.

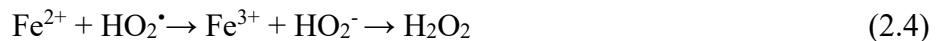
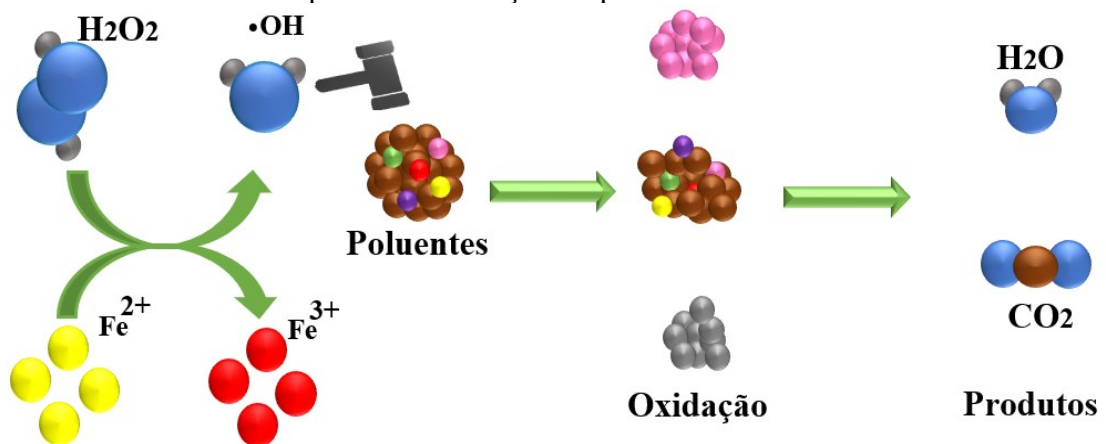


Figura 2.1– Mecanismo simplificado de reação do processo Fenton.



Fonte: Autor (2023).

Gilpavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-García, 2020, 2017 relataram que o processo Fenton é capaz de descolorir águas residuais têxteis com um tempo de oxidação de 20–40 min, oferece várias vantagens em comparação com outras técnicas de oxidação, e é um dos POAs mais econômicos. Primeiramente, destaca-se a simplicidade do equipamento necessário e as condições operacionais suaves que geralmente são empregadas. Além disso, o peróxido de hidrogênio, utilizado no processo, é seguro e fácil de manusear, não representando uma ameaça ambiental duradoura, já que se decompõe rapidamente em água e oxigênio. Da mesma forma, o ferro, outro componente essencial do processo, é uma opção de baixo custo e seguro (ZHANG *et al.*, 2019b). Embora seja uma técnica eficaz em muitos casos, o processo Fenton possui algumas limitações que podem afetar sua aplicação e eficácia. O processo Fenton pode produzir lodo ferroso, que é uma mistura de hidróxidos de ferro e resíduos orgânicos oxidados. A

formação de lodo pode levar à obstrução de tubulações e equipamentos, requerendo processos adicionais para tratamento e disposição adequada. Além disso, Devido à sensibilidade às condições de pH e à necessidade de ajustes cuidadosos, o processo Fenton requer monitoramento constante e controle rigoroso para garantir o desempenho ideal (LI *et al.*, 2019).

O processo Fenton pode ser usado para o pré-tratamento ou pós-tratamento do efluente, dependendo das características da água residual. Em efluentes tóxicos, é aplicado principalmente como um pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade antes de uma etapa subsequente. A integração desse processo tem sido aplicada com sucesso no tratamento de diversos tipos de águas residuárias (ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015; BAIJU *et al.*, 2018; BRINK; SHERIDAN; HARDING, 2017; BUTHIYAPPAN *et al.*, 2019; FENG *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019; PADOLEY *et al.*, 2011; RIBEIRO; NUNES, 2021; TRAPIDO *et al.*, 2017; ZHAN *et al.*, 2019). Em todos esses casos, a disposição dos diferentes processos de tratamento melhorou as características globais dos efluentes, minimizou os custos operacionais, proporcionando pouco ou a ausência de rejeitos secundários recalcitrantes, permitindo a obtenção de efluentes tratados com qualidade adequada para serem lançados em corpos d'água.

## 2.4 DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

A Destilação por Membrana (DM) tem despertado um crescente interesse como uma das tecnologias promissoras para o tratamento e purificação de água. Desde o seu surgimento, o processo tem passado por um considerável desenvolvimento, ampliando sua aplicação em diversas áreas e com configurações variadas. Ainda assim, a dessalinização da água do mar é a principal aplicação (AYTAÇ; KHAYET, 2023; EYKENS *et al.*, 2017).

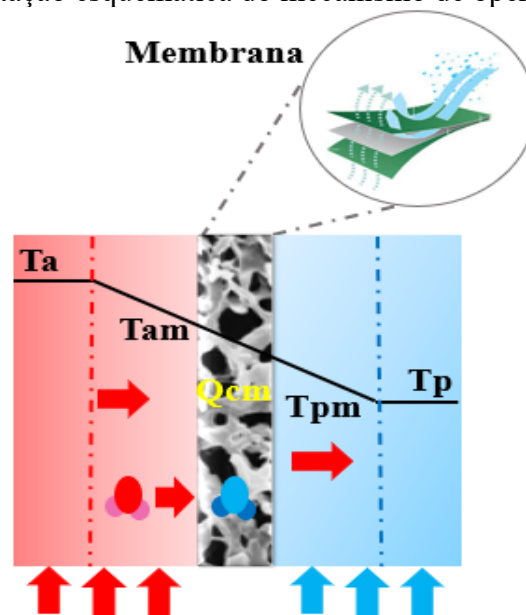
A separação na DM é realizada através de uma membrana porosa e hidrofóbica por meio de gradiente de temperatura, ou seja, uma diferença de pressão de vapor entre os lados de alimentação e permeado da membrana. A pressão de vapor impulsiona o transporte de vapor através da membrana do lado da alimentação para o lado do permeado, onde o vapor é condensado para formar um produto líquido de alta pureza. A membrana altamente seletiva evita a permeação direta da solução de alimentação, enquanto permite o transporte de solutos voláteis, resultando em uma eficiência de separação muito alta (>99%) (MADALOSSO *et al.*,



2021; NAIDU *et al.*, 2016; RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). O mecanismo de operação da DM é ilustrado na Figura 2.2.

As membranas poliméricas, como Polipropileno (PP), Politetrafluoretileno (PTFE) e Polifluoreto de vinilideno (PVDF), são as mais comumente utilizadas devido à sua alta hidrofobicidade e baixa energia superficial (GHAF FOUR *et al.*, 2019).

Figura 2.2– Representação esquemática do mecanismo de operação da DM.

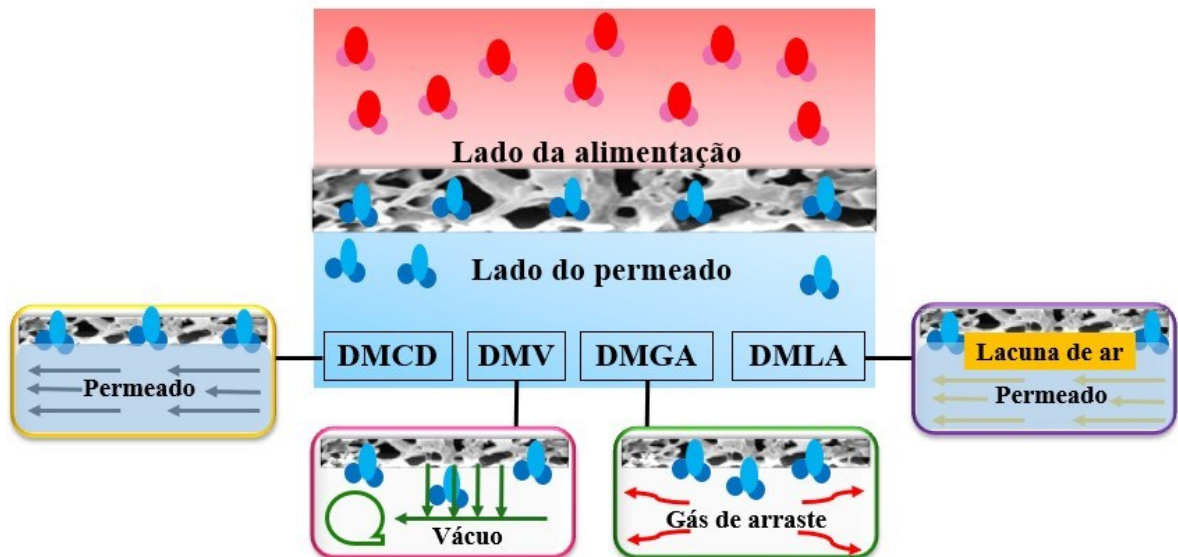


Fonte: Autor (2023).

Existem várias configurações para o processo DM (Figura 2.3), incluindo Destilação por Membranas de Contato Direto (DMCD), Destilação por Membranas a Vácuo (DMV), Destilação por Membranas com Gás de Arraste (DMGA) e Destilação por Membrana com Lacuna de Ar (DMLA). Na configuração DMCD a solução de permeado (fria) e a solução alimentação (quente) estão em contato direto com a superfície da membrana, onde somente vapores são capazes de passar pelos poros da membrana. Assim, o vapor é transportado do lado quente para o lado do permeado devido à diferença de pressão de vapor através da membrana, e então ocorre a condensação da água. O DMCD é a configuração DM mais estudada e mais fácil de operar. Na DMV uma bomba de vácuo é usada no lado do permeado para criar um vácuo e fornecer uma força motriz menor que a pressão de saturação de moléculas voláteis na solução de alimentação, na qual a condensação pode ocorrer dentro ou fora do módulo de membrana (AYTAÇ; KHAYET, 202).

Na configuração DMGA um gás inerte é usado para varrer o vapor no lado da membrana do permeado para condensá-lo no condensador fora do módulo da membrana. A passagem do gás dentro do módulo altera as temperaturas, concentrações, bem como as taxas de transferência de calor e massa do processo, o que conseqüentemente aumenta as dificuldades do processo. Na DMLA o vapor de água é condensado uma superfície fria separada por uma fina abertura de ar entre a membrana e uma superfície de condensação no lado do permeado, enquanto a solução de alimentação quente permanece em contato direto com a solução de membrana (MADALOSSO *et al.*, 2021; RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017).

Figura 2.3– Esquemas das configurações do processo de DM.



Fonte: Autor (2023).

A DM tem múltiplas vantagens sobre outros processos, incluindo alta rejeição de compostos não voláteis, utiliza baixa temperatura em seu processo, não requer pressão, é capaz de utilizar o calor residual, além de poder ser integrado com outras tecnologias de tratamento. Este processo vem sendo aplicado em tratamento de água como águas residuais têxteis, farmacêuticas, metalúrgicas e petroquímicas (DOW *et al.*, 2017; HULL; ZODROW, 2017; LAQBAQBI *et al.*, 2019a; TOLENTINO *et al.*, 2022; WOLDEMARIAM *et al.*, 2016).

No contexto do tratamento de efluentes têxteis, a destilação por membranas tem sido estudada como uma alternativa promissora para o tratamento e recuperação de produtos químicos, visando reduzir a poluição ambiental. Os corantes reativos, básicos e ácidos são

amplamente utilizados na indústria têxtil e têm sido alvo de muitos estudos. Taxas de remoção de até 99% foram relatadas em alguns estudos de destilação por membranas utilizando esses corantes como contaminantes (FORTUNATO *et al.*, 2021; LIANG *et al.*, 2014; MOKHTAR *et al.*, 2015; RAMLOW *et al.*, 2020; TOLENTINO *et al.*, 2022).

Em geral, o desempenho da DM depende de vários fatores, como propriedades da membrana, condições operacionais, configurações do módulo e projetos gerais do sistema. A interação entre esses parâmetros é de extrema importância para o funcionamento ideal da DM (GHAFFOUR *et al.*, 2019). A definição do material da membrana utilizada é um fator determinante muito significativo da eficiência. Membranas com baixa energia de superfície, alta porosidade, alta pressão de entrada de líquido (LEP) e tamanho médio de poro são as mais preferidas para aplicações DM. O material deve ser hidrofóbico, possuir estabilidade mecânica e química, baixa taxa de incrustação, desempenho de longo prazo e um ângulo de contato com a água acima de 90° é necessário (EYKENS *et al.*, 2017; MADALOSSO *et al.*, 2021).

Apesar de todas as vantagens da DM, a comercialização e a industrialização são prejudicadas pela não utilização dos parâmetros mencionados, que geram molhabilidade e incrustação nas membranas. A molhabilidade é normalmente detectada avaliando a qualidade do permeado. Quando ocorre a molhabilidade da membrana, os solutos dissolvidos na alimentação penetram nos poros da membrana. Esta mudança interfere na qualidade do permeado e é frequentemente medida por leituras de condutividade do permeado. O umedecimento dos poros também pode ocorrer quando a pressão hidráulica transmembrana excede a pressão de entrada do líquido (LEP). As incrustações são formadas por compostos que se depositam na superfície da membrana, e são geralmente de natureza inorgânica, orgânica ou biológica (AN *et al.*, 2016; CHOUDHURY *et al.*, 2019a; LI *et al.*, 2018).

Neste contexto, o desenvolvimento de novas membranas ou modificação das membranas comerciais, exerce um papel fundamental na mitigação dos problemas de operação da DM. Além disso, vários pesquisadores investigaram o impacto dos métodos de pré-tratamento no desempenho do processo DM (JEONG *et al.*, 2021; SHAO *et al.*, 2019). Portanto, a pesquisa contínua e o desenvolvimento de novas tecnologias são essenciais para superar esses desafios e explorar plenamente o potencial da destilação por membranas.

## 2.5 PROCESSOS INTEGRADOS COM A DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

Processos integrados referem-se à integração de diferentes tecnologias ou etapas de processo para otimizar a eficiência, a sinergia e o desempenho geral de um sistema. Em vez de tratar cada etapa ou tecnologia de forma isolada, os processos integrados buscam explorar as interações entre as diferentes etapas para alcançar resultados superiores. A ideia por trás dos processos integrados é maximizar a utilização de recursos, minimizar perdas e resíduos, melhorar a eficiência energética e reduzir custos. Isso é alcançado através da integração de processos complementares que podem compartilhar insumos, trocar energia, reutilizar subprodutos ou aproveitar as sinergias existentes (CHOUDHURY *et al.*, 2019a; IBRAR *et al.*, 2022; PAN *et al.*, 2019).

A integração da destilação por membranas com outros processos pode oferecer vantagens significativas em termos de eficiência e sustentabilidade. A utilização desses processos integrados ajuda a mitigar o problema da incrustação de membranas na DM, melhorando a eficiência da operação, prolongando a vida útil da membrana e reduzindo a necessidade de limpezas frequentes. No entanto, é importante considerar os requisitos específicos de cada efluente para selecionar as membranas apropriadas, bem como otimizar as condições de operação para alcançar os melhores resultados. (SARDARI *et al.*, 2018; SARDARI; FYFE; RANIL WICKRAMASINGHE, 2019).

Existem alguns estudos na literatura que exploram a aplicação e otimização de processos integrados com a destilação por membranas. Pesquisas têm sido realizadas principalmente para integrar a destilação convencional com a destilação por membranas (CALABRO *et al.*, 1990; SONG *et al.*, 2018; WINTER; UHL; BÉRUBÉ, 2016). Algumas outros estudos de integração incluem o pré-tratamento com processos oxidativos avançados e a coagulação/floculação (EL-ABBASSI *et al.*, 2013; MOZIA *et al.*, 2010; VINOTH KUMAR *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2022).

A coagulação/floculação é eficaz na remoção de partículas coloidais e matéria orgânica. Quando combinada com membranas, a coagulação pode ajudar a melhorar a qualidade da água de alimentação das membranas, reduzindo a carga de sólidos suspensos e materiais orgânicos, o que pode prolongar a vida útil e a eficiência das membranas (ABUJAZAR *et al.*, 2022). No caso do pré-tratamento com POAs seguido pela destilação por

membranas, os POAs são aplicados para oxidar e degradar os compostos orgânicos presentes na água ou efluente antes de serem submetidos ao processo de destilação por membranas. Isso resulta em um fluxo mais estável e um menor risco de obstrução ou incrustação das membranas. Como resultado, a eficiência do processo de separação é melhorada (ROSMAN *et al.*, 2018). A destilação por membranas também pode ser integrada com reações químicas para realizar a separação de produtos em tempo real. Essa abordagem é particularmente útil em processos catalíticos, onde a separação dos produtos da reação pode melhorar o desempenho global do sistema (LI *et al.*, 2021).

Em relação aos estudos sobre processos integrados com destilação por membranas para o tratamento de efluentes têxteis, a literatura indica que essa abordagem permite a recuperação de moléculas de corantes presentes nos efluentes têxteis, além de produzir grandes quantidades de água limpa que podem ser reutilizadas no processo industrial da indústria têxtil (MIRZA *et al.*, 2020; VINOTH KUMAR *et al.*, 2020). Além disso, estudos da literatura indicam que ao integrar a oxidação sequencial com a filtração por membrana, é possível reduzir consideravelmente a incrustação da membrana (WINTER; UHL; BÉRUBÉ, 2016).

Em resumo, a integração da DM com outros processos, como a coagulação/floculação e os POAs, pode ser uma estratégia eficaz e promissora para o tratamento de efluentes têxteis. Essa abordagem oferece benefícios significativos, incluindo a melhoria da remoção de poluentes, redução da propensão de incrustação das membranas, a recuperação de água de qualidade e a redução dos custos operacionais. É importante ressaltar que os estudos e desenvolvimentos neste assunto ainda estão em andamento, e a implementação em escala industrial pode enfrentar desafios técnicos e econômicos, e mais pesquisas são necessárias para otimizar os sistemas integrados e adaptá-los às diferentes condições de tratamento.

## 2.6 MEMBRANAS CATALÍTICAS PARA DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

As membranas catalíticas possuem a capacidade de realizar simultaneamente a separação e a oxidação, trazendo benefícios para os processos de separação por membrana, em termos de eficiência, seletividade, com menor consumo de energia e menor custo operacional. Além disso, a incorporação de catalisadores nas membranas permite um maior controle sobre as reações químicas e os processos de separação. Os catalisadores podem ser ajustados para

fornecer taxas de reação específicas, seletividade e estabilidade adequadas. Isso permite o ajuste dos parâmetros de processo para atingir os resultados desejados (ABDALLAH, 2017; DANKEAW *et al.*, 2019; QING *et al.*, 2020).

A principal vantagem do uso das membranas catalíticas na DM é a capacidade de promover reações químicas diretamente na membrana, ou seja, tem-se a integração de dois processos em uma única unidade. Isso permite a quebra de moléculas indesejadas, enquanto a separação ocorre ao mesmo tempo. Assim, as membranas catalíticas podem aumentar a seletividade da DM, diminuindo a propensão à incrustação e aumentando as propriedades térmicas e mecânicas das membranas (GUO *et al.*, 2019).

A fabricação das membranas catalíticas envolve diferentes tipos de incorporação de catalisadores na estrutura da membrana. Métodos de Impregnação são os que a matriz de membrana é imersa em uma solução contendo o catalisador desejado. A impregnação pode ocorrer por adsorção física ou por interações químicas entre o catalisador e a matriz da membrana. Posteriormente, a membrana é seca e tratada termicamente para fixar o catalisador. Já as técnicas de deposição envolvem a deposição de uma camada catalítica diretamente na matriz de membrana. Pode ser realizada por métodos como deposição por spray, deposição por evaporação de solvente ou deposição por pulverização catódica. A deposição permite um controle mais preciso da quantidade e distribuição do catalisador. Na síntese de membranas o catalisador é sintetizado diretamente na matriz de membrana durante o processo de fabricação (QING *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021b; ZHANG; JIN; XU, 2018).

Geralmente, as membranas catalíticas podem ser divididas em membranas orgânicas, inorgânicas e membranas híbridas. As membranas catalíticas poliméricas são compostas por um suporte polimérico, que fornece a estrutura mecânica da membrana, enquanto as partículas de catalisador incorporadas alteram a espontaneidade de reações químicas em condições específicas. As membranas catalíticas inorgânicas são compostas por materiais inorgânicos, como óxidos metálicos, zeólitos ou cerâmicas e oferecem alta estabilidade térmica e química, sendo adequadas para aplicações de alta temperatura. Os catalisadores são incorporados na matriz inorgânica, geralmente por impregnação ou deposição de camada fina. As membranas híbridas são membranas que combinam diferentes tipos de materiais, como polímeros e cerâmicas, para obter propriedades seletivas e catalíticas otimizadas (CHEN *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2020).

As membranas poliméricas são preferidas como suporte de catalisadores, pois possuem facilidade de fabricação. As membranas poliméricas catalíticas são frequentemente fabricadas utilizando o fluoreto de polivinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polissulfona (PSF). Pesquisas extensas têm relatado o amplo uso de membranas catalíticas baseadas em PVDF, devido às suas notáveis propriedades, tais como estabilidade térmica e oxidativa, resistência mecânica e excelente resistência química, melhor controle da formação de poros, maior flexibilidade e custos mais baixos (MAHDAVI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018).

Existem diferentes tipos de catalisadores que podem ser utilizados em membranas catalíticas, dependendo da aplicação específica. Os catalisadores fotocatalíticos, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e dióxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), quanto os reagentes de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) vem sendo estudados (LI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021c; ZHANG *et al.*, 2019a). No entanto, entre as membranas catalíticas relatadas com o dióxido de titânio e os catalisadores tipo Fenton, os catalisadores fotocatalíticos apresentam algumas limitações. A ativação por luz ultravioleta e a introdução de componentes nos módulos de membrana é quase impossível para aplicações em larga escala (HUANG *et al.*, 2020; YIN *et al.*, 2023).

As membranas catalíticas do tipo Fenton aproveitam a capacidade dos catalisadores de ferro imobilizados, na presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para gerar espécies oxidantes altamente reativas, a fim de oxidar e degradar contaminantes presentes na solução a ser tratada. Exemplo desses catalisadores são: a goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), pirita  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ , hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ferro zero valente ( $\text{Fe}^0$ ). Diferentemente do processo Fenton convencional, que é mais efetivo em condições ácidas, as membranas catalíticas do tipo Fenton podem operar em uma faixa mais ampla de valores de pH. Isso permite o tratamento de águas residuais que apresentam pH neutro ou alcalino, ampliando as possibilidades de aplicação e adaptabilidade do processo (SUN *et al.*, 2022; ZHAI *et al.*, 2023).

As membranas catalíticas tipo Fenton têm sido estudadas e aplicadas no tratamento de águas residuais industriais, resultando em águas tratadas de alta qualidade (ASIF; KANG; ZHANG, 2023; HE *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2020; PLAKAS *et al.*, 2019).

No contexto do tratamento de efluentes têxteis, a destilação por membrana tem sido amplamente explorada como uma tecnologia eficiente e sustentável para remover contaminantes químicos e corantes presentes nos efluentes gerados pela indústria têxtil. Para aprimorar ainda mais a eficiência desse processo, o uso de membranas catalíticas do tipo Fenton

na DM pode proporcionar as reações de degradação e oxidação de compostos orgânicos presentes nos efluentes têxteis (LI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020). É relevante destacar que o desenvolvimento e a implementação de membranas catalíticas do tipo Fenton aplicadas ao processo de destilação por membranas somente foi estudado por Yan *et al.*, (2022). Portanto, é necessário o aperfeiçoamento dos materiais e técnicas de fabricação para maximizar o desempenho das membranas catalíticas e sua viabilidade em escala industrial, principalmente para aplicação na DM.



### 3 PROCESSO INTEGRADO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

O trabalho completo realizado neste capítulo é apresentado a seguir em formato de artigo, conforme publicado na *Separation Science and Technology* (2023) (<https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2245135>).

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é responsável por uma grande proporção no consumo e poluição da água doce, e requer novas tecnologias para ajudar no tratamento desses efluentes para recuperação de água de qualidade. Portanto, o setor têxtil precisa colocar em prática novas estratégias de gestão de efluentes que reduzam o impacto ambiental de seu consumo excessivo de água (MADHAV *et al.*, 2018; SAMSAMI *et al.*, 2020).

Geralmente, o branqueamento, mercerização, limpeza, tingimento e acabamento geram a maior parte das águas residuais no processamento de têxteis (POŠKUS; JOVARAUSKAIT; BALUND, 2021). As águas residuais geradas nas diferentes etapas de produção de uma fábrica têxtil possuem pH, temperatura, detergentes, óleo, sólidos suspensos, matéria tóxica e não biodegradável, cor e alcalinidade elevados. Devido à essa natureza complexa e recalcitrante, apenas um único método de tratamento pode ser ineficaz para a degradação completa desses compostos. Isso sugere que tecnologias utilizadas como pré-tratamento e/ou integrados possuem um alto potencial de aplicação para recuperação de águas residuais têxteis, e podem resolver muitos dos problemas ambientais existentes (FORTUNATO *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2021a).

A recuperação ou reutilização da água é essencial para o desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, o processo de Destilação por Membrana (DM) é uma técnica viável para o tratamento de efluentes têxteis. Na DM a separação ocorre pela diferença de temperatura através de uma membrana porosa hidrofóbica, resultando em um diferencial de pressão de vapor que permite o transporte de vapor de água através dos poros da membrana (ALSEBAEAI; AHMAD, 2020; MORAVVEJ; SOROUGH; RAHIMPOUR, 2020; YANG *et al.*, 2021).

A aplicação da DM para tratamento de águas residuais têxteis possui três vantagens importantes: (1) o processo DM pode utilizar o calor residual industrial sem exigir aquecimento adicional, diminuindo o consumo de energia durante a operação, uma vez que as águas residuais descarregadas da indústria têxtil geralmente mantêm uma temperatura de 70-80 °C, (2) o corante pode ser potencialmente recuperado do concentrado, (3) e a água recuperada pode ser reutilizada no processo, o que é atraente para a indústria têxtil (TOLENTINO *et al.*, 2021). Além disso, a DM tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para a recuperação de água devido às suas vantagens de alta seletividade de separação, fácil expansão e operação contínua. Porém, as membranas utilizadas para tratamento de água precisam alcançar permeabilidade adequada, rejeição ou seletividade eficiente de contaminantes e boa resistência à incrustação, a fim de assegurar que os custos de tratamento sejam aceitáveis para uso prático (HAN *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2016; SU; ARAVENA, 2022).

Um dos principais desafios na aplicação totalmente eficiente da destilação por membranas é a necessidade de reduzir a incrustação, molhamento, e a inevitável limpeza das membranas. A incrustação da membrana é causada por interações específicas ou não específicas entre incrustantes e a superfície da membrana, o que não só afeta a qualidade e a quantidade da água filtrada, mas também diminui a vida útil da membrana, especialmente quando o fenômeno ocorre (CHOUDHURY *et al.*, 2019b; EYKENS *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2022; VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2015). No entanto, deve-se notar que embora a DM exija um pré-tratamento menos intensivo em comparação com os processos de membrana acionados por pressão, a importância do pré-tratamento na DM não pode ser subestimada, pois as águas residuais têxteis ainda possuem uma concentração relativamente alta de poluentes, o que evidencia a necessidade e desenvolvimento de processos integrados (GARCÍA *et al.*, 2018a; IBRAR *et al.*, 2022).

Diferentes abordagens de pré-tratamento foram testadas para a remoção de corantes de soluções aquosas (tratamento eletroquímico, coagulação/floculação, oxidação fotocatalítica, ozonização, separação por membranas e adsorção) (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; PAŹDZIOR *et al.*, 2017; SHOABARGH *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2019). Os resultados desses estudos mostraram que o processo de pré-tratamento pode diminuir a concentração de poluentes das águas residuais têxteis. Portanto, explorar a aplicação prática de técnicas de pré-tratamento de águas residuais têxteis pode ajudar a reduzir as preocupações ambientais (PRABAKAR *et al.*,

2018). Além disso, o uso sinérgico desses processos pode aumentar a degradação de poluentes orgânicos, ajudando a superar as limitações de ambos os processos aplicados separadamente e atingindo múltiplos objetivos.

No trabalho atual, um sistema integrado foi demonstrado integrando o processo de Coagulação/Floculação (CF) e Destilação por Membranas (DM) para recuperação de efluentes têxteis, denominado CF-DM. A coagulação/floculação se difere dos outros procedimentos por envolver o uso de equipamentos simples, possuir remoção de cor relativamente rápida e redução na Demanda Química de Oxigênio (DQO). Já a destilação por membranas possui boa remoção de cor, rapidez e recupera água de alta qualidade (LAQBAQBI *et al.*, 2019a).

Coagulantes químicos sintéticos, como sais de ferro e alumínio, são frequentemente usados. Ao usar CF como pré-tratamento da DM, pode-se obter um permeado de maior qualidade e mais estável devido à grande capacidade de remover substâncias coloidais, orgânicas e inorgânicas. O processo de coagulação altera a estabilidade das partículas coloidais, que desempenham um papel significativo na incrustação. Isso pode aumentar o fluxo de água e diminuir a incrustação, reduzindo os custos operacionais (ALEEM *et al.*, 2020). Devido à sua eficácia na rejeição dessas substâncias poluentes, o CF-DMCD integrado também foi aplicado no tratamento de outras águas residuais industriais, incluindo águas residuais de lagares de azeite, águas residuais de coque, águas residuais municipais secundárias e produtos farmacêuticos (EL-ABBASSI *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2016a; LIU *et al.*, 2020a). Portanto, os processos integrados ganharam muita atenção como tecnologias de tratamento promissoras.

Neste estudo, a viabilidade do sistema integrado CF-DMCD foi examinada usando soluções de corantes sintéticos e efluentes têxteis reais contendo corantes, sais e auxiliares químicos como soluções de alimentação. As águas residuais provenientes da descarga da máquina de Tingimento de Algodão (TA) e de Tingimento de Poliéster (TP) e do Tanque de Equalização (TE) são as águas residuais reais testadas. Na descarga da máquina ocorre a maior geração de efluentes com um número considerável de componentes poluentes; por exemplo, a concentração de corante na descarga de uma máquina de tingimento é muito diferente de um tanque equalizador em uma estação de tratamento.

A contribuição desta etapa do trabalho é a avaliação da coagulação/floculação integrada com a destilação por membrana, na recuperação de efluentes de diferentes cenários da indústria

têxtil. O efeito da coagulação com tecnologia de membrana já foi estudado. Entretanto, a maioria desses trabalhos se concentrou na ultrafiltração ou dessalinização (no caso da destilação por membrana). Dessa forma, neste capítulo apresenta-se um estudo utilizando água residuária real do tanque de equalização e descarga da máquina de tingimento com diferentes classes de corantes. Esta é uma alternativa à recuperação de água para fluxos complexos que não podem ser tratados com destilação por membrana (devido ao molhamento) e não são efetivamente tratados com processos convencionais. Além disso, é avaliado se a integração de CF com DM pode oferecer uma abordagem prática para melhoria de desempenho, e a possibilidade de obter a recuperação de recursos mais valiosos para alcançar o processo DM como um sistema para tratamento de efluentes têxteis. Também foram realizadas análises físico-químicas em amostras de águas residuais e caracterizações de membranas, além de explorar a avaliação toxicológica de águas residuais reais usando a bactéria *Vibrio fischeri*. Essa profunda caracterização demonstra que é possível obter água de alta qualidade para as indústrias têxteis, essencial para reúso nesse setor, que exige requisitos rigorosos de água em seu processo.

## 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1 Características das águas residuais e métodos analíticos

No presente trabalho, águas residuais têxteis sintéticas e reais foram testadas com o objetivo de avaliar o desempenho de um processo integrado de coagulação/floculação seguido por destilação por membrana (CF-DM). Os efluentes têxteis provenientes do Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e um efluente coletado do Tanque de Equalização (TE) foram os efluentes reais testados. As soluções sintéticas foram preparadas utilizando o corante Preto Reativo (PR) (Tiafix RBL 133%) e o corante Preto Disperso (PD) (EX-SF 300%) (Tabela 3.1), que são amplamente utilizados na indústria têxtil. Esses corantes são normalmente utilizados no tingimento de algodão e tingimento de poliéster.

Tabela 3.1– Dados dos corantes utilizados nos experimentos.

Corante	Fórmula	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
PR	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	991,82
PD*	Mistura	-

\*Massa molar não fornecida pelo fornecedor.

Fonte: Autor (2023).

As concentrações dos corantes foram selecionadas de acordo com a literatura, e a partir das concentrações em amostras reais de efluentes de indústrias têxteis de Santa Catarina (Brasil), que foram coletadas na indústria e analisadas em laboratório. A caracterização físico-química do efluente têxtil sintético e real está resumida na Tabela 3.2. A concentração do efluente sintético dos corantes reativos e dispersos foi semelhante à do tanque de equalização ( $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e a descarga da máquina do processo de tingimento de algodão ( $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Tabela 3.2– Caracterização físico-química de efluentes têxteis sintéticos e reais.

	PR		PD		TA	TP	TE
Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	30,0	1500,0	30,0	1500,0	1396,74	3025,03	21,24
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	-	996,4	-	509,3	74,1	1110,3	16,54
DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	-	-	-	0,923	0,091	0,55
pH	7,66	7,34	8,86	7,55	7,36	7,33	7,66
Toxicidade $\text{EC}_{50}$ (%)	-	-	-	-	-	-	52,74
STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	15,43	92,77	115,43	2011,9	2130,0	1602,6	144,9
Turbidez (NTU)	-	1,21	-	1,48	81,0	50,0	50,0

- Não medido

Fonte: Autor (2023).

A caracterização do efluente e a avaliação do desempenho do tratamento CF-DMCD foram realizadas através da análise dos parâmetros de concentração de corante, condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, toxicidade, Sólidos Totais em Suspensão (STS) e turbidez.

As concentrações de corante nas águas residuais foram determinadas usando um espectrofotômetro UV-vis (HITACHI U-1900). A DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foi analisada pelo método colorimétrico de refluxo fechado, utilizando um bloco digestor de DQO (Hach) e um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach). Os Sólidos Totais em Suspensão (STS) ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foi determinado pelo método padrão APHA 2540 D (STS seco a  $103\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e o pH foi analisado no Stabino (Microtrac Europe GmbH). Testes quantitativos de toxicidade aguda foram realizados para avaliar a toxicidade ( $\text{CE}_{50}\%$ ) para o efluente real usando o padrão internacional ISO 11348-3 (Microtox500-ModernWater) e a bactéria *Vibrio fischeri* com um tempo de exposição de 15 min. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice A.

### 3.2.2 Membrana e caracterizações das membranas

Uma membrana hidrofóbica de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) (ISEQ00010 Merck Millipore) foi testada na configuração DMCD. A membrana PVDF é caracterizada por uma espessura ( $\delta_m$ ) de 180  $\mu\text{m}$ , uma porosidade de 75% ( $\epsilon$ ), um tamanho médio de poro de 0,20  $\mu\text{m}$ , condutividade térmica de 0,19 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e uma pressão de entrada de líquido de 3,1 bar com água, 2,1 bar com corante preto reativo e 2,4 bar com corante preto disperso (SILVA *et al.*, 2021b).

A espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) (IRSpirit – Shimadzu), com ponta de diamante, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras, foi usada para avaliar os compostos presentes na estrutura das membranas e suas interações. A espectroscopia Raman também foi usada para verificar a estrutura química das membranas. A espectroscopia Raman é eficaz na identificação de grupos funcionais, como ligações simples e duplas em moléculas orgânicas. As medidas foram coletadas em um equipamento Anton Paar Cora 5200 Raman com excitação laser de 785 nm, e os espectros Raman foram coletados na faixa de 100 a 2300  $\text{cm}^{-1}$ . A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para avaliar a morfologia da superfície superior das membranas. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo marca HITACHI TM3030, e a superfície das amostras foram previamente revestidas com ouro com o equipamento JEOL JSM6390LV.

A espessura das membranas foi determinada com paquímetro digital (marca MTX  $\pm 0,01$ ), onde 10 leituras aleatórias foram feitas em cada membrana e os resultados são apresentados como valor médio  $\pm$  desvio padrão. A alteração da hidrofobicidade superficial das membranas foi avaliada com a análise do Ângulo de Contato (AC) utilizando um goniômetro (Ramé-Hart modelo 250-F1). A medida da AC foi realizada com o método da gota séssil e adquirida por meio do software do aparelho (DROPimage Advanced). Uma gota de 5  $\mu\text{L}$  de água foi colocada suavemente na superfície da membrana. A análise para cada membrana foi repetida três vezes com amostras extraídas de diferentes partes da membrana para obter reprodutibilidade, e o resultado foi relatado como valor médio  $\pm$  desvio padrão. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice B.

### 3.2.3 Pré-tratamento de coagulação/floculação

Um aparelho de jar test (QUIMIS) foi utilizado para o teste de coagulação/floculação onde a amostra foi misturada em béqueres cilíndricos de 2 L. Foi utilizado o coagulante sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) na concentração  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e o floculante policloreto de alumínio (PAC) na concentração  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A velocidade de mistura rápida foi de 100 rpm durante 1 min, seguida por uma velocidade de mistura lenta de 30 rpm durante 20 min. Em seguida, as amostras foram deixadas em repouso por 60 min. As quantidades pré-definidas de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) foram dosadas simultaneamente no início da mistura rápida para ajuste de pH. O pH ideal nos experimentos foi de 8,0-8,5.

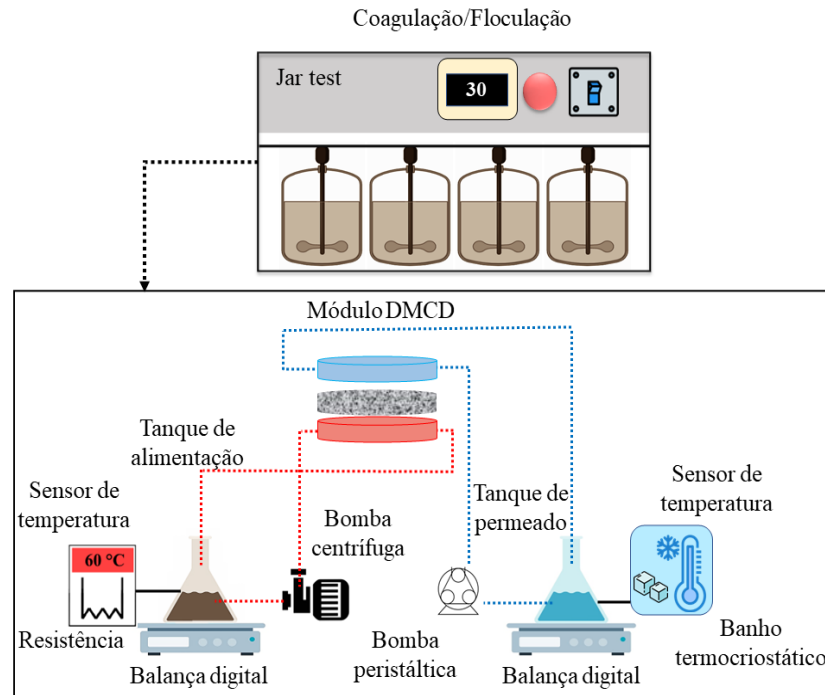
### 3.2.4 Destilação por Membranas de Contato Direto

Os experimentos usando a DMCD foram conduzidos aplicando a membrana PVDF. Os testes foram realizados de duas maneiras: primeiro, o processo foi realizado usando a DMCD único, sem nenhum pré-tratamento. Em seguida, novos experimentos foram realizados com o processo CF integrado ao sistema DMCD. Ambos os casos foram realizados nas mesmas condições operacionais para a DM.

Duas bombas de circulação (bomba peristáltica-Watson Marlow Pump, 323 e bomba centrífuga-BOMMOTOR, modelo BM-05) foram usadas para circular o permeado e a alimentação em contracorrente através do módulo de membrana. As temperaturas nos lados de alimentação e permeado foram controladas usando um aquecedor e um resfriador (Microquímica MQBTC99-20), respectivamente. As temperaturas nas entradas e saídas do módulo foram monitoradas por meio de termopares (TC-ESPET). A massa no lado do permeado foi registrada usando uma balança digital (GEHAKA BG 4000, precisão  $0,1\text{g}$ ). A temperatura de entrada do permeado foi mantida em  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a temperatura de entrada da alimentação foi mantida em  $60^\circ\text{C}$ . Os volumes iniciais do foram 2 L para a alimentação e  $0,6 \text{ L}$  para permeação. A vazão de alimentação foi definida como  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e a de permeado como  $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A duração dos experimentos foi de 4h. O esquema do processo

integrado CF-DMCD é mostrado na Figura 3.1. Uma fotografia da unidade de destilação por membranas pode ser observada no Apêndice D.

Figura 3.1– Diagrama esquemático da unidade de processo integrada CF-DMCD.



Fonte: Autor (2023).

O fluxo de permeado  $J$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) foi calculado de acordo com a Equação 3.1, onde  $\Delta M$  é a variação de massa do permeado durante o tempo do experimento (4h), e  $A$  é a área efetiva da membrana ( $\text{m}^2$ ). A área útil de permeação da membrana é igual a  $0,001385 \text{ m}^2$ .

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (3.1)$$

A taxa de rejeição de cor (%) (TR) foi calculada conforme a Equação 3.2, onde  $C_a$  e  $C_p$  correspondem à concentração do corante no lado da alimentação e do corante no lado do permeado, respectivamente. O  $C_p$  considera o efeito de diluição (Equação 3.3), onde  $M_i$  e  $M_f$  corresponde a massa inicial e final do permeado e  $C_i$  e  $C_f$  se refere a concentração inicial e final do lado do permeado.



$$TR\% = \frac{C_a - C_p}{C_a} = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$C_p = \frac{C_f \times M_f - C_i \times M_i}{M_f - M_i} \quad (3.3)$$

O Fator de Incrustação (FI%) da membrana (Equação 3.4) também foi avaliado (AN *et al.*, 2017; TOLENTINO *et al.*, 2022), onde  $J/J_{H_2O}$  indica a razão do fluxo permeado das águas residuais pelo fluxo permeado com água pura, ambos com 4h de operação.

$$FI (\%) = \left(1 - \frac{J}{J_{H_2O}}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Eficiência do tratamento

Na Tabela 3.3 é mostrado a comparação da concentração de corante após os dois tratamentos (somente CF e CF-DMCD) dos efluentes sintéticos (PR e PD) e reais (TA, TP e TE) estudados. Como esperado, o tratamento com CF reduz a concentração de corante, mas a proposta do CF-DMCD é mais eficiente, especialmente para o efluente real. É possível observar que apesar da concentração, o permeado de destilação da membrana está sempre com concentração de corante quase nula. No entanto, a influência do pré-tratamento CF é evidente para águas residuais reais e soluções sintéticas concentradas, uma vez que a concentração de corante é fortemente reduzida por este processo. Mas a DM é o processo que permite obter uma água de alta qualidade com concentração de corante quase zero. Esta tendência se correlaciona positivamente com a descoloração das amostras, onde a cor escura se torna mais clara após cada etapa do tratamento. Isso também foi confirmado pela diminuição simultânea de STS, turbidez, condutividade e DQO (Tabela 3.3). Esses resultados refletem, conseqüentemente, a eficiência de cada tratamento e destacam a importância do tratamento secundário para a remoção eficiente de poluentes da indústria têxtil.

A caracterização físico-química das águas residuais têxteis sintéticas e reais mostrou alta concentração de corantes têxteis, pH na faixa de neutralidade e alcalinidade, entre 7,33 e 8,66. Quanto à condutividade, os resultados obtidos foram altos dentro do esperado; esse aumento pode estar relacionado à presença de sais inorgânicos nas amostras. O efluente

estudado apresentou baixos valores de DQO, isso não implica na eficiência de tratamento, uma vez que os componentes de recalcitrantes não podem ser avaliados a partir da análise individual da DQO. Uma característica das águas residuais têxteis é que a maioria de seus poluentes permanecem coloidais, com 30 a 40% dos valores totais de DQO (BEHERA *et al.*, 2021). Através da coagulação/floculação, essas substâncias são agrupadas na forma sólida e podem ser eliminadas por sedimentação. Altos valores de STS também foram observados, decorrentes da alta concentração de corantes e sais no efluente. A turbidez apresentou valores diferentes e esses valores estão relacionados ao material em suspensão presente.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos de STS, turbidez, condutividade e DQO do efluente têxtil sintético e real são apresentados na Tabela 3.3. É importante ressaltar que os resultados “após CF” representam tanto a eficiência do processo CF quanto a alimentação para CF-DMCD. Para DMCD único, a alimentação corresponde ao efluente têxtil bruto. Os resultados do permeado significam a água recuperada após 4 h apenas do teste DMCD e CF-DMCD.

Tabela 3.3– Concentração de corante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), turbidez (NTU), condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dos efluentes têxteis após DMCD único e CF-DMCD integrado.

<b>Concentração de corante (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>				
Efluentes têxteis	<b>Alimentação*</b>		<b>Permeado**</b>	
	Efluente bruto	Depois da CF	DMCD único	CF-DMCD
<b>PR (30 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	30,0	17,8	0	0
<b>PR (1500 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	1500,0	321,2	0	0
<b>PD (30 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	30,0	4,39	0	0
<b>PD (1500 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	1500,0	311,0	0	0
<b>TA</b>	1396,74	204,0	0	0
<b>TP</b>	3025,03	1167,67	0	0
<b>TE</b>	21,24	12,99	0	0
<b>STS (<math>\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>				
Efluentes têxteis	<b>Alimentação*</b>		<b>Permeado**</b>	
	Efluente bruto	Depois da CF	DMCD único	CF-DMCD
<b>PR (30 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	15,43	9,43	0	0
<b>PR (1500 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	92,77	18,27	0	0
<b>PD (30 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	115,43	94,63	0	0
<b>PD (1500 <math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	2011,9	20,73	1,0	0
<b>TA</b>	2130,0	103,93	-	0,17
<b>TP</b>	1602,6	274,47	-	0
<b>TE</b>	144,9	135,33	0	0,23

<b>Turbidez (NTU)</b>				
Efluentes têxteis	<b>Alimentação*</b>		<b>Permeado**</b>	
	Efluente bruto	Depois da CF	DMCD único	CF-DMCD
<b>PR (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	1,21	0,69	0,54	0,34
<b>PD (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	1,48	90,0	0,54	0,34
<b>TA</b>	81,0	37,0	-	0,32
<b>TP</b>	50,0	22,4	-	0,05
<b>TE</b>	50,0	18,8	0,22	0,05
<b>Condutividade (µS/cm)</b>				
Efluentes têxteis	<b>Alimentação*</b>		<b>Permeado**</b>	
	Efluente bruto	Depois da CF	DMCD único	CF-DMCD
<b>PR (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	996,4	3,56	3,54	2,21
<b>PD (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	509,3	21,79	13,03	1,71
<b>TA</b>	74,1	71,35	-	2,49
<b>TP</b>	1110,3	9993,0	-	2,25
<b>TE</b>	16,54	14,4	4,51	1,28
<b>DQO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>				
Efluentes têxteis	<b>Alimentação*</b>		<b>Permeado**</b>	
	Efluente bruto	Depois da CF	DMCD único	CF-DMCD
<b>TA</b>	0,923	0,013	-	0
<b>TP</b>	0,091	0,036	-	0,23
<b>TE</b>	0,055	0,039	0,0124	0,00021

\*Alimentação: Efluentes têxteis brutos após CF/antes da DMCD.

\*\*Permeado: Água recuperada após 4 h apenas do teste DMCD e CF-DMCD.

Fonte: Autor (2023).

As eficiências de remoção de STS (Tabela 3.3) não foram suficientemente removidas após o processo de coagulação/floculação em comparação com o sistema DMCD e CF-DMCD integrado. A turbidez é uma propriedade ótica relacionada à cor da água e sua perda de transparência devido aos efeitos de partículas suspensas e substâncias coloidais causadas por uma gama de materiais que afetam a dispersão e absorção da luz, dando um aspecto turvo ao meio aquoso (NÚÑEZ *et al.*, 2019; SENTHIL KUMAR; SARAVANAN, 2017; ZAZOU *et al.*, 2019). Observa-se na Tabela 3.3 que após a CF a turbidez diminuiu porque as partículas em suspensão formaram flocos maiores e foram eficientemente removidos. Mas, mais uma vez, após o DMCD, diminuiu ainda mais, demonstrando que o processo integrado é adequado para ser aplicado no tratamento de efluentes têxteis produzindo uma água de alta qualidade.

As concentrações de DQO (Tabela 3.3) demonstraram o mesmo comportamento. A integração dos dois processos garantiu a eliminação quase completa da poluição expressa em termos de DQO. Segundo a literatura, a eliminação da matéria orgânica pelo coagulante é

explicada pela troca de ligantes entre os monômeros, dímeros ou polímeros metálicos catiônicos e a matéria orgânica, o que melhora a eficiência de remoção, possivelmente por este motivo apresentou uma DQO reduzida (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2020; HADDAD *et al.*, 2018).

É importante destacar que os valores de STS e DQO mostrados na Tabela 3.3 apresentaram variações devido à qualidade do efluente têxtil e ao armazenamento. Isso ocorreu porque a composição do efluente têxtil pode mudar devido a diferentes processos de produção ou lavagem, o que influencia os níveis de STS e DQO. Além disso, o armazenamento pode permitir reações químicas que alteram essas concentrações ao longo do tempo.

Os efluentes brutos TA e TP apresentaram maior número de sólidos totais e condutividade devido à alta concentração de produtos químicos e auxiliares. Esses resultados revelam maiores valores de matéria orgânica e inorgânica, e um número de espécies ionizadas está presente no efluente bruto da descarga da máquina do que no tanque de equalização. Para a turbidez, o efluente TA apresentou maior teor de turbidez quando comparado aos demais efluentes reais. A DQO apresentou resultados semelhantes para TP e TE e menores que o TA. O processo CF removeu uma grande porção de poluentes orgânicos e espécies interferentes dessas águas residuais brutas. Mas, para todos os parâmetros estudados, apenas a destilação por membrana poderia remover quase completamente esses poluentes. Por outro lado, a caracterização do efluente bruto mostra que o uso da DM único provavelmente apresenta desvantagens como incrustações devido às altas concentrações de sólidos, por exemplo. É importante destacar que esses efluentes representam a descarga de uma máquina de tingimento que não tem seu efluente tratado diretamente, mas é encaminhado para o tanque de equalização. Apesar desses parâmetros, a concentração de corante na descarga de uma máquina de tingimento é muito diferente de um tanque equalização em uma estação de tratamento. Por isso, é importante avaliar a eficiência do processo em diferentes cenários.

Assim, é possível observar que o tratamento integrado proporciona ótimos resultados para remoção de matéria orgânica em comparação com o processo de separação simples. A presença do CF integrado ao DMCD aumentou a eficiência na redução da condutividade. Isso pode ser atribuído ao melhor desempenho da membrana como resultado dos efeitos sinérgicos dos mecanismos de coagulação, levando a uma redução na concentração de compostos orgânicos voláteis poluentes. A baixa eficiência geral de remoção dos parâmetros avaliados

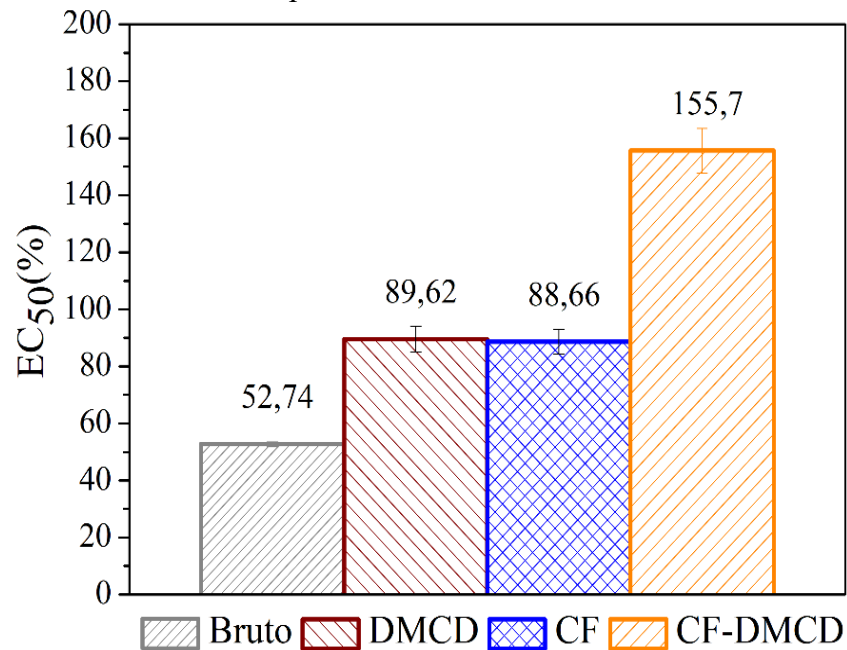
apenas por CF justifica a necessidade de uma etapa de destilação por membrana. A fim de reduzir a incrustação da membrana e aumentar a eficiência do processo, as partículas grandes foram removidas antes dos experimentos da DMCD pela aplicação de coagulação/floculação. Além disso, os resultados obtidos quando à caracterização do permeado com o processo CF-DMCD atendem os padrões necessários da água para o uso em banho de tingimento.

### 3.3.2 Estudos de ecotoxicidade

Tão importante quanto a redução dos parâmetros físico-químicos do efluente é o seu grau de toxicidade. Na Figura 3.2 é mostrado a concentração efetiva (CE50) de tóxicos que causam inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* após exposição a amostras do efluente bruto, e do retido pelo processo DMCD e o sistema integrado CF-DMCD. É possível determinar a concentração efetiva da amostra que causa efeito em 50% (EC50%) dos organismos testados. Assim, CE50% demonstra uma relação inversa com a toxicidade; quanto maiores os valores numéricos, menor a toxicidade.

A amostra bruta de TE apresentou toxicidade considerada tóxica em 15 min de exposição à bactéria *Vibrio fischeri*. Com relação ao processo integrado CF-DMCD, houve aumento da EC50%, garantindo a não toxicidade do efluente final tratado. Portanto, esses resultados fornecem fortes evidências de que um efluente de qualidade final é obtido após o sistema integrado, mostrando mais uma vez que a integração de processos melhora o tratamento de efluentes têxteis. Vale ressaltar que esses resultados são referentes ao retido do processo DMCD e CF-DMCD.

Figura 3.2– Teste de toxicidade aguda com Microtox® aos 15 min para o tanque de equalização (TE) do efluente bruto, do retido do processo DMCD e CF-DMCD.

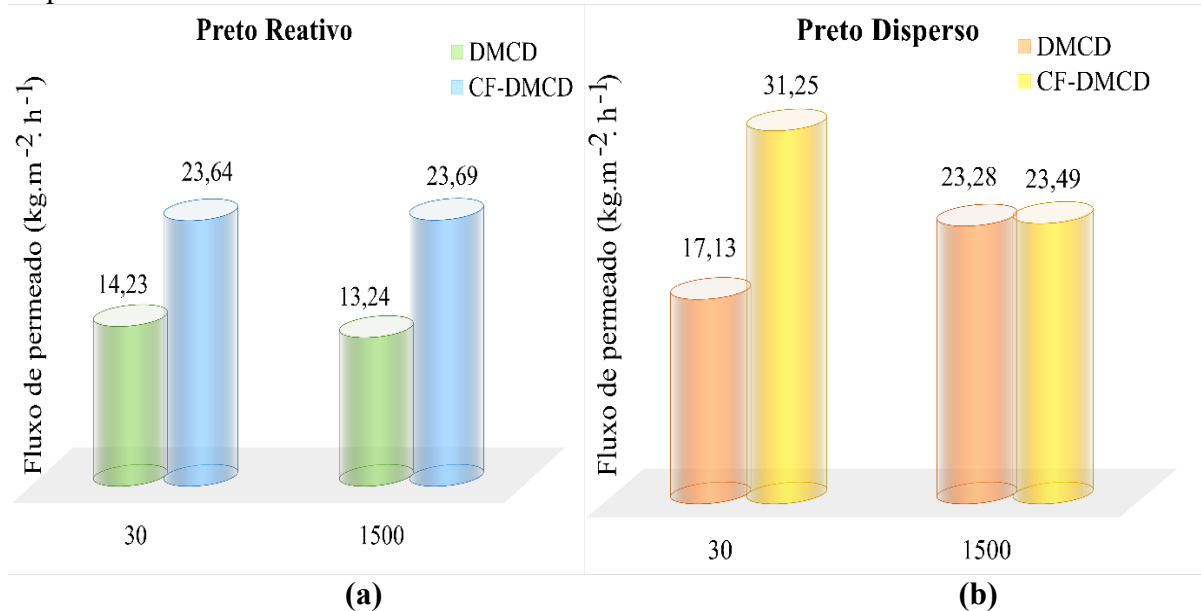


Fonte: Autor (2023).

### 3.3.3 Desempenho do CF-DMCD

Na Figura 3.3 é mostrado os resultados de fluxo de permeado para as soluções sintéticas contendo preto reativo (a) e preto disperso (b). O desempenho da DMCD único e CF-DMCD com soluções sintéticas na mesma concentração de efluente real, permite avaliar a influência da classe de corante nestes processos, e sua influência no tanque de equalização onde todos os corantes são misturados. Foi possível verificar que os valores do fluxo permeado aumentaram após o uso do processo integrado em relação ao seu valor usando a DMCD único.

Figura 3.3– Fluxo permeado para soluções de alimentação contendo (a) preto reativo e (b) preto disperso.



Fonte: Autor (2023).

Com o corante preto reativo (Figura 3.3a) observa-se um comportamento semelhante, pois para ambas as concentrações houve um aumento no fluxo de permeado usando CF-DMCD – 44,11% com a solução de 1500 mg.L<sup>-1</sup> e 39,8% com 30 mg.L<sup>-1</sup>. Porém, isso não foi observado com a solução contendo corante preto disperso (Figura 3.3 b) onde houve um aumento maior no fluxo de permeado de 45,1% com 30 mg.L<sup>-1</sup> e nenhuma diferença com solução de 1500 mg.L<sup>-1</sup>. A literatura mostra que os corantes dispersos são mais difíceis de degradar pelo processo CF. Isso ocorre porque as partículas de corante dispersas podem competir com partículas suspensas pela adsorção em coagulantes, impedindo a formação eficiente de flocos (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017). Observando as taxas de degradação (Tabela 3.3), apenas a concentração do corante apresentou taxas de redução semelhantes ao corante reativo. Neste caso, o aumento do fluxo de permeado pode ser melhorado aumentando a dosagem de PAC no processo de CF.

Os corantes reativos possuem grupos reativos que podem formar ligações químicas estáveis, sua principal característica é sua alta solubilidade em água e podem formar ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os corantes dispersos apresentam a presença de grupos hidrofóbicos, possuem caráter não iônico, são caracterizados por estruturas muito simples, tamanho molecular reduzido e dois grupos azo que permitem maior

realocação eletrônica ao longo da cadeia (SILVA *et al.*, 2021a). Por conta disso, os corantes dispersos possuem baixa solubilidade e considerando tais estruturas, a tendência é que os corantes dispersos resultem em maior deposição de partículas nas membranas, reduzindo o tamanho dos poros, causando maior influência no comportamento do fluxo do permeado. Esta redução é mais pronunciada com altas concentrações. De fato, o efluente com corante preto disperso apresentou valores de potencial zeta com carga próxima a zero (-0,98) e não é atraído ou repelido pela membrana de PVDF, contribuindo para sua deposição na membrana e reduzindo a área disponível para permeação, enquanto o efluente com corante reativo apresentou valores de potencial zeta de -66,5 (RAMLOW *et al.*, 2022).

Com esses resultados é possível observar que o fluxo do permeado depende da classe e concentração do corante presente no efluente, pois cada tipo de corante pode interagir de forma diferente com a superfície da membrana. No entanto, vale ressaltar que houve uma melhora no fluxo de permeado com a aplicação do processo CF-DMCD, mostrando a vantagem de usar um processo integrado não só para mitigar a incrustação da membrana pela redução de sólidos, mas também para aumentar o fluxo de permeado, e consequentemente a eficiência do processo. Além disso, bons resultados foram obtidos com este processo integrado, mesmo em altas concentrações de corante, indicando que esta finalidade poderia ser utilizada para tratar efluentes provenientes da máquina de descarga de tingimento.

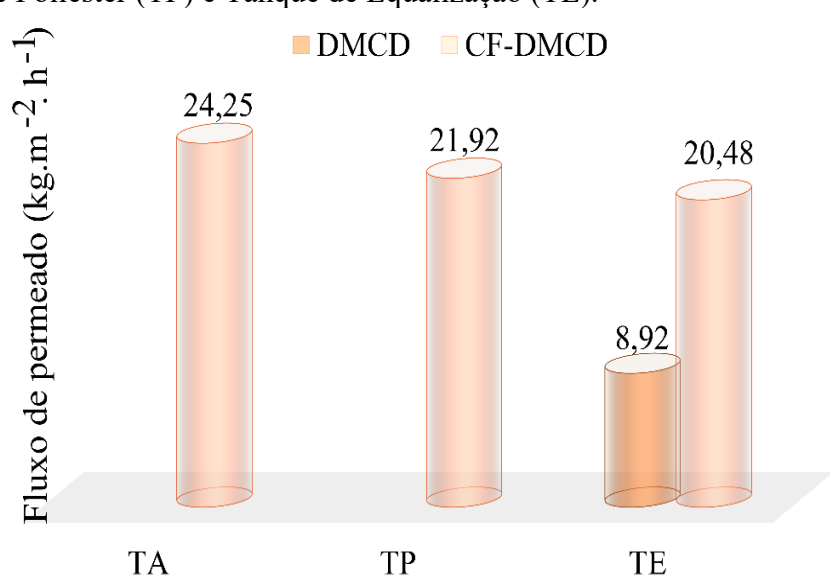
Na Figura 3.4 é mostrado os resultados do fluxo de permeado para o efluente real - Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e Tanque de Equalização (TE). Não foi possível obter os valores de fluxo de permeado e taxa de rejeição de cor para o banho de tingimento de algodão usando o DMCD único porque ocorreu o molhamento da membrana após 30 min do processo. Assim, o sistema integrado foi testado apenas para a solução do tanque de equalização. Esse comportamento umectante também foi observado por Tolentino *et al.*, (2021), onde os autores estudaram o desempenho do processo DMCD em uma mistura multicomponente com uma membrana de PTFE e soluções residuais de banho de corantes de algodão e poliéster. Após 30 min, a solução de alimentação migrou para o lado do permeado devido ao molhamento. Isso foi atribuído a uma alta concentração de solutos e à deposição de partículas na superfície da membrana.

Um fluxo de permeado estável foi observado para águas residuais de tingimento de algodão (TA) e tingimento de poliéster (TP) (Figura 3.4). Ao aplicar o CF-DMCD, não houve



molhamento da membrana, e um fluxo permeado foi obtido para ambos os efluentes. Este é um resultado muito importante, uma vez que o uso de CF-DMCD permite a recuperação de água de uma descarga de uma máquina de tingimento. Observa-se também que o fluxo de permeado obtido com efluentes reais é semelhante ao das soluções sintéticas em altas concentrações, mostrando que é possível obter maior fluxo de permeado mesmo com a composição complexa dessas correntes.

Figura 3.4– Fluxo permeado para soluções de alimentação de Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e Tanque de Equalização (TE).



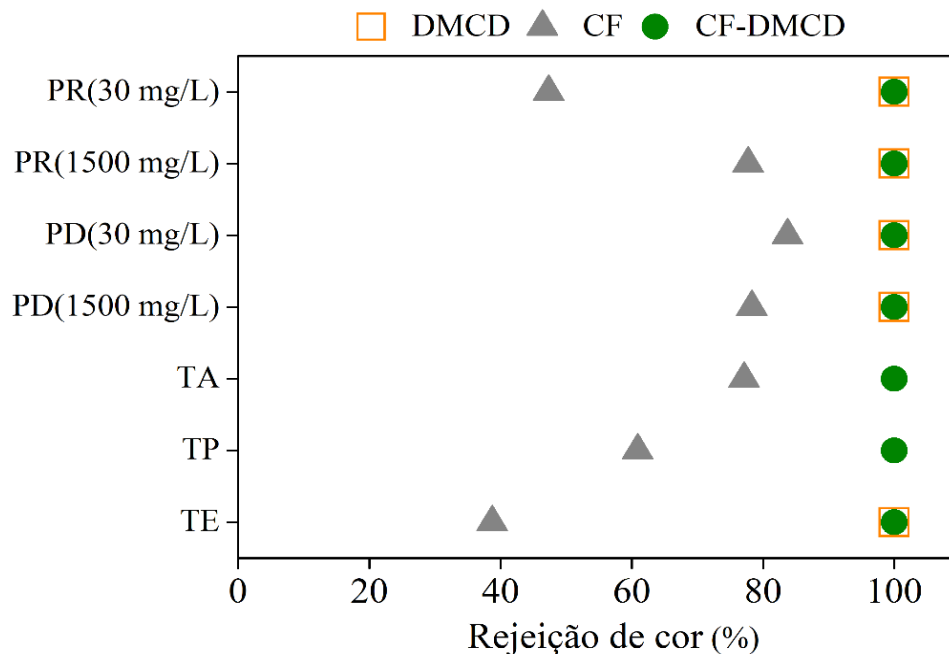
Fonte: Autor (2023).

Para o TE, o fluxo de permeado para DMCD único foi menor do que com soluções sintéticas na mesma concentração devido à presença de compostos orgânicos dissolvidos. Contudo, o aumento com o processo integrado é considerável, representando 56,44% de aumento no fluxo de permeado. Ou seja, a coagulação/floculação evitou o umedecimento da membrana e garantiu a recuperação de água de alta qualidade.

A taxa de rejeição de cor do processo DM (Figura 3.5) manteve-se alta para todas as soluções sintéticas (100%), considerando o processo integrado e o DM único. Portanto, a integração desses processos possui alto potencial de aplicação industrial, pois proporciona a remoção completa de corantes e se apresenta como uma alternativa econômica, segura e sustentável.

Um resultado importante são as taxas de rejeição de cor do processo de coagulação/floculação. É possível observar uma média de remoção de cor de 66% para todas as águas residuais após a aplicação do processo de CF. A técnica de coagulação/floculação é uma forma simples e fácil de tratar as águas residuais das indústrias têxteis; no entanto, como visto na Figura 3.5, o método não pode efetivamente remover poluentes. Assim, a crescente necessidade do mercado por processos eficientes de tratamento de efluentes levou ao uso de processos integrados. Após a aplicação da abordagem integrada, uma taxa de remoção de cor de 100% foi alcançada, mostrando como outro sistema de tratamento acoplado ao processo de CF é necessário.

Figura 3.5– Taxa de rejeição de cor para soluções de alimentação de Preto Reativo (PR), Preto Disperso (PD), Tingimento de Algodão (TA), Tingimento de Poliéster (TP) e Tanque de Equalização (TE).



Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 3.4 é mostrado o fator de incrustação (FI) para tratamento DMCD único e CF-DMCD integrado para todas as águas residuais. O efeito de incrustação ainda não é bem compreendido; O FI está relacionado à polarização da concentração e ao início do fenômeno de incrustação da membrana. Em geral, um FI menor indica a melhor propriedade anti-incrustante da membrana obtida, que depende das interações químicas de atração ou repulsão do efluente

com as membranas, ou seja, as moléculas de corante podem ser adsorvidas ou repelidas na superfície da membrana devido a essas interações e podem afetar o fluxo de permeado.

Tabela 3.4– Fator de incrustação (FI%) de efluentes têxteis para DMCD simples e CF-DMCD integrado.

Efluentes têxteis	Fator de Incrustação (FI)	
	DMCD	CF-DMCD
PR (30 mg.L <sup>-1</sup> )	43,37	5,93
PR (1500 mg.L <sup>-1</sup> )	47,31	7,73
PD (30 mg.L <sup>-1</sup> )	31,83	0
PD (1500 mg.L <sup>-1</sup> )	7,36	6,53
TA	-	3,10
TP	-	12,77
TE	64,50	18,50

Fonte: Autor (2023).

Os resultados mostraram que o processo de coagulação/floculação antes do processo DM reduziu o fator de incrustação com todas as águas residuais utilizadas. O FI obtido com a solução sintética PR é maior quando comparado às soluções PD, reforçando que a classe de corantes desempenha um papel importante na incrustação da membrana no processo DMCD. O mesmo comportamento foi observado para as soluções TA e TP, e mesmo com valores de FI maiores, este pode ser considerado um resultado muito bom. Uma razão para isso é a comparação entre o valor FI do TE que diminuiu para 18% para CF-DMCD em relação ao DMCD único. Assim, o processo integrado é uma boa alternativa para a recuperação de água de efluentes têxteis reais com uma indicação de que isso pode ser vantajoso para a integridade da membrana.

Li *et al.*, (2016b) desenvolveram um sistema de destilação por membrana em escala de laboratório para o tratamento avançado de efluentes de coqueificação, usando a coagulação como pré-tratamento. Os autores alegaram que a coagulação é eficaz em reduzir o nível de contaminantes nas águas residuais e isso, por sua vez, reduz a propensão à incrustação da membrana. Portanto, a coagulação/floculação ajuda a resolver problemas relacionados à qualidade da água utilizada nos processos da indústria têxtil, e tratamentos preliminares como o CF associado à destilação por membrana são recomendados para melhorar o desempenho e a vida útil da membrana, demonstrando a possibilidade de reutilização de membranas no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

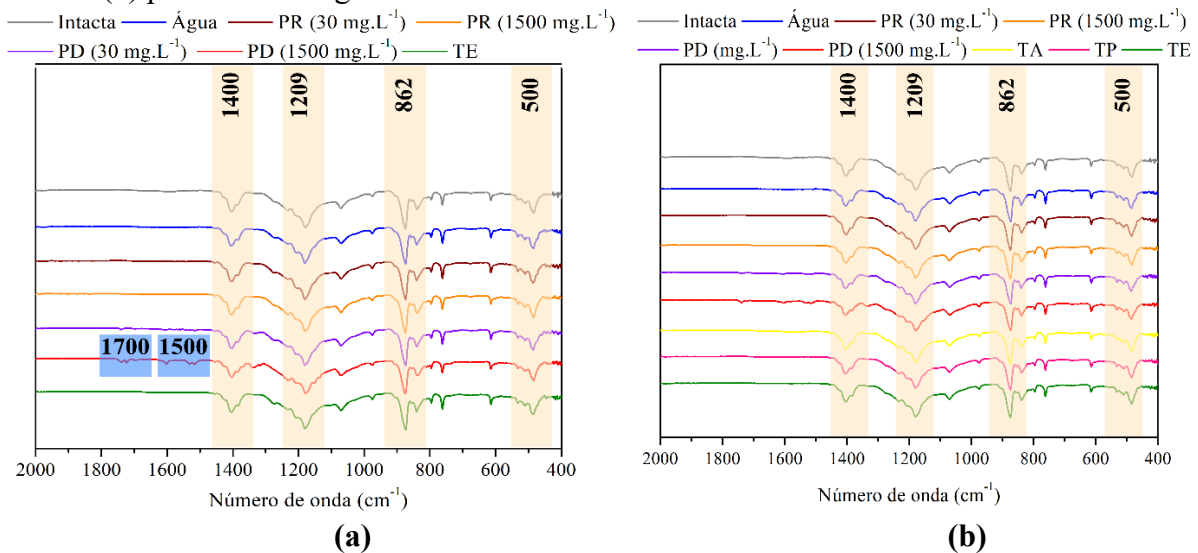
### 3.3.4 Caracterizações das membranas contaminadas

Para investigar as modificações nas membranas antes e depois dos processos DMCD e CF-DMCD, foram realizadas medidas de FTIR-ATR, RAMAN, MEV, ângulo de contato, espessura e porosidade.

A análise FTIR-ATR (Figura 3.6a e b) da membrana de PVDF intacta e contaminada mostra uma banda forte em  $1400\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de deformação angular de ligações C-H em grupos metileno ( $\text{C-H}_2$ ) ou grupos metila ( $\text{C-H}_3$ ) presentes na molécula, enquanto as bandas localizadas em  $1209\text{ cm}^{-1}$  e  $862\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração das ligações O-H e C-F, respectivamente. Todos os grupos funcionais foram preservados. Na destilação do PD ( $1500\text{ mg.L}^{-1}$ ), o espectro mostrou o aparecimento de novas bandas entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser associadas a vibrações de grupos funcionais que contêm C=O, NH e  $\text{SO}_2$ , que são características comuns das estruturas dos corantes e são responsáveis por suas propriedades de absorção de luz e cor. Estes resultados sugerem que houve uma interação química mais significativa entre o corante preto disperso e a membrana de PVDF. Como já mencionado a carga próxima a zero do corante disperso, indica que não é atraído ou repelido pela membrana de PVDF, contribuindo para sua deposição química do corante. Além disso, a remoção de corantes dispersos pelo processo CF pode ser menos eficaz do que os corantes reativos. Isso ocorre porque partículas dispersas de corante podem competir com partículas suspensas pela adsorção nos coagulantes, impedindo a formação eficiente de flocos, o que pode explicar a presença de novos grupos funcionais. No entanto, vale ressaltar que não houve molhamento da membrana e as taxas de rejeição de cor foram mantidas em 100%.

Comparando os resultados FTIR-ATR do sistema DMCD e CF-DMCD, observa-se que os grupos funcionais das membranas de PVDF não foram modificados, mostrando que mesmo com a interação entre as membranas e os componentes do efluente estudado, as membranas contaminadas não tiveram sua estrutura química alterada. Isso foi demonstrado, inclusive, para a membrana de PVDF utilizada no tratamento do corante PD ( $1500\text{ mg.L}^{-1}$ ), que a estrutura inicial e as propriedades da membrana não foram modificadas. Após o sistema integrado CF-DMCD, observou-se que as características da membrana foram preservadas corretamente.

Figura 3.6– Espectros de FTIR-ATR das membranas de PVDF para DMCD único (a) e CF-DMCD (b) para todas as águas residuais têxteis estudadas.



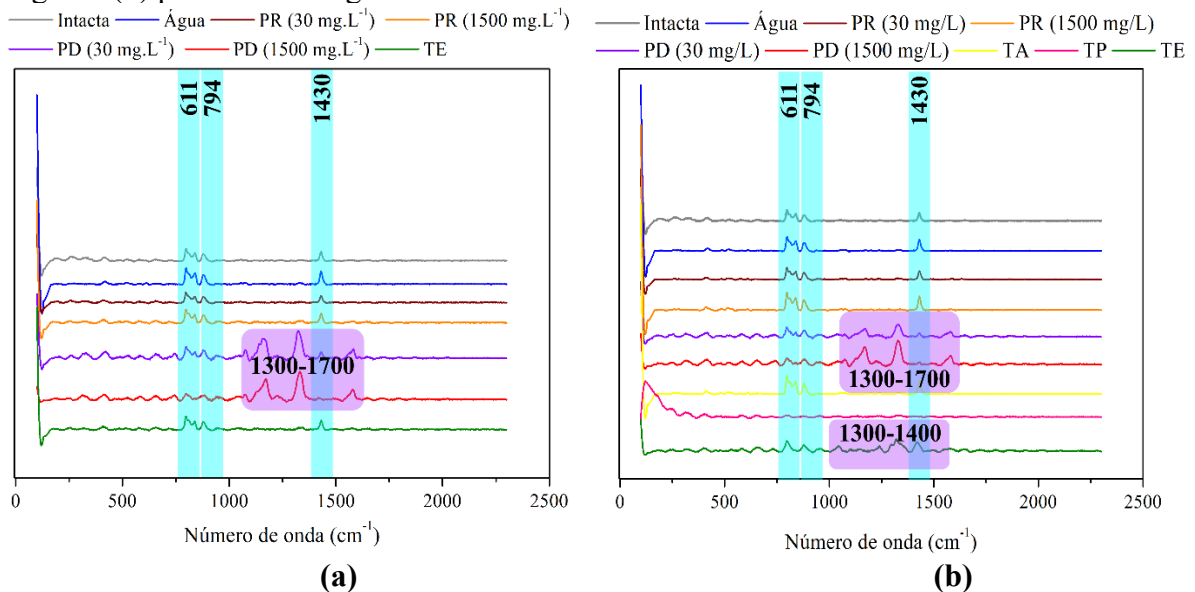
Fonte: Autor (2023).

Assim como nas análises FTIR-ATR, a espectroscopia Raman foi utilizada para verificar possíveis alterações moleculares das membranas. A espectroscopia Raman é eficaz na identificação de grupos funcionais, como ligações simples e duplas em moléculas orgânicas. As Figuras 3.7a e 3.7b ilustram os espectros Raman para membranas usadas com os processos DMCD e CF-DMCD para todas as águas residuais estudadas. Todas as membranas de PVDF apresentaram picos de 611, 794 e 1430  $\text{cm}^{-1}$ , característicos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, pico em 611  $\text{cm}^{-1}$  é característico da fase  $\alpha$  do PVDF e está associado a vibrações torcionais (as vibrações torcionais referem-se ao movimento de torção em torno de uma ligação química, geralmente em uma molécula. Elas ocorrem quando os átomos ligados por uma ligação covalente giram em torno do eixo da ligação) das ligações C-C na cadeia polimérica do PVDF, pico em 794  $\text{cm}^{-1}$  também está associado à fase  $\alpha$  do PVDF e está relacionado às vibrações torcionais das ligações C-H na cadeia polimérica, e o pico em 1430  $\text{cm}^{-1}$  é característico da fase  $\beta$  do PVDF e está relacionado a vibrações da ligação C-F, que é uma ligação carbono-flúor na cadeia polimérica do PVDF (MUNIRASU *et al.*, 2017).

As diferenças estruturais na morfologia das amostras só foram visualizadas nas membranas utilizadas para tratar efluentes contendo PD (30 e 1500  $\text{mg.L}^{-1}$ ). As mudanças nos picos indicam que as mudanças moleculares que ocorreram na região dos picos de 1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  e provavelmente estão relacionadas às características do corante PD. Apesar disso, a membrana com corante disperso manteve um alto valor de fluxo de permeado com alta rejeição

de cor, possivelmente devido à baixa concentração de corante e ao curto tempo de operação considerado no presente trabalho.

Figura 3.7– Espectros RAMAN das membranas de PVDF para DMCD único (a) e CF-DMCD integrado (b) para todas as águas residuais têxteis estudadas.



Fonte: Autor (2023).

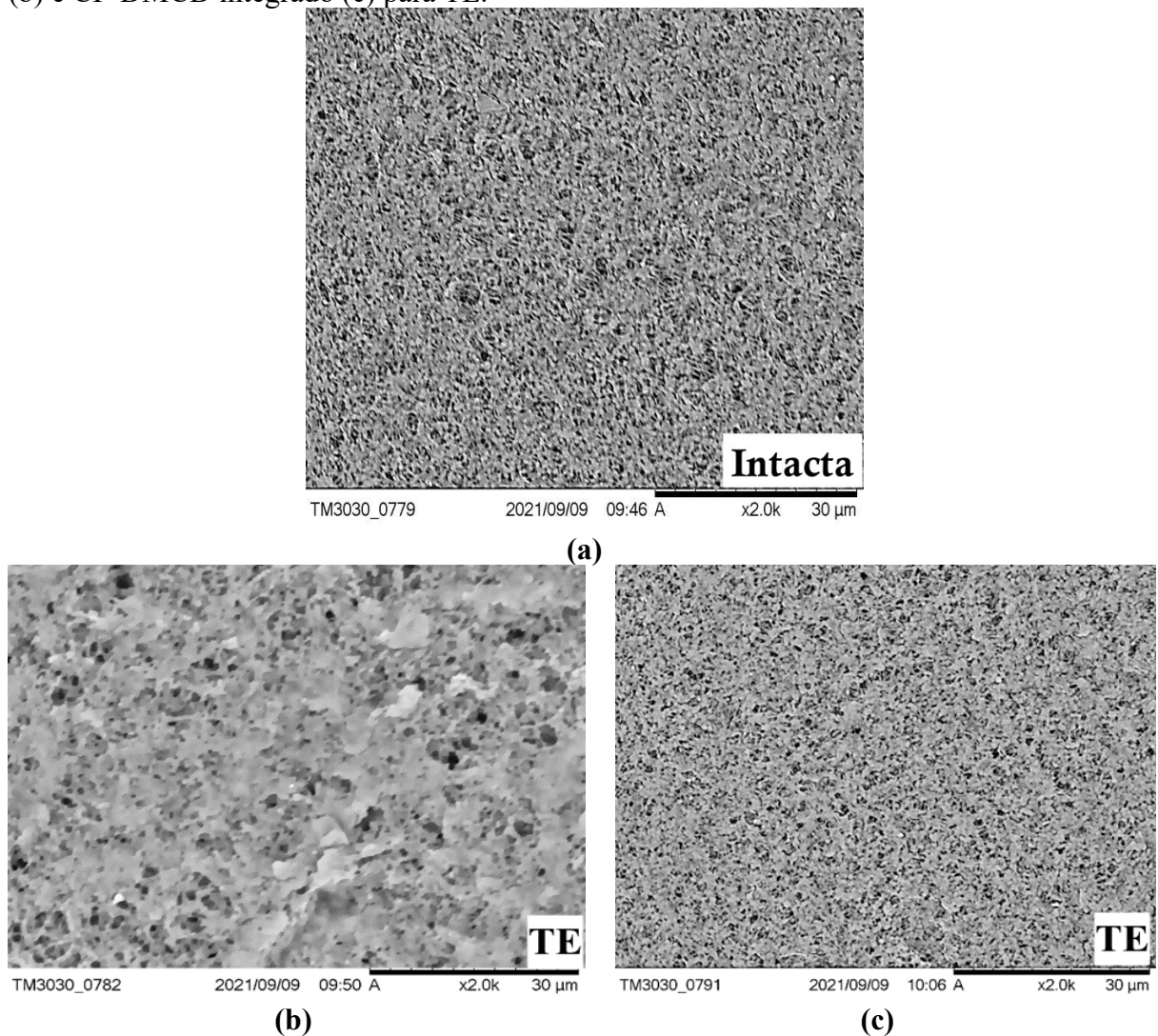
Alguns fatores, como peso molecular, solubilidade, difusividade, hidrofobicidade e carga de corante, estão relacionados à incrustação da membrana e podem afetar o processo de incrustação (MADALOSSO *et al.*, 2020). Nos estudos de Madalosso *et al.* (2020) e Laqbaqbi *et al.*, (2019b) foi observado que os corantes catiônicos como o corante PD resultaram em uma maior deposição de partículas nas membranas utilizadas, ocasionando uma diminuição no tamanho dos poros da membrana, o que corrobora os resultados obtidos no presente trabalho. Vale ressaltar, que a insolubilidade dos corantes dispersos não está relacionada à sua carga, mas sim à sua estrutura química que não é compatível com a água. Com o processo CF-DMCD integrado (Figura 3.7 b), houve uma recuperação parcial das estruturas modificadas apenas com o DMCD único. A camada de incrustação feita na superfície das membranas não foi capaz de modificar completamente as características das membranas, mesmo para o corante disperso, indicando mais uma vez o potencial do processo CF-DMCD para o tratamento de efluentes têxteis.

Após os testes DMCD e CF-DMCD, as superfícies das membranas usadas para tratar efluentes reais foram visualizadas nas imagens de MEV (Figuras 3.8 e 3.8). Nota-se que a

membrana PVDF usada no tratamento TE com o DMCD único foi totalmente coberto pelas camadas de incrustação, enquanto em comparação com as imagens MEV referentes aos sistemas integrados CF-DMCD, apenas uma pequena quantidade de incrustação foi observada após o tratamento.

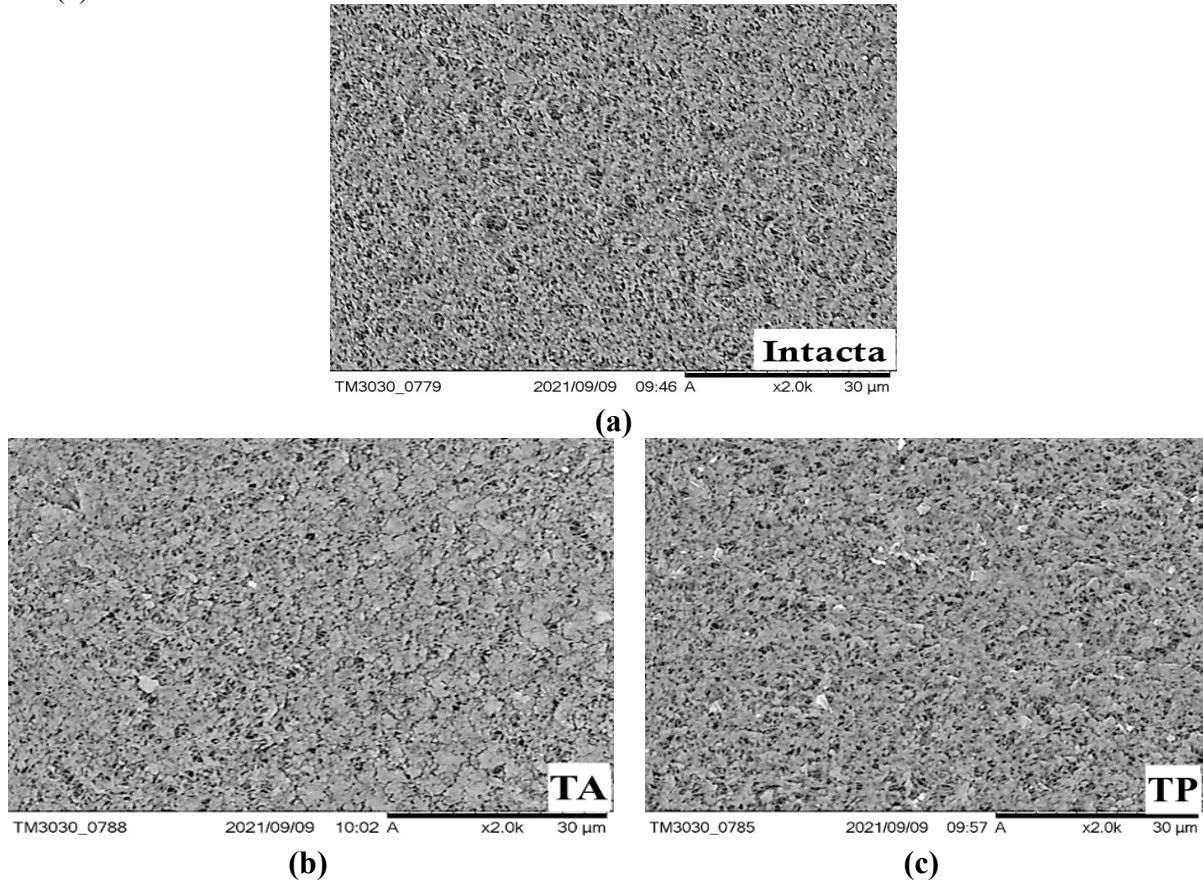
Visualmente, observou-se que há poros fechados na membrana de PVDF para efluentes TA (Figura 3.9a) e TP (Figura 3.9b), causados pela deposição de partículas do efluente, quando comparados à imagem MEV da membrana intacta. No entanto, apesar desta deposição sobre a membrana, ainda se observa um bom fluxo de permeado e alta rejeição de cor, indicando que esses efluentes não poderiam alterar a estrutura das membranas.

Figura 3.8– MEV das membranas de (a) PVDF intacta e usadas nos experimentos DMCD único (b) e CF-DMCD integrado (c) para TE.



Fonte: Autor (2023).

Figura 3.9– MEV das membranas de PVDF intacta (a) usadas com CF-DMCD para TA (b) e TP (c).



Fonte: Autor (2023).

Os valores de espessura são apresentados na Tabela 3.5. Não houve variação nos resultados comparando os valores da membrana de PVDF intacta, antes e após o processo integrado para todos os efluentes estudados. Isso indica que não há formação de camada torta de filtração causada por incrustações na membrana.

Na Figura 3.10 é mostrado o ângulo de contato das membranas intactas e após os processos de destilação por membranas. A diminuição do ângulo de contato antes e depois para todas as membranas utilizadas em ambos os tratamentos é clara, mas O gráfico sugere também que o processo DMCD da solução sintética PR (1500 mg/L) também diminuiu a hidrofobicidade da membrana. Conseqüentemente, garantir que o CF seja processado como um DMCD integrado pode efetivamente reduzir os problemas de incrustação da membrana.

Por outro lado, todas as membranas tornaram-se hidrofílicas após o processo DM das águas residuais reais (Figura 3.10b). A maior diferença foi para o TE, cujo ângulo de contato diminuiu para 58,05°. Essa redução no valor do ângulo de contato pode ser atribuída à interação



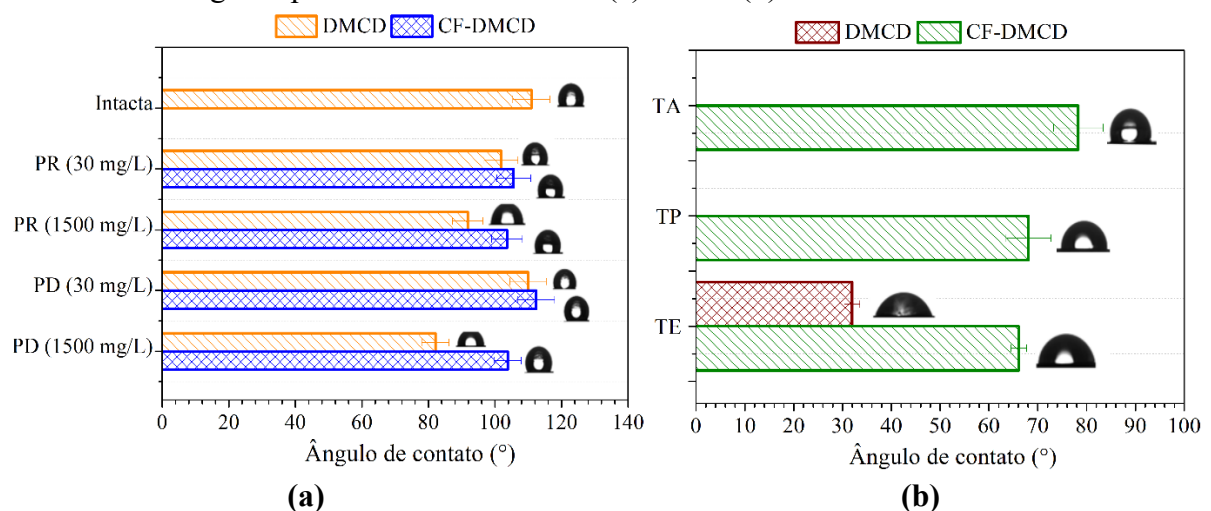
de corantes e auxiliares químicos com a superfície da membrana de PVDF. No entanto, o DMCD apresentou excelente estabilidade de fluxo e rejeição de cor nos processos aplicados. Em estudos da literatura também foi identificada uma diminuição do ângulo de contato devido aos fenômenos de incrustação e interação do corante com a superfície da membrana, além da presença de tensoativos nos banhos residuais de tingimento, prejudicando o funcionamento da DMCD (ABDEL-KARIM *et al.*, 2021; LAQBAQBI *et al.*, 2019b; TOLENTINO *et al.*, 2021).

Tabela 3.5– Espessura ( $\mu\text{m}$ ) das membranas de PVDF para DMCD único e CF-DMCD integrado) para toda as águas residuais têxteis estudadas.

Espessura ( $\mu\text{m}$ )		
<b>Intacta</b>	184,00 $\pm$ 0,004	
<b>Água</b>	183,00 $\pm$ 0,005	
	<b>DMCD</b>	<b>CF-DMCD</b>
<b>PR (30 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	192,00 $\pm$ 0,04	192,00 $\pm$ 0,03
<b>PR (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	197,00 $\pm$ 0,04	196,00 $\pm$ 0,06
<b>PD (30 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	200,00 $\pm$ 0,02	180,00 $\pm$ 0,01
<b>PD (1500 mg.L<sup>-1</sup>)</b>	176,00 $\pm$ 0,05	180,00 $\pm$ 0,01
<b>TA</b>	-	200,00 $\pm$ 0,04
<b>TP</b>	-	191,00 $\pm$ 0,02
<b>TE</b>	191,00 $\pm$ 0,002	193,00 $\pm$ 0,04

Fonte: Autor (2023).

Figura 3.10– Ângulo de contato das membranas de PVDF usadas nos experimentos DMCD e CF-DMCD integrado para efluentes sintéticos (a) e reais (b).



Fonte: Autor (2023).

Vale ressaltar que comparando os resultados para os processos DMCD único e CF-DMCD, pode-se observar que o ângulo de contato é mais afetado pelo processo único (DMCD) do que pelo processo integrado (CF-DMCD).

### 3.3.5 Processo integrado CF-DMCD com outros tratamentos de águas residuais

Como o processo CF-DMCD aplicado ao tratamento de efluentes têxteis é uma novidade, os resultados obtidos no presente trabalho foram comparados com dados disponíveis na literatura para estudos do processo CF-DMCD com outros efluentes reais. Além disso, foi comparado com estudos utilizando o processo CF integrado com Nanofiltração (CF-NF) e Ultrafiltração (CF-UF) aplicado a efluentes da indústria têxtil (Tabela 3.6). Embora os fatores do processo CF-DMCD, como as condições de operação, a membrana e o tipo de alimentação, sejam diferentes de outros processos, os resultados do presente trabalho se mostraram promissores em comparação com outros estudos. Ao aplicar o CF-DMCD no tratamento de efluentes têxteis, observam-se taxas de degradação superiores aos valores relatados na literatura.

Tabela 3.6– Comparação dos melhores resultados obtidos neste trabalho com dados disponíveis na literatura sobre processos integrados.

Tratamento integrado	Tipo de efluente	Taxa de degradação (%)	Membrana	Referências
CF-NF	Têxtil	90,0	Poliamida	(RIERA-TORRES; GUTIÉRREZ-BOUZÁN; CRESPI, 2010)
CF-NF	Têxtil	99,0	Polieterimida	(LIANG <i>et al.</i> , 2014)
CF-DMCD	Efluente de coque	99,7	PTFE	(LI <i>et al.</i> , 2016b)
CF-UF	Têxtil	84,32	PES	(BELUCI <i>et al.</i> , 2019)
CF-DMCD	Águas residuais municipais	99,82	PTFE	(LIU <i>et al.</i> , 2020b)
CF-DMCD	Farmacêutico	100,0	PTFE	(JEONG <i>et al.</i> , 2021)
CF-DMCD	Têxtil	31,2	PVDF	Este estudo

Fonte: Autor (2023).

No geral, esses resultados demonstram que o processo CF-DMCD tem potencial para o tratamento de efluentes têxteis industriais. Informações valiosas para a compreensão do desempenho do processo CF-DMCD são fornecidas, o que é crítico para o desenvolvimento

desta tecnologia em práticas de recuperação de efluentes têxteis. Portanto, esta é uma tecnologia alternativa para proteção ambiental e crescimento sustentável da indústria têxtil. Além disso, esses resultados indicam que processos integrados de coagulação/floculação com processos de membrana melhoram a qualidade da água e o tratamento de efluentes, trazendo benefícios ambientais críticos, reduzindo a poluição e promovendo a sustentabilidade ambiental.

### 3.3.6 Importância ambiental e industrial

A indústria têxtil é um importante setor no Brasil, que atua há quase 200 anos. Mundialmente, o Brasil é a maior Rede Têxtil completa do Ocidente, está entre os cinco maiores fabricantes de denim, entre os quatro maiores na produção de malhas e além de referência em *beachwear*, *jeanswear* e *homewear*. No Brasil, emprega-se diretamente 1,34 milhões de trabalhadores em sua cadeia produtiva e mais de 8 milhões de empregos indiretos, com faturamento de US\$ 190 bilhões por ano para uma produção têxtil média (ABIT, 2023).

Sabendo da importância do setor têxtil no Brasil e reconhecendo o grande número de efluentes gerados, e que os tratamentos convencionais apresentam desvantagens/limitações, este trabalho mostra que o estudo de processos alternativos e suas eficiências para sanar esses impactos são necessários. Dada a importância da água limpa como um recurso estratégico, especialmente após a diminuição do abastecimento de água doce, é importante encontrar o equilíbrio certo entre crescimento econômico e proteção ambiental sem sacrificar nenhum dos dois na batalha contra a poluição global da água.

O tratamento CF-DMCD oferece benefícios ambientais ao gerar permeado de alta qualidade que pode ser reutilizado, reduzindo assim o consumo de água doce e evitando as emissões de gases de efeito estufa. No caso da indústria têxtil, o calor residual do processo de tingimento pode gerar economia de energia durante a DM, que é um processo simples que pode ser instalado próximo às máquinas de tingimento para recuperar a energia térmica presente no efluente. E a água recuperada de alta qualidade pode ser utilizada em outros processos têxteis (já que esta é uma exigência neste setor industrial), enquanto o retido rico em compostos pode ser reaproveitado no processo de tingimento ajustando sua composição. O CF-DMCD também pode ser associado a energias renováveis, como a energia solar. Essas grandes vantagens diferenciais despertam um interesse crescente no desenvolvimento industrial dessa tecnologia.

Além disso, esta pesquisa permite que os tomadores de decisão da indústria têxtil adotem as abordagens aqui apresentadas para avaliar os recursos a serem alocados para melhorias de processos e seus impactos financeiros e ambientais, bem como estratégias ambientais em relação aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), como água potável, energia acessível e mitigação das mudanças climáticas.

No entanto, a própria DM ainda está em escala de laboratório devido a contratempos intrínsecos que impedem seu teste piloto. Apesar dos resultados promissores dos recentes avanços no uso de fontes alternativas de calor para alimentar sistemas DM para tratamento de efluentes têxteis, do ponto de vista comercial é importante melhorar o processo de síntese de membranas e materiais para que membranas altamente porosas e permeáveis com maior fluxo sejam aplicadas. Este estudo mostra que o sistema DM pode ser integrado a outras técnicas de tratamento que possam proporcionar a recuperação e reutilização da água.

### 3.4 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou uma nova perspectiva de aplicação do processo CF e DMCD no tratamento de efluentes industriais têxteis. A viabilidade do sistema integrado CF-DMCD foi avaliada na recuperação de efluentes têxteis reais da descarga da máquina e do tanque de equalização. Além disso, foram avaliadas as caracterizações físico-químicas e a toxicidade do efluente. Os resultados indicaram que o CF integrado foi fundamental para o melhor desempenho da destilação por membrana, garantindo maior fluxo de permeado, menor fator de incrustação das membranas em relação ao tratamento DMCD único.

Os processos DMCD e CF usados separadamente mostraram boas eficiências em rejeição de cor, condutividade, DQO, STS e turbidez. No entanto, a aplicação do sistema integrado CF-DMCD apresentou os maiores índices de eficiência. A toxicidade da exposição à bactéria *Vibrio fischeri* ao efluente TE foi removida pelo processo integrado, garantindo a alta qualidade da água recuperada. Para todas as membranas utilizadas, comprovou-se através das caracterizações que o CF-DMCD garantiu as mesmas características comportamentais da estrutura de superfície da membrana de PVDF, e que seus grupos funcionais foram preservados, defendendo mais uma vez a capacidade do sistema CF-DMCD aplicado ao tratamento de efluentes têxteis.

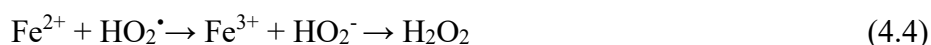
Nesse sentido, este trabalho mostrou que o processo integrado CF-DMCD é eficiente para o tratamento de efluentes complexos, tem alto potencial de aplicação industrial e oferece uma alternativa segura e sustentável. A análise da composição do efluente e da estrutura da membrana pode fornecer uma referência para a destilação por membrana no tratamento de outros efluentes industriais, e mostra o potencial de aplicação do CF-DMCD em efluentes têxteis reais.

## 4 INTEGRAÇÃO ENTRE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

### 4.1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água, caracterizando como um dos setores industriais que mais gera efluentes com diversas substâncias poluentes (MUNIR *et al.*, 2023). Foi relatado que 0,06–0,40 m<sup>3</sup> de água é consumido por kg de material manufaturado, e que os corantes são os principais compostos orgânicos encontrados nas águas residuais têxteis (YILMAZ *et al.*, 2023). Outros poluentes são produtos químicos como álcalis, ácidos, ceras, gorduras, sais, aglutinantes, surfactantes e agentes redutores. Assim, devido à sua estrutura tóxica a maioria dos poluentes das águas residuais têxteis são difíceis de degradar (BIDU *et al.*, 2023).

Um dos métodos propostos para o tratamento de efluentes têxteis são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Na oxidação avançada, os radicais hidroxila, que são oxidantes altamente reativos, são gerados para causar a degradação dos poluentes. Neste processo, compostos orgânicos reagem com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na presença de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), resultando na quebra de substâncias orgânicas em moléculas menores e dióxido de carbono, ou seja, o peróxido de hidrogênio em meio ácido, possui o íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>) como catalizador da reação, formando o radical hidroxila como principal produto, como é descrito nas Equações 4.1-4.6, o íon ferroso inicia a decomposição do peróxido de hidrogênio resultando na grande geração de radicais hidroxila, além de gerar o íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; ZHANG *et al.*, 2019b).



Os POAs são considerados mais eficazes na remoção de poluentes tóxicos das águas residuais em comparação com os processos biológicos, físicos e químicos tradicionais. Estes últimos têm as limitações de alta exigência de energia e produção de poluentes secundários durante o processo de tratamento (AKYILDIZ *et al.*, 2023). Dentre os POAs, o processo Fenton é um dos mais econômicos. As vantagens em relação a outras técnicas de oxidação são a simplicidade do equipamento e as condições operacionais normalmente empregadas. O peróxido de hidrogênio é seguro e fácil de manusear e não representa uma ameaça ambiental, pois se decompõe em água e oxigênio. Da mesma forma, o ferro é barato, seguro e ecológico (LI *et al.*, 2019). O Fenton também tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de águas residuais altamente poluídas, como cosméticos (ANDRADE *et al.*, 2020) azeite (AYTAR *et al.*, 2013; FLORES *et al.*, 2018; JUSTINO *et al.*, 2010), têxteis (BADMUS *et al.*, 2020; KULEYIN; GÖK; AKBAL, 2021; NIDHEESH; RAJAN, 2016; XAVIER *et al.*, 2015), produtos farmacêuticos (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; GHERNAOUT; ELBOUGHDIRI; GHAREBA, 2020; KANTAR; ORAL; OZ, 2019; MACKULAK *et al.*, 2015), água produzida (RICCERI *et al.*, 2019), entre outros.

Este método tem algumas limitações, principalmente a necessidade de pH ácido para evitar a precipitação de hidróxido de ferro e a produção de lodo uma vez que o pH neutro é restaurado. Além disso, um dos problemas em relação a aplicação de POAs em meio aquoso, tem sido limitada pelas dificuldades na separação e reciclagem de catalisadores da água tratada (NAIDU *et al.*, 2020a).

A Destilação por Membrana (DM) também é um método eficaz para o tratamento de efluentes têxteis. É um processo de separação acionado termicamente amplamente adotado na dessalinização, mas também para diferentes aplicações ambientais relacionadas ao tratamento de água (TOLENTINO *et al.*, 2022). É uma tecnologia emergente que consiste em um processo térmico no qual apenas moléculas de vapor passam através de uma membrana hidrofóbica porosa. A característica mais importante da destilação por membrana é a capacidade de passar o vapor de água (partes voláteis) através dos poros da membrana hidrofóbica porosa e coletar como permeado em uma forma pura. Esse processo pode ser especialmente competitivo quando o calor está disponível como fonte de energia: é o caso da indústria têxtil, onde as temperaturas dos efluentes gerados podem exceder 80 °C devido ao calor do processo de tingimento (SILVA *et al.*, 2021a). As principais aplicações da DM além

da dessalinização (MAHMOUDI; DATE; AKBARZADEH, 2020; REN *et al.*, 2015; SERVI *et al.*, 2016; YADAV; LABHASETWAR; SHAHI, 2021) e águas residuais têxteis (CHONG *et al.*, 2016; RAMLOW *et al.*, 2019a; TOLENTINO *et al.*, 2021), incluem águas residuais farmacêuticas (JEONG *et al.*, 2021; WOLDEMARIAM *et al.*, 2016) e concentração de soluções aquosas (FOUREAUX *et al.*, 2020; PERFILOV; ALI; FILA, 2018; REZAEI *et al.*, 2017).

Apesar de seu excelente desempenho DM, o umedecimento dos poros e a incrustação da membrana são as desvantagens encontradas. Nesse caso, o desempenho da DM pode ser bastante aprimorado pelo uso de pré-tratamento adequado. Como a operação da DM requer que a tensão superficial da água de alimentação seja suficiente para impedir a permeação do líquido, é particularmente propensa a molhar quando a água de alimentação contém substâncias de baixa tensão superficial, como óleos, surfactantes, substâncias húmicas e suas combinações (TOLENTINO *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, a integração de POAs com processos de membrana tem recebido atenção crescente para o tratamento eficaz de efluentes industriais. Muitos estudos mostraram que os processos integrados demandaram menos tempo de tratamento e menores dosagens de reagentes, tornando o processo mais eficiente e econômico do que os processos autônomos (MIRZA *et al.*, 2020). Vale ressaltar que esses processos integrados ainda não são consolidados e precisam de mais pesquisas. Portanto, na Tabela 4.1 apenas é resumido os principais estudos com a tecnologia de destilação por membrana integrada com POAs para tratamento de águas residuais têxteis.

Observa-se que os poucos estudos disponíveis se concentraram principalmente em tratamentos da DM integrados com a fotocatalise, e todas as tecnologias foram usadas antes do processo de separação. Nos trabalhos envolvendo a fotocatalise, os processos são compostos por uma unidade de destilação fotocatalítica, na qual, a unidade de destilação por membrana foi conectada ao reator fotocatalítico para obter uma melhor eficiência de remoção dos corantes (> 99%) em fluxo de líquido variáveis, e também para separar as partículas do catalisador. Assim, a integração do Fenton e da DM pode resultar na conversão de poluentes complexos em moléculas biodegradáveis, produzindo água recuperada de alta qualidade, e gerando menos quantidade de lodo (NADEEM *et al.*, 2019). Este fator motiva a otimização e o desenvolvimento de uma série de configurações integradas de última geração.



Tabela 4.1– Levantamento da literatura sobre processos de Destilação por Membranas integrados a Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluentes têxteis.

Pré- tratamento	Pós- tratamento	Efluente	Referência
Fotocatálise	DMCD	Corantes Azo (Vermelho ácido 18, amarelo ácido 36 e Verde direto 99)	(MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2007)
Fotocatálise	DM	Corantes diretos	(MOZIA; MORAWSKI, 2009)
Fotocatálise	DM	Corantes têxteis mono-azo e poli-azo	(MOZIA <i>et al.</i> , 2010)
Fotocatálise	DM	Corante laranja de metila	(HUO <i>et al.</i> , 2013)
Fotocatálise	DMCD	Águas residuais de corantes contendo nitrogênio	(HOU <i>et al.</i> , 2017)
Fotocatálise	DM	Corantes reativo	(YATMAZ; DIZGE; KURT, 2017)

Fonte: Autor (2023).

O principal objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar um sistema integrado entre o processo Fenton e a DM (Fenton-DM) para a recuperação de águas residuais têxteis, e permitir um fácil gerenciamento do efluente final. Os efluentes de uma etapa de oxidação de Fenton são então alimentados ao sistema DM, e o potencial desse esquema integrado é examinado destacando suas vantagens e limitações atuais. Os experimentos deste estudo foram realizados com dois tipos de águas residuais, uma água residual real e uma solução sintética com concentração de corante semelhante a água residual real. Foram realizados ensaios sem as etapas de neutralização e filtração (FT) e com neutralização e filtração (FT-NT), para estudo da influência dessas etapas no processo integrado Fenton-DM. As caracterizações físico-químicas das águas residuais e as caracterizações de membranas foram realizadas.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Características das águas residuais e métodos analíticos

Os experimentos deste estudo foram realizados com dois tipos de alimentação, uma água residual real e uma solução sintética. A água residual real foi coletada da entrada do Tanque de

Equalização (TE) cedida por uma empresa têxtil de Santa Catarina, Brasil. Conforme informações fornecidas pela empresa, a água da TE foi gerada na produção de fibras contendo 70% de poliamida, 21% de Poliéster, 6% de Viscose e 3% de algodão. Os corantes ácidos são corantes aniônicos onde, quimicamente a sua base cromófora é formada por grupos azóicos; antraquinônicos, tri-fenilmetânicos, nitro e ftalocianina. São solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos e esta classe de corantes é utilizada para tingir lã, seda e poliamidas. Nesse sentido, a solução sintética foi preparada com corante ácido (Trimacid CP 194), adquirido da TMX (Brasil). Essa classe de corante foi selecionada por ser normalmente utilizada no tingimento de fibra de poliamida que corresponde a maior concentração do efluente real que foi coletado na indústria têxtil. As características das águas residuais estudadas estão resumidas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2– Caracterização físico-química dos efluentes têxteis.

	<b>Preto ácido</b>	<b>Tanque de equalização</b>
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	1000	808,8
Condutividade (μS.cm <sup>-1</sup> )	35,0	18,8
pH	5,7	9,0
Potencial Zeta (mV)	-20,8	-3,6
STS (g.L <sup>-1</sup> )	300,0	125,0
Turbidez (NTU)	174,0	71,0

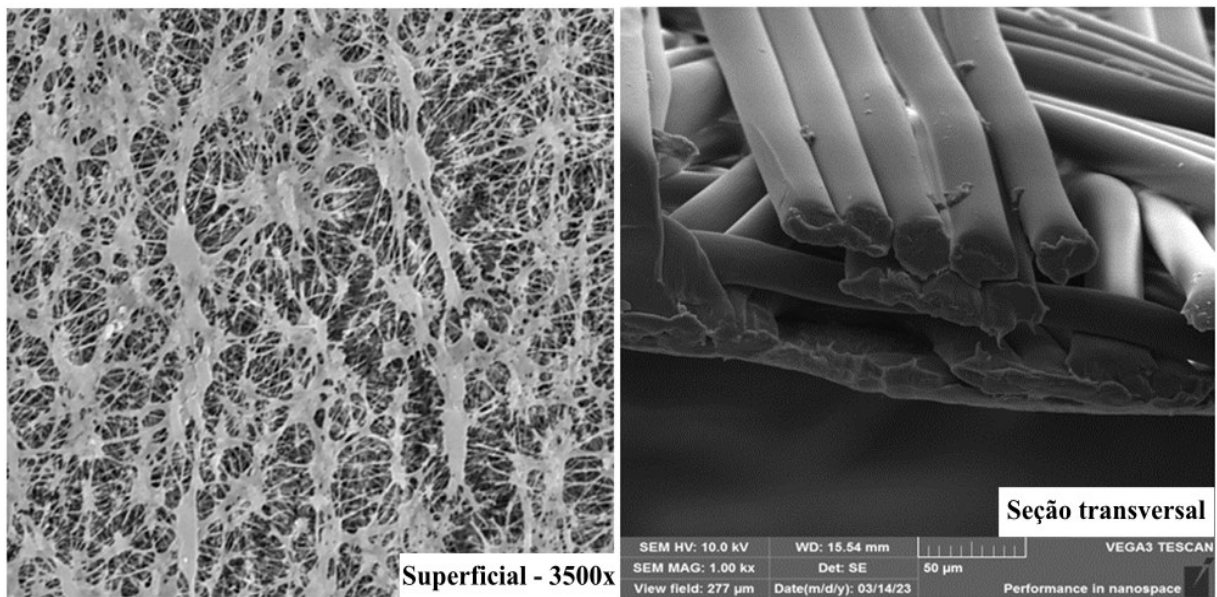
Fonte: Autor (2023).

As águas residuais foram caracterizadas em termos de concentração de corante, condutividade, pH, Potencial Zeta, Sólidos Totais em Suspensão (STS) e turbidez. Para avaliação das concentrações de corante, as águas residuais foram analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (HITACHI U-1900), enquanto a condutividade elétrica (μS.cm<sup>-1</sup>) foi medida com um medidor de condutividade (Digimed DM-32), e o pH foi medido com um pHmetro digital (Digimed – DM-23). O potencial zeta (mV) foi analisado no Stabino (Microtrac Europe GmbH), enquanto a quantidade de STS (g.L<sup>-1</sup>) foi determinada pelo método padrão APHA 2540 D (STS seco a 105 °C) e a turbidez (NTU) foi mensurada usando um turbidímetro (TB-2000- LAB 1000). O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice A.

#### 4.2.2 Membranas e caracterizações das membranas

Duas membranas poliméricas hidrofóbicas foram testadas na configuração DMCD, uma membrana comercial de Politetrafluoretileno (PTFE) produzida pela *Membrane solutions* (China) e uma membrana de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) desenvolvida em laboratório. A área útil de permeação da membrana é igual a 0,001385 m<sup>2</sup>. A membrana de PTFE apresentou espessura ( $\delta$ ) de  $166,00 \pm 0,08 \mu\text{m}$ , ângulo de contato de  $119,10^\circ \pm 0,05$ , porosidade ( $\epsilon$ ) de  $75,00\% \pm 0,05$ , tamanho médio de poro de  $0,22 \mu\text{m}$  e suporte de polipropileno. Na Figura 4.1 é mostrado a fotomicrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície e seção transversal da membrana de PTFE intacta.

Figura 4.1– Micrografias de MEV da superfície e seção transversal da membrana de PTFE intacta.

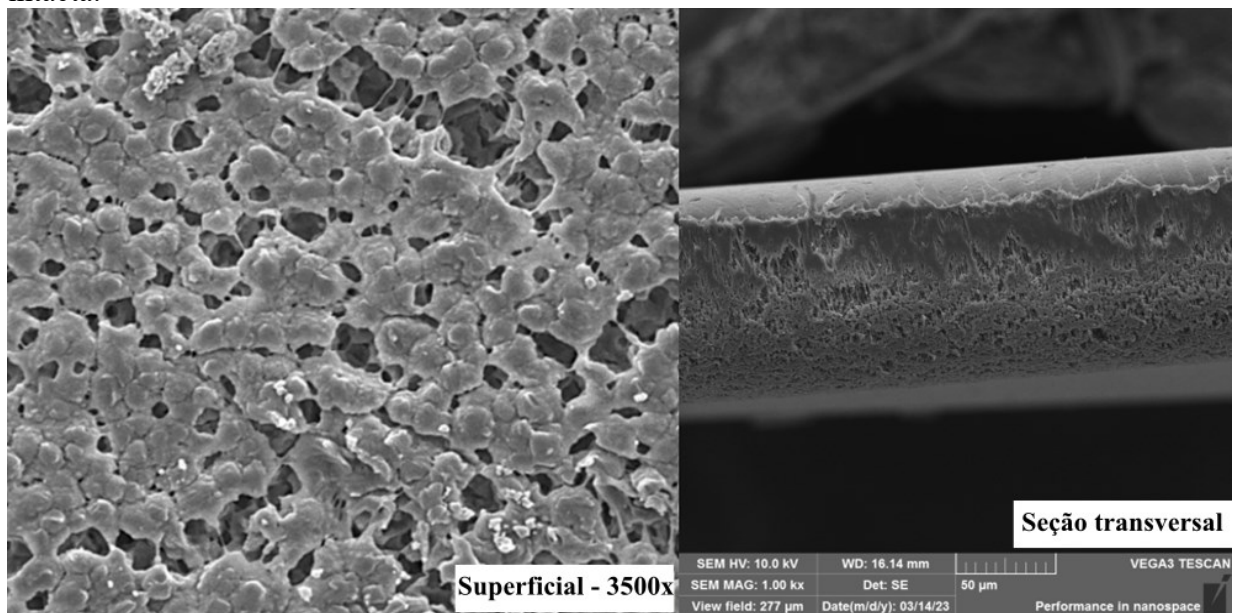


Fonte: Autor (2023).

A abordagem de inversão de fase foi empregada para preparar as membranas de PVDF. Para a preparação da membrana o PVDF (15% em peso) e o polietilenoglicol (PEG) PEG-400 (1% em peso) é dissolvido em solvente Dimetilformamida (DMF) em um béquer com a ajuda de um agitador magnético mantido a  $60^\circ\text{C}$  a uma taxa de 500 rpm. Após 4 h de agitação, uma solução homogênea amarelada pálida é obtida. A solução é levada para um banho de sonicação (UNIQUE, USC-1600A) por 30 min para remover as bolhas de ar presentes na solução, em seguida é resfriada por 30 min. O procedimento de fundição de fita foi feito em suporte de vidro

com a ajuda de um bastão de vidro, em seguida é colocada em um banho não solvente (água deionizada) por 24 h, seguidas de 24 h de secagem. A membrana de PVDF foi caracterizada por espessura ( $\delta$ ) de  $140,00 \pm 0,01 \mu\text{m}$ , ângulo de contato de  $101,25^\circ \pm 0,01$ , porosidade ( $\epsilon$ ) de  $78,3\% \pm 1,8$  e suporte de polipropileno. Na Figura 4.2 é mostrado as micrografias de MEV da superfície e seção transversal da membrana PVDF intacta.

Figura 4.2– Micrografias de MEV da superfície e seção transversal da membrana de PVDF intacta.



Fonte: Autor (2023).

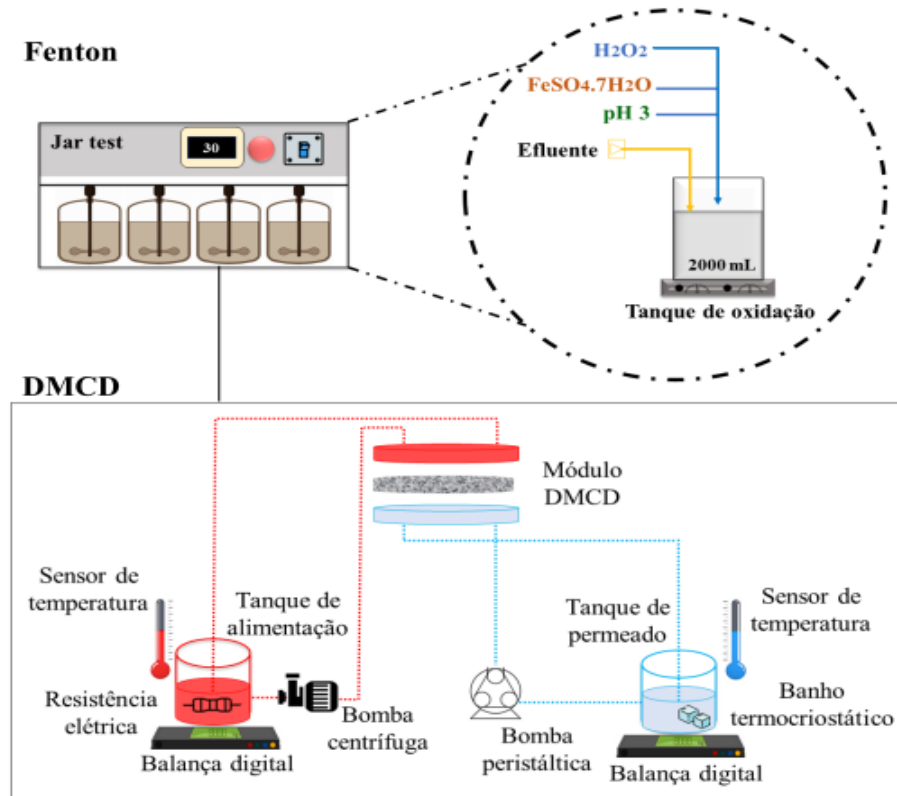
A estrutura e a morfologia das membranas foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDX) (SEM-JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope). Um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Tensor 27 Bruker) foi usado para avaliar a composição química de membranas originais e contaminadas. A análise foi realizada em 32 varreduras, na resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando o módulo ATR (Attenuated Total Reflection) devido à opacidade da membrana. Para avaliar a hidrofobicidade das membranas, medidas de Ângulo de Contato (AC) foram feitas em triplicata em um Goniômetro (Ramé-Hart, 250) em conjunto com o software de imagem DROPimage. O volume da gota utilizada para cada medida foi de  $5 \mu\text{L}$ . A espessura das membranas foi determinada realizando dez leituras em pontos aleatórios das mesmas com o paquímetro digital MTX 316119. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice B.

### 4.2.3 Processo integrado Fenton-DM

Os ensaios do processo Fenton foram realizados em reator de bancada (jar test - QUIMIS), utilizando Peroxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e Sulfato Ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Para a definição das faixas dos valores das variáveis foi realizada uma pesquisa bibliográfica de trabalhos que avaliaram o processo Fenton para tratamento de efluente têxtil. As concentrações definidas obedeceram às melhores condições de proporção de  $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$  ( $[750 \text{ mg} \cdot L^{-1}]:[37,5 \text{ mg} \cdot L^{-1}]$ ) (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010). Foram adicionados 2000 mL do efluente têxtil ao reator, posteriormente, o valor da concentração de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em seguida a concentração de  $H_2O_2$ . O pH foi monitorado e mantido em 3 pelas soluções padrões de  $H_2SO_4$  e  $NaOH$ . O reator foi colocado em constante agitação por 1h. Após foi realizado a neutralização e filtração por 2h, o sobrenadante foi coletado e usado para análise e como matriz de alimentação para os testes da DM. Também foram realizados ensaios sem as etapas de neutralização e filtração (FT) e com neutralização e filtração (FT-NT), para estudo da influência dessas etapas no processo integrado Fenton-DM.

Os experimentos utilizando a Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD), foram conduzidos aplicando as membranas de PTFE e PVDF. A unidade consiste em um módulo plano, reservatório de alimentação, reservatório de permeado, bomba centrífuga, bomba peristáltica, resistência térmica e banho termocriostático digital. As bombas de circulação foram usadas para circular o permeado e a alimentação em contracorrente através do módulo de membrana. As condições de operação foram definidas com base em estudos da literatura que avaliaram a DM aplicada à recuperação de efluentes têxteis. A vazão de alimentação foi definida como  $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  e a do permeado como  $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . A temperatura de entrada do permeado foi mantida a  $20^\circ\text{C}$ , enquanto a temperatura de entrada da alimentação foi mantida a  $60^\circ\text{C}$ . Os volumes iniciais foram de 2 L para a alimentação e 0,6 L para o permeado. A duração dos experimentos foi de 4 h (SILVA *et al.*, 2020a). Todos os experimentos foram operados em um sistema integrado Fenton-DM em escala de bancada. Este sistema incluiu os dois processos de tratamento simultâneos. O esquema do processo integrado Fenton é mostrado na Figura 4.3. Uma fotografia da unidade de destilação por membranas pode ser observada no Apêndice D.

Figura 4.3– Diagrama esquemático da unidade de processo Fenton-DM integrado.



Fonte: Autor (2023).

#### 4.2.4 Conversão e cinética de degradação do corante

A degradação do corante segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, deste modo a constante  $k$  pode ser calculada pela expressão da Equação 4.7 e a eficiência de degradação pela Equação 4.8, sendo que  $C_i$  e  $C_f$  correspondem às concentrações inicial e final do corante modelo, respectivamente;  $k$  à constante cinética de reação de pseudo-primeira ordem e  $t$  ao tempo de tratamento.

$$-k \times t = \ln \frac{C_f}{C_i} \quad (4.7)$$

$$\text{Degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (4.8)$$

O fluxo de permeado  $J$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) foi medido registrando a massa de água recebida no lado do permeado de acordo com a Equação 4.9, onde  $\Delta M$  são as massas de permeado (kg)

no tempo  $\Delta t$  (h) do processo, e  $A$  é a área efetiva da membrana ( $m^2$ ). A taxa de rejeição de cor (%) fornece a porcentagem de rejeição de corante alcançada no processo DMCD, foi calculada conforme a Equação 4.10, onde  $C_a$  e  $C_p$  corresponde à concentração do corante no lado da alimentação e do corante no lado do permeado, respectivamente. O cálculo do  $C_p$  considera o efeito de diluição (Equação 4.11), onde  $M_i$  e  $M_f$  são as massas inicial e final e  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final do lado do permeado.

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (4.9)$$

$$TR\% = \frac{C_a - C_p}{C_a} = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (4.10)$$

$$C_p = \frac{C_f \times M_f - C_i \times M_i}{M_f - M_i} \quad (4.11)$$

Na Equação 4.12 é apresentado o cálculo do Fator de Incrustação da membrana (FI%), onde  $J/J_{H_2O}$  indica a razão do fluxo permeado de efluente para o fluxo permeado de água pura, ambos com 4 h de operação.

$$FI (\%) = \left(1 - \frac{J}{J_{H_2O}}\right) \times 100 \quad (4.12)$$

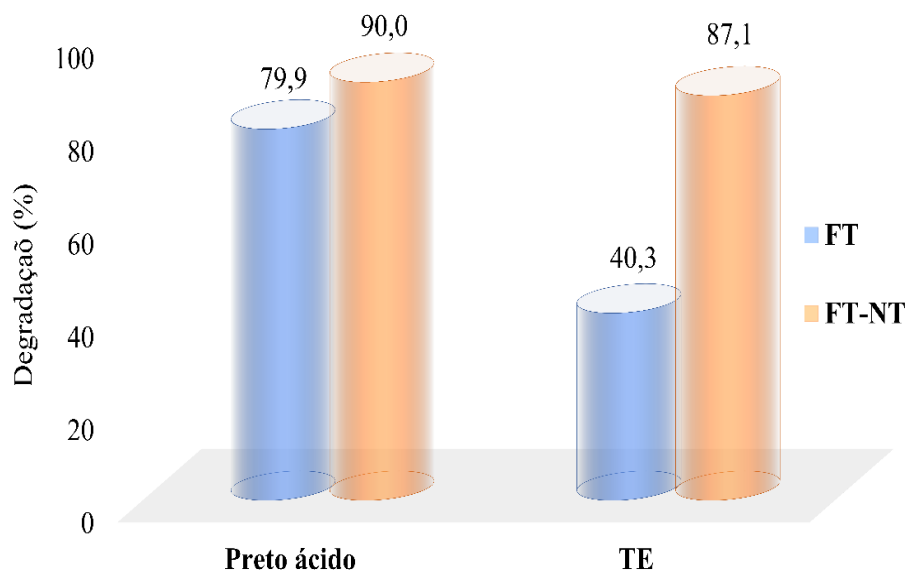
### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4.4 e na Tabela 4.3 é resumido os resultados da oxidação de Fenton em termos de eficiência de degradação e remoção, após 60 min em relação aos contaminantes presentes nos efluentes estudados. Foram estudadas as reações Fenton com FT sem filtração e neutralização e FT-NT com filtração e neutralização, com a finalidade de analisar quais as influências dessas etapas sobre o processo integrado Fenton-DM.

Como todos os experimentos foram realizados em condições constantes, observou-se que o número de radicais hidroxila formados não foi suficiente para degradar 100% dos efluentes. As porcentagens de degradação obtidas no processo FT foram menores em relação ao processo FT-NT. O processo FT-NT com solução de corante preto ácido apresentou a maior taxa de degradação, 90% após 60 min, dentre todos os testes realizados. No entanto, esse

resultado é cerca de 1% superior ao obtido para o processo FT-NT para TE. Neste caso, a estrutura química do contaminante pode ter influenciado nos valores de degradação, sendo que a neutralização e a filtração também contribuem para a remoção dos constituintes orgânicos. Na etapa de neutralização, formaram-se precipitados de ferro e, conseqüentemente, a matéria orgânica associada ao ferro foi removida da solução. Todos esses resultados demonstram que a neutralização é uma etapa importante, e melhores resultados são obtidos quando essa etapa é realizada, porque se consegue uma redução adicional de poluentes. Contudo, é fundamental considerar que a etapa de neutralização demanda reagentes químicos e requer filtração, gerando, conseqüentemente, maior volume de resíduos sólidos. Portanto, o desempenho do processo integrado foi avaliado comparando-se a eficiência da DM, com o efluente após a reação de Fenton, e após a neutralização desta reação.

Figura 4.4– Taxas de remoção pelas reações de FT (sem filtração e neutralização) e FT-NT (com filtração e neutralização).



Fonte: Autor (2023).

As características físico-químicas dos efluentes após o processo Fenton são apresentadas na Tabela 4.3. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos reduziram os parâmetros da água bruta de entrada. Observa-se que ainda há concentração de corantes, turbidez e sólidos nos efluentes, confirmando que não houve 100% de degradação dos efluentes. Assim, é importante ressaltar que os processos de tingimento são muito sensíveis ao ferro, que promove a ligação do corante, diminuindo a eficiência do processo. Entretanto, destaca-se



novamente o resultado obtido com o sistema sem a etapa de neutralização. O ganho na redução de sólidos totais e turbidez no sistema FT-NT em relação ao FT é pequeno, mesmo com o valor de degradação sendo significativamente diferente entre os dois sistemas.

Estudos cinéticos mostraram que a degradação do efluente seguiu uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem. Vários pesquisadores afirmam que a reação de Fenton para a degradação do corante segue uma cinética de pseudo-primeira ordem da taxa inicial de degradação, em vez de todo o processo (AKYILDIZ *et al.*, 2023). As constantes de taxa de reação aparente ( $K_{app}$ ) resultantes são mostradas na Tabela 4.3. De acordo com esses resultados, o processo Fenton tem o menor  $K_{app}$  para remoção de TE no processo FT ( $1,4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e o maior  $K_{app}$  de remoção de corante de  $6,4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  foi obtido para FT-NT para corante preto ácido. Com relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante o processo de Fenton, indica-se que à medida que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminui na solução, a formação de OH é prejudicada, iniciando a etapa lenta da reação.

Tabela 4.3– Taxas de remoção para FT e FT-NT.

	FT*		FT-NT**	
	Preto ácido	TE	Preto ácido	TE
Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	219,8	482,6	109,6	104,1
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	921,0	1,9	2,0	2,0
pH	2,8	3,0	5,3	5,9
Potencial Zeta (mV)	1,2	-0,3	0,2	-3,4
STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	85,0	43,0	28,0	35,0
Turbidez (NTU)	5,48	23,1	2,90	1,02
Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,164	0,192	0,166	0,192
$K_{app}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$4,5 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$6,4 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-1}$

\*FT: sem neutralização e filtração

\*\*FT-NT: com neutralização e filtração

Fonte: Autor (2023).

Assim, fica claro que integrar esse processo oxidativo com a separação por membrana pode permitir a produção de água com qualidade suficiente para o reúso, preservando as características da membrana resultantes da redução de sólidos, por exemplo. Indicando que a integração do Fenton e a destilação por membrana pode ser adequado para o tratamento de efluentes complexos que contêm uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, que não podem ser tratados de forma eficaz por métodos convencionais.

### 4.3.1 Desempenho de Fenton-DM

Um dos principais objetivos deste estudo é investigar o desempenho do processo integrado Fenton-DM na remoção de contaminantes têxteis. Considerando que a reação de Fenton não necessariamente resulta na completa mineralização dos contaminantes, mas sim na sua transformação em moléculas orgânicas oxidadas, é importante explorar abordagens complementares para garantir a eficácia total no tratamento de efluentes contaminados.

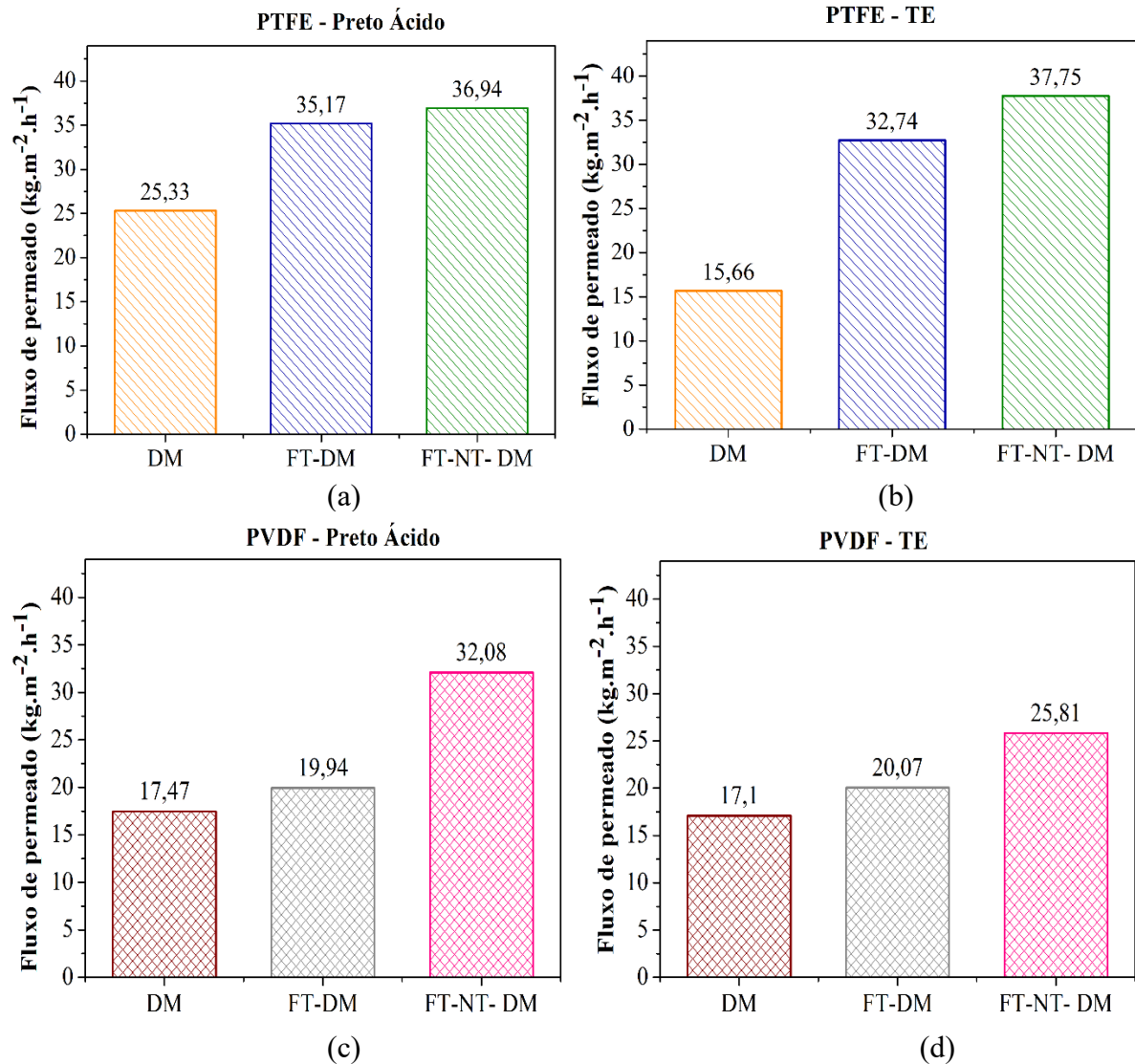
Na Figura 4.5 é mostrado os fluxos de permeado para o processo DM único e Fenton-DM (FT: sem filtração e neutralização e FT-NT: com filtração e neutralização) para as membranas de PTFE e PVDF. Melhorias no desempenho da DM foram alcançadas utilizando o processo integrado FT-NT-DM, conforme mostrado na Figura 4.5. Avaliando o processo integrado como um todo, a maior permeabilidade foi obtida com o sistema FT-NT-DM, com membrana de PTFE e TE como efluente, seguido de corante ácido nas mesmas condições (FT-NT-DM), com membrana de PTFE. Esses resultados marcam incremento em comparação com a aplicação única da DM, onde observou-se um aumento de até 140% na recuperação do fluxo permeado. Vale ressaltar que houve aumento do fluxo de permeado em todos os testes estudados dos processos integrados.

Analisando a influência do tipo de oxidação (FT e FT-NT) integrada com o processo DM é observado que houve um maior fluxo de permeado nos estudos em que a oxidação é seguida de neutralização e filtração (FT-NT), este resultado já era esperado em vista que essas etapas melhoram a qualidade das águas residuais recuperadas, garantido uma maior permeabilidade pelas membranas. No entanto a neutralização após o tratamento leva à precipitação de ferro, que origina grandes quantidades de lodo de hidróxido de ferro que necessitam de mais depuração. Neste cenário, o tratamento FT-NT-DM pode aumentar custos operacionais.

Na oxidação de FT-DM é obtido um fluxo de permeado com incremento de até 113%, mostrando também uma boa recuperação de água tratada, lembrando que nesse processo não há a etapa de neutralização e filtração, ou seja, a água recuperada antes de passar pelo processo DM apresenta uma água de menos qualidade e os fenômenos de incrustação governados por interações hidrofóbicas entre compostos orgânicos e o material de membrana DM (PTFE e PVDF) podem causar a deposição e fixação de macromoléculas na superfície da membrana,

influenciando o comportamento na interface membrana, justificando o decréscimo do fluxo de permeado do FT-DM em relação ao FT-NT-DM.

Figura 4.5– Fluxo de permeado para DM único e Fenton-DM para as membranas de PTFE e PVDF.



Fonte: Autor (2023).

Comparando as membranas de PTFE e PVDF, o maior fluxo de permeado foi obtido para as membranas de PTFE em ambos os efluentes estudados. A membrana de PVDF apresentou menor fluxo de permeado, o que é explicado por sua menor hidrofobicidade quando comparada à membrana de PTFE. A hidrofobicidade dos materiais poliméricos está associada à cadeia molecular de cada polímero. Além disso, esta comparação mostra que os efluentes

têxteis têm diferentes comportamentos de fluxo de permeado devido à natureza química de cada efluente. Quando a influência da etapa de neutralização é comparada especificamente, pode-se observar que o aumento mais significativo no fluxo de permeado resultante desta etapa (FT-NT-DM em relação a FT-DM) para a membrana de PTFE é de 15%, e para membrana PVDF é de 60%. Assim, integrar o processo oxidativo sem realizar a neutralização pode ser uma opção interessante, pois pode reduzir o custo total e o consumo de energia sem uma etapa adicional.

A eficiência do processo Fenton-DM também foi avaliada a Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), pH, o Potencial Zeta (mV), STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a Turbidez (NTU) e a Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do permeado recuperado (Tabela 4.4). Com esses resultados o processo de tratamento Fenton-DM obteve remoção de efetivamente todas as partículas suspensas no efluente sintético e no efluente do banho de tingimento têxtil. Este resultado também não sugere consequências óbvias na umectação da membrana, ou seja, nenhuma contaminação do permeado, obtendo um permeado de alta qualidade, podendo ser utilizado para reutilização e fins de descarga.

Tabela 4.4– Taxas de remoção pelas do processo integrado Fenton-DM para as membranas de PTFE e PVDF.

	DM		FT*-DM		FT-NT**-DM	
	Preto ácido	TE	Preto ácido	TE	Preto ácido	TE
Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1	1	1	1	1	1
pH	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
Potencial Zeta (mV)	-27,2	-27,2	-27,2	-27,2	-27,2	-27,2
STS ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0	0	0	0	0	0
Turbidity (NTU)	0,38	0,31	0,38	0,32	0,37	0,20
Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	-	0	0	0	0

\*FT: sem neutralização e filtração

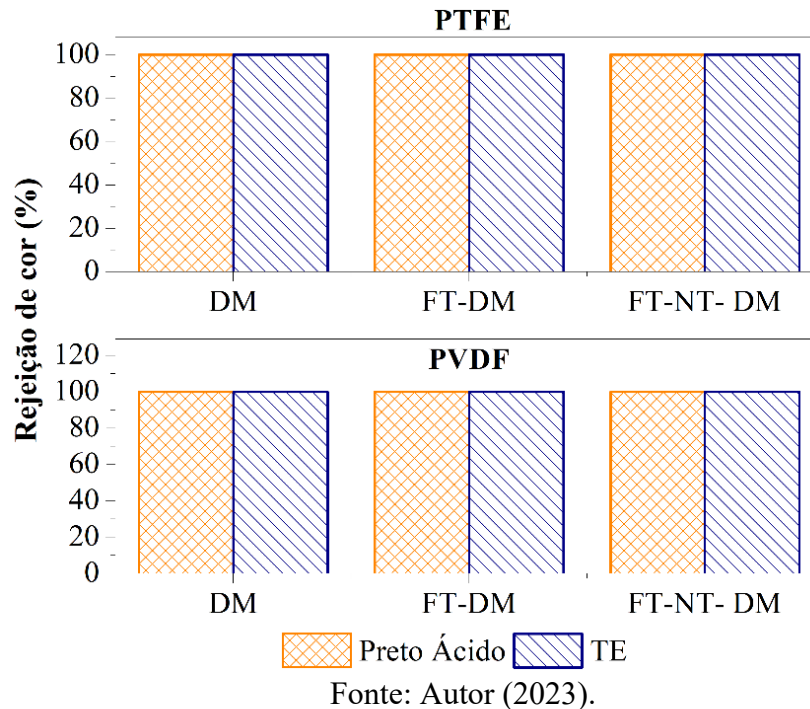
\*\*FT-NT: com neutralização e filtração

Fonte: Autor (2023).

As membranas de PTFE e PVDF produziram uma rejeição extremamente alta para todos os efluentes, 100% de rejeição de cor durante o processo DM e Fenton-DM como é mostrado na Figura 4.6. Todas as membranas apresentaram Potencial Zeta negativo o que justifica os

excelentes resultados de rejeição obtidos uma vez que ocorre a repulsão das cargas negativas presentes na superfície das membranas, ou seja, como a membrana de PTFE e PVDF são carregadas negativamente poucas moléculas dos corantes são adsorvidas na superfície devido à repulsão dos grupos sulfonatos. Os elevados valores de rejeição de cor podem ser justificados também pela alta hidrofobicidade das membranas, o que diminui o contato das gotas de solução com a superfície da membrana. Esses resultados demonstraram a eficiência do processo DM e do processo integrado Fenton-DM.

Figura 4.6– Taxa de rejeição de cor para soluções de alimentação do corante preto ácido e TE para as membranas de PTFE e PVDF.



Na Tabela 4.5 é mostrado o fator de incrustação (FI%) do processo DM e Fenton-DM para as membranas e efluentes estudados. Como o fator de incrustação representa o declínio do fluxo durante a operação DM, o uso de Fenton-DM resultou em menor declínio do fluxo para as membranas. Os resultados mostram que o processo Fenton-DM foi capaz de reduzir o fator de incrustação de todas as membranas utilizadas. Esse resultado pode ser atribuído à alta carga de remoção de matéria orgânica pelo processo Fenton, que contribuiu para a ausência de incrustação da membrana.

Tabela 4.5– Fator de incrustação (FI%) dos efluentes têxteis estudados para DM único e Fenton-DM integrado.

Processos	Fator de incrustação (FI%)			
	PTFE		PVDF	
	Preto ácido	TE	Preto ácido	TE
<b>DM</b>	42,1	64,2	2,9	5,0
<b>FT*- DM</b>	19,7	25,2	0	0
<b>FT-NT**- DM</b>	15,6	13,8	0	0

\*FT: sem neutralização e filtração

\*\*FT-NT: com neutralização e filtração

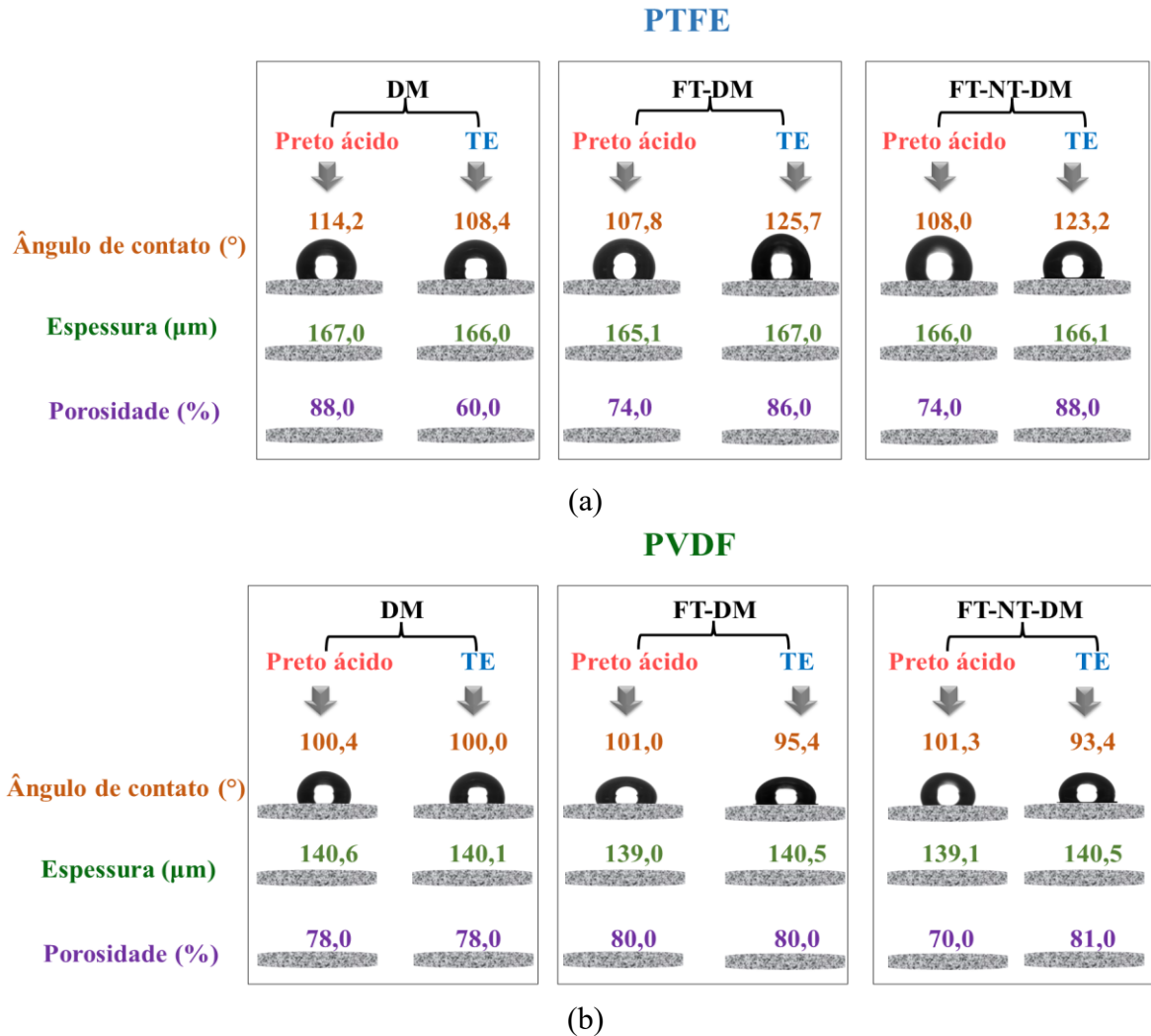
Fonte: Autor (2023).

### 4.3.2 Caracterização das membranas contaminadas

Para investigar as modificações nas membranas dos processos DM e Fenton-DM, medições de ângulo de contato, espessura, porosidade, FTIR-ATR, MEV e EDX foram realizadas. Os ângulos de contato obtidos para as membranas utilizadas com efluentes tratados pelos processos DM e Fenton-DM são visualizados na Figura 4.7. Como pode ser observado, o AC médio para a membrana de PTFE utilizada neste estudo está em torno de 119,1°, e o AC médio valor da membrana PVDF é 101,25°, indicando hidrofobicidade das membranas e, portanto, adequação para um processo DM bem-sucedido. Os resultados mostram que os ângulos de contato variaram de 107,8° a 125,7° para a membrana de PTFE e de 93,4° a 101,0° para a membrana de PVDF, porém, esse resultado ainda mantém o caráter hidrofóbico da membrana, pois ângulos acima de 90° caracterizam esse parâmetro.

Como as membranas de PTFE e PVDF possuem grupos funcionais apolares, apresentam baixa afinidade com a água, indicando que a química da superfície e as forças eletrostáticas determinam diretamente o nível de molhamento e estabilidade do líquido na superfície do material. A diminuição mais significativa da AC ocorreu com a membrana de PTFE quando a AC caiu para 107,8°, valor que corresponde a uma diminuição de 11,3° em relação à obtida com a membrana intacta (119,1°). Esse declínio mostra que a presença de corantes na solução afeta o ângulo de contato das membranas, e essa diminuição também pode estar relacionada ao acúmulo de ferro na superfície da membrana, que possui característica hidrofílica. Pequenas mudanças nos valores deste parâmetro foram observadas para as membranas de PVDF contaminadas. Ainda assim, mantiveram seu caráter hidrofóbico mesmo com a composição altamente complexa do TE.

Figura 4.7– Ângulo de contato, Espessura, Porosidade das membranas de PTFE (a) e PVDF (b) utilizadas nos experimentos DMCD e Fenton-DM integrados para efluentes sintéticos e reais.



Fonte: Autor (2023).

A espessura da membrana tem um efeito considerável no fluxo do permeado e tem um papel importante na definição da resistência à transferência de massa. Deve-se notar que o fluxo de permeado pode ser seriamente limitado pela espessura da membrana, e uma camada de membrana espessa pode levar a um fluxo de permeado baixo, o que não é esperado nas investigações da DM. Neste estudo, a espessura da membrana não apresentou variação relevante, indicando que a espessura das membranas não foi alterada (Figura 4.7). Assim, é possível considerar que se houve deposição de corantes na camada superficial da membrana não teve a capacidade modificar a espessura das membranas, garantindo eficiência do processo DM e também do Fenton-DM

Na Figura 4.7 também é mostrado os valores de porosidades para as membranas e efluentes estudados. As membranas mais porosas apresentam maior área de superfície de evaporação ou mais canais de poros para difusão, o que pode aumentar o fluxo de permeado, porém geralmente são acompanhadas de maiores tamanhos de poro, o que pode aumentar o risco de molhabilidade. Nesse sentido este estudo mostra uma alta porosidade das membranas o que pode causar maior área disponível e conseqüentemente maior evaporação das moléculas de água. Com exceção da membrana de PTFE aplicada na unidade DM única para o tratamento do TE que causou uma diminuição da porosidade, justificando assim o baixo fluxo de permeado ( $15,66 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) deste experimento. De modo geral, observando os valores da Figura 4.7, é possível concluir que a porosidade da membrana foi pouco afetada pelo uso do processo integrado Fenton-DM e conseqüentemente não diminuiu o fluxo de permeado da operação.

Outro ponto importante para entender o comportamento dos efluentes com a membrana é o FTIR-ATR. A espectroscopia FTIR-ATR foi investigada para analisar as mudanças na cadeia polimérica das membranas através da energia absorvida por espécies moleculares. Na Figura 4.8 é visualizado os espectros de FTIR-ATR das membranas intactas e contaminadas. A membrana de PTFE possui pico próximo a  $1205 \text{ cm}^{-1}$  e  $1153 \text{ cm}^{-1}$ , representando a vibração de estiramento assimétrico e a vibração de estiramento simétrico da ligação ao seu monômero de ligação CF (SILVA *et al.*, 2021b). A membrana de PVDF intacta mostrou um pico em  $862 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$ , um pico em  $1209 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde as bandas de deformação axial da ligação OH e a deformação axial de CO, e um pico em  $1400 \text{ cm}^{-1}$  correspondendo à vibração de oscilação do  $\text{CH}_2$ . As mesmas bandas das membranas intactas foram identificadas nas membranas contaminadas, indicando a preservação estrutural dos materiais da membrana em todos os processos estudados.

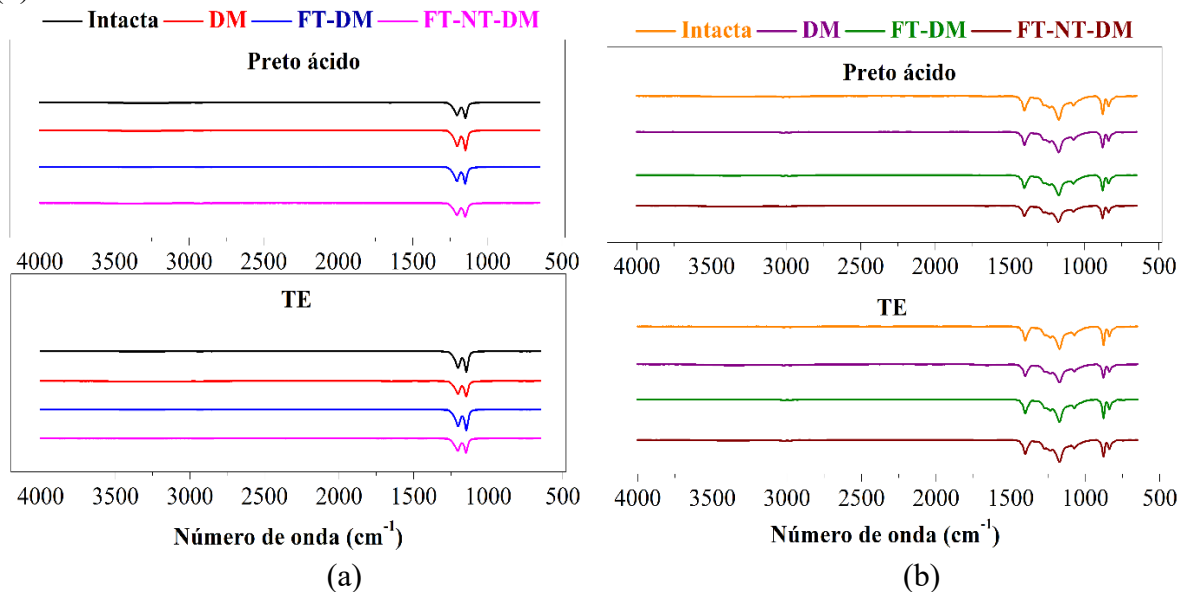
A análise da morfologia e composição química das membranas foi realizada por MEV/EDX. As imagens de MEV mostram a morfologia na superfície (Figura 4.9 e Figura 4.10) e na seção transversal (Figura 4.11) das membranas intactas e contaminadas após o processo DM e Fenton-DM. De acordo com as imagens MEV, os poros das membranas, quando comparados com a superfície da membrana intacta, não foram totalmente cobertos por partículas com capacidade incrustante após o tratamento DM e Fenton-DM.

Comparando as morfologias das membranas, as superfícies das membranas após o processo Fenton-DM mostraram menos incrustações com alguns poros limpos principalmente



devido ao alto desempenho do Fenton como pré-tratamento. Como resultado, os incrustantes não formaram uma camada compacta nas superfícies das membranas e apenas espalharam partículas de cristal aderidas às membranas. Garantindo um fluxo de permeado estável, devido a presença de poros limpos e disponíveis para a passagem do vapor de água mesmo após de 4 h de processo. Assim, a recuperação de água foi possível devido à uma morfologia uniforme com a presença de vários poros, uma estrutura fibrosa interligada observada na seção transversal e na superfície das membranas e alta porosidade das membranas de PTFE e PVDF.

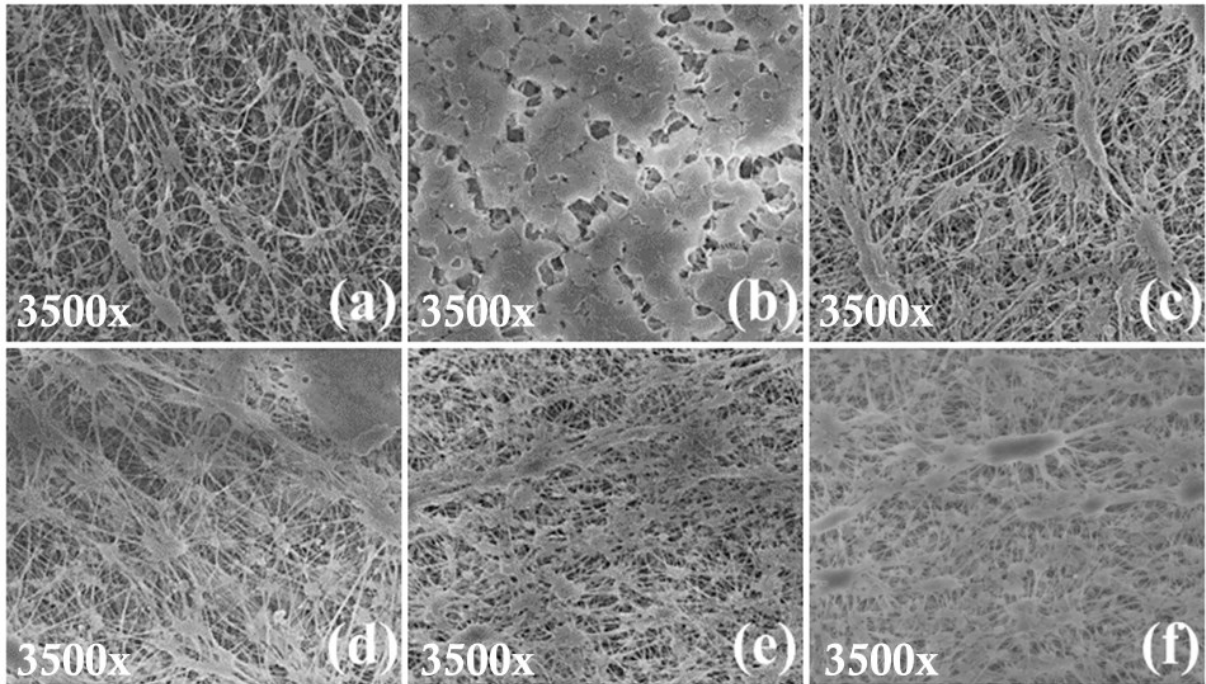
Figura 4.8– Espectros FTIR-ATR dos efluentes têxteis para as membranas de PTFE (a) e PVDF (b).



Fonte: Autor (2023).

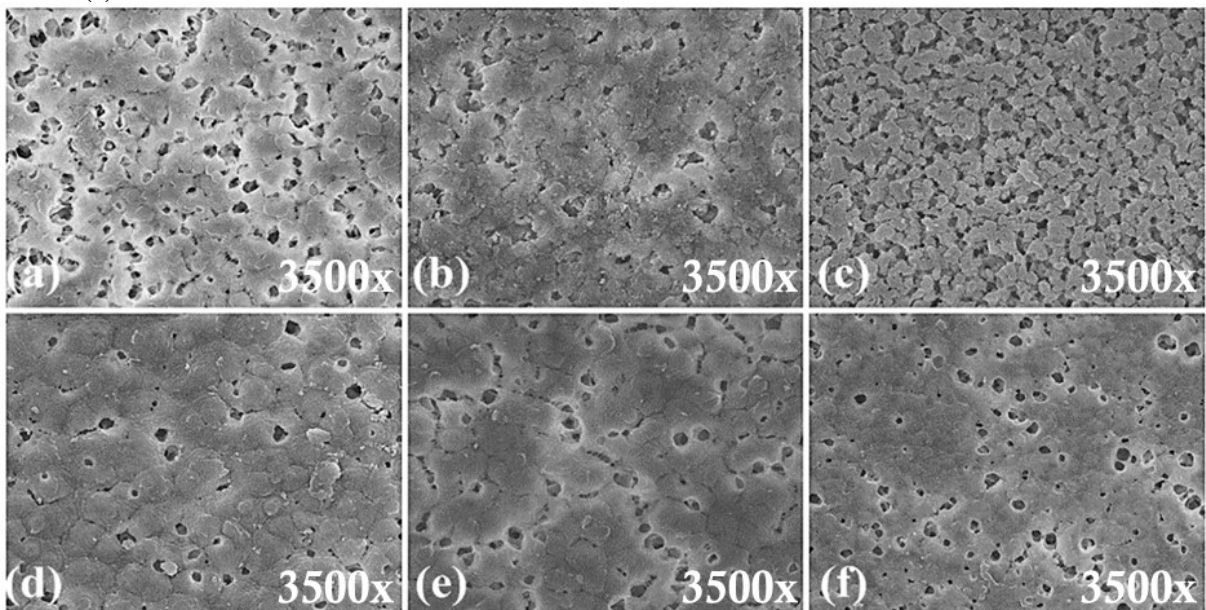
A composição e distribuição de elementos na superfície de membranas compostas foi caracterizada por espectro EDX (Apêndice C). Os resultados revelaram que os principais elementos na superfície da membrana foram dos elementos carbono, flúor, oxigênio, ferro, sódio e cloro indicando a presença de componentes residuais dos efluentes. No entanto, a presença desses elementos não afetou a rejeição de cor em nenhum processo estudado. Esses resultados fornecem fortes evidências de que o pré-tratamento com Fenton pode efetivamente reduzir o problema de incrustação durante o tratamento DM.

Figura 4.9– MEV das membranas de PTFE usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.



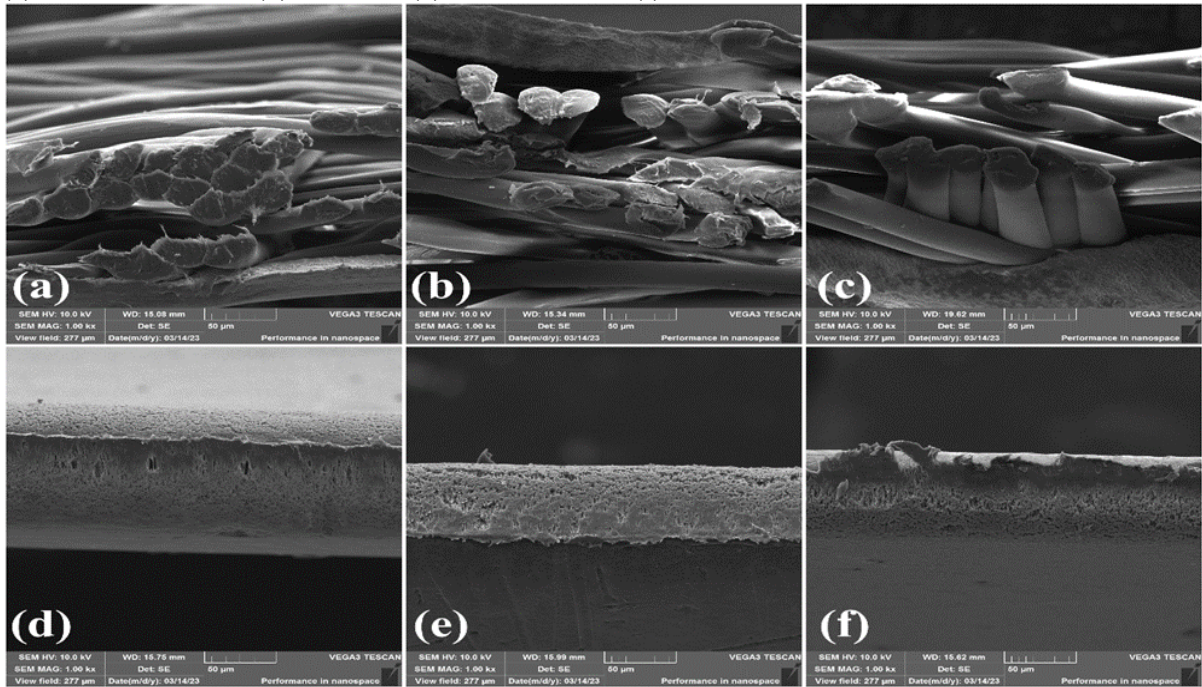
Fonte: Autor (2023).

Figura 4.10– MEV das membranas de PVDF usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.



Fonte: Autor (2023).

Figura 4.11– MEV da seção transversal das membrana de PTFE (a), (b) e (c), e PVDF (d), (e) e (f), membranas utilizadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) TE-DM (b ) TE-FT-DM (c) TE-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.



Fonte: Autor (2023).

### 4.3.3 Comparação de Fenton-DM com outros tratamentos de águas residuais

Na Tabela 4.6, os resultados obtidos neste trabalho são comparados com dados disponíveis na literatura para estudos do processo Fenton-DM com outros efluentes. Estudos mostraram que o processo Fenton como um pré-tratamento mitigou a incrustação da membrana, o que significa que o processo Fenton-DM é visto como promissor para ajudar a reduzir a incrustação, aumentar a rejeição e permitir o tratamento de tipos de água mais difíceis. complexos usando um sistema simples e compacto. E os resultados deste trabalho demonstraram que Fenton juntamente com DM quando comparados qualitativamente com outros estudos da literatura são satisfatórios para o tratamento de efluentes têxteis. Vale ressaltar que de acordo com pesquisas na literatura, ainda há carência de trabalhos aplicando o Fenton-DM em efluentes têxteis.

Os sistemas de tratamento integrados têm o potencial de alcançar uma descarga líquida mínima/zero durante o tratamento de efluentes da indústria têxtil. Portanto, este estudo destaca os benefícios ambientais do Fenton-DM na indústria têxtil, como recuperação de água, produtos

de alto valor agregado, reduzindo assim os impactos ambientais associados ao descarte inadequado de efluentes têxteis.

Tabela 4.6– Comparação dos melhores resultados obtidos no presente trabalho com dados disponíveis na literatura sobre o processo Fenton-DM aplicado ao tratamento de outros efluentes.

<b>Tratamento integrado</b>	<b>Tipo de efluente</b>	<b>Fluxo de permeado máximo (kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Membrana</b>	<b>Referência</b>
Fenton-DM	Água Produzida	~20,0	PTFE	(RICCERI <i>et al.</i> , 2019)
Fenton-DM	Água Produzida	~12,0	PTFE	(FARINELLI <i>et al.</i> , 2021)
Fenton-DM	Salmoura de gaseificação de carvão	17,90	PVDF	(WANG <i>et al.</i> , 2021a)
Fenton-DM	Têxtil	37,75	PTFE	Este estudo
Fenton-DM	Têxtil	32,08	PVDF	Este estudo

Fonte: Autor (2023).

#### 4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o efluente têxtil foi tratado utilizando o processo integrado de Fenton com Destilação por Membrana. O foco deste estudo foi determinar a viabilidade deste processo para aumentar a recuperação de água e garantir uma melhor eficiência das membranas DM. Os resultados mostraram que as taxas de remoção do processo Fenton indicaram que o número de radicais hidroxila formados não foi suficiente para degradar 100% dos efluentes, no entanto, os produtos da degradação Fenton parecem ser menos propensos a causar molhamento de membranas DM em comparação com águas residuais têxteis iniciais.

Análises da influência do tipo de oxidação (FT ou FT-NT) mostraram que houve maior fluxo de permeado em estudos em que a oxidação é seguida de neutralização e filtração (FT-NT), mas origina lodo de hidróxido de ferro, que pode aumentar os custos operacionais, garantindo que o processo FT-DM seja o mais adequado. Esses resultados marcam uma melhoria em comparação com a aplicação da DM único, levando os tratamentos integrados a alcançar fluxos de permeado mais altos, tornando o Fenton-DM mais vantajoso do que o Fenton e o DM único, onde ocorreu um aumento de até 140% na recuperação do fluxo de permeado e 100% de rejeição de cor.

A composição do efluente mostrou que o processo de tratamento Fenton-DM removeu efetivamente todas as partículas suspensas no efluente sintético e no efluente do banho de tingimento têxtil, ou seja, não houve contaminação do permeado, obtendo efluentes finais que podem ser descartados de forma segura de acordo com a legislação brasileira. Indicando que o Fenton como um pré-tratamento tem um efeito positivo tanto no fluxo de permeado final quanto na qualidade do permeado.

Estudos morfológicos revelam que a estrutura da membrana permanece intacta durante a operação do Fenton-DM, e apenas pequenos depósitos aparecem na superfície, o que não afetou o processo integrado. Portanto, a oxidação avançada e, especificamente, a reação de Fenton, é uma opção de pré-tratamento promissora para DM e pode ser usada efetivamente para melhorar a qualidade do desempenho das membranas DM. Nesse sentido, este estudo oferece discussões que podem auxiliar no avanço da DM, sua viabilidade sustentável, e a implementação de processos DM na recuperação de água em escala industrial para o tratamento de efluentes têxteis.

## 5 DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CATALÍTICA POLIMÉRICA PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

### 5.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a tecnologia de membrana tornou-se uma das soluções mais econômicas e energeticamente eficientes para separação seletiva, purificação e tratamento de água. A Destilação por Membrana (DM) tem atraído grande atenção na recuperação de águas residuais (HUBADILLAH *et al.*, 2019; MADALOSSO *et al.*, 2021; PAN *et al.*, 2019). A DM é um processo de separação que usa uma membrana hidrofóbica porosa para separar uma solução de alimentação de uma solução de permeado por meio de uma mudança de fase líquido-vapor. A força motriz para a separação é a diferença de pressão de vapor entre a solução de alimentação e o permeado. A natureza hidrofóbica da membrana permite alta seletividade, tornando a destilação por membrana uma opção atraente para dessalinização, tratamento de águas residuais e outras aplicações de separação (AIJAZ *et al.*, 2023; EYKENS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021a).

A DM tem várias vantagens sobre as tecnologias de separação por membranas tradicionais, como alta eficiência, fácil integração com outros processos, uso de energia de baixo grau, uso de calor residual, alta rejeição de componentes não voláteis e capacidade de tratar soluções com altas concentrações. Além disso, a DM pode ser operada sob condições de pressão relativamente próximas à pressão atmosférica, e a temperatura utilizada está na faixa de 30 °C a 80 °C. Considerando essas vantagens, o processo DM surgiu como um dos métodos mais promissores para a remoção completa de poluentes da água (HUSSAIN; WAHAB, 2018; NADEEM *et al.*, 2019; NAIDU *et al.*, 2020b).

Apesar das vantagens notáveis, o uso industrial da destilação por membranas tem sido significativamente limitado devido à existência de alguns desafios operacionais, como polarização de temperatura, molhamento e incrustação de membrana, que resulta na diminuição do fluxo de permeado e no aumento do consumo de energia. Para reduzir as incrustações acumuladas na superfície externa da membrana e molhamento dos poros, o pré-tratamento e a limpeza da membrana são as principais técnicas de controle de incrustações. Outras soluções possíveis incluem a modificação da superfície da membrana ou a produção de novas

membranas para a DM (AYTAÇ; KHAYET, 2023; KALLA;; MURTHY, 2022; MADALOSSO *et al.*, 2021; RAMLOW *et al.*, 2022).

Recentemente, as membranas catalíticas foram desenvolvidas como uma solução inovadora. A integração de catálise e reatividade química na filtração por membrana leva a sistemas inteligentes de separação por membrana. Essas membranas oferecem vantagens em termos de eficiência, seletividade e economia de energia (ASIF; KANG; ZHANG, 2023; GUO *et al.*, 2019). Na destilação por membranas, as membranas catalíticas podem ser utilizadas para melhorar a eficiência da separação e aumentar a seletividade do processo. Acredita-se que a integração do processo de destilação por membranas e os POAs em um único sistema pode se complementar para superar a desvantagem de ambas as partes e resultar em um sistema de tratamento e recuperação de alto desempenho (ABDALLAH, 2017; AL-MAMUN *et al.*, 2019; WANG; CHEN, 2020).

Para fabricar membranas catalíticas com bom desempenho tanto no processo catalítico quanto na separação, o primeiro passo crítico é produzir um catalisador com propriedade catalítica de alta eficiência. Os catalisadores são incorporados à membrana por diferentes métodos, como impregnação, técnicas de deposição química, e síntese química de membranas, onde ocorre a incorporação direta dos catalisadores na matriz da membrana (QING *et al.*, 2020). As membranas poliméricas são uma escolha preferencial quando se trata de transportar catalisadores, devido à sua facilidade de fabricação. Diversas pesquisas têm ressaltado a utilização de membranas catalíticas feitas a partir de PVDF, devido às suas propriedades de resistência química, estabilidade térmica, durabilidade e métodos de fabricação simples.

Neste estudo, membranas catalíticas poliméricas do tipo Fenton foram desenvolvidas pela integração do processo Fenton e a destilação por membranas. Os processos do tipo Fenton podem ser desenvolvidos substituindo Fe do reagente de Fenton por um catalisador sólido, que pode operar em uma ampla faixa de valores de pH e pode ser facilmente reutilizado devido ao seu estado sólido. A maioria dos catalisadores heterogêneos semelhantes a Fenton testados na literatura são materiais minerais contendo ferro natural, como a goetita ( $\alpha$ -FeOOH), pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrihidrita e ferro zero valente ( $\text{Fe}^0$ ). Dentre esses materiais, a magnetita é o mais abundante em ambientes naturais e um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente (LI *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2018).

A membrana catalítica do tipo Fenton combina as propriedades de uma membrana de separação com as capacidades de oxidação do processo Fenton. Consiste em uma membrana permeável que contém um catalisador de Fenton aderido à sua superfície ou na matriz da membrana. Quando a água ou o líquido contaminado flui através da membrana catalítica do tipo Fenton, os contaminantes orgânicos presentes no líquido entram em contato com o catalisador Fenton, o catalisador reage com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e gera radicais hidroxila (OH), que são altamente oxidantes e podem degradar uma ampla gama de poluentes. Nesse sentido, a estratégia proposta neste trabalho pode fornecer diretrizes importantes para purificação da água através da reação simultânea de Fenton e destilação por membrana (LI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2020a; WANG; CHEN, 2020).

Muito recentemente, o processo Fenton foi integrado com a tecnologia de membrana para melhorar o desempenho das membranas. Por exemplo, Xie *et al.*, (2020) prepararam uma membrana de  $NH_2$ -MI-88B(Fe) misturado na matriz PVDF, para preparar membranas PVDF/NM88B por meio do método de inversão de fase induzida por não solvente. Os resultados deste estudo mostraram que a atividade catalítica Foto-Fenton do NM88B conferem à membrana alto desempenho de separação e maior capacidade anti-incrustante. Wang *et al.*, (2019) através da integração do processo de Foto-Fenton e separação por membrana, fabricaram uma membrana de PVDF@CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de inversão de fase que apresentou melhora significativa tanto na permeabilidade, quanto na eliminação de uma variedade de incrustações acumuladas na superfície da membrana. Huang *et al.*, (2020) produziram uma membrana catalítica tipo Fenton (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF) por meio do processo de inversão de fase, com propriedades catalíticas melhoradas. Além disso, os resultados mostraram que a membrana catalítica Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF de três canais de fibra oca foi uma alternativa promissora para a degradação de contaminantes orgânicos.

Wang *et al.*, (2021) desenvolveram novas membranas catalíticas autolimpantes para tratamento de água utilizando copolímeros funcionais à base de polissulfona com grupos ferrocenos. Essas membranas funcionais demonstram alta atividade na catálise de reações do tipo Fenton, que também levam a excelentes desempenhos de autolimpeza. No estudo de Jiang *et al.*, (2018) uma nova membrana catalítica eletro-Fenton (e-Fenton) modificada com grafeno foi fabricada para a degradação de antibióticos. Os resultados do e-Fenton atuou não apenas



como um cátodo para o processo de oxidação, mas também como uma barreira de membrana para concentrar e aumentar a transferência de massa.

Além disso, membranas catalíticas do tipo Fenton de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si}_2/\text{PES}$ , azul da Prússia (PB)/PVDF, LMO/PMS,  $\text{Fe-gC}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Fe}^0\text{-CNT}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FATP}$ ,  $\text{FeOCl}@\text{NCNT}$ ,  $\text{Fe}^0\text{-PVDF}$ ,  $\text{CS/PAN}@\text{FeOOH/gC}_3\text{N}_4$  e  $\text{FeOCl-M}$  também foram preparadas com sucesso, e foram empregadas para degradação de poluentes (HE *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020a; PLAKAS *et al.*, 2019; QING *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2019b; YAN *et al.*, 2022; YIN *et al.*, 2023; ZHAI *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023, 2019a; ZHENG *et al.*, 2021). Os resultados desses estudos mostraram que as membranas catalíticas combinam a atividade catalítica com as membranas de filtração, permitindo assim diversos benefícios atraentes nos processos convencionais de filtração por membrana, como fácil reutilização do catalisador, propriedades anti-incrustantes, antimicrobiana e aumento da eficiência do processo.

No entanto, somente um artigo estudou o uso de uma membrana catalítica polimérica para DM, em que Yan *et al.*, (2022) desenvolveram uma membrana para DM com propriedade catalítica e fototérmica do tipo Fenton usando o catalisador  $\text{Co-MoS}_2/\text{CNT}$  na modificação da membrana de PTFE por meio de filtração a vácuo. A aplicação da membrana foi testada no tratamento da rodamina B. Os resultados destacaram a viabilidade da membrana catalítica desenvolvida para purificação avançada de água e propriedades anti-incrustantes.

Neste contexto, este trabalho teve como principais objetivos: (1) desenvolver membranas catalíticas tipo Fenton utilizando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalisadores em duas matrizes poliméricas (PTFE e PVDF); (2) fabricar membranas pelo método de impregnação e por inversão de fases; (3) comparar as propriedades físico-químicas, permeabilidade à água e as propriedades catalíticas das membranas; (4) avaliar a aplicação da membrana para a recuperação de efluentes têxteis sintéticos.

Neste estudo, 6 tipos de membranas catalíticas tipo Fenton foram desenvolvidas para aplicação na destilação por membranas. As membranas catalíticas de PTFE ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTFE}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ ) foram fabricadas pelo método de impregnação, e as membranas de PVDF ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ ) por impregnação e por inversão de fases. Uma série de caracterizações físicas e químicas foram realizadas para comprovar o sucesso da fabricação das membranas catalíticas tipo Fenton. Vale ressaltar, que até onde sabemos, não há relatos de

estudos na literatura sobre membranas catalíticas desenvolvidas com catalisadores provenientes de óxidos de ferro para aplicação na DM.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

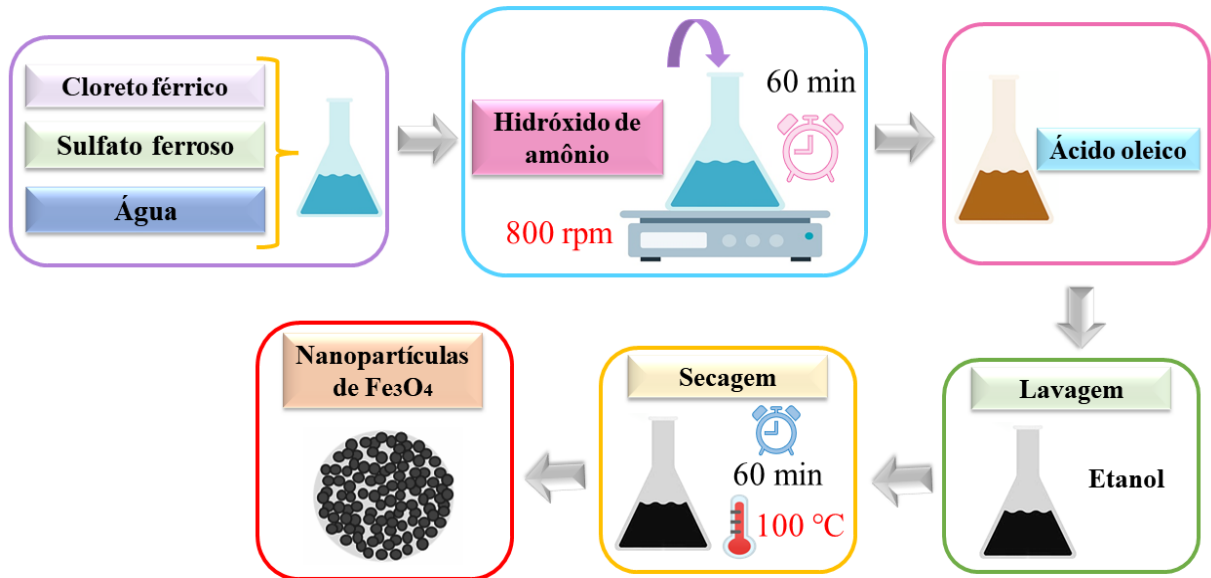
### 5.2.1 Produtos químicos

Cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Dimetilformamida (DMF) foram obtidos da Vetec. Polifluoreto de vinilideno (PVDF), metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), etanol, polietilenoglicol (PEG) e hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido Oleico da Neon, óxido de ferro II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) da Cinética e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30% em peso) da Anidrol. Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho são de pureza analítica.

### 5.2.2 Catalisadores

Dois catalisadores foram utilizados neste estudo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtido comercialmente e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  produzido em laboratório. A rota sintética para obtenção da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é de acordo com a metodologia proposta por Feuser *et al.*, (2015), utilizando o método de coprecipitação. Primeiramente foi dissolvido sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) na proporção molar de 1:1 em meio aquoso, seguido da adição de hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$  controlando o pH da reação. Na segunda etapa o ácido oleico é adicionado para estabilizar as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em seguida as nanopartículas são lavadas com acetona até que o excesso de ácido oleico seja removido totalmente. A secagem é realizada a  $100^\circ\text{C}$  durante 60 min. A velocidade de agitação usada é de 700 rpm em temperatura ambiente. Na Figura 5.1 é mostrado o esquema do processo de síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Figura 5.1 – Diagrama esquemático do processo de síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Autor (2023).

### 5.2.3 Preparação das membranas catalíticas

Membranas catalíticas tipo Fenton foram desenvolvidas para aplicação no processo de destilação por membranas. As membranas de PTFE foi fornecida pela empresa *Membrane solutions* (China), com tamanho médio de poro de  $0,22 \mu\text{m}$  e suporte de Polipropileno (PP). A camada catalítica das membranas de PTFE foi preparada pelo método de impregnação. As membranas catalíticas de PVDF foram fabricadas pelo método de inversão de fases e por impregnação.

A membrana de PTFE e PVDF foi impregnada com uma solução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3% m/m). Primeiramente, uma solução de etanol e o catalisador foi agitada por 60 min à temperatura ambiente. Após esse período, a membrana é imersa na solução e permaneceu em repouso por 24h. Sequencialmente a membrana foi seca em estufa à  $100^\circ\text{C}$  por 2h. Na Figura 5.2 é ilustrado o esquema de impregnação das membranas de PTFE e PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 5.3 é mostrado o esquema de sintetização das membranas de PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No processo de inversão de fases o Polifluoreto de vinilideno (PVDF) (15% m/m), polietilenoglicol 400 (PEG) (1% m/m), dimetilformamida (DMF) (81% m/m) e os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3% m/m) foram dissolvidos a  $60^\circ\text{C}$  por 4h. Após agitação contínua, a solução obtida foi submetida a um banho ultrassônico (sem aquecimento)

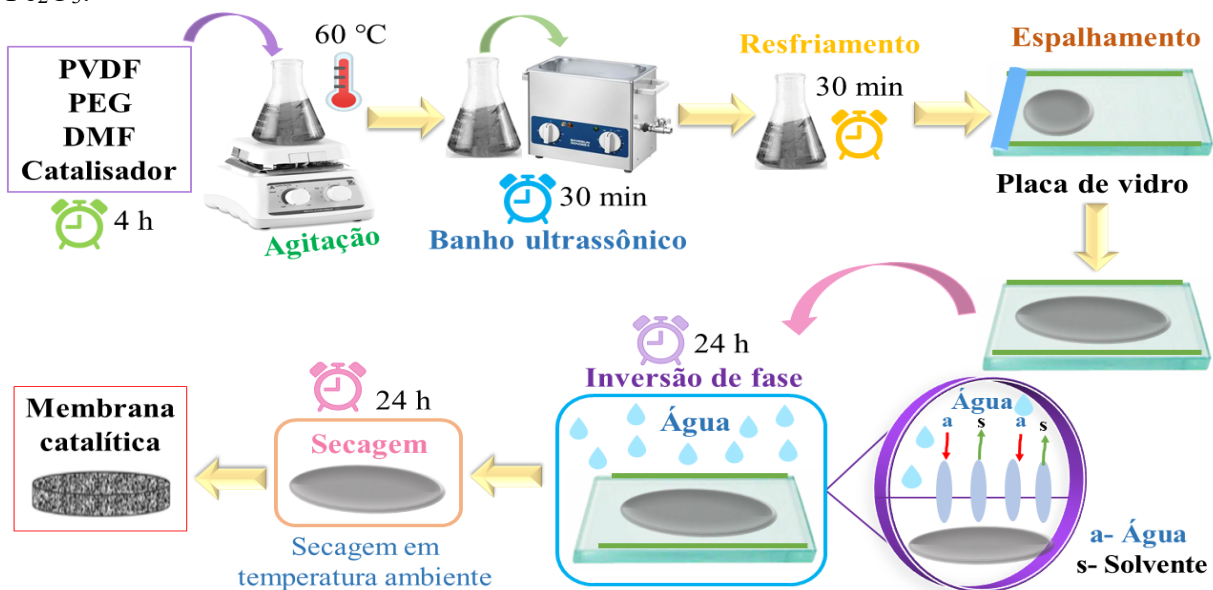
por 30 min, e aguardou-se por mais 30 min para que as soluções atingissem temperatura ambiente. Posteriormente, as membranas juntamente com a placa de vidro foram imersas em um banho de coagulação com água destilada em temperatura ambiente por 24h. A secagem das membranas foi realizada por 24h, também em temperatura ambiente.

Figura 5.2 - Diagrama esquemático do método de impregnação das membranas de PTFE e PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Autor (2023).

Figura 5.3 – Esquema de sintetização das membranas de PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Autor (2023).

Para efeito de comparação, a membrana de PVDF também foi sintetizada sem a adição de catalisadores. As membranas catalíticas preparadas nesse estudo estão listadas na Tabela 5.1, e estão nomeadas de acordo o polímero da membrana, método de produção, e o catalisador. Por exemplo, uma membrana de PTFE (PT), produzida pelo método de Impregnação (I), e utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalisador é denominada PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabela 5.1– Codificação geral das membranas catalíticas desenvolvidas.

<b>Membrana</b>	<b>Polímero</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Método de produção</b>
PT0	PTFE	-	-
PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	PTFE	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Impregnação
PTI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	PTFE	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Impregnação
PV0	PVDF	-	-
PVI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	PVDF	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Impregnação
PVI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	PVDF	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Impregnação
PVIF- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	PVDF	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Inversão de Fases
PVIF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	PVDF	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Inversão de Fases

Fonte: Autor (2023).

#### 5.2.4 Caracterização dos materiais

Os catalisadores foram caracterizados por Análises Termogravimétricas (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e Distribuição do tamanho de partículas (DTP), Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDX). As membranas foram caracterizadas por DSC, TGA, FTIR-ATR, MEV/EDX, espessura, porosidade, Ângulo de contato (AC), Pressão de Entrada do Líquido (LEP), distribuição do tamanho de poros, rugosidade e resistência mecânica.

A faixa de tamanho de partículas e o Potencial Zeta (parâmetro que mede as interações eletrostáticas entre partículas) dos catalisadores foi determinada pelo equipamento MALVERN Zetasizer Nanosizer. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termogravimétrico STA 449-F3 Jupiter - Netzsch, em condições de atmosfera de gás inerte ( $\text{N}_2$ ) com fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura ambiente até 800 °C. As análises de DSC foram realizadas usando um analisador DSC (Jade-DSC Perkin Elmer) a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min em uma atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL/min). Os experimentos foram conduzidos de -30°C a 300°C para todas as amostras. A Difração de Raios-X foi realizada no equipamento Rigaku MiniFlex600-DRX, analisadas com

velocidade de varredura de 10°/min e passo de 0,05°/min. A técnica de FTIR-ATR foi empregada para obter informações da estrutura e da composição das amostras, que foram realizadas no equipamento de modelo AGILENT TECHNOLOGIES–Cary 660 FTIR, para cada amostra foram feitas 32 varreduras na faixa de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

As microfotografias de MEV e análise química (EDX) foram realizadas no Microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN e JEOL JSM-6390LV JEOL 6500F. A distribuição de tamanho de poros e volume dos poros das membranas foram determinados através do equipamento Autosorb, modelo Quantachrome Instruments – Autosorb-1. A hidrofobicidade das membranas foi avaliada pela análise do ângulo de contato realizada em um goniômetro Ramé-Hart, modelo 250-F1. A medição foi realizada usando o método de gota sêssil e usando o dispositivo de software DROPImage Advanced. A análise de cada membrana foi realizada em triplicata e o resultado foi relatado como valor médio ± desvio padrão.

A espessura das membranas foi determinada usando um paquímetro digital (MTX, 316119). Foram realizadas 10 medições aleatórias em cada membrana e o resultado final da espessura é a média dos valores ± desvio padrão. A porosidade ( $\epsilon$ ) de cada membrana foi determinada pelo método gravimétrico em que as membranas foram secas em estufa até massa constante, depois as amostras foram totalmente imersas em etanol por 24 h, a massa das membranas foi medida antes e após de imersas em etanol.

A rugosidade das membranas foi definida pelo perfilômetro Bruker Dektak XT Stylus, a medida é realizada eletronicamente movendo uma ponta de diamante sobre a superfície das membranas, onde a caneta é ligada a um Transformador Diferencial Variável Linear (LDVT), que produz e processa sinais elétricos que correspondem a variações superficiais das membranas. A resistência mecânica das membranas foi medida através do Texturômetro, modelo TA.HD.plus Texture Analyser, Stable Micro Systems.

A Pressão de Entrada do Líquido (LEP) empregada neste trabalho foi determinada por Silva *et al.*, (2021b). O LEP é o valor mínimo da pressão hidrostática, diferença onde a solução de alimentação penetra nos poros da membrana. A pressão efetiva foi medida por meio de um manômetro conectado próximo ao módulo de membrana, quando é exercido a pressão máxima do líquido sob a membrana, a solução penetra nos poros da membrana, causando o molhamento. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice B.

### 5.2.5 Avaliação de desempenho catalítico de ativação tipo Fenton

O teste de desempenho de ativação do tipo Fenton foi realizado usando o corante têxtil Preto Ácido (PA) (Trimacid, CP 194) e a combinação com os corantes Preto Reativo (PR), (Tiafix, RBL 20505), Preto Disperso (PD) (Trillon, KCR) e Preto Direto (PDi) (Tricel, NGLBR 22) como contaminantes (Tabela 5.2). As concentrações de corantes nas soluções foram de 30, 200, 700, 1000, 2000 e 3000 mg·L<sup>-1</sup>. As membranas catalíticas foram imersas em 10 mL de solução dos corantes e em seguida H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado às soluções. Os frascos foram colocados em agitador em temperatura ambiente. A taxa de degradação é definida de acordo com a Equação (5.1), sendo que C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> correspondem às concentrações inicial e final do corante modelo, respectivamente.

Tabela 5.2– Dados dos corantes utilizados nos experimentos.

Corante	Fórmula	Massa molar (g·mol <sup>-1</sup> )
PR	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>	991,82
PD*	Mistura	-
PA	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S	461,38
PDi	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>13</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>	1087,01

Fonte: Autor (2023).

$$\text{Degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (5.1)$$

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi monitorada pelo método do metavanadato. Resumidamente, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> foi adicionado lentamente em água deionizada a 50 °C sob agitação magnética, até atingir a concentração de 6,2 mmol/L. Em seguida, uma solução de ácido sulfúrico (9 mol/L) foi adicionada gota a gota, sua concentração final foi de 0,058 mol/L. As amostras foram diluídas e leitura das amostras foram feitas em espectrofotômetro UV/Vis (HITACHI U-1900) em comprimento de onda de 450 nm.

### 5.2.6 Avaliação do desempenho das membranas catalíticas no processo de destilação por membranas

Para validar as membranas catalíticas em uma operação DM, foram realizados testes usando água destilada e o corante têxtil Preto Ácido (PA) (Trimacid, CP 194) com concentração

de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram conduzidos em um sistema DMCD em laboratório, conforme mostrado na Figura 5.4. A membrana foi fixada firmemente no módulo de membrana de folha plana em aço inoxidável com uma área efetiva de 0,001385 m<sup>2</sup>. A unidade é composta por um reservatório para solução de alimentação, um reservatório para coleta do fluxo de permeado, uma resistência elétrica, um banho termostático digital, uma bomba peristáltica e uma bomba centrífuga. O volume inicial da alimentação é de 2 L e do permeado de 0,6 L. A alimentação quente e as soluções de permeado frio foram circuladas em configuração contracorrente. A vazão de alimentação foi fixada em 1,5 L/min e a vazão de permeado de 0,7 L/min. A temperatura de alimentação foi mantida a 60 °C usando uma resistência térmica, e a temperatura do permeado foi mantido a 20 °C por um banho termocriostático. As temperaturas de entrada e saída da corrente da alimentação e permeado foram medidas. O aumento da massa no tanque do permeado foi determinado com uma balança.

O tempo (t) total de cada experimento foi de 8h, e os reservatórios foram pesados a cada 15 min na primeira hora de experimento, depois de 60 min em 60 min, e analisados para cálculo de fluxo de permeado (J) (kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) (Equação 5.2) e Taxa de Rejeição de cor (TR%) (Equação 5.3).

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (5.2)$$

$$TR\% = \frac{C_a - C_p}{C_a} = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (5.3)$$

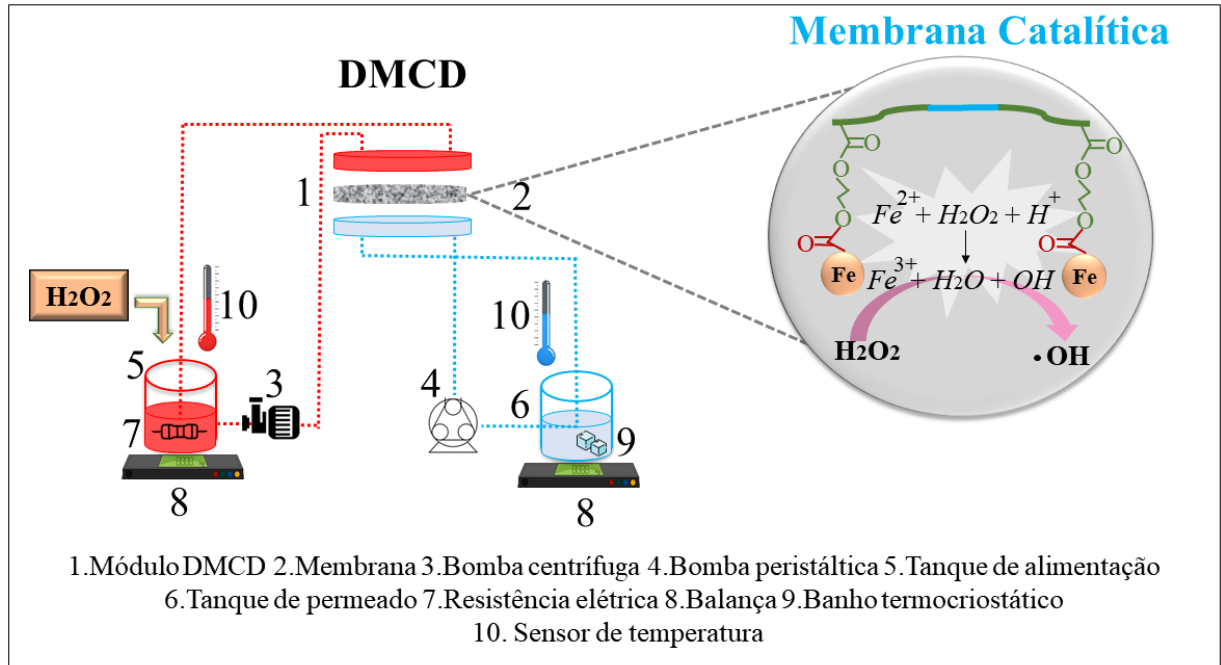
Onde (M) é a massa de permeado coletado (kg), A (m<sup>2</sup>) a área efetiva da membrana e  $\Delta t$  o tempo total do processo (h). E para taxa de rejeição  $C_a$  é a concentração do corante no lado de alimentação e  $C_p$  é a concentração do corante no lado do permeado. A  $C_p$  deve ser calculada com base na Equação (5.4) considerando o efeito de diluição, na qual  $M_i$  e  $M_f$  são as massas iniciais e finais do permeado e  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações iniciais e finais do permeado.

$$C_p = \frac{C_f \times M_f - C_i \times M_i}{M_f - M_i} \quad (5.4)$$

A taxa de rejeição de cor varia entre 0-100%, na qual 0 representa que o efluente passa livremente através da membrana e 100% que representa completa rejeição de cor. Uma fotografia da unidade de destilação por membranas pode ser observada no Apêndice D.



Figura 5.4 – Sistema de operação da unidade DMCD.



Fonte: Autor (2023).

Os critérios utilizados para avaliar o desempenho energético das propostas estudadas neste trabalho foram: Eficiência Térmica (ET) (Equação 5.5), Consumo Específico de Energia (*Specific Energy Consumption*, SEC) (Equação 5.6) e *Gained Output Ratio* (GOR) (Equação 5.7).

$$ET(\%) = \frac{J.A.\Delta H_{\text{água}}}{\dot{m}_a.C_p(T_{a,in} - T_{a,out})} \quad (5.5)$$

$$SEC = \frac{\dot{m}_a.C_p(T_{a,in} - T_{a,out}) \cdot \rho}{3600.J.A} \quad (5.6)$$

$$GOR = \frac{J.A.\Delta H_{\text{água}}}{C_p.[\dot{m}_a.(T_{a,in} - T_{a,out}) - \dot{m}_p.(T_{p,out} - T_{p,in})]} \quad (5.7)$$

Onde J é o fluxo através da membrana ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), A é a área efetiva da membrana ( $\text{m}^2$ ),  $\Delta H_{\text{água}}$  é a entalpia de vaporização da água ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $\dot{m}_a$  é a vazão mássica de alimentação ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_p$  é a capacidade calorífica da água ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $T_{a,in}$  é a temperatura de entrada da corrente de alimentação e  $T_{a,out}$  é a temperatura de saída da corrente de alimentação,  $\rho$  é a massa específica da água em  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  onde  $\dot{m}_p$  é a vazão mássica do permeado

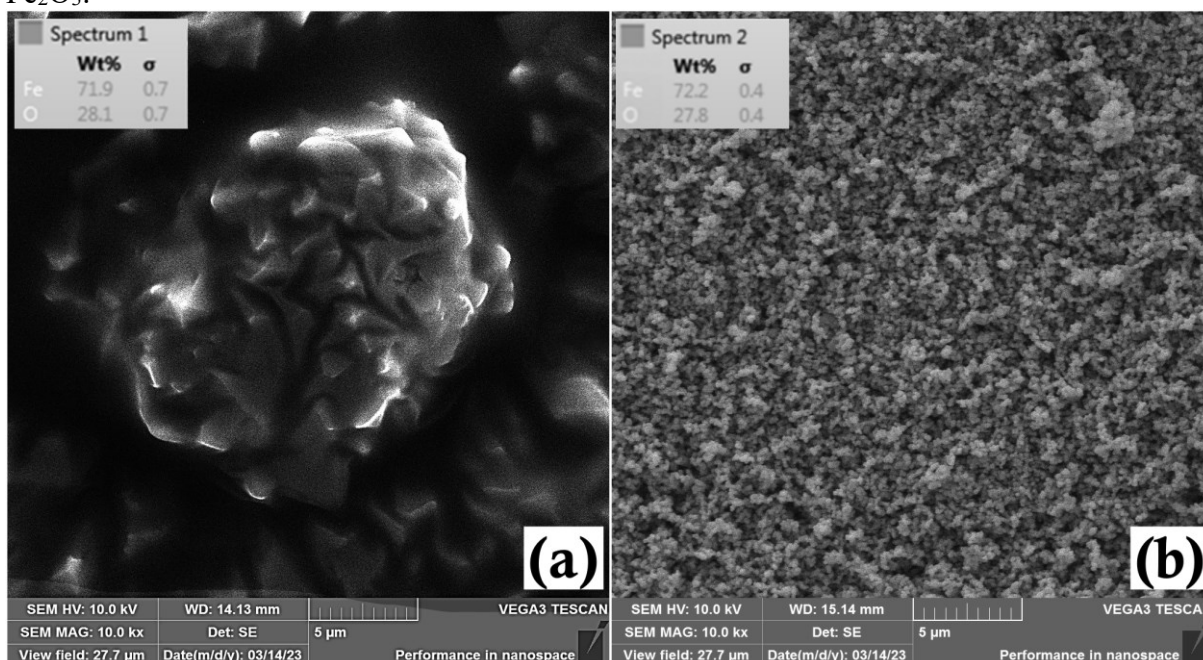
( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $T_{p,\text{in}}$  é a temperatura de entrada da corrente do permeado e  $T_{p,\text{out}}$  é a temperatura de saída da corrente de permeado.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Caracterizações dos catalisadores

Na Figura 5.5 é mostrado as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) obtidas para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nas imagens de MEV é possível observar o formato esférico para as nanopartículas obtidas e que realmente apresentam escala nanométrica. Nota-se também a formação de aglomerados, o que é natural para minimizar a energia de superfície das nanopartículas. Além disso, o EDX das nanopartículas indica que o material sintetizado e o comercial são nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 5.5– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das nanopartículas de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



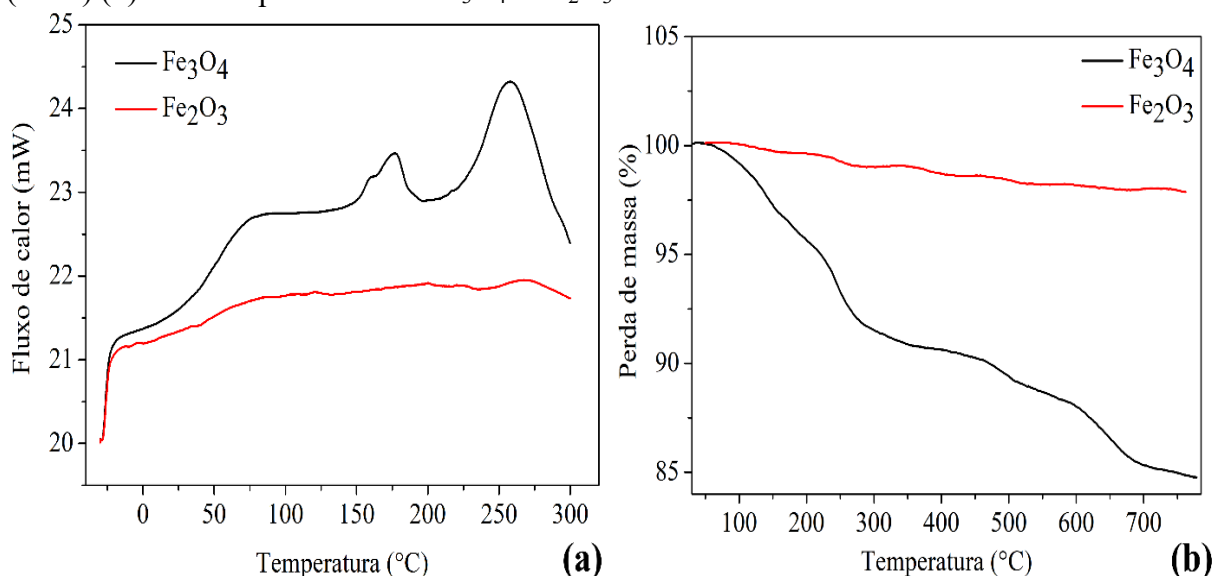
Fonte: Autor (2023).

Na Figura 5.6a é mostrado as curvas de TGA da variação de massa das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A análise térmica procedeu com uma amostra de  $10,48 \pm 0,34$  mg. As

nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentaram uma perda de massa de 15,2%, e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uma perda de massa de 2,24% até uma temperatura de 800°C. Para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , na Figura 5.6a é mostrado 3 pequenas regiões de perda de massa, a primeira ocorreu entre as temperaturas de 50°C a 250°C com perda de massa de 6,8%, na segunda região ocorreu entre 250 °C e 500 °C com perda de massa de 3,8%, e a terceira ocorreu 500 °C e 800 °C com perda de massa de 4,6%. Para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode se afirmar que não houve perda significativa.

As análises em Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revelaram uma transformação exotérmica entre 100 e 200 °C, associado à evaporação da água residual e à desidroxilação (razão entre a perda de massa percentual em função da temperatura) até 300 °C. Essa transformação ocorreu devido à presença de hidróxidos de ferro na amostra. Normalmente, hidróxidos de ferro exibem um padrão de perda de água adsorvida na superfície em torno de 100 °C e uma reação de desidroxilação, que ocorre até os 300 °C, como é o caso da magnetita. A curva de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostra também um pico endotérmico de perda de água até 100 °C, esse pico pode ser percebido no gráfico, com variação endotérmica a 300 °C, que pode ser atribuído à cristalização do composto. Essas características indicam a presença das nanopartículas de óxido de ferro. Além disso, as nanopartículas são estáveis termicamente nas temperaturas utilizadas no processo de destilação por membranas. Na Figura 5.6b é mostrado o DSC das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.6– Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (a) e Análises Termogravimétricas (TGA) (b) das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Autor (2023).

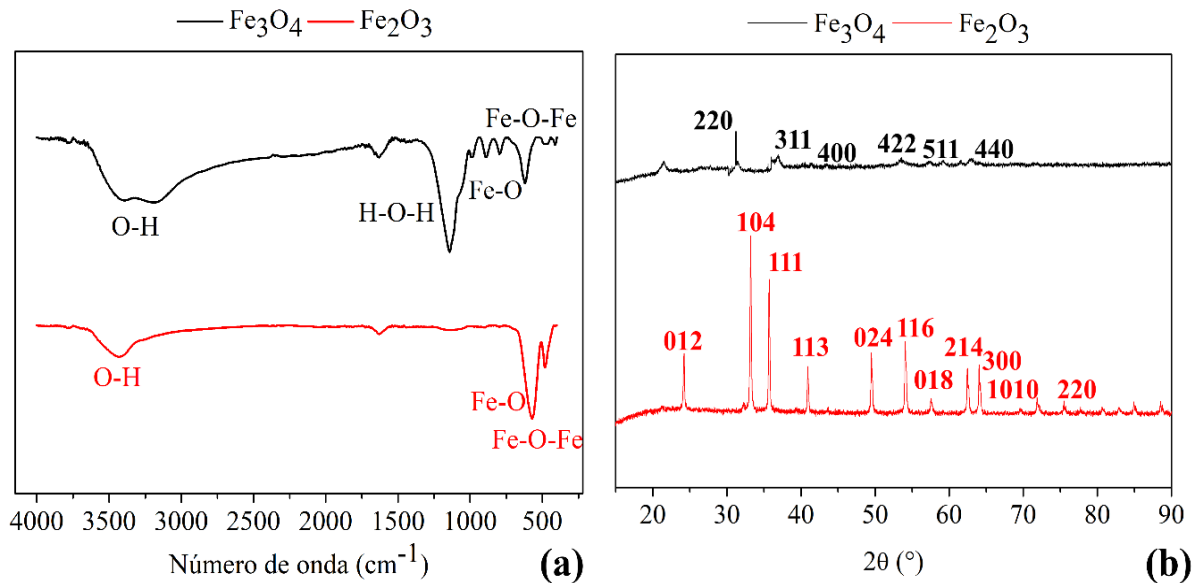
A estrutura das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidas foram analisadas por FTIR-ATR e DRX (Figura 5.7). Todos os espectros de FTIR-ATR têm bandas largas em  $3410\text{ cm}^{-1}$  e  $1634\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento O-H e deformação angular H-O-H das moléculas de água. As frequências de vibrações identificadas entre  $500$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações Fe-O, sendo que a banda característica aparece em  $625\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $570\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indicando a obtenção de nanopartículas referentes a magnetita e hematita. Os padrões de Difração de raios X (DRX) para as nanopartículas são mostrados na Figura 5.7. Os catalisadores apresentaram picos característicos das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  houve a formação de uma estrutura cristalina como espinelio inverso. Para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostrou a posição dos picos de intensidade associados aos seus respectivos planos cristalográficos, indicando que o material são nanopartículas de óxido de ferro. A atividade catalítica das nanopartículas no processo Fenton depende da disponibilidade de sítios ativos de superfície, onde as reações químicas podem ocorrer. As nanopartículas com tamanhos menores tendem a ter mais sítios ativos por unidade de massa, o que pode aumentar sua eficiência como catalisadores na geração de radicais livres.

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 30 nm e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 70 nm determinado por Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) (Figura 5.8). Isso significa que as nanopartículas têm uma quantidade significativamente maior de átomos/mols de superfície em comparação com o seu volume interno. Essa alta reatividade superficial pode tornar as nanopartículas mais reativas quimicamente, isso significa que, quando usadas como catalisadores em membranas, as NPs de menor tamanho oferecem uma área superficial mais extensa para reações químicas. Isso é vantajoso para aumentar a eficiência da catálise nas membranas, já que mais sítios ativos estão disponíveis para as reações químicas ocorrerem (KRIVOSHAPKINA; VEDYAGIN; KRIVOSHAPKIN, 2014).

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 30 nm e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 70 nm determinado por Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) (Figura 5.8). Isso significa que as nanopartículas têm uma quantidade significativamente maior de átomos/mols de superfície em comparação com o seu volume interno. Essa alta reatividade superficial pode tornar as nanopartículas mais reativas quimicamente, isso significa que, quando usadas como catalisadores em membranas, as NPs de

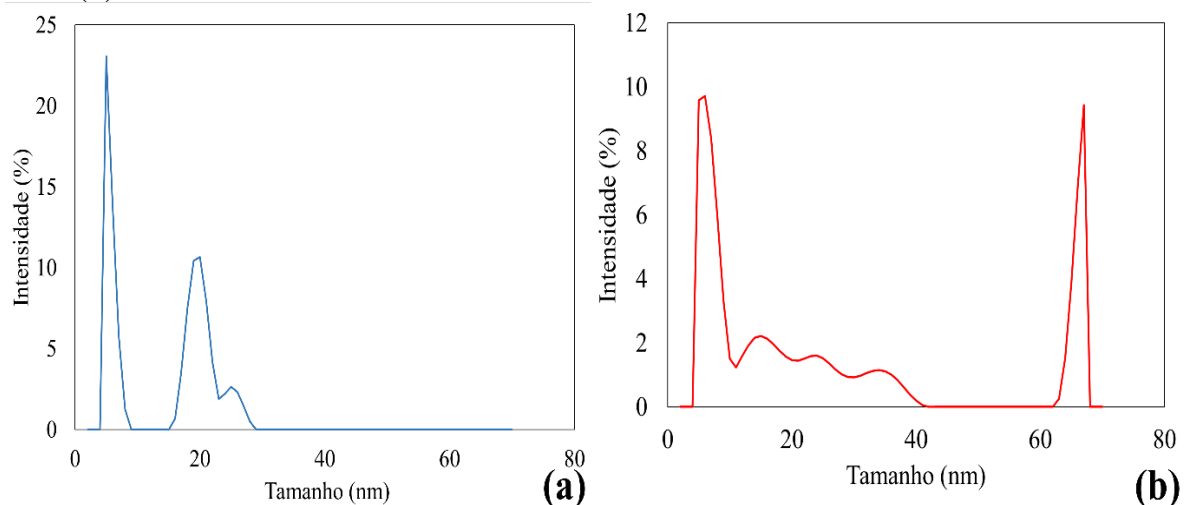
menor tamanho oferecem uma área superficial mais extensa para reações químicas. Isso é vantajoso para aumentar a eficiência da catálise nas membranas, já que mais sítios ativos estão disponíveis para as reações químicas ocorrerem (KRIVOSHAPKINA; VEDYAGIN; KRIVOSHAPKIN, 2014).

Figura 5.7– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) (a) e Difração de Raios-X (DRX) (b) das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Autor (2023).

Figura 5.8– Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (b).

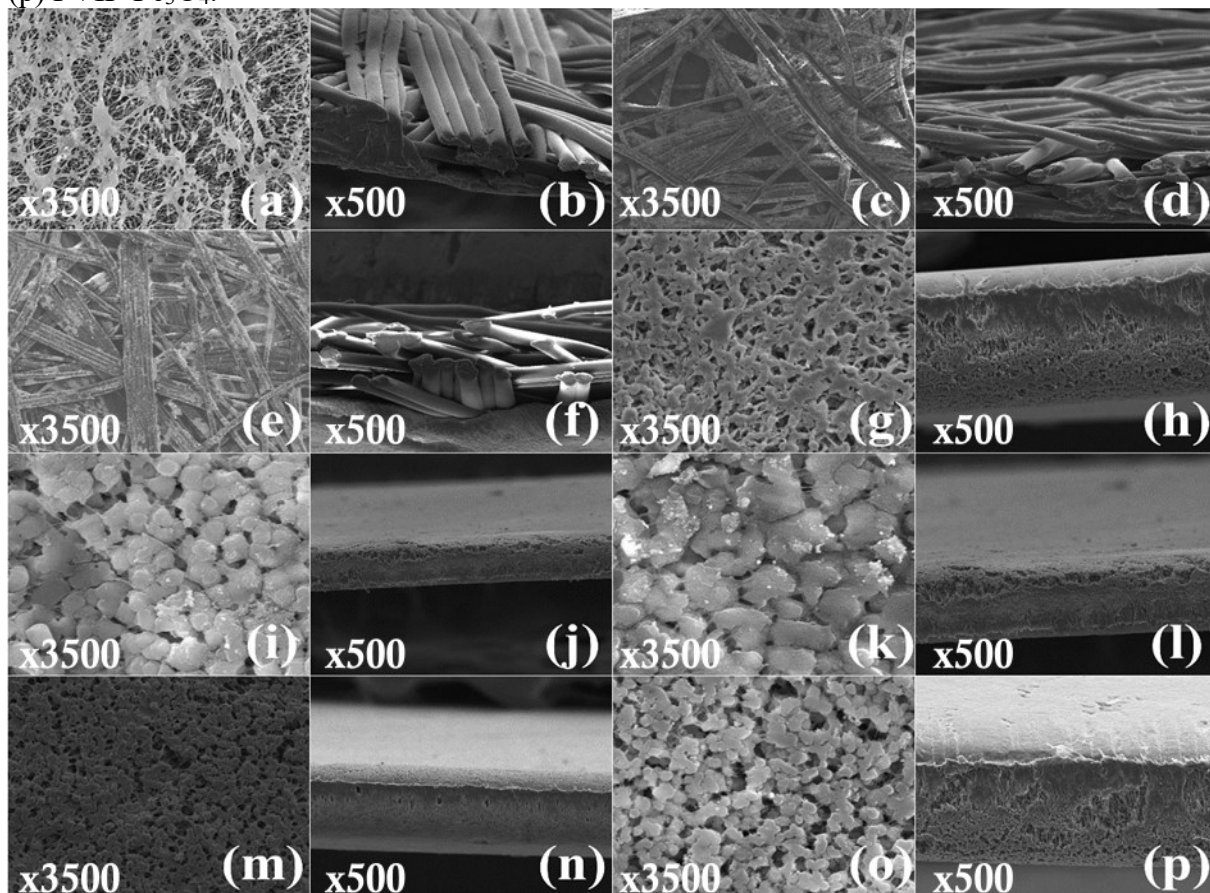


Fonte: Autor (2023).

### 5.3.2 Morfologia e estrutura das membranas catalíticas

Na Figura 5.9 é mostrado as morfologias de superfície e seção transversal das membranas catalíticas produzidas. Todas as amostras visualizadas das superfícies das membranas intactas e das membranas catalíticas parecem porosas, uma ampliação de 3500x foi realizada da superfície superior. O corte transversal (ampliação de 500x) das membranas catalíticas mostrou que as nanopartículas catalíticas podem ser claramente encontradas e são todas caracterizadas com estrutura assimétrica, é observado também que a adição das nanopartículas não afeta a formação da estrutura dos poros.

Figura 5.9– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior e da sessão transversais das membranas intactas e catalíticas: (a) e (b) PT0, (c) e (d) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) e (f) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (g) e (h) PV0, (i) e (j) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (k) e (l) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (m) e (n) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (o) e (p) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



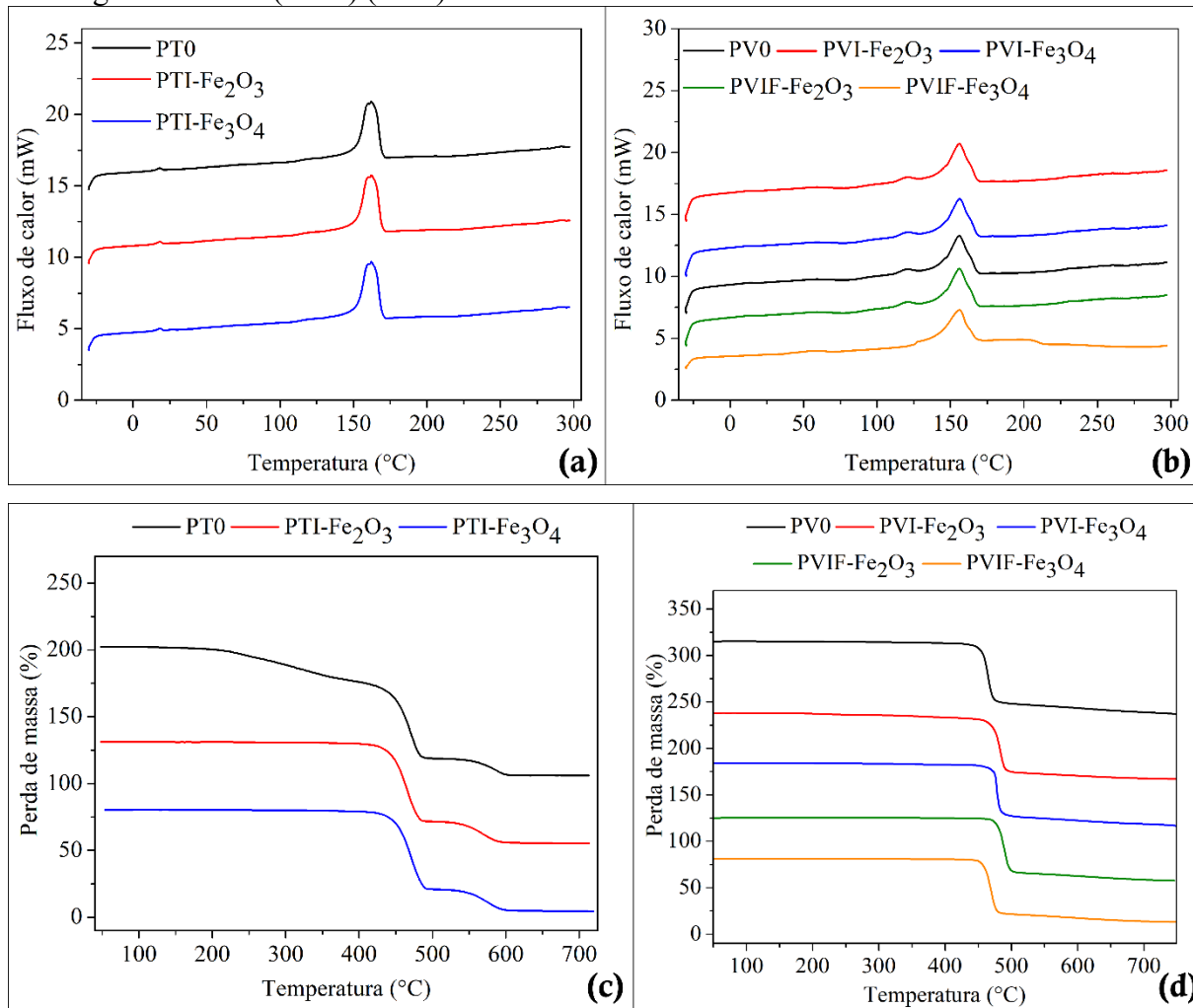
Fonte: Autor (2023).

Para o método de revestimento por impregnação (Figura 5.9 c, d, e, f, i, j, k e l) os catalisadores foram dispersos homoganeamente incluindo, mas não limitados à superfície da membrana, indicando que os locais ativos foram distribuídos na superfície e dentro dos poros das membranas. Assim, a membrana catalítica provavelmente foi formada em ambas as superfícies externas e dentro dos poros das membranas. Em comparação com as membranas intactas, várias nanopartículas uniformes podem ser encontradas na superfície das membranas catalíticas. É observado também que o filme fino exibiu uma estrutura porosa entrelaçada bem definida típica, na qual a taxa de transferência de massa deve ser altamente facilitada para reações catalisadas.

O método por inversão de fase (Figura 5.9 m, n, o, p) provou ser bem-sucedido para a funcionalização das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na membrana de PVDF. Também é importante notar que a técnica por inversão de fase possui fácil capacidade de aumento de escala e ajuste imediato da espessura das membranas. Além disso, as análises de EDX (Apêndice E) das membranas catalíticas revelaram ainda que os catalisadores foram distribuídos homoganeamente na superfície da membrana e também são encontrados uniformemente dentro das estruturas dos poros da membrana, confirmando o que é mostrado nas micrografias de MEV.

Na Figura 5.10 é mostrado as análises DSC e TGA das membranas de PTFE e PVDF intactas e catalíticas. A curva calorimétrica exibiu uma temperatura de transição na faixa de  $163^\circ\text{C}$  a  $165^\circ\text{C}$ , indicando que nenhuma transição térmica foi identificada comparando as membranas catalíticas e membranas intactas. Os resultados de DSC também mostraram que não houve mudança na resistência térmica das membranas. As análises TGA (Figura 5.10 c e d) mostraram que as membranas apresentaram alta estabilidade térmica, e que as membranas intactas e catalíticas possuem o mesmo padrão de degradação, ou seja, a perda de massa para todas as membranas só é detectada em torno de  $400^\circ\text{C}$ , muito acima da temperatura mínima no processo de destilação por membranas.

Figura 5.10– Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (a e b) e Análises Termogravimétricas (TGA) (b e c) das membranas intactas e membranas catalíticas.



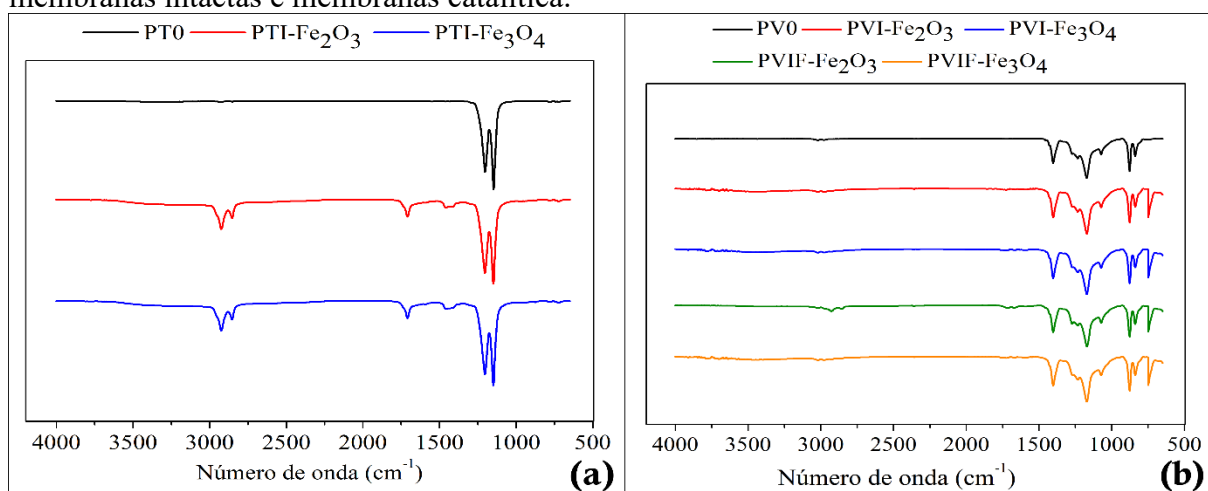
Fonte: Autor (2023).

Os espectros FTIR-ATR das membranas de PTFE e PVDF intactas e catalíticas são mostrados na Figura 5.11. As bandas correspondentes para a membrana de PTFE possuem os picos de  $1205\text{ cm}^{-1}$  e  $1153\text{ cm}^{-1}$  característicos da membrana de PTFE, que representa a vibração de alongamento assimétrico e a vibração de alongamento simétrico da ligação C-F (Figura 5.11 a). Novas bandas foram identificadas nas membranas catalíticas, incluindo  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento O-H, e entre  $1711\text{ cm}^{-1}$  e  $1441\text{ cm}^{-1}$  correspondente as vibrações de flexão Fe-OH (Figura 5.11 a). A membrana de PVDF apresentou uma banda vibracional em aproximadamente  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração de oscilação do C-H<sub>2</sub>. Um pico em  $1209\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a duas bandas de deformação axial devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O, e a



banda em  $862\text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento da ligação de C-H<sub>2</sub> e C-F<sub>2</sub>, os picos entre  $750$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  também são atribuídas às vibrações Fe-O (Figura 11 b). Os grupos Fe-OH e Fe-O podem variar em sua eficiência na geração de radicais hidroxila. Isso pode afetar a rapidez com que os contaminantes orgânicos são oxidados e degradados no processo Fenton. Portanto, a natureza específica do catalisador de ferro nas membranas pode influenciar a taxa de tratamento e a eficácia do processo. Dependendo da natureza dos contaminantes orgânicos presentes na água a ser tratada, a diferença na forma do catalisador pode tornar um material mais eficaz do que o outro. Alguns contaminantes podem ser mais sensíveis a radicais hidroxila gerados a partir de Fe-OH, enquanto outros podem ser mais sensíveis a radicais gerados a partir de Fe-O.

Figura 5.11– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) (a e b) das (b e c) das membranas intactas e membranas catalítica.



Fonte: Autor (2023).

A influência das nanopartículas de ferro na hidrofobicidade da membrana foi medida pelo ângulo de contato com a água, e os resultados são apresentados na Tabela 5.3. O ângulo de contato com a água da membrana de PTFE intacta (PT0) é de  $119,10^\circ \pm 0,05$  e da membrana de PVDF (PV0)  $101,20^\circ \pm 0,01$ . Ao analisar as membranas catalíticas, foi possível observar um aumento do ângulo de contato em comparação com as membranas intactas. Esse comportamento é explicado uma vez que as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são hidrofóbicas devido à presença do ácido oleico na fabricação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para o catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alta rugosidade superficial é responsável pela formação da superfície hidrofóbica. As nanopartículas que cobrem a superfície da membrana parecem criar uma estrutura com mais vales e picos, o que provavelmente aumenta a rugosidade da superfície. Nesse sentido, é possível afirmar que a

melhora no ângulo de contato das membranas catalíticas com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está relacionada à rugosidade superficial alcançada.

Portanto, os catalisadores de óxido de ferro tiveram a capacidade de melhorar a hidrofobicidade das membranas catalíticas. Assim, a alta hidrofobicidade das membranas catalíticas obtidas influencia diretamente na repulsão das gotas das soluções na superfície das membranas, dificultando a permeação de solutos pelos poros das membranas. Vale ressaltar que a membrana à base de PTFE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresentou a maior hidrofobicidade entre todas as membranas testadas, o que provavelmente exerceu influência positiva em sua permeabilidade e capacidade anti-incrustante.

A fim de explorar ainda mais a morfologia das membranas, a rugosidade da superfície da membrana foi avaliada por análise de perfil (perfilômetro). Conforme mostrado na Tabela 5.3, pode-se ver claramente que o parâmetro de rugosidade média ( $R_a$ ) de todas as membranas aumentou gradualmente de  $1690,00 \pm 0,04$  nm para  $2390,00 \pm 1,51$  nm para as membranas de PTFE e de  $27,00 \pm 0,21$  nm para  $70,00 \pm 0,21$  nm para as membranas de PVDF. O aumento da rugosidade promove turbulência na superfície da membrana e transferência de massa convectiva próximo à superfície da membrana, o que pode melhorar o desempenho da DM, além disso, a rugosidade desempenha um papel fundamental na determinação da hidrofobicidade. Neste estudo o aumento da rugosidade pode ter influenciado no aumento do ângulo de contato, o que pode ter gerado mais bolsas de ar entre a superfície da membrana e a solução de alimentação durante o processo DM, levando à redução da área efetiva de contato. Isso é benéfico para impedir a fixação de incrustantes na superfície da membrana e, assim, melhorar a capacidade anti-incrustante das membranas.

Tabela 5.3—Ângulo de contato, espessura, LEP e rugosidade das membranas intactas e membranas catalítica.

Membranas	Ângulo de contato (°)	Rugosidade (nm)	LEP	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
PT0	$119,10 \pm 0,05$	$1690,00 \pm 0,04$	$5,20 \pm 0,01$	$166,00 \pm 0,08$
PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$136,10 \pm 0,29$	$2390,00 \pm 1,51$	$6,00 \pm 0,01$	$167,00 \pm 0,14$
PTI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$122,30 \pm 0,17$	$2101,00 \pm 0,41$	$5,60 \pm 0,01$	$169,00 \pm 0,17$
PV0	$101,20 \pm 0,01$	$27,00 \pm 0,21$	$2,40 \pm 0,02$	$140,00 \pm 0,01$
PVI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$105,70 \pm 0,55$	$70,00 \pm 0,21$	$3,60 \pm 0,02$	$141,00 \pm 0,13$
PVI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$103,10 \pm 0,62$	$70,00 \pm 0,25$	$2,50 \pm 0,01$	$142,00 \pm 0,05$
PVIF- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$107,30 \pm 0,66$	$60,00 \pm 0,21$	$3,60 \pm 0,01$	$143,00 \pm 0,14$
PVIF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$106,00 \pm 0,28$	$60,00 \pm 0,44$	$3,60 \pm 0,01$	$141,00 \pm 0,21$

Fonte: Autor (2023).

O LEP é muito importante no processo DM para evitar o molhamento dos poros da membrana e, conseqüentemente, manter a eficiência do processo. No processo de Destilação por membranas, as membranas com maior ângulo de contato possuem maior LEP, esse fenômeno foi observado no presente trabalho com água (Tabela 5.3), implicando que os catalisadores de  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  influenciaram ligeiramente a propriedade anti-incrustante das membranas catalíticas. Portanto, as membranas catalíticas possuem os maiores valores de LEP, devido ao seu maior ângulo de contato, rugosidade, e menor tamanho de poro, causando menor probabilidade de molhamento do que as membranas sem os catalisadores. Como esperado, as membranas de PTFE têm um valor de LEP mais alto do que as membranas de PVDF, provavelmente devido a menor hidrofobicidade do PVDF.

Na Tabela 5.3 é mostrado as medidas de espessura das membranas intactas e catalíticas. A adição dos catalisadores nas membranas de PTFE e PVDF aumentou as espessuras das membranas. No campo da destilação por membrana, a literatura indica que a espessura ideal deve estar na faixa de 20 a 400  $\mu m$  (MADALOSSO *et al.*, 2020), e as espessuras das membranas catalíticas atendem a esse critério, garantindo uma membrana com espessura adequada para operação na DM. Vale ressaltar que um aumento na espessura das membranas pode aumentar sua resistência mecânica e o LEP (GUILLEN-BURRIEZA *et al.*, 2015). Além disso, um aumento da espessura pode diminuir a condutividade térmica das membranas e reduzir a polarização da temperatura, portanto, pode melhorar a eficiência da transferência de calor no processo DM (SANTOS *et al.*, 2021).

A porosidade das membranas influencia a resistência à transferência de massa no processo DM. Assim, a influência dos catalisadores na porosidade foi investigada (Tabela 5.4). As porosidades das membranas catalíticas são menores do que as das membranas intactas de PTFE e PVDF, o que pode ser devido à ausência de macro vazios. Esse leve declínio na porosidade também foi associado à pulverização das membranas o que bloqueou um pouco os poros. Embora a menor porosidade da superfície da membrana hidrofóbica possa comprometer o fluxo, a menor porosidade fornecerá maior barreira de entrada de líquido para evitar o potencial de molhamento induzido por incrustação, isso explica o alto LEP obtido das membranas catalíticas fabricadas neste estudo.

Pode ser observado também que todas as membranas exibiram diminuição no tamanho dos poros (Tabela 5.4), ou seja, após a produção das membranas catalíticas mesmo tendo

diminuído o tamanho dos poros, os valores ainda estão de acordo com o desejado para trabalhar na DM.

Os tamanhos dos poros nas membranas DM geralmente devem estar na faixa de 0,1–1,0  $\mu\text{m}$ , conforme mencionado na literatura (MADALOSSO *et al.*, 2021; REZAEI *et al.*, 2018), indicando que os valores mensurados de tamanho de poros das membranas catalíticas, estão de acordo com a faixa estimada para DM. Além disso, o tamanho máximo dos poros está diretamente relacionado ao LEP e, conseqüentemente, à molhabilidade das membranas. Um aumento no valor de LEP pode estar ligado ao tamanho reduzido dos poros e ao aumento da hidrofobicidade da membrana, aumentando assim sua resistência à umidade. É observado também que houve redução no volume dos poros das membranas, esses resultados são favoráveis à aplicação na DM, uma vez que ocorre o incremento na resistência à transferência de massa. É importante destacar, que os valores obtidos para essas propriedades foram semelhantes aos fornecidos pelo fornecedor da membrana de PTFE.

Tabela 5.4– Porosidade, tamanho dos poros e volume dos poros das membranas intactas e membranas catalíticas.

<b>Membranas</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Tamanho máximo dos poros (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Volume máximo dos poros (<math>\text{cc.g}^{-1}</math>)</b>
PT0	75,00 $\pm$ 0,05	0,23	0,00480
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,00 $\pm$ 0,07	0,18	0,00430
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	74,00 $\pm$ 0,04	0,18	0,00301
PV0	78,30 $\pm$ 0,18	0,77	0,02860
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,00 $\pm$ 0,02	0,25	0,00257
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	68,00 $\pm$ 0,01	0,33	0,01016
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,00 $\pm$ 0,02	0,14	0,00127
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	71,00 $\pm$ 0,12	0,14	0,00120

Fonte: Autor (2023).

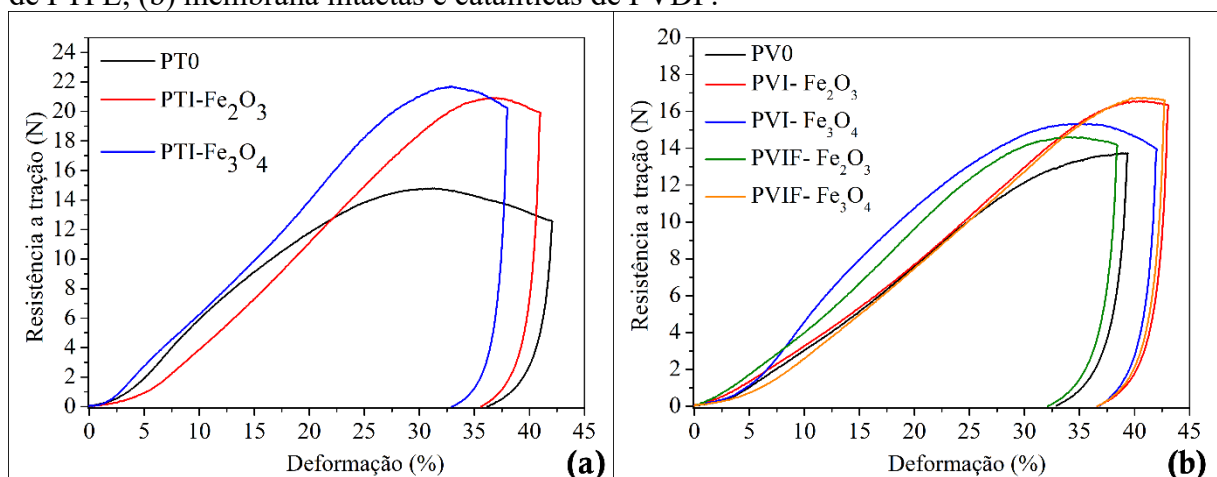
Os gráficos de resistência a tração-deformação das membranas intactas e catalíticas de PTFE e PVDF são apresentados na Figura 5.12, enquanto os dados de resistência mecânica são resumidos na Tabela 5.5. Embora a DM tenha requisitos de resistência mecânica baixos para membranas, pois opera em baixas pressões, para evitar a possibilidade de ruptura da membrana, pelo impacto hidráulico e as aplicações em larga escala, as membranas utilizadas na DM devem possuir boas propriedades mecânicas.

A resistência à tração representa a capacidade máxima de carga sob condições de tração estática. Todas as membranas catalíticas exibiram uma resistência à tração igualmente alta, mas deformações diferentes. Claramente, as membranas intactas foram rompidas mais facilmente em comparação com as membranas catalíticas. Este resultado demonstrou que os catalisadores utilizados na produção das membranas catalíticas melhoraram sua resistência mecânica. As diferenças distintas no alongamento sob tensão entre as membranas mostram a natureza assimétrica dos poros das membranas. Esse comportamento pode ser associado à diminuição da porosidade, resultando em alta densidade de polímero e possível reticulação entre nanopartículas, criando regiões rígidas localizadas. Um aumento na espessura das membranas também pode aumentar sua resistência mecânica. Da mesma forma, o módulo de Young aumentou à medida que os catalisadores foram incorporados nas membranas catalíticas.

Por outro lado, todas as membranas possuem propriedades mecânicas suficientes (módulo de tração, resistência à ruptura e alongamento) para operação DM de longo prazo. Vale ressaltar que membranas com excelente resistência mecânica e, especialmente para efluentes teria um impacto significativo na viabilidade prática das operações da DM.

Em resumo, as membranas catalíticas produzidas nesse estudo exibiram um alto LEP, mostraram estrutura interna porosa, superfícies hidrofóbicas e alta estabilidade mecânica, possuindo assim, parâmetros dentro da faixa de valores recomendados para DM. No geral, as membranas catalíticas produzidas neste estudo representam candidatas promissoras no campo da DM.

Figura 5.12– Curvas resistência a tração-deformação para: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 5.5– Resultados de testes mecânicos para: membrana intactas e catalíticas de PTFE e PVDF.

<b>Membranas</b>	<b>Resistência à tração (N)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
PT0	14,70	32,29	12,00
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,71	32,94	24,09
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20,91	36,39	15,66
PV0	13,73	39,39	11,30
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,31	34,19	17,30
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16,50	41,74	14,30
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,75	40,39	17,60
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,61	34,09	18,30

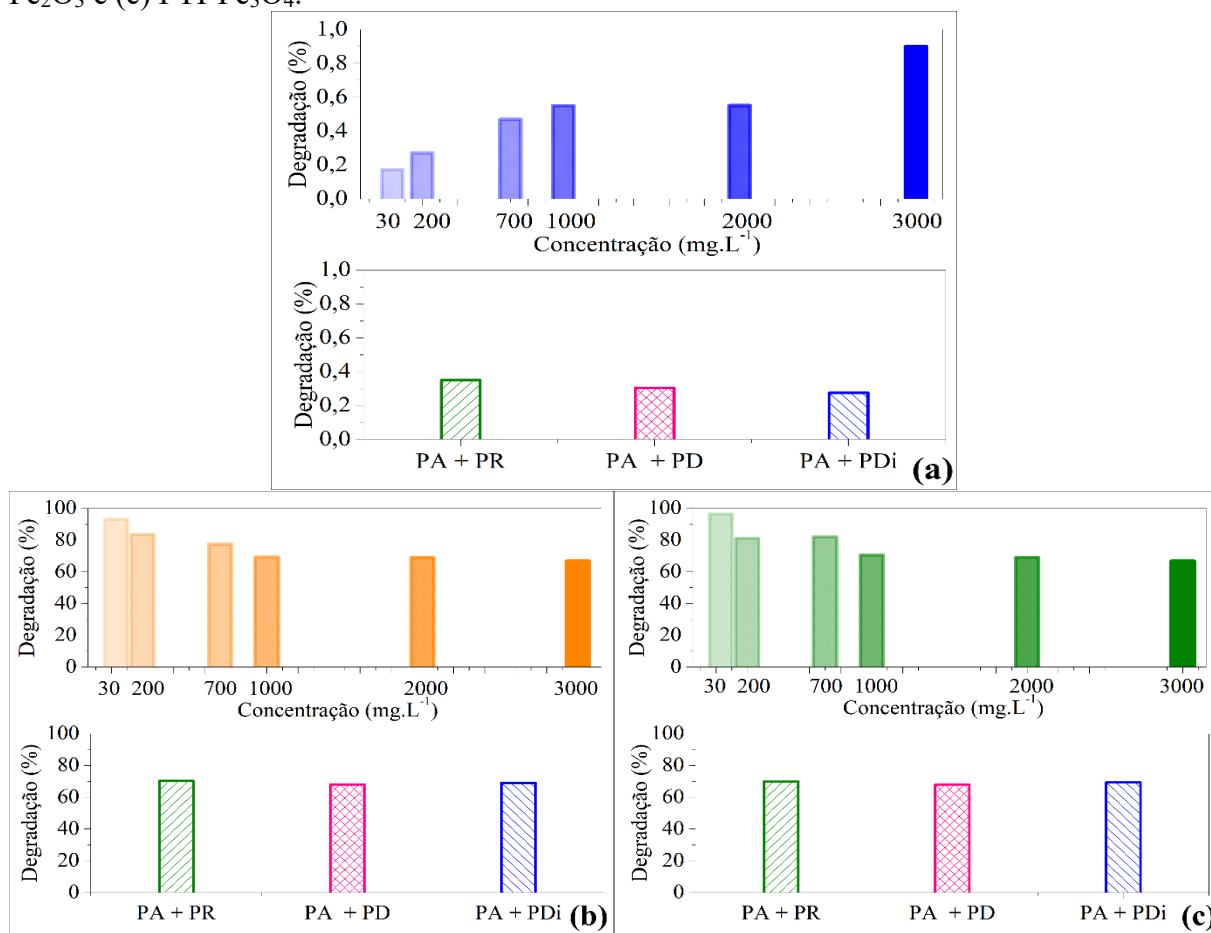
Fonte: Autor (2023).

### 5.3.3 Avaliação do desempenho catalítico de ativação tipo Fenton

Neste estudo, o desempenho das membranas catalíticas foi avaliado a partir da ativação do tipo Fenton, que foi realizada usando o corante têxtil Preto Ácido (PA) e a combinação com os corantes Preto Reativo (PR), Preto Disperso (PD) e Preto Direto (PDi) como contaminantes, nas concentrações de: 30, 200, 700, 1000, 2000 e 3000 mg·L<sup>-1</sup>. A degradação dos compostos modelos é mostrada na Figura 5.13 a-c para as membranas de PTFE e Figura 5.14 a-e para as membranas de PVDF.

Para todos os experimentos, a degradação de corantes aumentou, incluindo as membranas sem catalisadores. Para a membrana PT0 e PV0, a degradação do corante foi de no máximo 0,9% e 0,7%, respectivamente, em 60 min, o que é atribuído a alguma adsorção de corante na membrana. Para as membranas catalíticas de PTFE a degradação máxima foi de 96,5% e a mínima foi de 66,7%. Já as membranas catalíticas de PVDF mostraram obtiveram degradação máxima de 94,8% e mínima de 66,6% para o método de impregnação, enquanto para o método de inversão de fases a degradação máxima foi de 94,1%, e mínima de 66,6%. A elevada porcentagem de degradação é devido à geração de uma grande quantidade de radicais OH, gerado pela reação dos íons Fe e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esses resultados estão de acordo com os apresentados no Capítulo 4.

Figura 5.13– Degradação de corante das membranas intactas e catalíticas: (a) PT0, (b) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



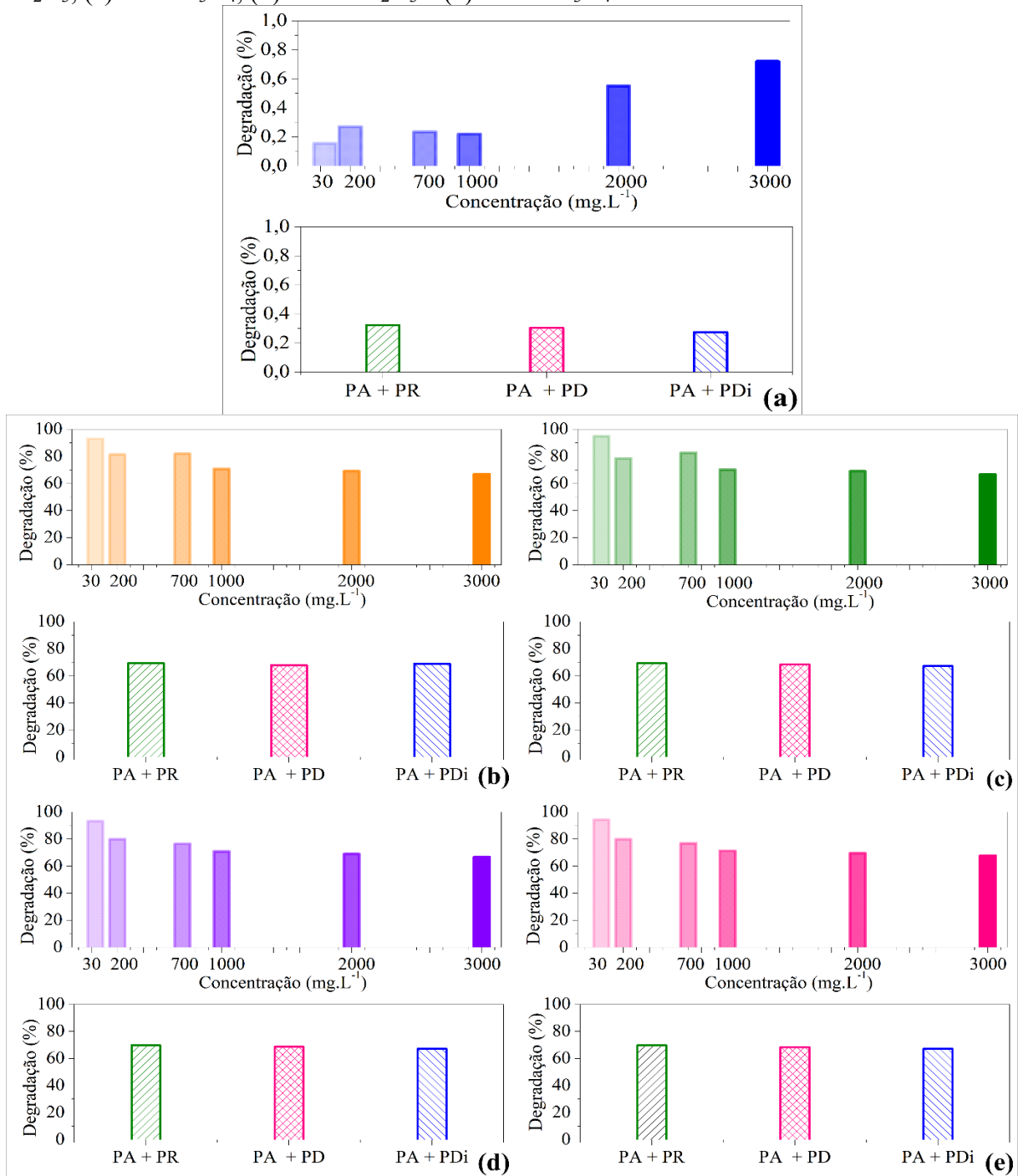
Fonte: Autor (2023).

É importante ressaltar que na ausência dos catalisadores, o peróxido de hidrogênio não foi capaz de decompor o corante no tempo de reação estudado, indicando que o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atuaram como catalisadores para o processo de degradação do corante ácido. Esses resultados mostraram que houve ativação dos catalisadores na superfície das membranas. Portanto, o processo de ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema de reação foi típico de uma reação do tipo Fenton. Provando fortemente que essas membranas podem atuar na destilação por membranas para tratamento de efluentes têxteis.

Pode-se observar também que a degradação de corante diminuiu com o aumento das concentrações de corante. Isso pode ser explicado pelo aumento do número de moléculas de corante, enquanto, por outro lado, o número de radicais hidroxila permaneceu inalterado, portanto, a porcentagem de degradação do corante é diminuída. Vale ressaltar que em nenhum momento este estudo abordou a análise das melhores condições de oxidação. Com relação à

influência da classe dos corantes combinada com o corante ácido, constatou-se que com o corante reativo apresentou maiores taxas de degradação. O caráter aniônico desses corantes, pode ter favorecido essa maior degradação.

Figura 5.14– Degradação de corante das membranas intactas e catalíticas: (a) PV0, (b) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (d) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



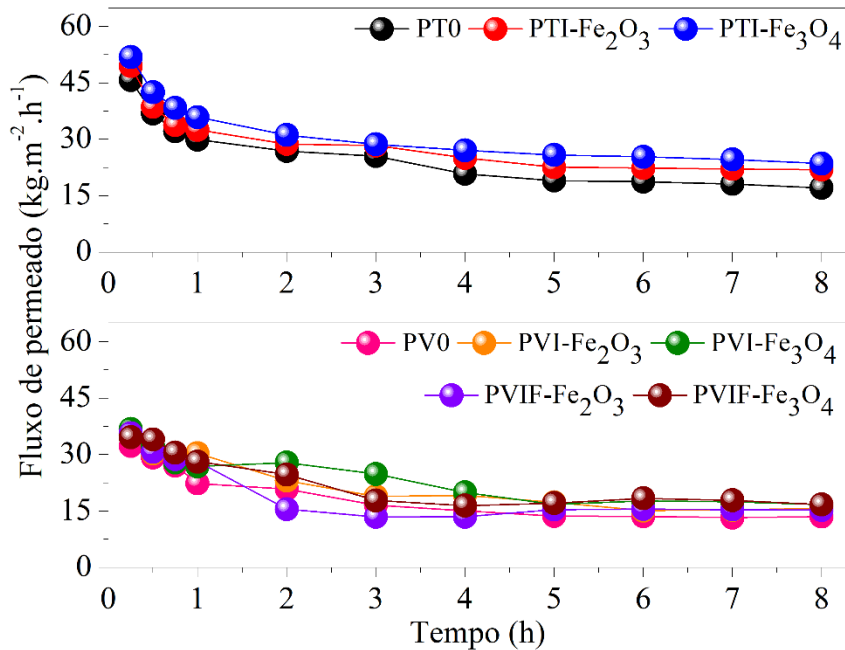
Fonte: Autor (2023).



### 5.3.4 Desempenho das membranas catalíticas na DM

O fluxo de água pura é considerado um dos principais parâmetros de especificação para qualquer membrana. O fluxo de água pura das membranas fabricadas em relação ao tempo é mostrado na Figura 5.15. Como pode ser observado, todas as membranas catalíticas forneceram maior fluxo de permeado do que as membranas intactas e atingiu o equilíbrio após 1 h de experimento, mantendo ainda alta permeabilidade. A incorporação dos catalisadores nas membranas catalíticas resultou aumento de 1,1, 1,2, 1,2, 1,2, 1,0, 1,2, vezes no fluxo para PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente, evidenciando o alto potencial da funcionalização das nanopartículas nas membranas para aumento do fluxo. Isso pode ser atribuído a maior hidrofobicidade, a maior rugosidade, o alto LEP e a excelente resistência mecânica das membranas catalíticas. Essas características causaram efeitos positivos que afetam os processos de transferência de massa e calor das moléculas de vapor de água através da membrana, que influenciam no fluxo de permeado.

Figura 5.15– Fluxo de permeado com água no processo DMCD com as membranas catalíticas e as membranas intactas de PTFE e PVDF.



Fonte: Autor (2023).

As membranas de PTFE obtiverem um fluxo ligeiramente maior que as membranas de PVDF, o que está relacionado a menor hidrofobicidade, rugosidade e LEP das membranas de PVDF. Além disso, os efeitos da temperatura de alimentação e da temperatura de permeado podem variar dependendo do tipo de membrana utilizada no processo de destilação por membranas. Nesse sentido, a temperatura de alimentação e a temperatura de permeado também podem ter influenciado nos resultados de fluxo de permeado maior para a membrana de PTFE e menor para de PVDF. Como observado na Tabela 5.6 a temperatura de alimentação entre as membranas de PTFE e PVDF são semelhantes, porém avaliando a temperatura de permeado entre as membranas de PTFE e PVDF é observado que a membrana de PTFE apresenta temperaturas mais baixas, gerando um gradiente de temperatura maior que a membrana de PVDF, o que é vantajoso para o processo DM, pois o um gradiente de temperatura mais alto leva a uma maior taxa de transferência de massa, resultando em um maior fluxo de permeado (SILVA *et al.*, 2021a). A membrana de PTFE possui um suporte de polipropileno, enquanto a membrana de PVDF foi produzida sem suporte, essa característica da membrana de PTFE pode ser responsável pelas baixas temperatura de permeado, garantido que seja mais eficiente em termos de fluxo de permeado.

Tabela 5.6– Temperatura de alimentação e temperatura de permeado das membranas catalíticas e intactas no início no final do processo DM.

Membrana	Temperatura de Alimentação (°C)		Temperatura de permeado (°C)	
	0h	8h	0h	8h
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
PT0	59,2	59,0	14,6	19,9
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,1	60,9	13,6	13,2
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	61,2	61,0	13,8	13,6
PV0	60,0	59,8	13,0	19,0
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,5	60,3	14,1	20,8
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	58,6	58,4	10,1	17,2
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,0	59,8	10,0	16,1
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	61,0	60,8	10,0	17,0

O desempenho energético das membranas também foi avaliado e os valores são apresentados na Tabela 5.7. Foi observado uma melhoria da Eficiência Térmica (ET) (Equação 5.5) diminuição do consumo específico de energia térmica (SEC) (Equação 5.6) e aumento do *Gained Output Ratio* (GOR) (Equação 5.7) das membranas catalíticas em comparação as

membranas intactas. Considerando os resultados das caracterizações das membranas catalíticas desenvolvidas neste estudo, essas características podem ser responsáveis pelo desempenho da destilação por membrana para aumento do fluxo de permeado, que auxilia na melhoria do GOR e diminuição do consumo específico de energia térmica (SEC). Analisando as membranas de PTFE, o maior valor de ET, GOR e menor consumo de SEC foi para a membrana PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, enquanto para as de PVDF, considerado os métodos de fabricação, as membranas PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram os melhores resultados para esses parâmetros.

Vale ressaltar, que as membranas catalíticas permitem utilização do calor residual da indústria têxtil, transformando-o em energia útil. Isso resulta em uma diminuição substancial nos custos operacionais da indústria têxtil, isso não apenas reduz os custos operacionais, mas também promove a competitividade da indústria no mercado global. uma vez que a energia térmica que antes era descartada passa a ser reaproveitada. Outra vantagem crucial é a minimização dos impactos ambientais. A indústria têxtil é conhecida por seu alto consumo de recursos naturais e emissões de poluentes. Ao aproveitar o calor residual com membranas catalíticas, a indústria reduz sua dependência de fontes de energia não renovável e diminui a emissão de gases de efeito estufa, contribuindo assim para a preservação do meio ambiente e a mitigação das mudanças climáticas.

Tabela 5.7– Desempenho energético das membranas catalíticas e intactas durante o processo DM.

Membrana	ET (%)	SEC (kWh/m <sup>3</sup> )	GOR
PT0	68,01	869,30	0,31
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,54	676,38	0,40
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	93,84	631,04	0,43
PV0	53,85	1098,50	0,25
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,75	943,16	0,29
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	66,50	888,51	0,31
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,73	974,04	0,28
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	66,59	889,04	0,31

Fonte: Autor (2023).

Além disso, o fluxo de permeado com água para ambas as membranas é quase constante após 8h de teste da DMCD contínuo. Este comportamento para o fluxo de permeado de água destilada é principalmente devido à sua pureza e ausência de contaminantes. Esses

resultados sugerem que o desenvolvimento das membranas catalíticas é uma maneira eficaz para melhorar o fluxo de água na DM.

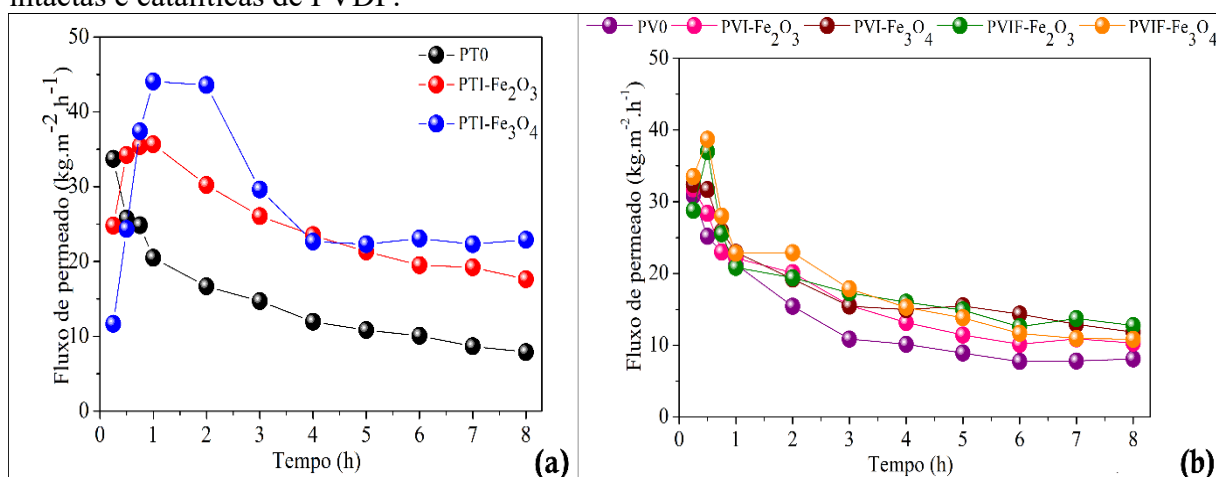
Um dos principais objetivos deste estudo é investigar o desempenho das membranas catalíticas na remoção de corantes têxteis utilizando o processo DM. Geralmente, o fluxo de permeado no sistema DM é fortemente dependente das propriedades químicas da solução de corante e sua interação com o material da membrana. Este estudo mostrou que utilização das membranas catalíticas resultou em uma clara melhoria dos fluxos obtidos em comparação com as respectivas membranas intactas, esses resultados são visualizados na Figura 5.16. Este aumento no fluxo da membrana foi atribuído à oxidação Fenton, seguida por permeação melhorada pelas propriedades das membranas.

O fluxo de permeado das membranas catalíticas aumentou na fase inicial do experimento, após 1 h apresentou um leve declínio de fluxo, e a partir das 4 h de experimento, observou-se uma tendência quase constante. Esse comportamento é semelhante para as membranas catalíticas de PTFE e PVDF, com ambos os catalisadores. No entanto, é mais evidente para as membranas de PTFE. O mecanismo de fluxo de permeado em uma membrana catalítica tipo Fenton envolve a passagem seletiva de compostos através da membrana, enquanto a reação de Fenton ocorre na superfície da membrana, utilizando radicais livres de hidroxila gerados a partir da reação entre peróxido de hidrogênio e íons de ferro. Portanto, o comportamento do aumento fluxo das membranas catalíticas na fase inicial, é correspondente ao começo da formação dos complexos de Fenton na superfície da membrana, ou seja, os radicais OH começaram a ser gerados através da interação dos catalisadores presentes nas membranas, e  $H_2O_2$  alimentado. Os radicais hidroxila (OH) gerados na etapa anterior atuam como agentes oxidantes, reagindo com os contaminantes orgânicos presentes na solução de corante ácido, quebrando as ligações químicas e oxidando-os para produtos menos tóxicos, o que garante a etapa do fluxo máximo das membranas catalíticas. Quando ocorreu a estabilização da reação nas membranas, também ocorreu a estabilização do fluxo de permeado. Como pode ser visto, não houve esse comportamento para as membranas intactas (PT0 e PV0), onde ocorreu somente a redução do fluxo de permeado com o tempo.

Dessa forma, a presença dos catalisadores tipo Fenton na membrana pode facilitar a remoção de incrustações e evitar a obstrução dos poros da membrana, contribuindo para a

manutenção do desempenho da membrana ao longo do tempo, resultando em um processo de tratamento mais estável e eficiente.

Figura 5.16– Fluxo de permeado com corante ácido no processo DMCD com as membranas catalíticas e as membranas intactas: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF.



Fonte: Autor (2023).

Analisando os fluxos de permeado das membranas catalíticas, o maior fluxo de permeado para a membrana de PTFE foi para a membrana PTI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $27,63 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), enquanto para as de PVDF, considerado os métodos de fabricação, as membranas PVI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $19,73 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) e PVIF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $20,57 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) apresentaram os melhores resultados para esses parâmetros.

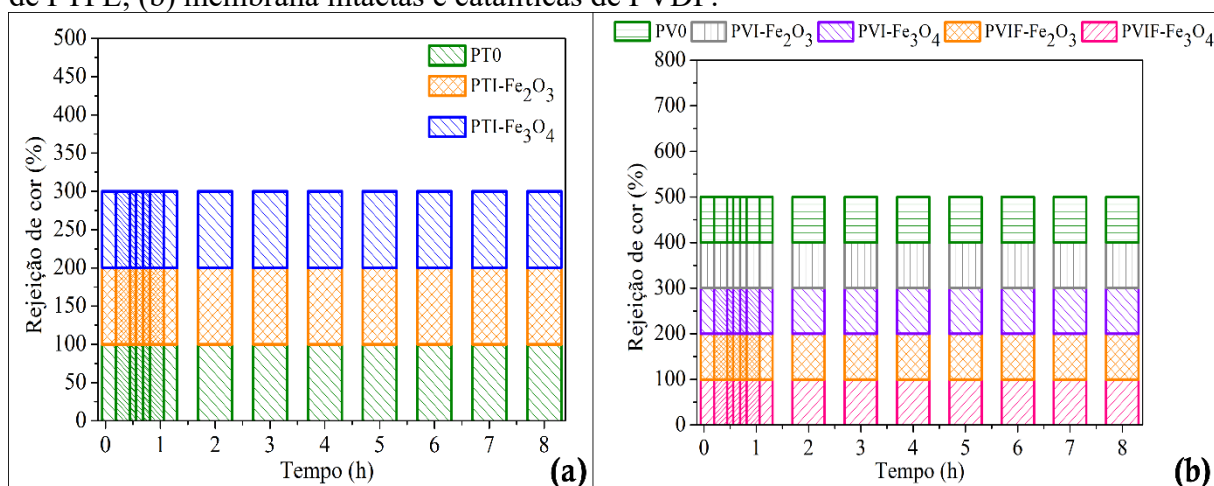
Além disso, nenhum  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi detectado na análise do fluxo de permeado após o processo DM, o que pode estar potencialmente ligado ao consumo durante a reação tipo Fenton, e à sua degradação térmica durante a operação da DMCD. Outro resultado importante, é que estudo demonstrou que a redução na concentração de corante foi independentemente do valor de pH inicial, pois não houve nenhum ajuste de pH em nenhum momento do processo.

Os fluxos de permeados finais com o corante ácido foram menores do que aqueles para água pura. Assim, a queda de fluxo pode ser atribuída à alta carga de contaminante orgânico (corantes) nas membranas. Acredita-se que esse fenômeno seja principalmente o resultado da interação entre as características químicas das moléculas de corantes as membranas.

No entanto, vale citar que 100% de rejeição de cor foi alcançada nos testes DMCD para todas as membranas após 8h de operação contínua (Figura 5.17). Isso pode ser designado às

excelentes propriedades das membranas, atribuído principalmente ao caráter hidrofóbico, e a atividade catalítica excepcional indicando sua praticidade no combate aos contaminantes têxteis. Devido à alta hidrofobicidade, o efeito de repulsão das gotas do corante ácido (são corantes do grupo sulfonados ( $-\text{SO}_3^-$ ), aniônicos, solúveis em água, possuem massa molecular na faixa de 300 a  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) na membrana minimizou o contato dos corantes com as membranas, resultando na alta rejeição do corante. Essa tema é bem discutido na literatura que uma das vantagens mais promissoras do processo DM é a capacidade de alcançar altos fatores de rejeição para solutos não voláteis (RAMLOW *et al.*, 2019c).

Figura 5.17– Rejeição de cor das membranas intactas e membranas catalíticas aplicada ao processo DMCD usando águas residuais com corante ácido: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF.



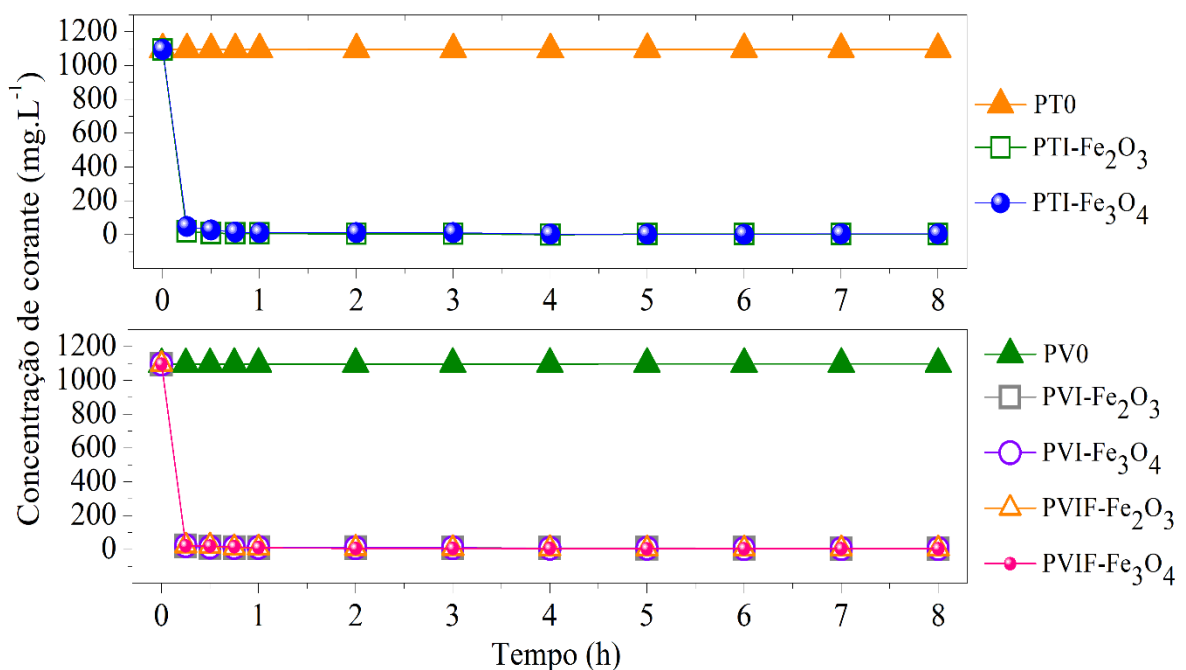
Fonte: Autor (2023).

Não obstante os parâmetros de qualidade alcançados da água recuperada, a operação da DMCD também gera um fluxo secundário de resíduos concentrados (retido) que requer também um tratamento. Quando se trata de destilação por membrana, o processo tem uma eficiência de retenção teórica de 100% para compostos não voláteis. Por isso, seu concentrado é mais complexo e contém maior concentração de compostos que afetariam a eficiência de tratamentos posteriores. No entanto, o estudo desse subproduto gerado no processo DM é muitas vezes desconsiderado nas pesquisas. Na indústria têxtil, a possível recuperação do corante ou a correção da concentração do corante e auxiliares químicos é uma alternativa para essa problemática.

Contudo, uma novidade deste estudo, é que as membranas catalíticas desenvolvidas neste trabalho é um método extraordinariamente eficaz para reduzir a concentração de corantes

nas soluções de alimentação (retido), conseqüentemente aliviando a incrustação da membrana na DM. Na Figura 5.18 é possível visualizar as concentrações de corante ácido da alimentação do processo DMCD, durante 8h para todas as membranas testadas. Em todos os casos a concentração de corante diminuiu progressivamente com a utilização das membranas catalíticas, assim como a condutividade, a turbidez e o potencial zeta também diminuiram (Tabela 5.8). Assim, esses resultados confirmaram mais uma vez que incorporação dos catalisadores nos poros e na superfície das membranas e a ativação por  $H_2O_2$ , garantiram a preservação da atividade catalítica e a estabilidade da reação de Fenton. É possível observar também que no caso das membranas intactas ocorre a formação do concentrado durante o processo DM, onde com o passar do tempo a concentração do corante aumenta, esse comportamento é observado para membrana de PTFE e PVDF intactas (Figura 5.18). Na Figura 5.19 é mostrado as fotografias das águas residuais com corante ácido (alimentação) e água tratada (permeado) após o processo DMCD com as membranas intactas e com as membranas catalíticas.

Figura 5.18—Concentração de corante (corante ácido) na alimentação (concentrado) do processo DMCD para membranas intactas e membranas catalíticas de PTFE e PVDF.

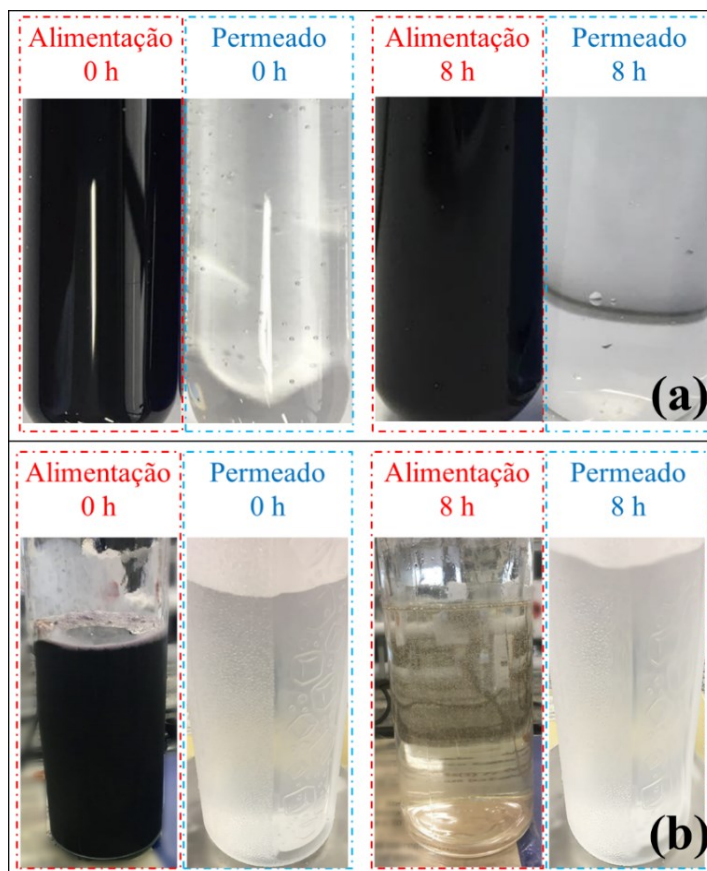


Fonte: Autor (2023).

Tabela 5.8– Turbidez, Potencial Zeta, pH e condutividade na alimentação (concentrado) do do corante ácido para membranas intactas e membranas catalíticas de PTFE e PVDF.

Membranas	Turbidez (NTU)		Potencial Zeta (mV)		pH		Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	
	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE
PT0	196,0	79,0	-21,5	-7,3	5,7	9,0	45,02	25,3
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1	3,10	-20,3	-8,4	7,18	6,10	21,20	5,30
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,0	13,1	-20,6	-8,6	5,68	6,53	23,40	4,00
PV0	194,0	83,0	-22,6	-7,5	5,7	9,0	46,3	27,3
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1	3,10	-21,3	-6,5	7,18	6,10	23,40	5,30
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,00	5,10	-19,1	-6,6	6,30	5,10	23,40	3,31
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	2,10	-19,6	-7,1	5,60	7,42	15,40	4,10
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,00	3,10	-20,1	-6,3	5,70	5,36	23,40	5,10

Figura 5.19– Fotografias das águas residuais com corante ácido (alimentação) e água tratada (permeado) após o processo DMCD com as (a) membranas intactas e com as (b) membranas catalíticas.



Fonte: Autor (2023).



#### 5.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, membranas catalíticas tipo Fenton contendo catalisadores de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram fabricadas por inversão de fase e impregnação, para aplicação no processo destilação por membranas. As membranas catalíticas fabricadas possuíam estruturas assimétricas, com os catalisadores de óxido de ferro distribuídos homoganeamente na superfície das membranas e também encontrados dentro dos poros das membranas. Foram produzidas membranas catalíticas com alta hidrofobicidade, alta estabilidade térmica, rugosidade excelente, maiores valores de LEP e resistência mecânica elevada. As membranas ainda apresentaram menor tamanho de poro, redução no volume dos poros e porosidade, e membranas mais espessas quando comparada com as membranas intactas.

As membranas catalíticas demonstraram alta atividade catalítica a partir da ativação do tipo Fenton, utilizando corante têxteis como contaminantes. As membranas catalíticas obtiveram taxa de degradação máxima média de 94% e mínima de 66%, na qual essa elevada taxa de degradação deveu-se reação de oxidação, gerando radicais OH a partir da reação do catalisador e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Finalmente, as membranas catalíticas são usadas com sucesso no processo de destilação por membranas com água, na qual todas as membranas catalíticas forneceram maior fluxo de permeado do que as membranas intactas. Isso foi atribuído a maior hidrofobicidade, a maior rugosidade, o alto LEP, melhor resistência mecânica e maior espessura das membranas catalíticas. Além disso, as membranas catalíticas apresentaram excelente eficiência térmica, baixo consumo de energia térmica e melhora no GOR.

O desempenho das membranas catalíticas na remoção de corantes têxteis utilizando o processo DM, resultou no incremento dos fluxos de permeado em comparação com as respectivas membranas intactas, que foi gerado pela oxidação-separação simultaneamente, também levaram a um excelente desempenho anti-incrustante, incluindo altas taxas de rejeição (100%). Mais importante ainda, as membranas catalíticas desenvolvidas neste estudo são eficazes para reduzir a concentração de corantes nas soluções de alimentação (retido), conseqüentemente aliviando a incrustação da membrana na DM.

Em comparação com o sistema Fenton tradicional, as membranas catalíticas podem resolver problemas como geração de lodo de ferro, diminuição de reagentes como também aumento na eficiência de degradação. Para a destilação por membrana, aumenta a eficiência do

processo de separação, diminuição da incrustação das membranas e maior fluxo de permeado. No entanto, mais pesquisas são necessárias para ampliar a aplicação de membranas catalíticas no processo de destilação por membranas.

## 6 APLICAÇÃO DE MEMBRANA CATALÍTICA NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS TEXTEIS

### 6.1 INTRODUÇÃO

O uso intensivo de água na indústria têxtil está relacionado a várias etapas do processo de produção, como o tingimento, lavagem e acabamento dos tecidos. Essas etapas requerem uma quantidade considerável de água para diluir produtos químicos, remover impurezas e alcançar a qualidade desejada dos produtos (PRABAKAR *et al.*, 2018; SHIRAZI; DUMÉE, 2022). Conseqüentemente, a indústria têxtil gera uma variedade de efluentes líquidos contendo substâncias poluentes não biodegradáveis, como corantes, produtos químicos auxiliares, sais e surfactantes. Como resultado, a indústria têxtil é conhecida como uma das maiores poluidoras e consumidoras de água no setor industrial (consumo de aproximadamente 200 L de água para produzir 1 kg de tecido). Para lidar com esses desafios ambientais, é fundamental que a indústria têxtil adote medidas adequadas de recuperação e reúso de água (BEHERA *et al.*, 2021; JIA *et al.*, 2020; MIRZA *et al.*, 2020).

A Destilação por Membrana (DM) foi recentemente demonstrada em escala de laboratório como uma eficiente tecnologia para a recuperação de águas residuais têxteis (LAQBAQBI *et al.*, 2019a; LEAPER *et al.*, 2019; RAMLOW *et al.*, 2019a, 2022; SILVA *et al.*, 2020b; SUSHVANTH REDDY; KALLA; MURTHY, 2021; TOLENTINO *et al.*, 2022). A DM é um processo conduzido termicamente, no qual uma membrana hidrofóbica porosa separa a solução de alimentação (quente) do permeado (frio). Apenas moléculas de vapor podem passar através da membrana do lado da alimentação para o lado do destilado. A diferença de temperatura através da membrana induz um gradiente de pressão de vapor que leva o vapor de água a passar através da membrana (AYTAÇ; KHAYET, 2023; SHI *et al.*, 2022). Atualmente, as membranas hidrofóbicas mais comumente estudadas na DM são as membranas de Politetrafluoretileno (PTFE), Polifluoreto de vinilideno (PVDF) e Polipropileno (PP), e a Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) tem sido uma das configurações mais empregadas para o tratamento de efluentes têxteis (KISS; KATTAN READI, 2018; YANG *et al.*, 2021).

Uma das principais razões para selecionar a DM para o tratamento de efluentes têxteis decorre da possibilidade de aproveitamento do calor residual das etapas da indústria têxtil, além de 100% de taxa de rejeição de cor, permitindo alcançar a abordagem de descarga de líquido zero. No entanto, a questão da incrustação e molhamento das membranas torna-se um dos principais impedimentos para a aplicação industrial da tecnologia DM (GARCÍA *et al.*, 2018b; NAIDU *et al.*, 2020b; SUSHVANTH REDDY; KALLA; MURTHY, 2021). Portanto, é categórico desenvolver uma estratégia eficaz e robusta para controlar a incrustação da membrana na DM.

As membranas catalíticas são usadas como uma estratégia para combater a incrustação em membranas. As membranas catalíticas funcionam através da aplicação de revestimentos catalíticos que promovem reações químicas para evitar a contaminação de substâncias indesejadas na superfície da membrana, melhorando a eficiência e prolongando a vida útil (LI *et al.*, 2021).

A incorporação de materiais catalíticos nas membranas utilizadas na destilação por membranas pode oferecer vantagens significativas. Os catalisadores podem acelerar as reações químicas, melhorando a taxa de transferência de massa e energia, além de reduzir a temperatura necessária para a destilação. Isso resulta em um consumo de energia mais baixo e uma maior eficiência geral do processo. Além disso, a presença dos catalisadores na superfície das membranas permite a decomposição de compostos orgânicos recalcitrantes, como corantes e produtos químicos utilizados na indústria têxtil, garantindo uma maior taxa de remoção de poluentes e, conseqüentemente, em um efluente tratado de melhor qualidade (ABDALLAH, 2017; QING *et al.*, 2020).

As membranas catalíticas do tipo Fenton incorporam partículas de catalisadores de ferro na estrutura da membrana ou na camada de revestimento da membrana. Essas partículas de catalisadores promovem a reação de Fenton, permitindo a geração de radicais livres. Quando a água entra em contato pela membrana catalítica do tipo Fenton, o peróxido de hidrogênio presente na água entra em contato com os íons ferrosos na superfície da membrana catalítica, originando a formação de radicais hidroxila altamente reativos. Esses radicais hidroxila são capazes de oxidar uma variedade de contaminantes. Enquanto isso a separação por membrana ocorre simultaneamente. Os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goetita) são os catalisadores mais amplamente estudados para aplicação nas

membranas tipo Fenton, pois são considerados biodegradáveis, não tóxicos e ecológicos (LI *et al.*, 2021; QING *et al.*, 2020; ZHAI *et al.*, 2023).

Estudos na literatura investigaram as membranas catalíticas tipo Fenton para avaliar a diminuição das incrustações acumuladas na superfície das membranas (HUANG *et al.*, 2020; PLAKAS *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2022; YIN *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2020). No entanto, até agora, há somente um estudo relatado sobre o uso de membranas catalíticas aplicadas ao processo DM. Na qual os autores desenvolveram uma membrana de catalítica/fototérmica de PTFE usando o catalisador Co-MoS<sub>2</sub>/CNT, por meio de filtração a vácuo, para aplicação no tratamento de rodamina B (YAN *et al.*, 2022). Os resultados indicaram que a funcionalização da membrana DM com propriedades catalíticas do tipo Fenton pode ser uma estratégia promissora para o controle de incrustações da DM.

Neste sentido, este trabalho teve como foco a aplicação de membranas catalíticas no processo de destilação por membranas para recuperação de águas residuais têxteis. Foram desenvolvidas membranas catalíticas com catalisadores de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e membranas de PTFE e PVDF. As membranas catalíticas foram fabricadas pelo método de impregnação e por inversão de fases. Até onde sabemos, este trabalho relata pela primeira vez aplicações de membranas catalíticas com catalisadores de óxidos de ferro na DM para recuperações de águas residuais têxteis reais. Uma solução sintética de corante ácido também empregada. O fluxo de permeado e a rejeição de corante foram estudados, bem como o aparecimento de incrustação na superfície das membranas, analisadas a partir das caracterizações das membranas catalíticas antes e após os experimentos DM. As caracterizações físico-químicas das águas residuais também foram discutidas. Este trabalho mostra aplicações práticas da DM em cenários reais da indústria têxtil, fornecendo contribuições para superar as desvantagens do processo de destilação por membranas na recuperação de água de efluentes têxteis.

## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.2.1 Características das águas residuais e métodos analíticos

A água residual real utilizada para recuperação neste estudo foi coletada da entrada do Tanque de Equalização (TE) de uma empresa têxtil de Santa Catarina, Brasil. De acordo com

informações fornecidas pela empresa, a TE foi gerada na produção de fibras, contendo 70% de poliamida, 21% de Poliéster, 6% de Viscose e 3% de algodão. Nesse sentido, a classe ácida foi selecionada para preparação da solução sintética, devido ser normalmente utilizada no tingimento de fibra poliamida que corresponde a maior concentração do efluente real que foi coletado na indústria têxtil. O corante Preto Ácido (PA) (Trimacid CP 194), adquirido da TMX (Brasil) foi utilizado na concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. As águas residuais foram caracterizadas em termos de concentração de corante (UV-vis HITACHI U-1900), condutividade (Digimed DM-32), pH (Digimed – DM-23), Potencial Zeta (mV) (Stabino-Microtrac Europe GmbH) e turbidez (turbidímetro (TB-2000- LAB 1000). As características físico-química das águas residuais real e solução sintética estudadas estão resumidas na Tabela 6.2. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice A.

Tabela 6.1– Características físico-química das águas residuais real (Tanque de Equalização) e sintética (Preto Ácido) dos efluentes têxteis.

	<b>Preto ácido</b>	<b>Tanque de equalização</b>
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	1000,0	808,8
Condutividade (µS.cm <sup>-1</sup> )	35,0	18,8
pH	5,7	9,0
Potencial Zeta (mV)	-20,8	-3,6
Turbidez (NTU)	174,0	71,0

Fonte: Autor (2023).

## 6.2.2 Preparação e caracterizações das membranas catalíticas

Foram produzidas membranas catalíticas tipo Fenton de PTFE (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PTFE e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE) fabricadas pelo método de impregnação, e membranas de PVDF (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF) fabricadas pelo método de impregnação e por inversão de fases. No total foram desenvolvidos 6 tipos de membranas catalíticas. Resumidamente, para impregnação das membranas, uma solução de etanol e o catalisador (3% m/m) foi agitada por 60 min à temperatura ambiente, em seguida a membrana foi imersa na solução por 24h, e depois foi seca em estufa à 100°C por 2h. No processo de inversão de fases, o (PVDF) (15% m/m), polietilenoglicol 400 (PEG) (1% m/m), dimetilformamida (DMF) (81% m/m) e os catalisadores (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% m/m)) são dissolvidos a 60 °C por 4h, seguida pela homogeneização em um banho ultrassônico por 30 min. Em seguida, as membranas são formadas por inversão de

fases em um banho de coagulação de água destilada (24h) e, finalmente, são secas (24h) para a obtenção de membranas sólidas.

Na Tabela 6.1 estão listadas a nomenclatura das membranas catalíticas preparadas nesse estudo. Estão nomeadas de acordo o polímero da membrana, o método de produção e o catalisador. PT0 e PV0 corresponde as membranas de PTFE e PVDF intactas (sem catalisadores), respectivamente.

Tabela 6.2– Nomenclatura das membranas catalíticas desenvolvidas.

<b>Membrana</b>	<b>Polímero</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Método de produção</b>
PT0	PTFE	-	-
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PTFE	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnação
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PTFE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Impregnação
PV0	PVDF	-	-
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVDF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnação
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PVDF	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Impregnação
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVDF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Inversão de Fases
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PVDF	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inversão de Fases

Fonte: Autor (2023).

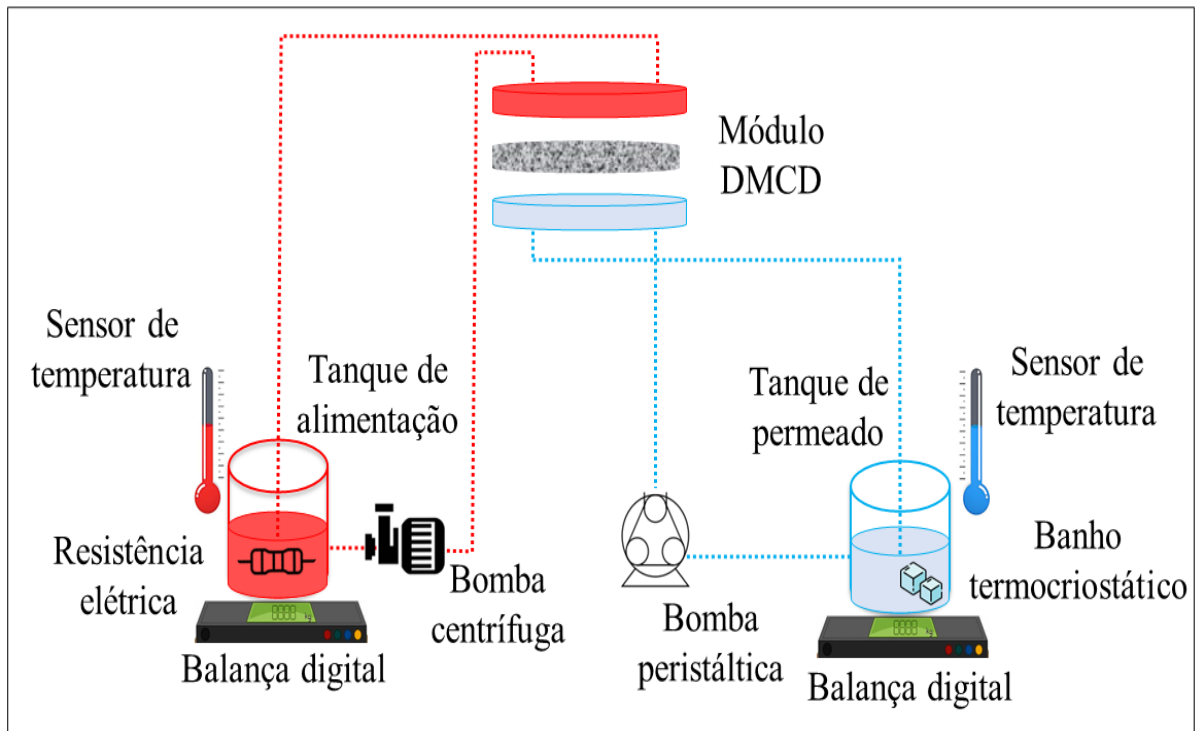
As membranas catalíticas foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDX), espessura, porosidade, Ângulo de contato (AC), Pressão de Entrada do Líquido (LEP) e rugosidade. Os procedimentos detalhados foram descritos no Capítulo 5. O procedimento detalhado das caracterizações é mostrado no Apêndice B.

### 6.2.3 Destilação por Membranas de Contato Direto

Na Figura 6.1 é mostrado o diagrama esquemático da configuração experimental DMCD utilizada neste trabalho. A unidade DMCD é composta por um módulo de folha plana, um reservatório alimentação, um reservatório permeado, uma bomba centrífuga e uma bomba peristáltica para circulação do permeado e da alimentação em contracorrente, respectivamente. Um banho termocriostático digital é utilizado para resfriamento do permeado, e uma resistência térmica é usada para aquecer a corrente de alimentação. Em todos os experimentos, as temperaturas de alimentação e permeado foram mantidas a 60°C e 20°C, respectivamente. A

vazão de alimentação usada foi de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e a de permeado foi de  $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Uma fotografia da unidade de destilação por membranas pode ser observada no Apêndice D.

Figura 6.1– Diagrama esquemático da unidade experimental DMCD.



Fonte: Autor (2023).

O tempo total para cada experimento foi de 8h. Na primeira hora do experimento as amostras foram coletadas a cada 15 min, e depois a cada hora, para analisar o fluxo de permeado e Taxa de Rejeição de cor (TR). O fluxo de permeado ( $J$ ) foi obtido a partir da massa registrada da água no lado do permeado ( $\Delta M$ ) ao longo do tempo ( $\Delta t$ ) e da área da membrana ( $A$ ) ( $0,001385 \text{ m}^2$ ) (Equação 6.1). A taxa de rejeição de cor (%) fornece a porcentagem de rejeição de corante alcançada no processo DMCD e foi calculada de acordo com a Equação 6.2.  $C_a$  é a concentração do corante no lado de alimentação e  $C_p$  é a concentração do corante no lado do permeado. A  $C_p$  deve ser calculada considerando o efeito de diluição do permeado (Equação 6.3), na qual  $M_i$  e  $M_f$  são as massas iniciais e finais do permeado e  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações iniciais e finais do permeado.

$$J = \frac{\Delta M}{A \times \Delta t} \quad (6.1)$$



$$TR\% = \frac{C_a - C_p}{C_a} = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (6.2)$$

$$C_p = \frac{C_f \times M_f - C_i \times M_i}{M_f - M_i} \quad (6.3)$$

Para estudar o fenômeno de incrustação nas membranas, o desempenho da membrana foi avaliado em termos de Fator de Incrustação (FI%) da membrana (Equação 6.4). Onde  $J/J_{H_2O}$  indica a razão do fluxo permeado das águas residuais pelo fluxo permeado com água pura, ambos com 8h de operação. As caracterizações das membranas também foram realizadas para observar a estrutura física após processo DMCD e avaliar possíveis incrustações. As metodologias utilizadas foram: FTIR-ATR, MEV, EDX, espessura, porosidade e ângulo de contato.

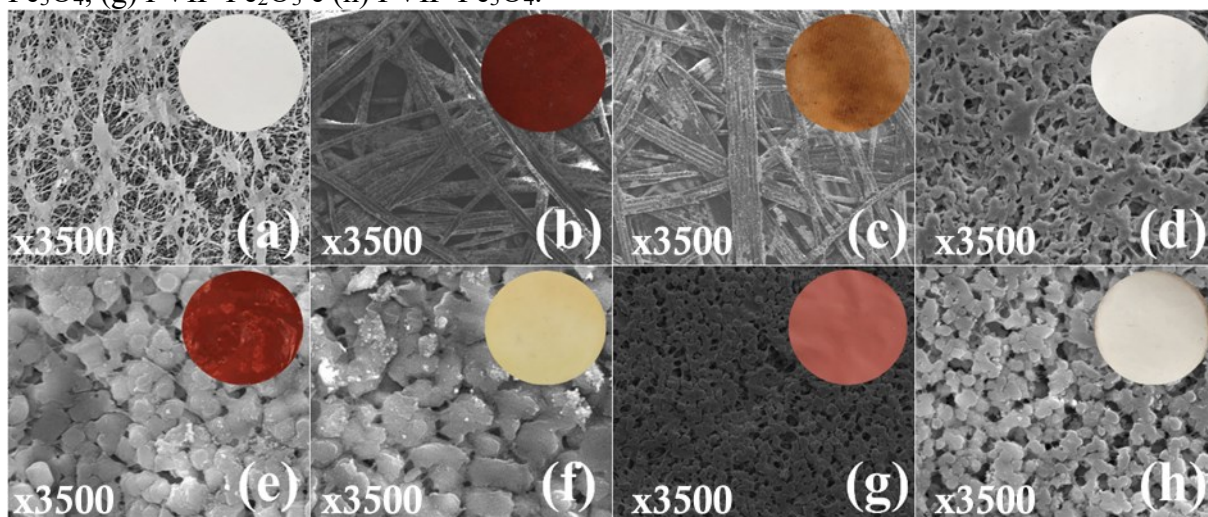
$$FI = \left(1 - \frac{J}{J_{H_2O}}\right) \times 100 \quad (6.4)$$

## 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.3.1 Propriedades das membranas catalíticas

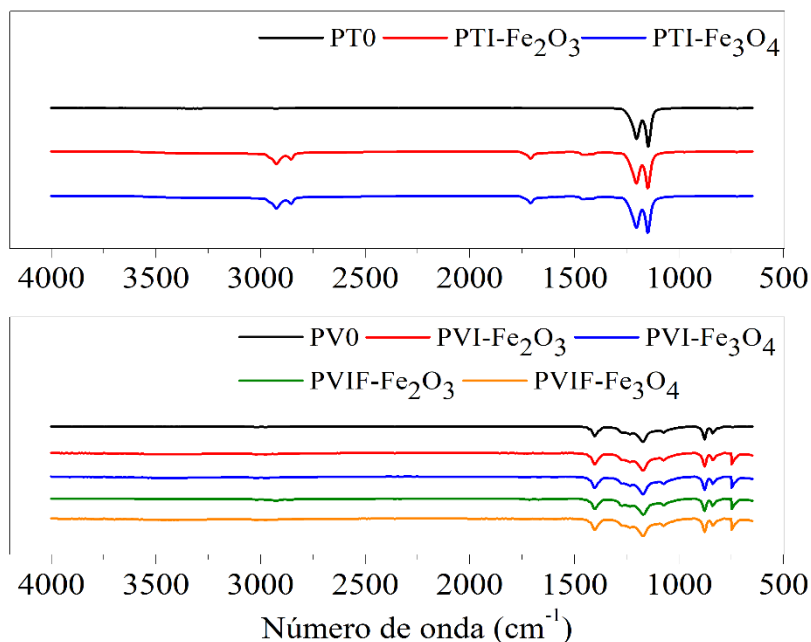
As morfologias das membranas catalíticas tipo Fenton identificadas por imagens MEV (ampliação de 3500x), mostrou que os catalisadores foram encontrados na superfície e nos poros das membranas (Figura 6.2). Esse aspecto foi confirmado com a análise química de EDX, que revelou que além dos elementos C, F e O derivados do PTFE e PVDF, há uma distribuição uniforme dos catalisadores de óxido de ferro, de acordo com as imagens MEV. Os espectros FTIR-ATR verificaram a ocorrência dos picos característicos da membrana de PTFE ( $1205 \text{ cm}^{-1}$  e  $1153 \text{ cm}^{-1}$ ), e novas bandas foram identificadas nas membranas catalíticas,  $2922 \text{ cm}^{-1}$  e  $2853 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento O-H, e entre  $1711 \text{ cm}^{-1}$  e  $1441 \text{ cm}^{-1}$  correspondente as vibrações de flexão Fe-OH (Figura 6.3). Nas membranas de PVDF foram encontrados picos característicos da membrana de PVDF ( $862 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1209 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) e picos atribuídas às vibrações Fe-O ( $750 \text{ cm}^{-1}$  e  $670 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 6.3).

Figura 6.2– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior das membranas intactas e catalíticas: (a) PT0, (b) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (d) PV0, (e) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (g) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (h) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte: Autor (2023).

Figura 6.3– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica.



Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 6.3 é mostrado as medidas de espessura, porosidade, rugosidade, ângulo de contato e LEP das membranas intactas e catalíticas. Após o revestimento das membranas com os catalisadores, foi possível observar que a incorporação dos catalisadores nas membranas de PTFE e PVDF houve aumento das espessuras das membranas, causando um incremento

máximo de 1,8% para as membranas de PTFE e 2,14% para PVDF. A porosidade das membranas catalíticas apresentou uma ligeira diminuição em comparação com as membranas intactas. A rugosidade média (Ra) de todas as membranas aumentou gradualmente de  $1690,00 \pm 0,04$  nm para  $2390,00 \pm 1,51$  nm para as membranas de PTFE, e de  $27,00 \pm 0,21$  nm para  $70,00 \pm 0,21$  nm para as membranas de PVDF, o que pode ser explicado pela deposição das nanopartículas na membrana, que parecem criar uma estrutura com mais vales e picos, provocando aumento da rugosidade da superfície. Além disso, o incremento da rugosidade pode ter influenciado o aumento do ângulo de contato, tornando as membranas catalíticas mais hidrofóbicas. Portanto, as membranas catalíticas também possuem os maiores valores de LEP, devido ao seu maior ângulo de contato e rugosidade, proporcionando propriedades anti-incrustante e estabilidade operacional.

Tabela 6.3– Espessura, porosidade, rugosidade, ângulo de contato e LEP das membranas intactas e membranas catalítica.

<b>Membranas</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Rugosidade (nm)</b>	<b>Ângulo de contato (<math>^{\circ}</math>)</b>	<b>LEP</b>
PT0	$166,00 \pm 0,08$	$75,00 \pm 0,05$	$1690,0 \pm 0,4$	$119,10 \pm 0,05$	$5,20 \pm 0,01$
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$167,00 \pm 0,14$	$75,00 \pm 0,07$	$2390,0 \pm 1,5$	$136,10 \pm 0,29$	$6,00 \pm 0,01$
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$169,00 \pm 0,17$	$74,00 \pm 0,04$	$2101,0 \pm 0,4$	$122,30 \pm 0,17$	$5,60 \pm 0,01$
PV0	$140,00 \pm 0,01$	$78,3 \pm 1,8$	$27,00 \pm 0,21$	$101,20 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,02$
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$141,00 \pm 0,13$	$69,00 \pm 0,02$	$70,00 \pm 0,21$	$105,70 \pm 0,55$	$3,60 \pm 0,02$
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$142,00 \pm 0,05$	$68,00 \pm 0,01$	$70,00 \pm 0,25$	$103,10 \pm 0,62$	$2,50 \pm 0,01$
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$143,00 \pm 0,14$	$71,00 \pm 0,02$	$60,00 \pm 0,21$	$107,30 \pm 0,66$	$3,60 \pm 0,01$
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$141,00 \pm 0,21$	$71,00 \pm 0,12$	$60,00 \pm 0,44$	$106,00 \pm 0,28$	$3,60 \pm 0,01$

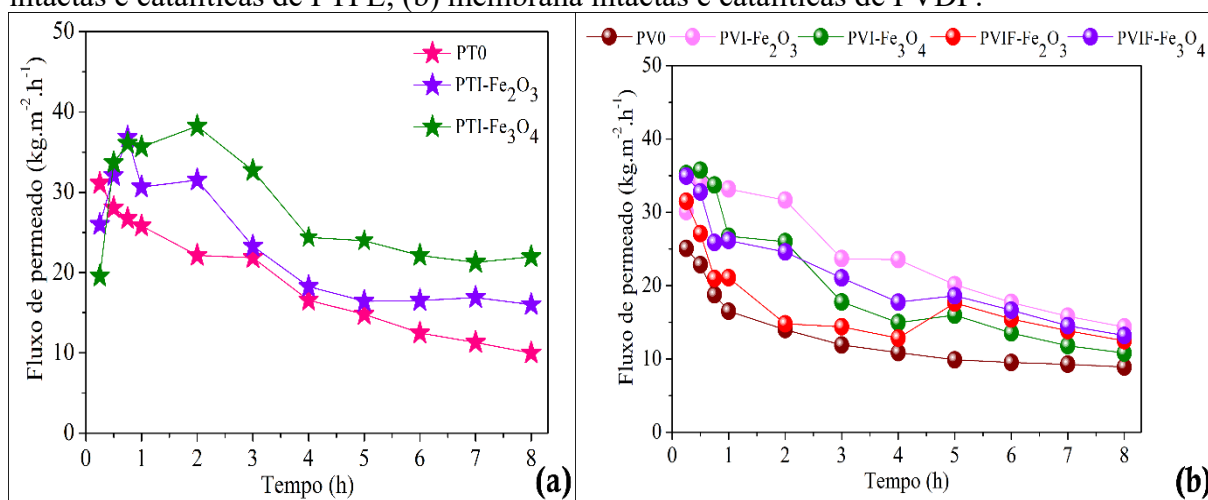
Fonte: Autor (2023).

### 6.3.2 Desempenho das membranas catalíticas na DM

As membranas catalíticas tipo Fenton foram projetadas para melhorar a eficiência do processo da destilação por membranas, resultando em um fluxo de permeado de alta qualidade. Esse mecanismo combina transferência de massa e reações de oxidação para remover eficientemente os contaminantes e melhorar a eficiência do processo de destilação. Neste estudo, águas residuais têxteis real do Tanque de Equalização (TE) e solução sintética com corante preto ácido ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foram usadas como alimentação DMCD por 8 h, para avaliar a eficiência das membranas catalíticas. Conforme mostrado na Figura 6.4, e como já esperado,

o uso das membranas catalíticas na DM, resultou em melhorias no desempenho fluxo de permeado para o tratamento de água residual real do tanque de equalização. O aumento do fluxo de permeado ocorreu devido à oxidação dos contaminantes orgânicos pela ação do catalisador de Fenton. A degradação dos compostos orgânicos reduz a concentração desses contaminantes no fluxo de alimentação, resultando em uma diferença de concentração através da membrana e, consequentemente, um aumento no fluxo de permeado. Além disso, como observado na sessão 6.3, houve aperfeiçoamento das propriedades das membranas com a incorporação dos catalisadores tipo Fenton, ocasionada principalmente pela maior hidrofobicidade das membranas.

Figura 6.4–Fluxo de permeado do processo DM com as membranas catalíticas e as membranas intactas para recuperação da água residual real do Tanque de Equalização (TE): (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF.



Fonte: Autor (2023).

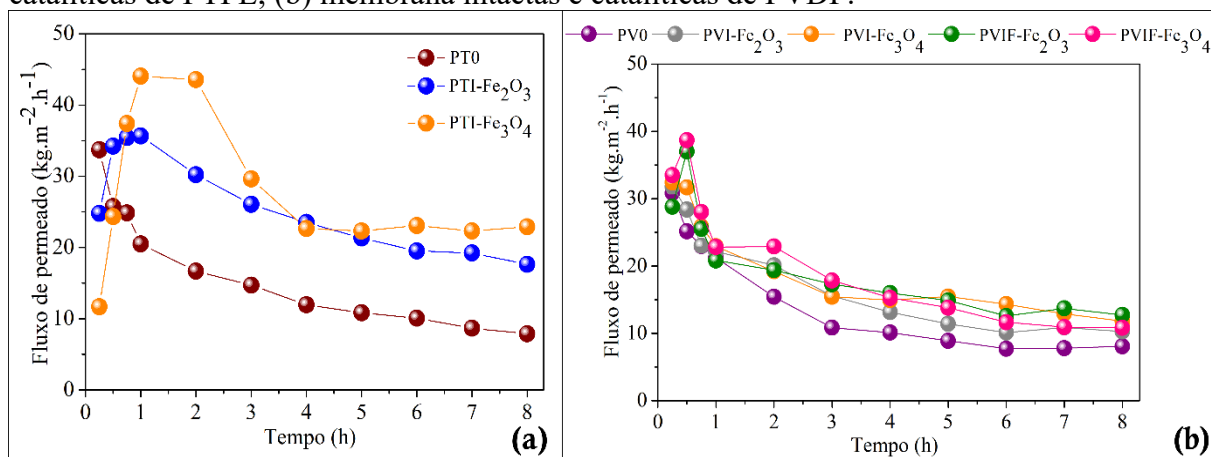
Diferentes fluxos de permeado foram observados para as diferentes membranas catalíticas, que seguiram a ordem: PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses resultados indicam que a única tendência em relação aos fluxos de permeado entre as membranas catalíticas para o tratamento de TE, é que o método de impregnação de catalisadores pode ser mais eficaz, possivelmente pelo fato de os catalisadores serem incorporados na superfície das membranas, causando produção de OH mais rapidamente, aumentando a eficiência na degradação e consequentemente incremento dos fluxos de permeado.

Avaliando o comportamento das membranas catalíticas, o aumento do fluxo de permeado ocorreu de forma mais rápida nos primeiros 15 minutos de reação, enquanto o processo foi

gradualmente desacelerando. Esse comportamento é resultado da rápida reação dos íons ferrosos com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que produz uma grande quantidade de radicais hidroxila que, por sua vez, reagem rapidamente no início da reação. Dessa forma, nos primeiros minutos, as moléculas do corante são mais rapidamente degradadas, causando maior fluxo de permeado. Conseqüentemente, a reação se torna mais lenta à medida que o tempo passa devido à produção gradual de OH a partir da reação dos catalisadores com  $H_2O_2$ .

A mesma tendência foi observada quando o efluente sintético com o corante preto ácido ( $1000\text{ mg.L}^{-1}$ ) foi alimentado ao sistema DMCD, conforme mostrado na Figura 6.5. A adição de uma membrana catalítica do tipo Fenton durante o processo DM, permite a oxidação/separação simultânea, a oxidação reduz a concentração de corante na alimentação, e pode manter uma maior taxa de transferência de massa ao longo do tempo, isso resulta no aumento do fluxo de permeado.

Figura 6.5– Fluxo de permeado do processo DM com as membranas catalíticas e as membranas intactas para recuperação da solução sintética de corante preto ácido: (a) membrana intactas e catalíticas de PTFE; (b) membrana intactas e catalíticas de PVDF.

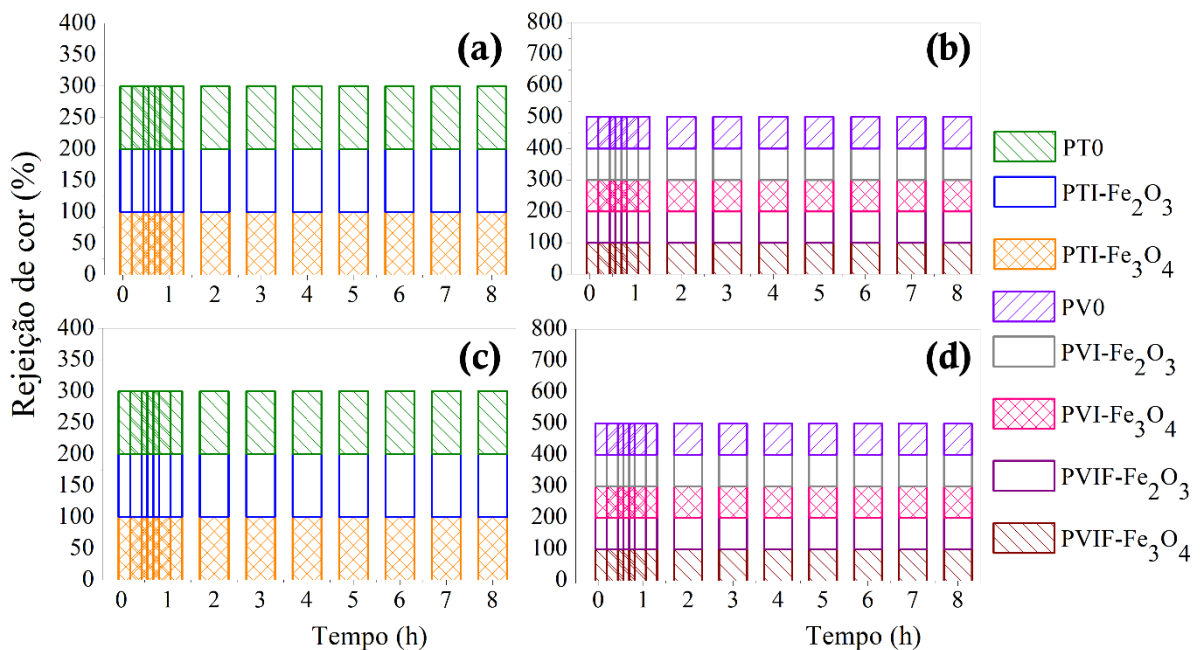


Fonte: Autor (2023).

Na recuperação da solução sintética de corante preto ácido as membranas catalíticas aplicadas a DM apresentaram a seguinte ordem:  $PTI-Fe_3O_4 > PVI-Fe_2O_3 > PTI-Fe_2O_3 > PVI-Fe_3O_4 > PVIF-Fe_3O_4 > PVIF-Fe_2O_3$ . É importante ressaltar, que não houve efeito específico no fluxo de permeado dos métodos de produção membranas e nem dos catalisadores. No entanto, as membranas de PTFE apresentaram maiores fluxos que as membranas de PVDF, o que está associado a maior hidrofobicidade, rugosidade e LEP das membranas de PTFE.

Para as membranas intactas (PT0 e PV0) é observado a diminuição do fluxo contínuo para todos os experimentos realizados, que está relacionada à interação dos corantes com a membrana, que podem se depositar na superfície da membrana ao longo do tempo, reduzindo a área efetiva de permeação da membrana e, conseqüentemente, diminuindo o fluxo de permeado. Por outro lado, em todas as membranas aplicadas a DM para os efluentes tratados, a taxa de rejeição de cor (Figura 6.6) foi máxima (100%) possível durante 8 h de processo DM, pois as moléculas de corante não conseguiram atravessar a membrana e foram completamente retidas durante o processo de destilação. Além da eficiência na rejeição cor, a condutividade, a concentração de corante, a turbidez, o potencial zeta e o pH no permeado também foram avaliados (Tabela 6.4). Como pode ser observado, tanto as membranas catalíticas quanto as membranas intactas se mantiveram estáveis durante toda a operação contínua, indicando excelente qualidade do permeado e eficiência de separação DM. Esse resultado indica o quanto o processo DM é promissor para aplicação no tratamento de efluentes têxteis.

Figura 6.6– Rejeição de cor das membranas intactas e membranas catalíticas aplicada ao processo DMCD: (a) e (b) TE e (c) e (d) solução sintética de corante Preto Ácido.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 6.4– Caracterização físico-química do permeado produzido a partir da aplicação das membranas intactas e catalíticas na DM, para o tratamento de águas residuais real (Tanque de Equalização) e sintética (Preto Ácido).

Membranas	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )		Turbidez (NTU)		Potencial Zeta (mV)		pH		Condutividade (μS.cm <sup>-1</sup> )	
	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE
PT0	0	0	0,38	0,31	-27,2	-27,2	5,20	5,20	1	1
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0,23	0,14	-25,8	-25,8	6,07	5,56	1	1
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0,15	0,18	-25,8	-25,8	6,07	6,08	1	1
PV0	0	0	0,38	0,31	-27,2	-27,2	5,20	5,20	1	1
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0,13	0,17	-25,8	-25,8	5,30	5,31	1	1
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0,16	0,14	-25,8	-25,8	5,30	5,32	1	1
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0,08	0,18	-25,8	-25,8	5,33	5,31	1	1
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0,15	0,15	-25,8	-25,8	5,22	5,32	1	1

Fonte: Autor (2023).

### 6.3.3 Estabilidade das membranas e resistência à incrustação após testes DM

Para avaliar a estabilidade e resistência à incrustação após a operação DMCD, as caracterizações das membranas e Fator de Incrustação (FI%) foram estudados. As caracterizações foram realizadas para observar a estrutura física antes e depois do processo DMCD. As metodologias utilizadas para caracterizações das membranas foram: FTIR-ATR, MEV, EDX, espessura, porosidade e ângulo de contato.

Durante a operação da destilação por membranas, o fator de incrustação é um indicador da taxa de acúmulo de incrustações na membrana, que pode levar a um declínio gradual do fluxo de permeado. À medida que as incrustações se acumulam na superfície da membrana, podem obstruir os poros ou canais da membrana, reduzindo a área efetiva disponível para a passagem de componentes através da membrana. Isso leva a um aumento na resistência ao fluxo e, conseqüentemente, a uma diminuição do fluxo de permeado durante a operação contínua. Na Tabela 6.5 é mostrado o Fator de Incrustação para as membranas intactas e catalíticas para as duas águas residuais têxteis estudadas. É observado redução de 74,8% e 74,6% do Fator de Incrustação para as membranas catalíticas PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente, para o tratamento da solução sintética de corante preto ácido, e redução de 65,5% para PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 62,1% para PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no tratamento do tanque de equalização. Para as membranas de PVDF, no tratamento da solução sintética de corante preto ácido, o FI reduziu 43,7%, 52,1%, 58,6% e 63,8% para as membranas PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,

respectivamente. No tratamento do tanque de equalização o FI reduziu em 73,9%, 73,8%, 75,4%, e 61,9% para as PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente.

Tabela 6.5– Fator de Incrustação (FI%) para as membranas intactas e catalíticas aplicados ao processo DM no tratamento da solução sintética de corante preto ácido e do tanque de equalização (TE).

Membranas	FI (%)	
	Ácido	TE
PT0	39,0	24,99
PTIFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,82	8,61
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,88	9,46
PV0	40,34	34,4
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,71	8,95
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19,30	8,98
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,69	8,43
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,60	13,1

Fonte: Autor (2023).

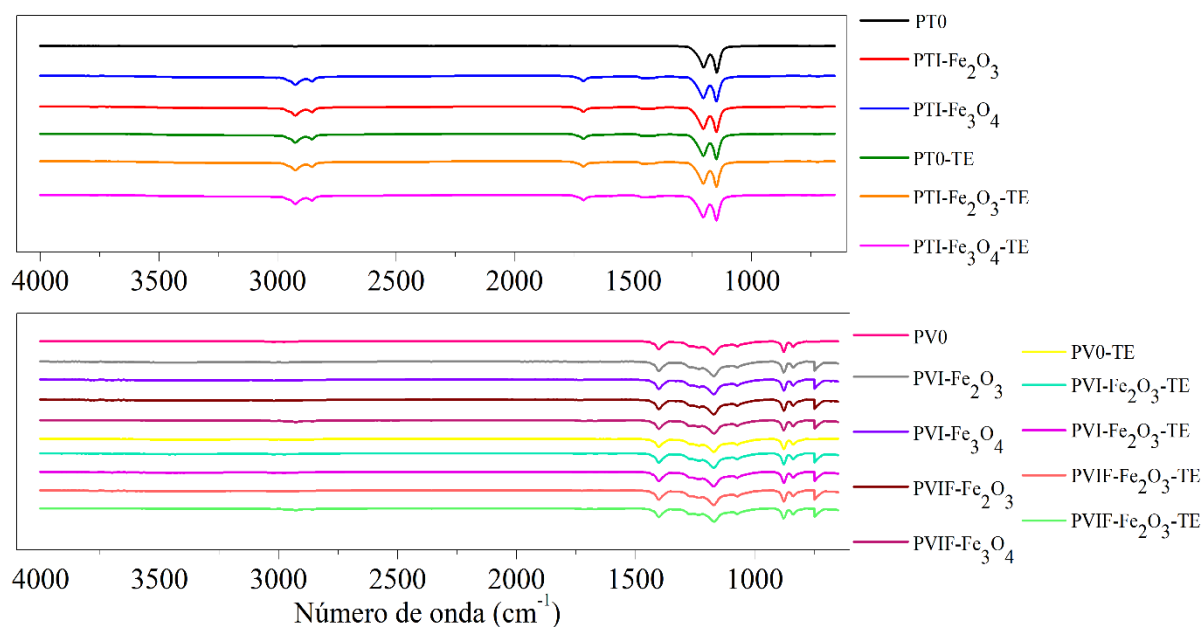
A redução do fator de incrustação pode ser atribuída à capacidade das membranas catalíticas oxidar e degradar a matéria orgânica, que normalmente seria propensa a formar incrustações. Com menos incrustações na membrana, o fluxo de permeado pode ser mantido em níveis mais elevados, resultando em um menor declínio do fluxo durante a operação DM, resultando em um desempenho mais estável e eficiente do sistema de destilação por membranas. No entanto, é importante mencionar que não houve redução de 100% no FI, indicando que ainda é possível alguma interação entre os contaminantes e as membranas catalíticas. Por esse motivo, para avaliar se houve mudança dos grupos funcionais a partir dos poluentes incrustantes aderidos às superfícies das membranas após o processo DM, a análise FTIR-ATR foi realizada nas membranas DM (Figuras 6.7 e 6.8).

Analisando os espectros de FTIR-ATR das membranas (Figura 6.7 para o efluente real do tanque de equalização e Figura 6.8 para solução sintética de corante preto ácido), a membrana de PTFE intacta mostrou picos característicos em 1205 cm<sup>-1</sup>, 1153 cm<sup>-1</sup>, que são picos característicos do PTFE. Para as membranas catalíticas de PTFE tipo Fenton, novas picos foram identificados, 2922 cm<sup>-1</sup> e 2853 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento O-H, e entre 1711 cm<sup>-1</sup> e 1441 cm<sup>-1</sup> correspondente as vibrações de flexão Fe-OH. A membrana de PVDF intacta mostrou picos característicos da membrana de PVDF (862 cm<sup>-1</sup>, 1209 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup>) e picos atribuídas às vibrações Fe-O (750 cm<sup>-1</sup> e 670 cm<sup>-1</sup>). As análises FTIR-ATR indicaram que as



membranas catalíticas de PTFE e PVDF não tiveram sua estrutura (grupos funcionais) alterada pela deposição de partículas dos contaminantes, tanto para o efluente real do tanque de equalização (PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE e PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE), quanto para solução sintética de corante preto ácido (PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido e PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido). Esses resultados indicam que as membranas catalíticas apresentaram estabilidade, e não comprometeu as propriedades da estrutura morfológica e química alcançada pelos catalisadores, o que é satisfatório, pois prolonga o tempo de uso da membrana preservando seus grupos funcionais. O mesmo comportamento ocorreu com as membranas intactas de PTFE e PVDF aplicadas a DM no tratamento do efluente real do tanque de equalização (PT0-TE e PV0-TE) (Figuras 6.7 e 6.8).

Figura 6.7– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica aplicadas antes e após o processo DM no tratamento do efluente real do Tanque de Equalização (TE).

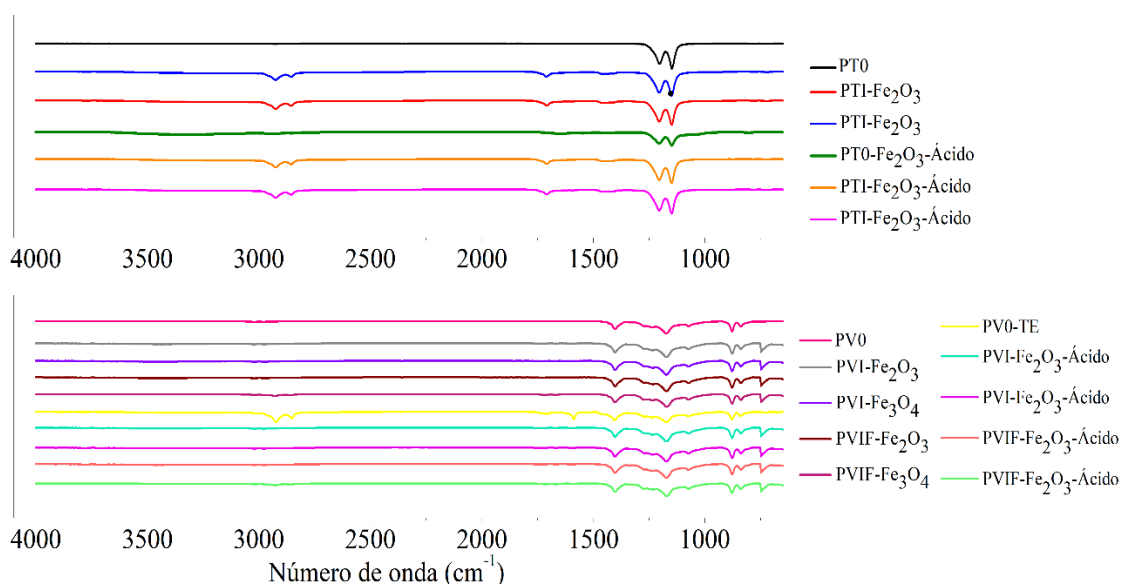


Fonte: Autor (2023).

No entanto, observou-se que as intensidades dos picos característicos do PTFE diminuíram na membrana intacta de PTFE no tratamento com corante ácido (PT0-Ácido), provavelmente devido ao acúmulo de depósitos na superfície da membrana. A membrana intacta de PVDF (PV0-Ácido) com corante ácido obteve a mesma atuação e novos picos foram

identificados, incluindo  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $1584\text{ cm}^{-1}$ . Assim, as análises de FTIR-ATR sugerem que houve interação química entre o corante ácido e a superfície das membranas, que podem ser relacionados com a polarização da concentração ou com o início do fenômeno de incrustação da membrana.

Figura 6.8– Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) das membranas intactas e membranas catalítica aplicadas antes e após o processo DM no tratamento da solução sintética de corante preto ácido.

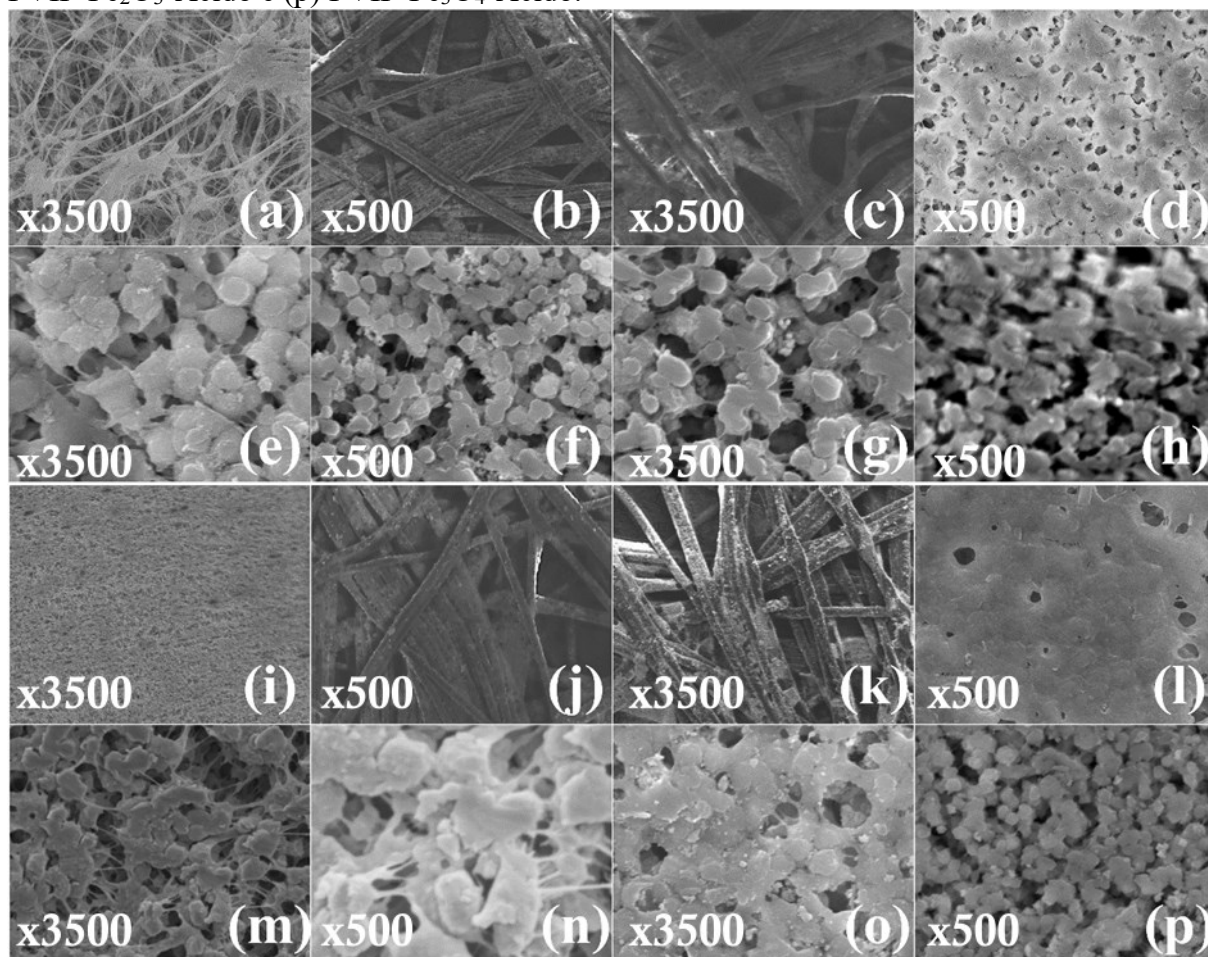


Fonte: Autor (2023).

A resistência à incrustação das membranas também foi analisada posteriormente usando MEV-EDX. Como pode ser visto na Figura 6.9, as membranas catalíticas de PTFE e PVDF exibiram estrutura com poros aparentes e semelhantes as imagens de MEV das membranas catalíticas (Figura 6.2) antes do processo DM. Esses resultados foram consistentes com a análise de FTIR-ATR, indicando assim que a incrustação da membrana foi mitigada pela deposição dos catalisadores nas membranas. Essa diferença tem um efeito na aplicabilidade da DM a longo prazo. Lembrando que esses resultados foram para aplicação das membranas catalíticas na DM no tratamento do efluente real do tanque de equalização (PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -TE, PTI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TE, PVI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -TE, PVI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TE, PVIF- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -TE e PVIF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TE) e da solução sintética de corante preto ácido (PTI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ácido, PTI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ácido, PVI- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ácido, PVI- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ácido, PVIF- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ácido e PVIF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ácido). Além disso, a análise EDX foi

realizada para examinar a composição elementar da superfície das membranas catalíticas. Os resultados mostram que em todas as amostras, a presença de Au (ouro) é atribuída ao revestimento de ouro das amostras de membrana, C (carbono), O (oxigênio) e F (flúor) são componentes da estrutura química dos polímeros PTFE e PVDF, Fe (ferro) e O componentes dos catalisadores usados nas membranas catalíticas.

Figura 6.9–Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície superior das membranas intactas e catalíticas aplicadas a DM para o tratamento do efluente real do tanque de equalização: (a) PT0-TE, (b) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (c) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (d) PV0-TE, (e) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (f) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (g) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (h) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (i) PT0-Ácido, (j) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, (k) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, (l) PV0-Ácido, (m) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, (n) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, (o) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido e (p) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido.



Fonte: Autor (2023).

Porém, para as membranas intactas de PTFE e PVDF aplicadas a DM para o tratamento do efluente real do tanque de equalização (PT0-TE, PV0-TE) e do corante ácido (PT0-Ácido e PV0-Ácido), como pode ser observado na Figura 6.9, os poros abertos

disponíveis foram reduzidos, e cristais do tipo floco cobriram a superfície da membrana. Isso pode diminuir a passagem para a transferência das moléculas de vapor do lado da corrente quente (alimentação), para o lado da corrente fria (permeado). Além disso, a análise de EDX (Apêndice E) identificou pequenas quantidades de componentes residuais do corante ácido (N, Na e S) na superfície das membranas. Esses resultados explicam por que o Fator de Incrustação (FI%) são maiores para as membranas intactas do que para as membranas catalíticas. No entanto, o Fator de Incrustação para as membranas aplicadas no tratamento de corante ácido é bem maior do que das membranas aplicadas no tratamento do tanque de equalização (Tabela 6.5), o que pode ter causado a mudança na estrutura das membranas PT0-Ácido e PV0-Ácido mostrada na Figura 6.8.

Para continuar a analisar a estabilidade e resistência à incrustação das membranas catalíticas após a operação DMCD, no tratamento do efluente real do tanque de equalização e com corante ácido, novas medições de ângulo de contato, espessura e porosidade foram realizadas e são mostrados na Tabela 6.6.

Os ângulos de contato das membranas intactas e catalíticas foram medidos antes e depois do processo DM, aplicada ao tratamento do efluente real do tanque de equalização e da solução sintética de corante preto ácido, para investigar a resistência a incrustação das membranas (Tabela 6.6). As membranas PTFE e PVDF exibem boas propriedades hidrofóbicas, no entanto, o ângulo de contato diminuiu para todas as membranas após a operação da DM, inclusive para as membranas catalíticas. Para as membranas catalíticas após o processo DM, o declínio máximo foi de 6,9% do ângulo de contato das membranas, mantendo a maior parte de sua hidrofobicidade original. Esses resultados explicam os valores do Fator de Incrustação das membranas catalíticas, como não houve redução de 100% do FI, a diminuição do ângulo de contato indica que ainda existe interações entre as águas residuais têxteis e as membranas catalíticas. Não houve variação relevante nos resultados de espessura e porosidade para as membranas catalíticas, indicando que a estrutura das membranas não foi alterada e processo DM foi estável.

Para as membranas PT0 e PV0 o declínio máximo do ângulo de contato foi de 10%. Esse resultado ainda mantém o caráter hidrofóbico da membrana, pois ângulos acima de 90° caracterizam esse parâmetro. Observou-se um aumento de aproximadamente 10 e 14  $\mu\text{m}$  na espessura das membranas PT0 e PV0 no tratamento de corante ácido, em relação PT0 e PV0

antes do processo DM, enquanto para os valores de porosidade não houve variação relevante comparadas PT0 e PV0 antes do processo DM. Vale ressaltar, que mesmo com as interações das membranas PT0 e PV0 com as águas residuais têxteis, essas interações não afetaram a rejeição de cor para nenhum dos contaminantes estudados. Além disso, com base nos resultados de rejeição e observação de incrustação, pode-se discutir que o declínio do fluxo ocorreu principalmente devido à formação de torta na superfície da membrana, e não ocorreu molhabilidade nas membranas. Mesmo com a redução da hidrofobicidade da membrana com soluções de corantes, as membranas continuam sendo potenciais candidatas para DM aplicadas a efluentes têxteis.

Tabela 6.6– Ângulo de contato, porosidade e espessura das membranas intactas e membranas catalítica após o processo DM aplicada ao tratamento das águas residuais têxteis.

Membranas	Ângulo de contato (°)		Porosidade (%)		Espessura (µm)	
	Ácido	TE	Ácido	TE	Ácido	TE
PT0	107,1 ± 0,3	108,4 ± 0,2	74 ± 0,01	75 ± 0,05	180 ± 0,02	170 ± 0,01
PTI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129,6 ± 0,4	126,6 ± 0,9	76 ± 0,01	72 ± 0,08	166 ± 0,09	167 ± 0,01
PTI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	117,1 ± 0,8	116,6 ± 0,6	77 ± 0,3	66 ± 0,03	167 ± 0,01	167 ± 0,01
PV0	94,3 ± 0,3	100,0 ± 2,1	76 ± 0,2	78 ± 0,08	150 ± 0,02	143 ± 0,03
PVI-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103,4 ± 1,3	101,4 ± 0,6	69 ± 0,08	54 ± 0,09	141 ± 0,01	140 ± 0,01
PVI-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100,1 ± 2,2	100,0 ± 2,1	68 ± 0,01	57 ± 0,06	140 ± 0,07	141 ± 0,01
PVIF-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105,1 ± 2,5	104,7 ± 1,1	72 ± 0,2	59 ± 0,02	144 ± 0,02	142 ± 0,02
PVIF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	105,4 ± 3,1	105,0 ± 0,8	71 ± 0,3	61 ± 0,03	140 ± 0,02	141 ± 0,02

Fonte: Autor (2023).

## 6.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, membranas catalíticas de PTFE e PVDF tipo Fenton foram aplicadas em um sistema DMCD para tratar águas residuais têxteis reais do Tanque de Equalização de uma indústria têxtil, e uma solução sintética de corante preto ácido (1000 mg.L<sup>-1</sup>). O fluxo de permeado, a rejeição de cor, a estabilidade do processo e o aparecimento de incrustação na superfície das membranas foram estudados.

O uso das membranas catalíticas na DM, resultou em melhorias no desempenho fluxo de permeado para o tratamento das águas residuais têxteis. Que foi atribuído à oxidação dos contaminantes pela ação dos catalisadores de Fenton incorporados nas membranas. Para as membranas intactas (sem catalisadores) foi observado a diminuição do fluxo contínuo para todos os experimentos realizados, que foi relacionado à interação dos corantes com a

membrana, diminuindo o fluxo de permeado. Taxas de rejeição de cor de 100% foi obtido para todas as membranas, e todos os efluentes tratados durante 8 h de processo DM. No entanto, não houve redução de 100% do Fator de Incrustação para as membranas catalíticas, indicando que ainda é possível alguma interação entre os contaminantes e as membranas catalíticas. Porém análises FTIR-ATR mostraram que as membranas catalíticas não tiveram sua estrutura alterada pela deposição de partículas das águas residuais, confirmado pelas análises de MEV-EDX. As membranas intactas de PTFE e PVDF no tratamento com corante ácido, tiveram as intensidades dos picos característicos de FTIR-ATR diminuídos, e para membrana de PVDF novos picos foram identificados, provavelmente devido ao acúmulo de depósitos de corante ácido na superfície da membrana, confirmados pelo aumento da espessura e análise de MEV-EDX, que identificou pequenas quantidades de componentes residuais do corante ácido (N, Na e S) na superfície das membranas, ocasionando à formação de torta na superfície da membrana.

O ângulo de contato diminuiu para todas as membranas após a operação da DM, inclusive para as membranas catalíticas, esse resultado mostrou que realmente ainda existe interações entre as águas residuais têxteis e as membranas catalíticas, explicando porque não houve redução de 100% nos valores do Fator de Incrustação das membranas catalíticas. A espessura e porosidade das membranas catalíticas após o processo DM no tratamento das águas residuais, não apresentaram nenhuma alteração relevante. Mesmo com a redução da hidrofobicidade, as membranas catalíticas apresentaram aumento da eficiência e estabilidade do processo da DM, diminuição da incrustação das membranas, e maior fluxo de permeado. É importante ressaltar, que não ocorreu molhabilidade, e que a rejeição de cor foi mantida em 100%, para todas as membranas aplicadas ao processo DM no tratamento dos efluentes têxteis estudados. Portanto, este estudo pode ser uma estratégia promissora para o controle de incrustações na DM, e contribui para a consolidação da DM para aplicação na indústria têxtil.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa buscou aprimorar a eficiência da destilação por membranas através da criação de membranas catalíticas e da integração de processos para a recuperação de águas residuais têxteis sintéticas e reais. No estudo do efluente têxtil tratado com os processos integrados de Coagulação/Floculação e Fenton com Destilação por Membrana. A composição do efluente mostrou que os tratamentos integrados removeram efetivamente todas as partículas suspensas no efluente têxtil. Os estudos morfológicos revelam que a estrutura das membranas permaneceu intacta durante a operação do CF-DM e Fenton-DM, e apenas pequenos depósitos aparecem na superfície, o que não afetou a eficiência dos processos integrados. Indicando que a CF-DM e a Fenton-DM integradas com a DM são opções de pré-tratamento promissoras para melhorar a qualidade do desempenho das membranas DM.

Membranas catalíticas de PTFE e PVDF do tipo Fenton foram fabricadas por inversão de fase e impregnação para aplicação no processo destilação por membranas. Foram produzidas membranas assimétricas contendo catalisadores de  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$  distribuídos homogeneamente, com alta hidrofobicidade, alto valores de LEP e rugosidade, e estabilidade térmica e mecânica. As membranas catalíticas demonstraram alta atividade catalítica a partir da ativação do tipo Fenton, utilizando corante têxteis como contaminantes. O uso das membranas catalíticas na DM, resultou em melhorias no desempenho fluxo de permeado para o tratamento das águas residuais têxteis, que foi atribuído à oxidação dos contaminantes pela ação dos catalisadores de Fenton incorporados nas membranas. Não houve redução de 100% nos valores do Fator de Incrustação das membranas, no entanto, é importante ressaltar que não ocorreu molhabilidade e taxa de rejeição de cor foi de 100% durante 8h de processo DM.

Examinando os resultados de fluxo de permeado e fatores energéticos das membranas catalíticas para o tratamento de efluente têxteis, o catalisador  $Fe_3O_4$  e o método de fabricação por impregnação com a membrana de PTFE mostraram resultados superiores quando comparados as outras membranas. Para o fluxo de água pura o catalisador  $Fe_2O_3$  foi mais eficiente, o que foi atribuído a maior hidrofobicidade, maior rugosidade e ao alto LEP proporcionado pela incorporação do  $Fe_2O_3$ . O método de impregnação de catalisadores demonstrou ser potencialmente mais eficaz, que pode ser atribuído à incorporação dos catalisadores na superfície das membranas, acelerando a geração OH resultando em uma

degradação mais eficiente, o que, por sua vez, está associado a um aumento nos fluxos de permeado. Vale lembrar que durante o processo de impregnação, pode haver aglomeração de partículas, levando à formação de partículas maiores e diminuição da área de superfície. Já a inversão de fases permite a formação mais homogênea, resultando em uma distribuição mais uniforme e, conseqüentemente, maior eficiência catalítica.

Comparando as informações entre os processos integrados CF-DM e Fenton-DM, os resultados de fluxo de permeado alcançados no processo CF-DM foram inferiores em relação ao processo Fenton-DM. Os valores do fluxo permeado aumentaram após o uso do processo integrado em relação ao seu valor usando a DMCD único, houve um aumento no fluxo de permeado usando CF-DMCD de até 44,11% com as soluções sintéticas. Para os efluentes reais o fluxo de permeado para DMCD único foi menor do que com soluções sintéticas na mesma concentração devido à presença de compostos orgânicos dissolvidos. Contudo, o aumento com o processo integrado é considerável, representando 56,44% de aumento no fluxo de permeado. A maior permeabilidade foi obtida com o sistema FT-NT-DM, com membrana de PTFE e TE como efluente com um aumento de até 140% na recuperação do fluxo permeado. Na oxidação de FT-DM é obtido um fluxo de permeado com incremento de até 113%. Em termos de degradação o processo Fenton demonstrou mais alta taxa de degradação, chegando a 90% após 60 minutos, enquanto o processo CF apresentou uma média de 66% para todas as águas residuais estudadas, isso indica que os produtos resultantes da degradação pelo processo Fenton tem uma menor afinidade com a membrana hidrofóbica, garantindo os melhores resultados de fluxo de permeado devido a maior taxa de degradação. No contexto do fator de incrustação, o uso de Fenton-DM também foi mais eficiente na redução o fator de incrustação do que o processo CF-DM. Esse sucesso pode ser atribuído à alta capacidade de remoção de matéria orgânica pelo processo Fenton, contribuindo para a ausência de incrustação na membrana. Embora o processo CF-DM tenha demonstrado eficácia no tratamento de efluentes têxteis, quando comparado ao Fenton-DM tende a ser mais eficaz. Em última análise, a escolha do melhor processo dependerá das prioridades específicas do tratamento de águas residuais em questão. Se a remoção completa de cor e matéria orgânica for o principal objetivo, o CF-DM pode ser a melhor opção. Por outro lado, se a redução do fator de incrustação, a estabilidade do fluxo e a eficácia na remoção de contaminantes complexos forem cruciais, o Fenton-DM pode ser mais adequado.



Em relação a comparação entre membranas catalíticas e os processos integrados, os resultados deste estudo mostraram que as membranas catalíticas melhoraram a eficiência de degradação dos poluentes através de reações catalíticas na superfície da membrana, permitindo a degradação de compostos indesejados mais rapidamente do que nos sistemas integrados. Além disso, as membranas catalíticas permitiram a redução dos reagentes necessários para a degradação e eliminou a formação de lodo, facilitando o tratamento e a manutenção do sistema, tornando o processo mais econômico e sustentável. Em termos de fluxo de permeado os valores são semelhantes para as membranas catalíticas e os processos integrados no tempo de 4h, foi obtido um fluxo de permeado com incremento de até 117% em 4 h e de até 190% em 8h, que está associada à habilidade das membranas catalíticas em realizar oxidação/separação simultaneamente da matéria orgânica, que normalmente seria propensa a causar a formação de incrustações. Com uma menor ocorrência de incrustações na membrana, é possível manter o fluxo de permeado em níveis mais elevados. Isso, por sua vez, resulta em um declínio menor do fluxo durante a operação de destilação por membranas, contribuindo para um desempenho do sistema mais estável e eficiente. Além disso, as membranas catalíticas possuem a possibilidade de aproveitamento do calor residual das descargas de águas residuais têxteis, o que torna o processo propício no aspecto energético.

Ao avaliar qual membrana seria mais adequada para operar em um processo integrado com base nas informações fornecidas, fica claro que as membranas de PTFE apresentaram um maior fluxo de permeado em comparação com as membranas de PVDF nos efluentes estudados. Essa diferença pode ser atribuída à maior hidrofobicidade do PTFE, que resulta em uma menor tendência de molhamento, favorecendo o fluxo. Contudo, é importante notar que as membranas de PTFE tendem a ter um custo mais elevado em comparação com as membranas de PVDF. Adicionalmente, as membranas de PVDF demonstraram uma maior capacidade de reduzir o fator de incrustação, o que resulta em um fluxo de permeado mais consistente e estável.

Assim, os resultados mostraram que as estratégias estudadas são promissoras para aumentar a remoção de poluentes e controlar a incrustação da membrana, contribuindo para a consolidação da DM como uma solução eficiente no tratamento de efluentes têxteis. Além disso, as membranas catalíticas desenvolvidas mostraram-se promissoras para futuras aplicações industriais, contribuindo para a sustentabilidade e redução dos impactos ambientais da indústria têxtil.

A partir dos resultados aqui obtidos sugere-se para trabalhos futuros:

**Estudo da interação membrana-catalisador:** Compreender a interação entre o catalisador e a membrana é crucial para melhorar o desempenho do sistema. Pesquisas futuras podem se concentrar em estudar a estabilidade do catalisador na membrana durante o processo de destilação, bem como a possível degradação do catalisador ao longo do tempo.

**Análise de viabilidade econômica e sustentabilidade:** Estudos futuros devem abordar a viabilidade econômica da implementação de membranas catalíticas em escala industrial. Isso inclui a análise de custos de produção, manutenção, durabilidade e a avaliação do impacto ambiental da tecnologia.

**Otimização da composição de alimentação:** Para garantir a eficiência contínua e a qualidade do produto, é essencial desenvolver estratégias avançadas de controle que se adaptem às mudanças nas condições do sistema, portanto, pesquisas futuras ajustar a composição de alimentação no processo de destilação por membranas com o passar do tempo.

Essas são algumas das direções possíveis para trabalhos futuros na aplicação de membranas catalíticas no processo de destilação para recuperação de águas residuais têxteis. É importante ressaltar que a pesquisa nesse campo é contínua, e avanços significativos podem ser alcançados para enfrentar os desafios ambientais associados à indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, H. A review on catalytic membranes production and applications. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 12, n. 2, p. 136–156, 2017.
- ABDEL-KARIM, A.; LEAPER, S.; SKUSE, C.; ZARAGOZA, G.; GRYTA, M.; GORGOJO, P. Membrane cleaning and pretreatments in membrane distillation – a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 422, n. January, p. 129696, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129696>>.
- ABIT. **Perfil Do Setor De**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>.
- ABUJAZAR, M. S. S.; KARAAĞAÇ, S. U.; ABU AMR, S. S.; ALAZAIZA, M. Y. D.; BASHIR, M. J. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 345, n. November 2021, 2022.
- ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 12, p. 8–24, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>>.
- AIJAZ, M. O.; KARIM, M. R.; OTHMAN, M. H. D.; SAMAD, U. A. Anti-fouling/wetting electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation desalination: A comprehensive review. **Desalination**, v. 553, n. February, p. 116475, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116475>>.
- AKYILDIZ, S. H.; SEZGIN, H.; YALCIN, B.; YALCIN-ENIS, I. Optimization of the textile wastewater pretreatment process in terms of organics removal and microplastic detection. **Journal of Cleaner Production**, v. 384, n. December 2022, p. 135637, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135637>>.
- AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, 2015.
- ALEEM, M.; CAO, J.; LI, C.; RASHID, H.; WU, Y.; NAWAZ, M. I.; ABBAS, M.; AKRAM, M. W. Coagulation- and Adsorption-Based Environmental Impact Assessment and Textile Effluent Treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, 2020.
- ALSEBAEAI, M. K.; AHMAD, A. L. Membrane distillation: Progress in the improvement of dedicated membranes for enhanced hydrophobicity and desalination performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 86, p. 13–34, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.006>>.
- AN, A. K.; GUO, J.; JEONG, S.; LEE, E. J.; TABATABAI, S. A. A.; LEIKNES, T. O. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation. **Water Research**, v. 103, p. 362–371, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.060>>.
- AN, A. K.; GUO, J.; LEE, E. J.; JEONG, S.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; LEIKNES, T. O. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, n. August 2016, p. 57–67, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.028>>.
- ANDRADE, P.; DUFRAYER, C. R.; IONASHIRO, E. Y.; DE BRITO, N. N. The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent.

- Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104148, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104148>>.
- ARAGAW, T. A.; BOGALE, F. M. Role of coagulation / flocculation as a pretreatment option to reduce colloidal / bio-colloidal fouling in tertiary filtration of textile wastewater : A review and future outlooks. n. April, 2023.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, v. 158, p. 146–157, 2015.
- ASIF, M. B.; KANG, H.; ZHANG, Z. Assembling CoAl-layered metal oxide into the gravity-driven catalytic membrane for Fenton-like catalytic degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Chemical Engineering Journal**, v. 463, n. March, p. 142340, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142340>>.
- AYTAÇ, E.; KHAYET, M. A deep dive into membrane distillation literature with data analysis, bibliometric methods, and machine learning. **Desalination**, v. 553, n. February, p. 116482, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116482>>.
- AYTAR, P.; GEDIKLI, S.; SAM, M.; FARIZOĞLU, B.; ÇABUK, A. Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 5, p. 3060–3067, 2013.
- BADMUS, K. O.; IRAKOZE, N.; ADENIYI, O. R.; PETRIK, L. Synergistic advance Fenton oxidation and hydrodynamic cavitation treatment of persistent organic dyes in textile wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103521, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103521>>.
- BAIJU, A.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDHEESH, P. V. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 328–337, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019>>.
- BEHERA, M.; NAYAK, J.; BANERJEE, S.; CHAKRABORTTY, S.; TRIPATHY, S. K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105277, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>>.
- BELUCI, N. de C. L.; MATEUS, G. A. P.; MIYASHIRO, C. S.; HOMEM, N. C.; GOMES, R. G.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO<sub>2</sub>-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 222–229, 2019.
- BENER, S.; ATALAY, S.; ERSÖZ, G. The hybrid process with eco-friendly materials for the treatment of the real textile industry wastewater. **Ecological Engineering**, v. 148, n. December 2019, 2020.
- BIDU, J. M.; NJAU, K. N.; RWIZA, M.; VAN DER BRUGGEN, B. Textile wastewater treatment in anaerobic reactor: Influence of domestic wastewater as co-substrate in color and COD removal. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 43, n. October 2022, p. 112–121, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.10.007>>.
- BOUZNIF, S.; BALI, M. Coupling of the coagulation/flocculation and the anodic oxidation processes for the treatment of textile wastewater. **Aqua Water Infrastructure, Ecosystems and Society**, v. 70, n. 4, p. 587–599, 2021.
- BRINK, A.; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 206–215, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.011>>.

BUTHIYAPPAN, A.; RAJA EHSAN SHAH, R. S. S.; ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; DAUD, M. A. W.; IBRAHIM, S.; TEZEL, F. H. Textile wastewater treatment efficiency by Fenton oxidation with integration of membrane separation system. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 4, p. 541–557, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1508021>>.

CALABRO, V.; PANTANO, G.; KANG, M.; MOLINARI, R.; DRIOLI, E. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. **Desalination**, v. 78, n. 2, p. 257–277, 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001191649080046E>>.

CHEN, J.; ZHONG, Z.; XIA, Y.; KE, X.; XING, W. Recent developments on catalytic membrane for gas cleaning. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1391–1402, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.001>>.

CHONG, K. C.; LAI, S. O.; THIAM, H. S.; LEE, S. S.; LAU, W. J.; MOKHTAR, N. M. Reactive Blue Dye Removal by Membrane Distillation using PVDF Membrane. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. S1, p. 1–5, 2016.

CHOUDHURY, M. R.; ANWAR, N.; JASSBY, D.; RAHAMAN, M. S. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 370–399, 2019a. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.008>>.

CHOUDHURY, M. R.; ANWAR, N.; JASSBY, D.; RAHAMAN, M. S. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 370–399, 2019b. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.008>>.

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERN, C. Antibiotics from Water . An Overview. **Water**, v. 12, p. 1–50, 2020.

DANKEAW, A.; GUALANDRIS, F.; SILVA, R. H.; SCIPIONI, R.; HANSEN, K. K.; KSAPABUTR, B.; ESPOSITO, V.; MARANI, D. Highly porous Ce-W-TiO<sub>2</sub> free-standing electrospun catalytic membranes for efficient de-NO<sub>x</sub> via ammonia selective catalytic reduction. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 1, p. 94–104, 2019.

DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; BERGAMASCO, R. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 656–665, 2019.

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

DUARTE, F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 34–41, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.061>>.

EL-ABBASSI, A.; HAFIDI, A.; KHAYET, M.; GARCÍA-PAYO, M. C. Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment. **Desalination**, v. 323, p. 31–38, 2013.

EYKENS, L.; DE SITTER, K.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 36–51, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035>>.

EYKENS, L.; REYNS, T.; DE SITTER, K.; 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.
- FARINELLI, G.; COHA, M.; MINELLA, M.; FABBRI, D.; PAZZI, M.; VIONE, D.; TIRAFERRI, A. Evaluation of Fenton and modified Fenton oxidation coupled with membrane distillation for produced water treatment: Benefits, challenges, and effluent toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 796, p. 148953, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148953>>.
- FENG, F.; XU, Z.; LI, X.; YOU, W.; ZHEN, Y. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 11, p. 1657–1665, 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60303-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60303-X)>.
- FEUSER, P. E.; BUBNIAK, L. D. S.; SILVA, M. C. D. S.; VIEGAS, A. D. C.; CASTILHO FERNANDES, A.; RICCI-JUNIOR, E.; NELE, M.; TEDESCO, A. C.; SAYER, C.; DE ARAÚJO, P. H. H. Encapsulation of magnetic nanoparticles in poly(methyl methacrylate) by miniemulsion and evaluation of hyperthermia in U87MG cells. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 355–365, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.029>>.
- FLORES, N.; BRILLAS, E.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; SIRÉS, I. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 58–66, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.059>>.
- 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, p. 119552, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119552>>.
- FOUREAUX, A. F. S.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Direct contact membrane distillation as an alternative to the conventional methods for value-added compounds recovery from acidic effluents: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 236, n. October 2019, p. 116251, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116251>>.
- GARCÍA, J. V.; DOW, N.; MILNE, N.; ZHANG, J.; NAIDOO, L.; GRAY, S.; DUKE, M. Membrane distillation trial on textile wastewater containing surfactants using hydrophobic and hydrophilic-coated polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes. **Membranes**, v. 8, n. 2, 2018a.
- GARCÍA, J. V.; DOW, N.; MILNE, N.; ZHANG, J.; NAIDOO, L.; GRAY, S.; DUKE, M. Membrane distillation trial on textile wastewater containing surfactants using hydrophobic and hydrophilic-coated polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes. **Membranes**, v. 8, n. 2, 2018b.
- GHAF FOUR, N.; SOUKANE, S.; LEE, J. G.; KIM, Y.; ALPATOVA, A. Membrane distillation hybrids for water production and energy efficiency enhancement: A critical review. **Applied Energy**, v. 254, n. February, p. 113698, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113698>>.
- GHERNAOUT, D.; ELBOUGHDIRI, N.; GHAREBA, S. Fenton Technology for Wastewater Treatment: Dares and Trends. **OALib**, v. 07, n. 01, p. 1–26, 2020.
- GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M.-Á. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114578, 2020. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665720308067>>.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189–197, 2017.

GOH, P. S.; WONG, K. C.; ISMAIL, A. F. Membrane technology: A versatile tool for saline wastewater treatment and resource recovery. **Desalination**, v. 521, n. July 2021, p. 115377, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115377>>.

GUILLEN-BURRIEZA, E.; SERVI, A.; LALIA, B. S.; ARAFAT, H. A. Membrane structure and surface morphology impact on the wetting of MD membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 94–103, 2015.

GUO, J.; WONG, P. W.; DEKA, B. J.; ZHANG, B.; JEONG, S.; AN, A. K. Investigation of fouling mechanism in membrane distillation using in-situ optical coherence tomography with green regeneration of fouled membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 641, n.

September 2021, p. 119894, 2022. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119894>>.

GUO, J.; YAN, D. Y. S.; LAM, F. L. Y.; DEKA, B. J.; LV, X.; NG, Y. H.; AN, A. K. Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. April, p. 122137, 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122137>>.

HADDAD, M.; ABID, S.; HAMDI, M.; BOUALLAGUI, H. Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process. **Journal of Environmental Management**, v. 223, n. July, p. 936–946, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.009>>.

HAKIZIMANA, J. N.; NAJID, N.; GOURICH, B.; VIAL, C.; STIRIBA, Y.; NAJA, J. Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination. **Chemical Engineering Science**, v. 170, p. 530–541, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.029>>.

HAN, M.; ZHAO, R.; SHI, J.; LI, X.; HE, D.; LIU, L.; HAN, L. Membrane Distillation Hybrid Peroxydisulfate Activation toward Mitigating the Membrane Wetting by Sodium Dodecyl Sulfate. p. 1–14, 2022.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9002–9017, 2010.

HE, Z.; MAHMUD, S.; YANG, Y.; ZHU, L.; ZHAO, Y.; ZENG, Q.; XIONG, Z.; ZHAO, S. Polyvinylidene fluoride membrane functionalized with zero valent iron for highly efficient degradation of organic contaminants. **Separation and Purification Technology**, v. 250, n. June, p. 117266, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117266>>.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HOU, R.; GAO, Y.; ZHU, H.; YANG, G.; LIU, W.; HUO, Y.; XIE, Z.; LI, H. Coupling system of Ag/BiOBr photocatalysis and direct contact membrane distillation for complete purification of N-containing dye wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 386–393, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717302474>>.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>>.

HUANG, Z. H.; ZHANG, X.; WANG, Y. X.; SUN, J. Y.; ZHANG, H.; LIU, W. L.; LI, M. P.; MA, X. H.; XU, Z. L. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF catalytic membrane treatment organic wastewater with simultaneously improved permeability, catalytic property and anti-fouling.

**Environmental Research**, v. 187, n. January, p. 109617, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109617>>.

HUBADILLAH, S. K.; TAI, Z. S.; OTHMAN, M. H. D.; HARUN, Z.; JAMALLUDIN, M. R.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F. Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications.

**Separation and Purification Technology**, v. 217, n. February, p. 71–84, 2019.

HULL, E. J.; ZODROW, K. R. Acid Rock Drainage Treatment Using Membrane Distillation: Impacts of Chemical-Free Pretreatment on Scale Formation, Pore Wetting, and Product Water Quality. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 20, p. 11928–11934, 2017.

HUO, Y.; XIE, Z.; WANG, X.; LI, H.; HOANG, M.; CARUSO, R. A. Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 1, p. 106–112, 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720813000582>>.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.051>>.

IBRAR, I.; YADAV, S.; NAJI, O.; ALANEZI, A. A.; GHAFFOUR, N.; DÉON, S.; SUBBIAH, S.; ALTAEE, A. Development in forward Osmosis-Membrane distillation hybrid system for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 286, n. January, 2022.

JEONG, S.; SONG, K. G.; KIM, J.; SHIN, J.; MAENG, S. K.; PARK, J. Feasibility of membrane distillation process for potable water reuse: A barrier for dissolved organic matters and pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, n. October 2020, p. 124499, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124499>>.

JI, M.; XIA, Q.; CHEN, H.; CHENG, Q.; LIU, Y.; LI, F. Treatment of Typical Organic Pollutants in Textile Wastewater by Direct Contact Membrane Distillation. **Environmental Processes**, v. 5, p. 77–85, 2018.

JIA, F.; YIN, S.; CHEN, L.; CHEN, X. The circular economy in the textile and apparel industry: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120728, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120728>>.

JIANG, W. L.; XIA, X.; HAN, J. L.; DING, Y. C.; HAIDER, M. R.; WANG, A. J. Graphene Modified Electro-Fenton Catalytic Membrane for in Situ Degradation of Antibiotic Florfenicol. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 9972–9982, 2018.

JUSTINO, C.; MARQUES, A. G.; DUARTE, K. R.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, R.; ROCHA-SANTOS, T.; FREITAS, A. C. Degradation of phenols in olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-Fenton oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 3, p. 650–656, 2010.

KALLA, A. S. R. S.; MURTHY, Z. V. P. Nano-particles enhanced hydrophobic membranes: High-performance study for dye wastewater treatment using membrane distillation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 12, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102610>>.

KANTAR, C.; ORAL, O.; OZ, N. A. Ligand enhanced pharmaceutical wastewater treatment with Fenton process using pyrite as the catalyst: Column experiments. **Chemosphere**, v. 237, p. 124440, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124440>>.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye



- removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.
- KHAN, S.; MALIK, A. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 5, p. 4446–4458, 2018.
- KHATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; ANANTHA SINGH, T. S.; SURESH KUMAR, M. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. April, p. 67–73, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.074>>.
- KISS, A. A.; KATTAN READI, O. M. An industrial perspective on membrane distillation processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 8, p. 2047–2055, 2018.
- KRIVOSHAPKINA, E. F.; VEDYAGIN, A. A.; KRIVOSHAPKIN, P. V. Preparation of catalytic membranes with a nanostructured layer based on alumina. **Nanotechnologies in Russia**, v. 9, n. 7–8, p. 423–429, 2014.
- KULEYIN, A.; GÖK, A.; AKBAL, F. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.
- LAFI, R.; GZARA, L.; LAJIMI, R. H.; HAFIANE, A. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 132, n. August, p. 105–113, 2018.
- LAQBAQBI, M.; GARCÍA-PAYO, M. C.; KHAYET, M.; EL KHARRAZ, J.; CHAOUCH, M. Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. May 2018, p. 815–825, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.031>>.
- LAQBAQBI, M.; GARCÍA-PAYO, M. C.; KHAYET, M.; EL KHARRAZ, J.; CHAOUCH, M. Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. September 2018, p. 815–825, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.031>>.
- LEAPER, S.; ABDEL-KARIM, A.; GAD-ALLAH, T. A.; GORGOJO, P. Air-gap membrane distillation as a one-step process for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. October 2018, p. 1330–1340, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.209>>.
- LEDAKOWICZ, S.; PAŹDZIOR, K. Recent Achievements in Dyes Removal Focused on Advanced Oxidation Processes Integrated with Biological Methods. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 870, 2021.
- LI, F.; HUANG, J.; XIA, Q.; LOU, M.; YANG, B.; TIAN, Q.; LIU, Y. Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 195, n. November 2017, p. 83–91, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.058>>.
- LI, H.; ZHANG, H.; LONG, J.; ZHANG, P.; CHEN, Y. Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: Bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 13, n. 4, 2019.
- LI, J.; WU, J.; SUN, H.; CHENG, F.; LIU, Y. Advanced treatment of biologically treated coking wastewater by membrane distillation coupled with pre-coagulation. **Desalination**, v. 380, p. 43–51, 2016a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916415301223>>.
- LI, J.; WU, J.; SUN, H.; CHENG, F.; LIU, Y. Advanced treatment of biologically treated

- coking wastewater by membrane distillation coupled with pre-coagulation. **Desalination**, v. 380, p. 43–51, 2016b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.020>>.
- LI, N.; LU, X.; HE, M.; DUAN, X.; YAN, B.; CHEN, G.; WANG, S. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, n. 135, p. 125478, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125478>>.
- LIANG, C. Z.; SUN, S. P.; LI, F. Y.; ONG, Y. K.; CHUNG, T. S. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 306–315, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>>.
- LIN, H.; FANG, Q.; WANG, W.; LI, G.; GUAN, J.; SHEN, Y.; YE, J.; LIU, F. Prussian blue/PVDF catalytic membrane with exceptional and stable Fenton oxidation performance for organic pollutants removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 273, n. 1219, p. 119047, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119047>>.
- LIU, F.; YAO, H.; SUN, S.; TAO, W.; WEI, T.; SUN, P. Photo-Fenton activation mechanism and antifouling performance of an FeOCl-coated ceramic membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, n. February, p. 125477, 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125477>>.
- LIU, Q.; LIU, C.; ZHAO, L.; MA, W.; LIU, H.; MA, J. Integrated forward osmosis-membrane distillation process for human urine treatment. **Water Research**, v. 91, p. 45–54, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415304437>>.
- LIU, X.; TIAN, C.; SUN, W.; ZHAO, Y. Secondary effluent purification towards reclaimed water production through the hybrid post-coagulation and membrane distillation technology: A preliminary test. **Journal of Cleaner Production**, p. 121797, 2020b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121797>>.
- M'ARIMI, M. M.; MECHA, C. A.; KIPROP, A. K.; RAMKAT, R. Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 121, p. 109669, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>>.
- MACKUĽAK, T.; MOSNÝ, M.; GRABIC, R.; GOLOVKO, O.; KOPA, O.; BIROŠOVÁ, L. Fenton-like reaction: A possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 2, p. 483–488, 2015.
- MADALOSSO, H. B. **Modification of commercial polymeric membranes via electrospinning for membrane distillation applications aiming to water recovery from textile wastewater**. 2021. Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.
- MADALOSSO, H. B.; MACHADO, R.; HOTZA, D.; MARANGONI, C. Membrane Surface Modification by Electrospinning, Coating, and Plasma for Membrane Distillation Applications: A State-of-the-Art Review. **Advanced Engineering Materials**, v. 2001456, 2021.
- MADALOSSO, H.; DE SOUSA SILVA, R.; MERLINI, A.; BATTISTI, R.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Modeling and experimental validation of direct contact membrane distillation applied to synthetic dye solutions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. n/a, n. n/a, 23 out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jctb.6599>>.
- MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31–41, 2018.

- MAHDAVI, H.; SAJEDI, M.; SHAHALIZADE, T.; HEIDARI, A. A. Preparation and application of catalytic polymeric membranes based on PVDF/cobalt nanoparticles supported on MWCNTs. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 9, p. 4489–4505, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02983-w>>.
- MAHMOUDI, F.; DATE, A.; AKBARZADEH, A. Examining the commercially available hydrophobic membranes in combined desalination and power generation through permeate gap membrane distillation. **Desalination**, v. 474, n. November 2019, p. 114149, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114149>>.
- MIRZA, N. R.; HUANG, R.; DU, E.; PENG, M.; PAN, Z.; DING, H.; SHAN, G.; LING, L.; XIE, Z. A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (Aops), membrane separation and integrated aop-membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 206, p. 83–107, 2020.
- MOHAMED NOOR, M. H.; WONG, S.; NGADI, N.; MOHAMMED INUWA, I.; OPOTU, L. A. Assessing the effectiveness of magnetic nanoparticles coagulation/flocculation in water treatment: a systematic literature review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 7, p. 6935–6956, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03369-0>>.
- MOKHTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; YOURAVONG, W.; KHONGNAKORN, W.; LERTWITTAYANON, K. Performance evaluation of novel PVDF-Cloisite 15A hollow fiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation. **RSC Advances**, v. 5, n. 48, p. 38011–38020, 2015.
- MORAVVEJ, Z.; SOROUSH, E.; RAHIMPOUR, M. R. Chapter 9 - Achievements in hybrid processes for wastewater and water treatment. *In*: BASILE, A.; GHASEMZADEH, K. B. T.-C. T. AND F. D. ON (BIO-) M. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 239–262.
- MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Integration of photocatalysis with ultrafiltration or membrane distillation for removal of azo dye direct green 99 from water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 12, n. 1, p. 111–121, 2009.
- MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W.; TOYODA, M.; TSUMURA, T. Integration of photocatalysis and membrane distillation for removal of mono- and poly-azo dyes from water. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 666–672, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409010182>>.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—Effectiveness of removal of three azo dyes from water. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1, p. 3–8, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107003999>>.
- MUNIR, R.; ALI, K.; NAQVI, S. A. Z.; MAQSOOD, M. A.; BASHIR, M. Z.; NOREEN, S. Biosynthesis of *Leucaena Leucocephala* leaf mediated ZnO, CuO, MnO<sub>2</sub>, and MgO based nano-adsorbents for Reactive Golden Yellow-145 (RY-145) and Direct Red-31 (DR-31) dye removal from textile wastewater to reuse in agricultural purpose. **Separation and Purification Technology**, v. 306, n. August 2022, p. 122527, 2023.
- MUNIRASU, S.; BANAT, F.; DURRANI, A. A.; HAIJA, M. A. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation. **Desalination**, v. 417, n. May, p. 77–86, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.019>>.
- NADEEM, K.; GUYER, G. T.; KESKINLER, B.; DIZGE, N. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1437–1445, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.205>>.
- NAIDU, G.; JEONG, S.; VIGNESWARAN, S.; HWANG, T. M.; CHOI, Y. J.; KIM, S. H. A

- review on fouling of membrane distillation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 22, p. 10052–10076, 2016.
- NAIDU, G.; TIJING, L.; JOHIR, M. A. H.; SHON, H.; VIGNESWARAN, S. Hybrid membrane distillation: Resource, nutrient and energy recovery. **Journal of Membrane Science**, v. 599, n. May 2019, p. 117832, 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117832>>.
- NAIDU, G.; TIJING, L.; JOHIR, M. A. H.; SHON, H.; VIGNESWARAN, S. Hybrid membrane distillation: Resource, nutrient and energy recovery. **Journal of Membrane Science**, v. 599, n. January, p. 117832, 2020b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117832>>.
- NIDHEESH, P. V.; RAJAN, R. Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon. **RSC Advances**, v. 6, n. 7, p. 5330–5340, 2016.
- NÚÑEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; THIBAUT, R.; MEDINA, P.; CARRASCO, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. March, p. 705–711, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.030>>.
- PADOLEY, K. V.; MUDLIAR, S. N.; BANERJEE, S. K.; DESHMUKH, S. C.; PANDEY, R. A. Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 1–9, 2011.
- PAN, Z.; SONG, C.; LI, L.; WANG, H.; PAN, Y.; WANG, C.; LI, J.; WANG, T.; FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, n. xxxx, p. 1–19, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.188>>.
- PAŹDZIÓR, K.; WRĘBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A.; GMUREK, M.; BILIŃSKA, L.; KOS, L.; SÓJKA-LEDKOWICZ, J.; LEDKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.
- PERFILOV, V.; ALI, A.; FILA, V. A general predictive model for direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 445, n. March, p. 181–196, 2018.
- PLAKAS, K. V.; MANTZA, A.; SKLARI, S. D.; ZASPALIS, V. T.; KARABELAS, A. J. Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. February, p. 700–708, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.092>>.
- POŠKUS, M. S.; JOVARAUSKAIT, L.; BALUND, A. A Systematic Review of Drivers of Sustainable Wastewater Treatment Technology Adoption. **Sustainability**, 2021.
- PRABAKAR, D.; SUVETHA K, S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G.; RENE, E. R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165–180, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.136>>.
- QING, W.; HU, Z.; MA, Q.; ZHANG, W. Conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI@PTFE membrane for high thermal efficiency in interfacial induction heating membrane distillation. **Nano Energy**, v. 89, n. PA, p. 106339, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106339>>.
- QING, W.; LIU, F.; YAO, H.; SUN, S.; CHEN, C.; ZHANG, W. Functional catalytic

- membrane development: A review of catalyst coating techniques. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 102207, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102207>>.
- QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. de. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, n. 1, 2019.
- RAMLOW, H.; D'ÁVILA KRAMER CAVALCANTI, C.; MACHADO, R. A. F.; KRAUSE BIERHALZ, A. C.; MARANGONI, C. Direct Contact Membrane Distillation Applied to Colored Reactive or Disperse Dye Solutions. **Chemical Engineering and Technology**, v. 42, n. 5, p. 1045–1052, 2019a.
- RAMLOW, H.; DE CASTRO SANTOS, B.; TOLENTINO FILHO, C. M.; CAVALCANTI, C. D. K.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Water reclamation via membrane distillation applied to textile dye wastewater using a commercial poly(vinylidene fluoride) membrane. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04470-8>>.
- RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; BIERHALZ, A. C. K.; MARANGONI, C. Influence of dye class on the comparison of direct contact and vacuum membrane distillation applied to remediation of dyeing wastewater. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 54, n. 13, p. 1337–1347, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1647059>>.
- RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; BIERHALZ, A. C. K.; MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation applied to wastewaters from different stages of the textile process. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019c.
- 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)**, v. 41, n. 17, 2020.
- RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: A state of the art review. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 10, p. 2565–2579, 2017.
- REN, C.; FANG, H.; GU, J.; WINNUBST, L.; CHEN, C. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 723–730, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.012>>.
- REZAEI, M.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD V, J. H.; DUKE, M. C.; MATSUURA, T.; SAMHABER, W. M. Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. **Water Research**, v. 139, p. 329–352, 2018.
- REZAEI, M.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD V, J. H.; SAMHABER, W. M. Wetting prevention in membrane distillation through superhydrophobicity and recharging an air layer on the membrane surface. **Journal of Membrane Science**, v. 530, n. September 2016, p. 42–52, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.013>>.
- RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, v. 197, n. July 2020, 2021.
- RICCERI, F.; GIAGNORIO, M.; FARINELLI, G.; BLANDINI, G.; MINELLA, M.; VIONE, D.; TIRAFERRI, A. Desalination of Produced Water by Membrane Distillation: Effect of the Feed Components and of a Pre-treatment by Fenton Oxidation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-51167-z>>.
- RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M. Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in

- textile effluents. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 53–59, 2010.
- RIZVI, O. S.; IKHLAQ, A.; ASHAR, U. U.; QAZI, U. Y.; AKRAM, A.; KALIM, I.; ALAZMI, A.; IBN SHAMSAH, S. M.; ALAWI AL-SODANI, K. A.; JAVAID, R.; QI, F. Application of poly aluminum chloride and alum as catalyst in catalytic ozonation process after coagulation for the treatment of textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 323, n. August, p. 115977, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115977>>.
- ROSMAN, N.; SALLEH, W. N. W.; MOHAMED, M. A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; HARUN, Z. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 236–260, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.118>>.
- SAMSAMI, S.; MOHAMADI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138–163, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>>.
- SANTOS, P. G.; SCHERER, C. M.; FISCH, A. G.; RODRIGUES, M. A. S. Water-Energy Nexus in Membrane Distillation: Process Design for Enhanced Thermal Efficiency. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 11, p. 4430–4439, 2021.
- SARDARI, K.; FYFE, P.; LINCICOME, D.; RANIL WICKRAMASINGHE, S. Combined electrocoagulation and membrane distillation for treating high salinity produced waters. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. May, p. 82–96, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.041>>.
- SARDARI, K.; FYFE, P.; RANIL WICKRAMASINGHE, S. Integrated electrocoagulation – Forward osmosis – Membrane distillation for sustainable water recovery from hydraulic fracturing produced water. **Journal of Membrane Science**, v. 574, p. 325–337, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881832828X>>.
- SARKER, M. R.; CHOWDHURY, M.; DEB, A. Reduction of Color Intensity from Textile Dye Wastewater Using Microorganisms: A Review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 02, p. 3407–3415, 2019.
- SATHYA, U.; KEERTHI; NITHYA, M.; BALASUBRAMANIAN, N. Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 246, n. June, p. 768–775, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.039>>.
- SCHOLZ, M. Introduction to Sustainable Water Management. **Sustainable Water Treatment**, p. 1–8, 2019.
- SENTHIL KUMAR, P.; SARAVANAN, A. **Sustainable wastewater treatments in textile sector**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. 323–346 p.
- SERVI, A. T.; KHARRAZ, J.; KLEE, D.; NOTARANGELO, K.; EYOB, B.; GUILLEN-BURRIEZA, E.; LIU, A.; ARAFAT, H. A.; GLEASON, K. K. A systematic study of the impact of hydrophobicity on the wetting of MD membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 850–859, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.021>>.
- SHAO, Y.; HAN, M.; WANG, Y.; LI, G.; XIAO, W.; LI, X.; WU, X.; RUAN, X.; YAN, X.; HE, G.; JIANG, X. Superhydrophobic polypropylene membrane with fabricated antifouling interface for vacuum membrane distillation treating high concentration sodium/magnesium saline water. **Journal of Membrane Science**, v. 579, n. February, p. 240–252, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.007>>.
- SHI, W.; LI, T.; FAN, M.; LI, H.; ZHANG, H.; QIN, X. Construction of rough and porous surface of hydrophobic PTFE powder-embedded PVDF hollow fiber composite membrane for accelerated water mass transfer of membrane distillation. **Journal of Industrial and**

- Engineering Chemistry**, v. 108, p. 328–343, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.01.014>>.
- SHIRAZI, M. M. A.; DUMÉE, L. F. Membrane distillation for sustainable wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 1–3, 2022.
- SHOABARGH, S.; KARIMI, A.; DEHGHAN, G.; KHATAEE, A. A hybrid photocatalytic and enzymatic process using glucose oxidase immobilized on TiO<sub>2</sub>/polyurethane for removal of a dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3150–3156, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.058>>.
- SILVA, R. de S.; CAVALCANTI, C. D. Á. K.; VALLE, R. de C. S. C.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Understanding the effects of operational conditions on the membrane distillation process applied to the recovery of water from textile effluents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 285–292, 2021a.
- SILVA, R. de S.; RAMLOW, H.; CAVALCANTI, C. D. Á. K.; VALLE, R. de C. S. C.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 230, n. May 2019, p. 115892, 2020a.
- SILVA, R. de S.; RAMLOW, H.; SANTOS, B. de C.; MADALOSSO, H. B.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Membrane Distillation: Experimental evaluation of Liquid Entry Pressure in commercial membranes with textile dye solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, n. July, p. 102339, 2021b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102339>>.
- SILVA, R. S.; RAMLOW, H.; CAVALCANTI, C. D. Á. K.; VALLE, R. C. S. C.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 230, n. August 2019, p. 115892, 2020b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115892>>.
- SONG, H.; XIE, F.; CHEN, W.; LIU, J. FO/MD hybrid system for real dairy wastewater recycling. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 18, p. 2411–2421, 2018.
- SU, F.; ARAVENA, E. Water Flux Prediction in Direct Contact Membrane Distillation Subject to Inorganic Fouling. p. 1–15, 2022.
- SUN, M.; ZOU, L.; WANG, P.; FAN, X.; PAN, Z.; LIU, Y.; SONG, C. Nano valent zero iron (NZVI) immobilized CNTs hollow fiber membrane for flow-through heterogeneous Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107806, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107806>>.
- SUN, S.; YAO, H.; FU, W.; HUA, L.; ZHANG, G.; ZHANG, W. Reactive Photo-Fenton ceramic membranes: Synthesis, characterization and antifouling performance. **Water Research**, v. 144, p. 690–698, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.002>>.
- SUSHVANTH REDDY, A.; KALLA, S.; MURTHY, Z. V. P. Textile wastewater treatment via membrane distillation. **Environmental Engineering Research**, v. 27, n. 5, p. 210228–0, 2021.
- TOLENTINO, C. M. F.; MADALOSSO, H. B.; D'ÁVILA KRAMER CAVALCANTI, C.; GRANATO, M. A.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Influence of Multi-Component Composition of Dyeing Bath in the Membrane Distillation Performance. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 156, p. 184–195, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.011>>.
- TOLENTINO, C. M. F.; SILVA, R. de S.; CAVALCANTI, C. D. Á. 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. 46, 2022.
- TORRES, N. H.; SOUZA, B. S.; FERREIRA, L. F. R.; LIMA, Á. S.; DOS SANTOS, G. N.; CAVALCANTI, E. B. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, v. 236, 2019.
- TRAPIDO, M.; TENNO, T.; GOI, A.; DULOVA, N.; KATTEL, E.; KLAUSON, D.; KLEIN, K.; TENNO, T.; VIISIMAA, M. Journal of Water Process Engineering Bio-recalcitrant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 277–282, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.007>>.
- VAN DER BRUGGEN, B.; PINOY, L.; DE SITTER, K.; EYKENS, L.; DOTREMONT, C. **Integrated systems involving membrane distillation and applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015. 361–383 p.
- VERMA, P.; SAMANTA, S. K. **Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water**. [s.l.] Springer International Publishing, 2018. v. 16969–1007 p.
- VINOTH KUMAR, R.; BARBOSA, M. O.; RIBEIRO, A. R.; MORALES-TORRES, S.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Advanced oxidation technologies combined with direct contact membrane distillation for treatment of secondary municipal wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 111–123, 2020.
- WANG, J.; CHEN, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. **Science of the Total Environment**, v. 704, p. 135249, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>>.
- WANG, J.; WU, Z.; LI, T.; YE, J.; SHEN, L.; SHE, Z.; LIU, F. Catalytic PVDF membrane for continuous reduction and separation of p-nitrophenol and methylene blue in emulsified oil solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. August 2017, p. 579–586, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.055>>.
- WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>>.
- WANG, T.; WANG, Z.; WANG, P.; TANG, Y. An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalytic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. November 2018, p. 419–427, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.031>>.
- WANG, T.; WANG, Z.; WANG, P.; TANG, Y. An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalytic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. July 2018, p. 419–427, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.031>>.
- WANG, Y.; WANG, J.; LIU, L.; CAO, Z.; WANG, J.; JIA, M.; JI, X. Treatment of coal gasification brine by membrane distillation: Effect of mixed fouling and pretreatment on process performance. **Desalination**, v. 499, n. September 2020, p. 114820, 2021a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114820>>.
- WANG, Y.; ZHANG, J.; BAO, C.; XU, X.; LI, D.; CHEN, J.; HONG, M.; PENG, B.; ZHANG, Q. Self-cleaning catalytic membrane for water treatment via an integration of Heterogeneous Fenton and membrane process. **Journal of Membrane Science**, v. 624, n. January, 2021b.
- WANG, Y.; ZHANG, J.; BAO, C.; XU, X.; LI, D.; CHEN, J.; HONG, M.; PENG, B.; ZHANG, Q. Self-cleaning catalytic membrane for water treatment via an integration of



- Heterogeneous Fenton and membrane process. **Journal of Membrane Science**, v. 624, n. February, p. 119121, 2021c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119121>>.
- WINTER, J.; UHL, W.; BÉRUBÉ, P. R. Integrated oxidation membrane filtration process – NOM rejection and membrane fouling. **Water Research**, v. 104, p. 418–424, 2016.
- WOLDEMARIAM, D.; KULLAB, A.; FORTKAMP, U.; MAGNER, J.; ROYEN, H.; MARTIN, A. Membrane distillation pilot plant trials with pharmaceutical residues and energy demand analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 471–483, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.082>>.
- XAVIER, S.; GANDHIMATHI, R.; NIDHEESH, P. V.; RAMESH, S. T. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 1, p. 109–118, 2015.
- XIE, A.; CUI, J.; YANG, J.; CHEN, Y.; LANG, J.; LI, C.; YAN, Y.; DAI, J. Photo-Fenton self-cleaning PVDF/NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe) membranes towards highly-efficient oil/water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, v. 595, n. September 2019, 2020.
- YADAV, A.; LABHASETWAR, P. K.; SHAHI, V. K. Membrane distillation using low-grade energy for desalination: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105818, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105818>>.
- YAN, Z.; CHEN, X.; BAO, S.; CHANG, H.; LIU, H.; FAN, G.; WANG, Q.; FU, X.; QU, F.; LIANG, H. Integration of in situ Fenton-like self-cleaning and photothermal membrane distillation for wastewater treatment via Co-MoS<sub>2</sub>/CNT catalytic membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 303, n. September, p. 122207, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122207>>.
- 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. **Processes**, v. 9, n. 2, p. 1–16, 2021.
- YATMAZ, H. C.; DIZGE, N.; KURT, M. S. Combination of photocatalytic and membrane distillation hybrid processes for reactive dyes treatment. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 21, p. 2743–2751, 2017.
- YILMAZ, T.; KASIM, E.; ASIK, G.; BAS, S. T. Effect of sludge retention time on the performance and sludge filtration characteristics of an aerobic membrane bioreactor treating textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, n. October 2022, 2023.
- YIN, Z.; ZHU, J.; WANG, Z.; LIU, Y.; YANG, Z.; YANG, W. Novel Fe/N co-doping biochar based electro-Fenton catalytic membrane enabling enhanced tetracycline removal and self-cleaning performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 402, n. March, p. 136731, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136731>>.
- ZAZOU, H.; AFANGA, H.; AKHOUIRI, S.; OUCHTAK, H.; ADDI, A. A.; AKBOUR, R. A.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J.; ELMCHAOURI, A.; DUPLAY, J.; JADA, A.; HAMDANI, M. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. December 2018, p. 214–221, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>>.
- ZHAI, J.; MAO, H.; ZHOU, S.; ZHOU, L.; WANG, C.; LI, M.; ZHAO, Y.; ZHANG, Q.; WANG, A.; WU, Z. Self-cleaning catalytic membrane with super-wetting interface for high-efficiency oil-in-water emulsion separation. **Separation and Purification Technology**, v. 312, n. November 2022, p. 123381, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123381>>.
- ZHAN, J.; LI, Z.; YU, G.; PAN, X.; WANG, J.; ZHU, W.; HAN, X.; WANG, Y. Enhanced

treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to in situ regenerate granular activated carbon particle electrodes.

**Separation and Purification Technology**, v. 208, n. June 2018, p. 12–18, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.030>>.

ZHANG, G.; JIN, W.; XU, N. Design and Fabrication of Ceramic Catalytic Membrane Reactors for Green Chemical Engineering Applications. **Engineering**, v. 4, n. 6, p. 848–860, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eng.2017.05.001>>.

ZHANG, L. P.; LIU, Z.; FARAJ, Y.; ZHAO, Y.; ZHUANG, R.; XIE, R.; JU, X. J.; WANG, W.; CHU, L. Y. High-flux efficient catalytic membranes incorporated with iron-based Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants. **Journal of Membrane Science**, v. 573, n. September 2018, p. 493–503, 2019a. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.032>>.

ZHANG, L. P.; LIU, Z.; ZHOU, X. L.; ZHANG, C.; CAI, Q. W.; XIE, R.; JU, X. J.; WANG, W.; FARAJ, Y.; CHU, L. Y. Novel composite membranes for simultaneous catalytic degradation of organic contaminants and adsorption of heavy metal ions. **Separation and Purification Technology**, v. 237, n. November 2019, p. 116364, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116364>>.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D. xi; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110–121, 2019b. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>>.

ZHANG, Z.; HUANG, G.; LI, Y.; CHEN, X.; YAO, Y.; ZHANG, P.; REN, S.; LI, M.; LUO, Y.; CHEN, N.; FENG, R. Heterogeneous Electro-Fenton Catalytic FeOCl@Ncnt/Ceramic Membrane Filtration for In-Situ Membrane Fouling Control: Performance and Mechanism. **SSRN Electronic Journal**, v. 316, n. March, p. 123845, 2023. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123845>>.

ZHENG, S.; CHEN, H.; TONG, X.; WANG, Z.; CRITTENDEN, J. C.; HUANG, M. Integration of a Photo-Fenton Reaction and a Membrane Filtration using

CS/PAN@FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Electrospun Nanofibers: Synthesis, Characterization, Self-cleaning Performance and Mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, n. June 2020, p. 119519, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119519>>.

## APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

### i. Concentrações de corante

A determinação de concentração de corante nas soluções foi realizada em um espectrofotômetro UV-vis (HITACHI U-1900). As curvas de calibração absorvância *versus* concentração de corante foram construídas utilizando-se soluções sintéticas de corantes de concentração conhecida ( $R^2 > 0,99$ ), utilizando o espectrofotômetro de UV/visível com varredura e *software* UV professional (Marca BEL Photonics modelo US-M51). O comprimento de onda ( $\lambda$ ) utilizado para o corante Preto Reativo (PA) foi de 598 nm, Preto Disperso (PD) de 282 nm, Preto Ácido (PA) de 572 nm e Preto Direto (PD<sub>i</sub>) de 480 nm. Para as amostras TA, TP e TE foi utilizado o mesmo comprimento de onda dos corantes PR, PD e PA, respectivamente, devido às suas cores e características inerentes.

### ii. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foi analisada pelo método colorimétrico de refluxo fechado, utilizando um bloco digestor de DQO (Hach) e um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach) pelo método STANDARD METHODS 5220 D.

Para preparar a solução digestora, foram adicionados 10,216g de dicromato de potássio (um padrão primário que foi previamente seco a 150°C por 2 horas) a 500,0 mL de água destilada. Em seguida, 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados lentamente, juntamente com 33,3 g de sulfato de mercúrio II. Após a completa dissolução dos componentes, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico. O volume foi completado com água até atingir L. Para preparar a solução padrão de biftalato de potássio (KHP), 850 mg de biftalato de potássio (que foi previamente seco a 110°C até atingir peso constante) foram pesados, dissolvidos em água destilada e transferidos para um balão volumétrico de 1 mL. O volume foi completado com água destilada. Esta solução possui um valor de DQO de 1000 g O<sub>2</sub>/L.

Após a preparação das soluções, 3,5 mL do reagente ácido sulfúrico, 1,5 mL da solução digestora e 2,5 mL da amostra (devidamente diluída) foram adicionados aos tubos de digestão de DQO HACH. Os tubos foram homogeneizados e colocados em um bloco digestor, que foi previamente aquecido a 150°C por duas horas. Após esse período de digestão, os tubos foram

resfriados naturalmente para leitura em um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach) a uma absorvância de  $\lambda=600$  nm. O branco de reagentes foi utilizado como referência zero.

### iii. Potencial zeta, pH e condutividade elétrica

As medidas de Potencial zeta, pH e condutividade elétrica foram determinadas utilizando o equipamento Microtrac Stabino-Nanoflex. As soluções foram previamente diluídas em água deionizada (1:10) e cada amostra foi analisada durante 100 segundos. Os dados obtidos durante o ensaio foram adquiridos no software Stabino Control 2.00.27.02.

### iv. Sólidos Totais em Suspensão (STS)

A determinação dos Sólidos Totais em Suspensão (STS) foi determinado pelo método padrão APHA 2540 D (STS seco a 103–105 °C).

Uma alíquota de 10 mL do efluente, devidamente medido, foi transferida para um cadinho previamente pesado e calibrado. O cadinho com a amostra foi colocado em uma estufa e mantido a uma temperatura de 105°C por um período de 60 minutos. Após resfriamento por 60 min o cadinho é pesado novamente.

Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação A.1 na qual  $M_S$  representa a massa (mg) da amostra seca a 105°C,  $M_R$  corresponde à massa do cadinho e  $V_A$  representa o volume da amostra em mL.

$$STS = \frac{(M_S - M_R) \times 1000}{V_A} \quad (A.1)$$

### v. Toxicidade aguda

Os testes quantitativos de toxicidade foram realizados para avaliar a toxicidade (CE50%) para o efluente real usando o padrão internacional ISO 11348-3 (Microtox500-ModernWater) e a bactéria *Vibrio fischeri*. A análise dos resultados se baseia na determinação da concentração efetiva (CE50) após um período de exposição das bactérias de 15 e 30 minutos às amostras a serem avaliadas. A redução na intensidade da luz emitida pelas bactérias foi registrada, juntamente com as soluções padrão e amostras de controle. Essa relação entre a diminuição da emissão de luz e a concentração da substância tóxica cria uma resposta dose-dependente. Os resultados foram determinados através das CE50, 15min (concentração efetiva que causa efeito em 50% das bactérias em 15 minutos de exposição) e CE50, 30min (concentração efetiva que causa efeito em 50% das bactérias em 30 minutos de exposição). É

importante ressaltar que os testes de toxicidade foram conduzidos em um ambiente de temperatura controlada de  $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , enquanto o reagente bacteriano foi mantido a  $3^{\circ}\text{C}$ .

#### **vi. Turbidez**

A turbidez (NTU) foi medida usando um turbidímetro TB-2000-LAB 1000. O dispositivo emitirá um feixe de luz na amostra e medirá a quantidade de luz dispersa pelas partículas em suspensão. Cada amostra foi medida em triplicata para aumentar a precisão e a confiabilidade dos resultados.

## APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

### **i. Análise Termogravimétrica**

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termogravimétrico STA 449-F3 Jupiter - Netzsch, em condições de atmosfera de gás inerte (N<sub>2</sub>) com fluxo de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura ambiente até 800 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC.

### **ii. Difração de Raios-X (DRX)**

A Difração de Raios-X foi realizada no equipamento Rigaku MiniFlex600 DRX e foram analisadas com velocidade de varredura de 10°/min e passo de 0,05°/min. As análises foram realizadas no LINDEN-metro- UFSC.

### **iii. Distribuição de tamanho de poros e volume dos poros**

A distribuição de tamanho de poros e volume dos poros das membranas foram determinados através do equipamento Autosorb, modelo Quantachrome Instruments – Autosorb-1. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

### **iv. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas usando um analisador DSC (Jade-DSC Perkin Elmer) a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min em uma atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL/min). Os experimentos foram conduzidos de -30°C a 300°C para todas as amostras. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

### **v. Distribuição do tamanho de partículas e Potencial Zeta**

A faixa de tamanho de partículas e o Potencial Zeta (parâmetro que mede as interações eletrostáticas entre partículas) dos catalisadores foi determinada pelo equipamento MALVERN Zetasizer Nanosizer. As análises foram realizadas no LINDEN-metro- UFSC.

**vi. Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)**

A técnica de FTIR-ATR foi empregada para obter informações da estrutura e da composição das amostras, que foram realizadas no equipamento de modelo AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 660 FTIR, para cada amostra foram feitas 32 varreduras na faixa de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

**vii. Espessura**

A espessura das membranas foi medida utilizando um paquímetro digital (MTX, 316119). Foram conduzidas 10 leituras aleatórias em cada amostra de membrana, e os resultados estão expressos como a média acompanhada do desvio padrão. As medições foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC.

**viii. Hidrofobicidade**

O ângulo de contato superficial aparente foi avaliado por meio de um goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250-F1, equipado com *software* de processamento de imagem chamado DROPimage Advanced. Cada gota utilizada para as medições tinha um volume aproximado de 5  $\mu\text{L}$ . Foram realizadas três medidas independentes para cada amostra de forma aleatória, a fim de obter um valor médio do ângulo de contato superficial aparente.

As medições do ângulo de contato superficial aparente foram com as membranas secas antes e após a realização dos experimentos na unidade de Destilação por Membranas. Todas as análises foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

**ix. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDX)**

As microfotografias de MEV e análise química (EDX) foram realizadas no Microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN e JEOL JSM-6390LV JEOL 6500F. Nesta técnica, a área a ser examinada é impactada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem. Como consequência dessa interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, uma variedade de radiações é emitida. Quando capturadas adequadamente, essas radiações proporcionam informações detalhadas sobre a superfície das membranas.

Previamente às análises de MEV, as amostras foram recobertas com cerca de 300 Å de ouro durante 80 s (Leica EM SCD500) para melhor visualização das fotomicrografias.

A técnica empregada para a análise dos elementos presentes nas membranas contaminadas foi a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), realizada com o auxílio do software NORAN System SIX e uma voltagem de aceleração de 5 kV. Essa técnica se baseia na análise das fotomicrografias geradas durante as observações feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Sua eficácia de caracterização decorre, principalmente, do princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura atômica única. Como resultado, os raios X emitidos são distintivos dessa estrutura, permitindo a identificação precisa dos elementos presentes. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) e no Laboratório de Materiais (LabMat) (EMC/C-UFSC).

#### x. Porosidade

A porosidade volumétrica de cada membrana foi calculada usando o método gravimétrico. A massa das amostras das membranas (2 cm × 2 cm) foi medida após a secagem em estufa até atingirem massa constante, em seguida as amostras foram totalmente imersas em etanol por um período de 24 horas, e a massa de cada membrana saturada com etanol foi registrada. A Equação B.1 apresenta o cálculo da porosidade volumétrica, representada como  $\varepsilon$  (%).

$$\varepsilon = \left( \frac{\frac{mu - ms}{\rho e}}{\frac{mu - ms}{\rho e} + \frac{ms}{pm}} \right) \cdot 100 \quad (B.1)$$

Sendo  $\mu$  e  $m_s$  as massas (kg) da membrana úmida e seca, respectivamente, e  $\rho_e$  e  $\rho_m$  as massas específicas ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) do etanol e da membrana, respectivamente. As medições foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC.

#### xi. Pressão de Entrada do Líquido (LEP)

A Pressão de Entrada do Líquido (LEP) empregada neste trabalho foi determinada por Silva *et al.*, (2021b). O LEP é o valor mínimo da pressão hidrostática, diferença onde a solução de alimentação penetra nos poros da membrana. A pressão efetiva foi medida por meio de um manômetro conectado próximo ao módulo de membrana, quando é exercido a pressão máxima do líquido sob a membrana, a solução penetra nos poros da membrana, causando o molhamento.



A metodologia de medição LEP segue três etapas principais: 1) a solução corante foi colocada no módulo de membrana; 2) pressão de 0,2 bar foi aplicada na superfície da membrana e mantida por 10 min para obter uma pressão líquida homogênea, e 3) a pressão foi aumentada em 0,2 bar a cada 5 min até atingir o LEP. Quando a pressão exerce a pressão máxima do líquido sob a membrana, a solução penetra dentro dos poros da membrana, causando o umedecimento. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC.

## **xii. Raman**

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para obter informações sobre a estrutura e composição das amostras de membranas. As análises foram conduzidas no equipamento Anton Paar Cora 5200 Raman, localizado na Central de Análises-EQA-UFSC. O equipamento registra a luz Raman dispersa pela amostra. As medidas foram coletadas com excitação laser de 785 nm, e os espectros Raman foram coletados na faixa de 100 a 2300  $\text{cm}^{-1}$ . A luz dispersa é direcionada para um detector, que mede a intensidade da luz em função do comprimento de onda. Esse processo gera o espectro Raman da amostra.

## **xiii. Rugosidade**

A rugosidade das membranas foi definida pelo perfilômetro Bruker Dektak XT Stylus, a medida é realizada eletronicamente movendo uma ponta de diamante sobre a superfície das membranas, onde a caneta é ligada a um Transformador Diferencial Variável Linear (LDVT), que produz e processa sinais elétricos que correspondem a variações superficiais das membranas. O cálculo da rugosidade de uma superfície utilizando um perfilômetro é feito com base nas medições das irregularidades na superfície.

A rugosidade Média ( $R_a$ ) representa a média aritmética das alturas das irregularidades da superfície ao longo do comprimento do perfil. É calculado de acordo com a Equação B.2. Onde  $R_a$  é a rugosidade média,  $L$  é o comprimento do perfil e  $y(x)$  é a altura da superfície em relação a uma linha de referência. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF-UFSC).

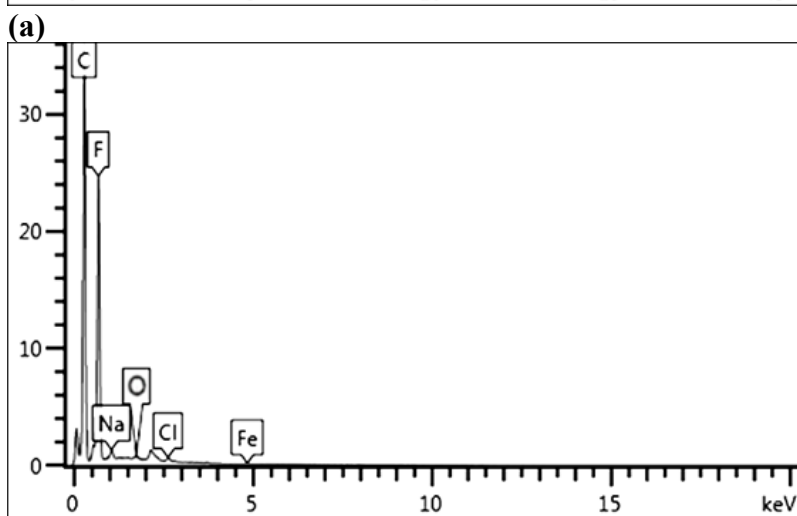
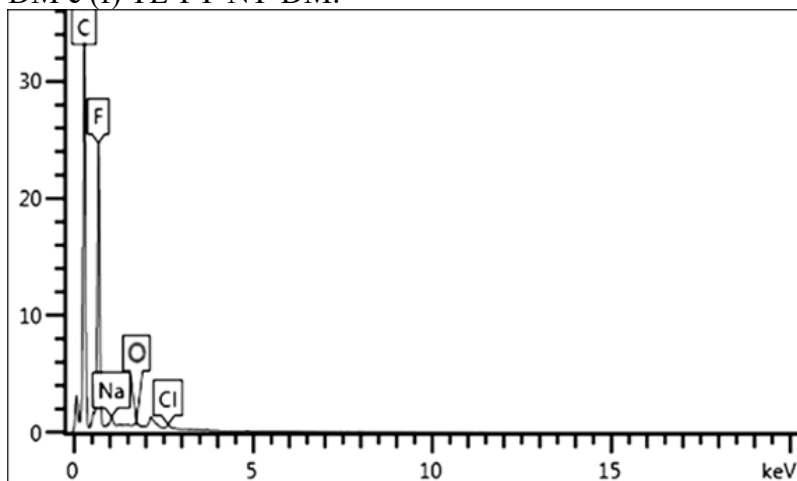
$$R_a = \left(\frac{1}{L}\right) \int |y(x)| dx \quad (\text{B.2})$$

**xiv. Resistência mecânica**

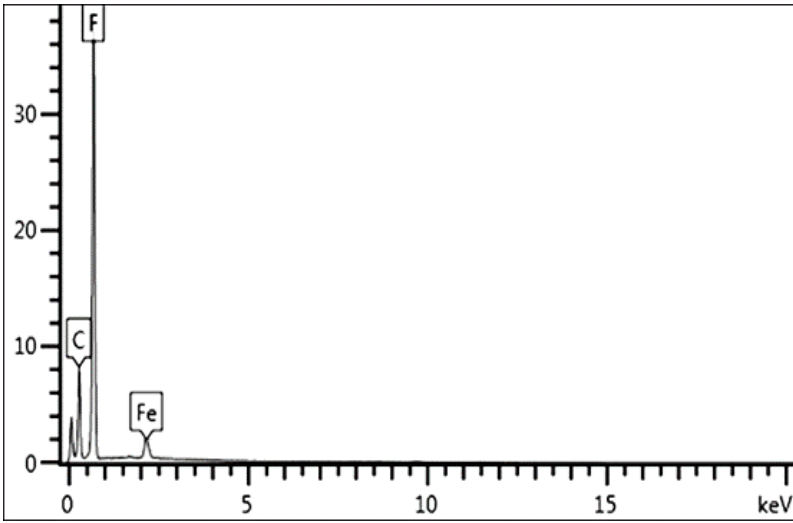
A resistência mecânica das membranas foi medida através do Texturômetro, modelo TA.HD.plus Texture Analyser, Stable Micro Systems. As membranas foram cortadas no tamanho de 10 x 2 cm, a velocidade de afastamento foi de 10 mm/minuto com repetição de 5 veze. Todas as análises foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.

**APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA  
DISPERSIVA (EDX) DAS MEMBRANAS DE PTFE E PVDF USADAS NOS  
EXPERIMENTOS DM E FENTON-DM**

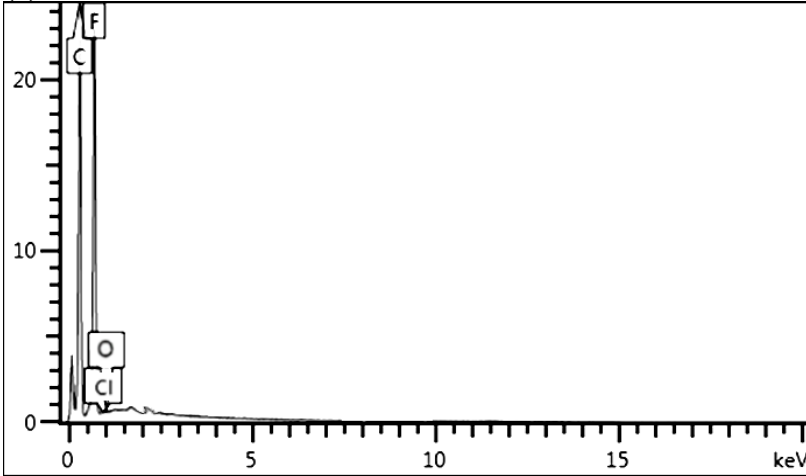
Figura C-1. EDX das membranas de PTFE usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.



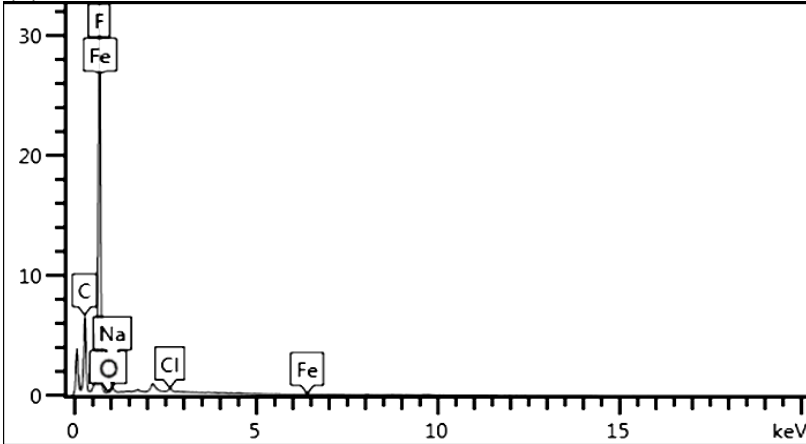
(b)



(b)

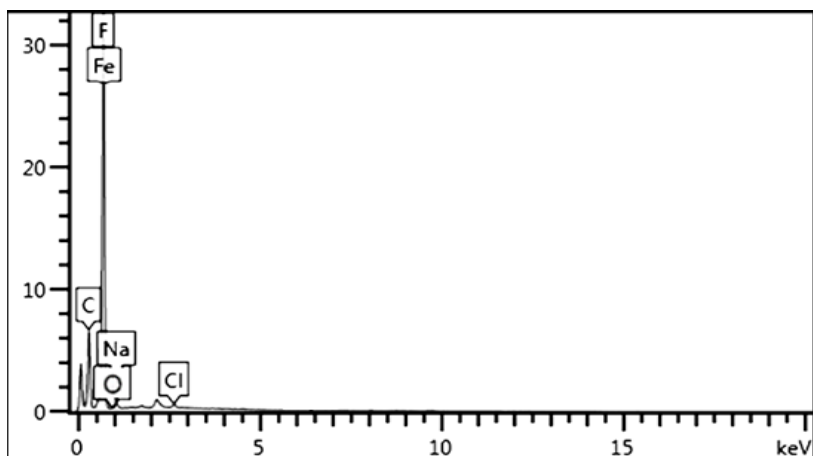


(c)



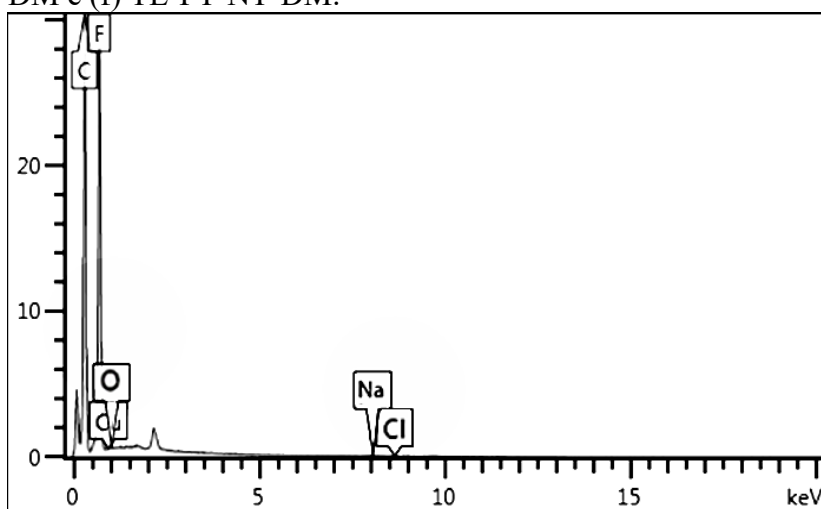
(d)

(e)

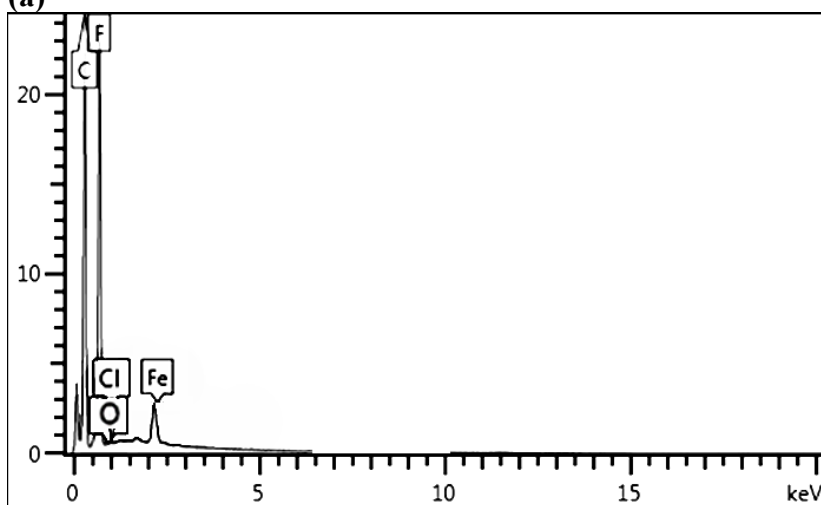


(f)

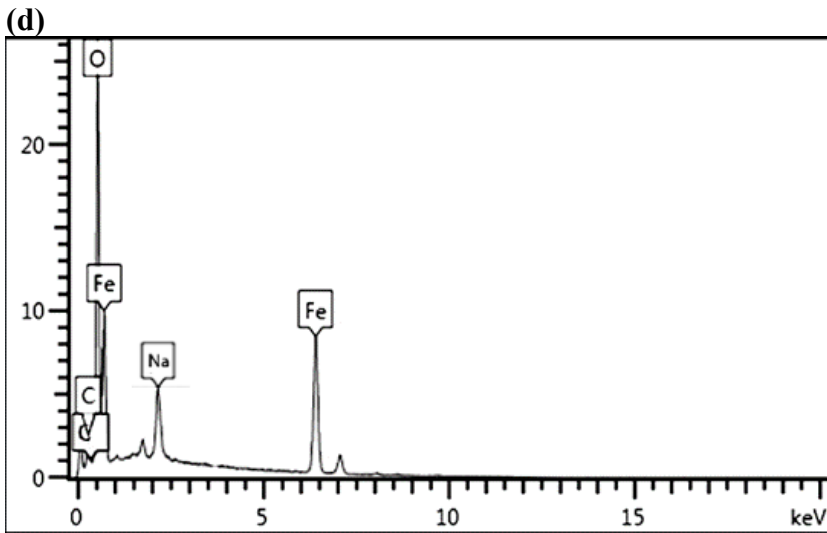
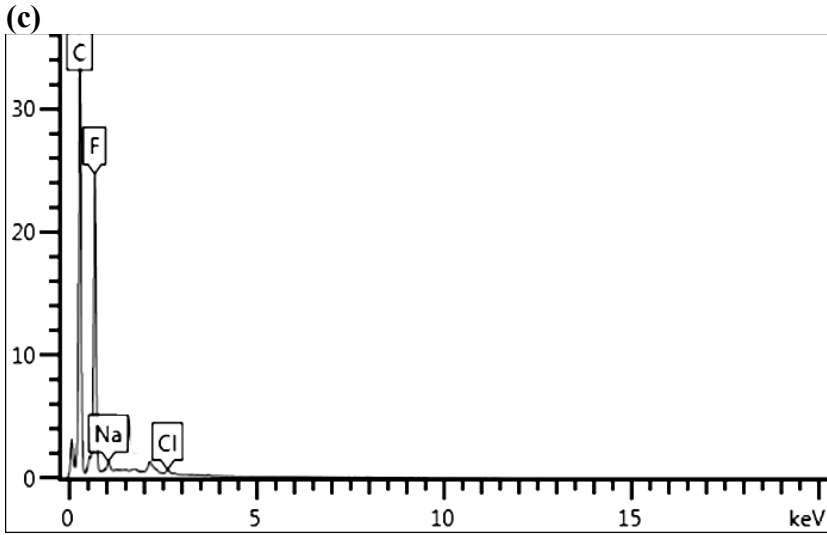
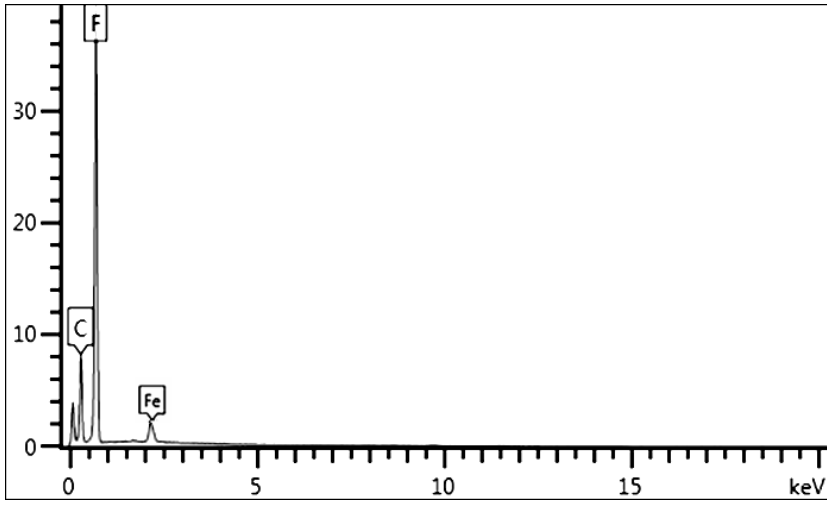
Figura C-2. EDX das membranas de PVDF usadas nos experimentos DM e Fenton-DM: (a) Preto ácido-DM (b) Preto ácido-FT-DM (c) Preto ácido-FT-NT-DM (d) TE-DM (e) TE-FT-DM e (f) TE-FT-NT-DM.



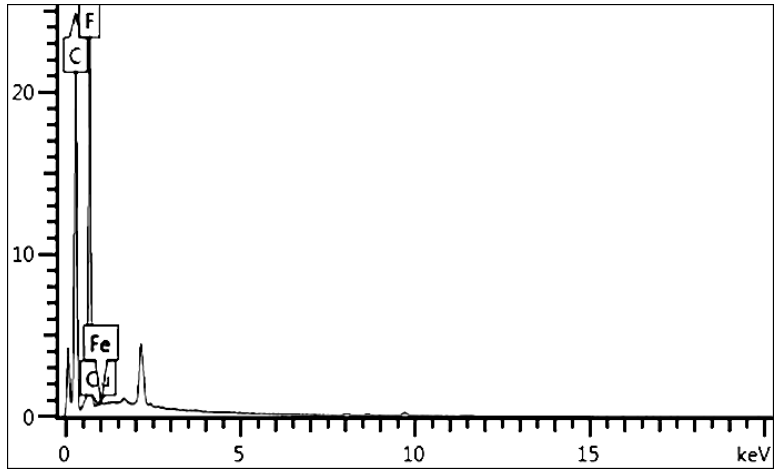
(a)



(b)



(e)



(f)

## APÊNDICE D – UNIDADE DM E MEMBRANAS CATALÍTICAS TIPO FENTON

Figura D-1. Fotografia da unidade de destilação por membranas utilizada.



Figura D-2. Fotografia do módulo de destilação por membranas montado (a) e desmontado(b).

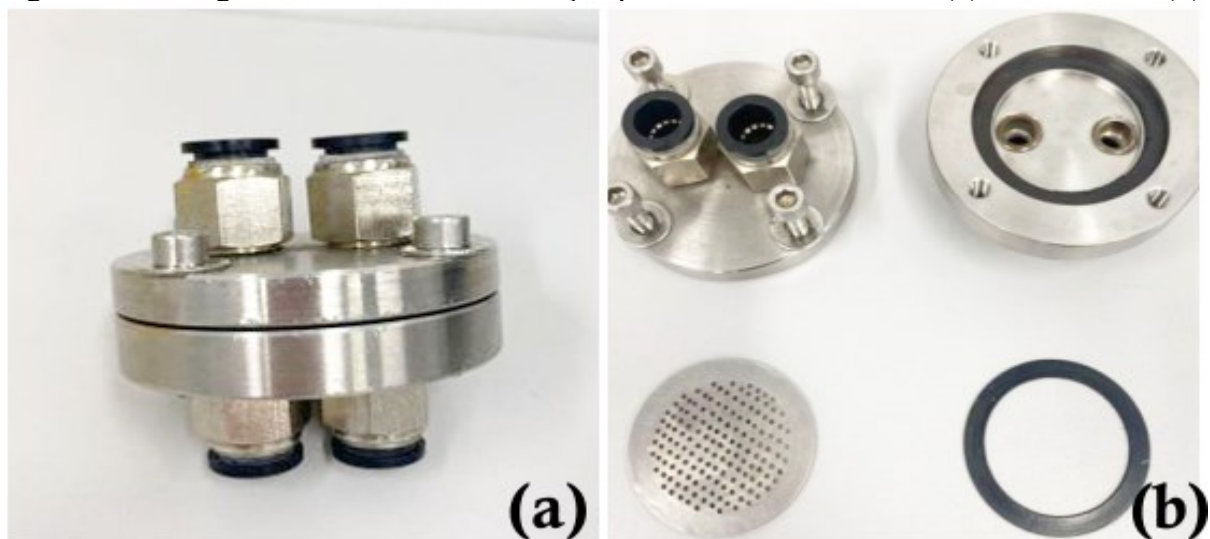




Figura D-3. Método de impregnação das membranas de PTFE e PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

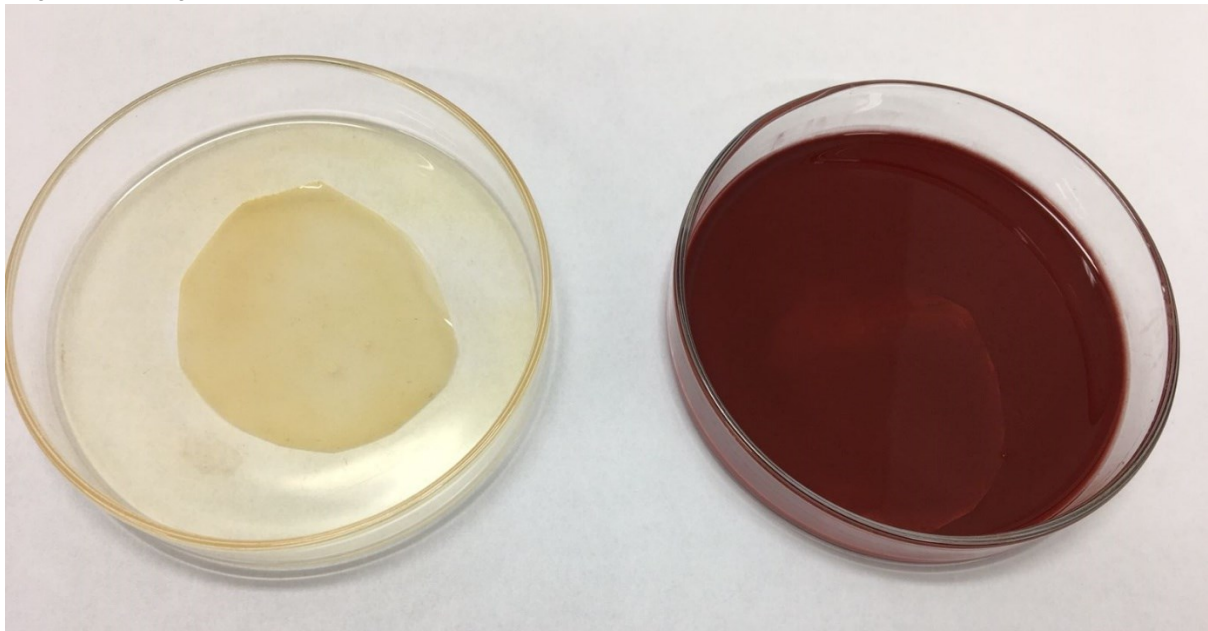


Figura D-4. Método de sintetização das membranas de PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

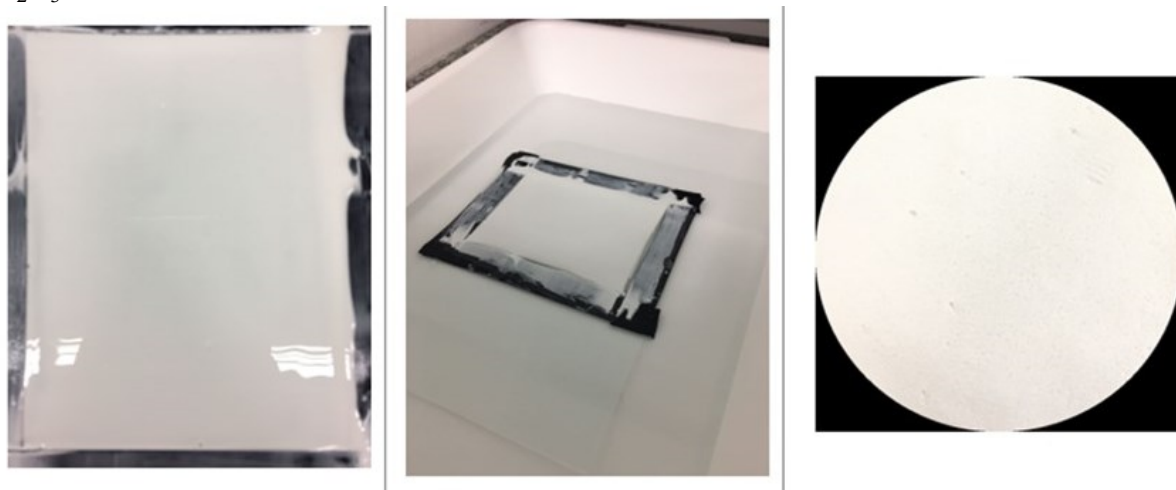
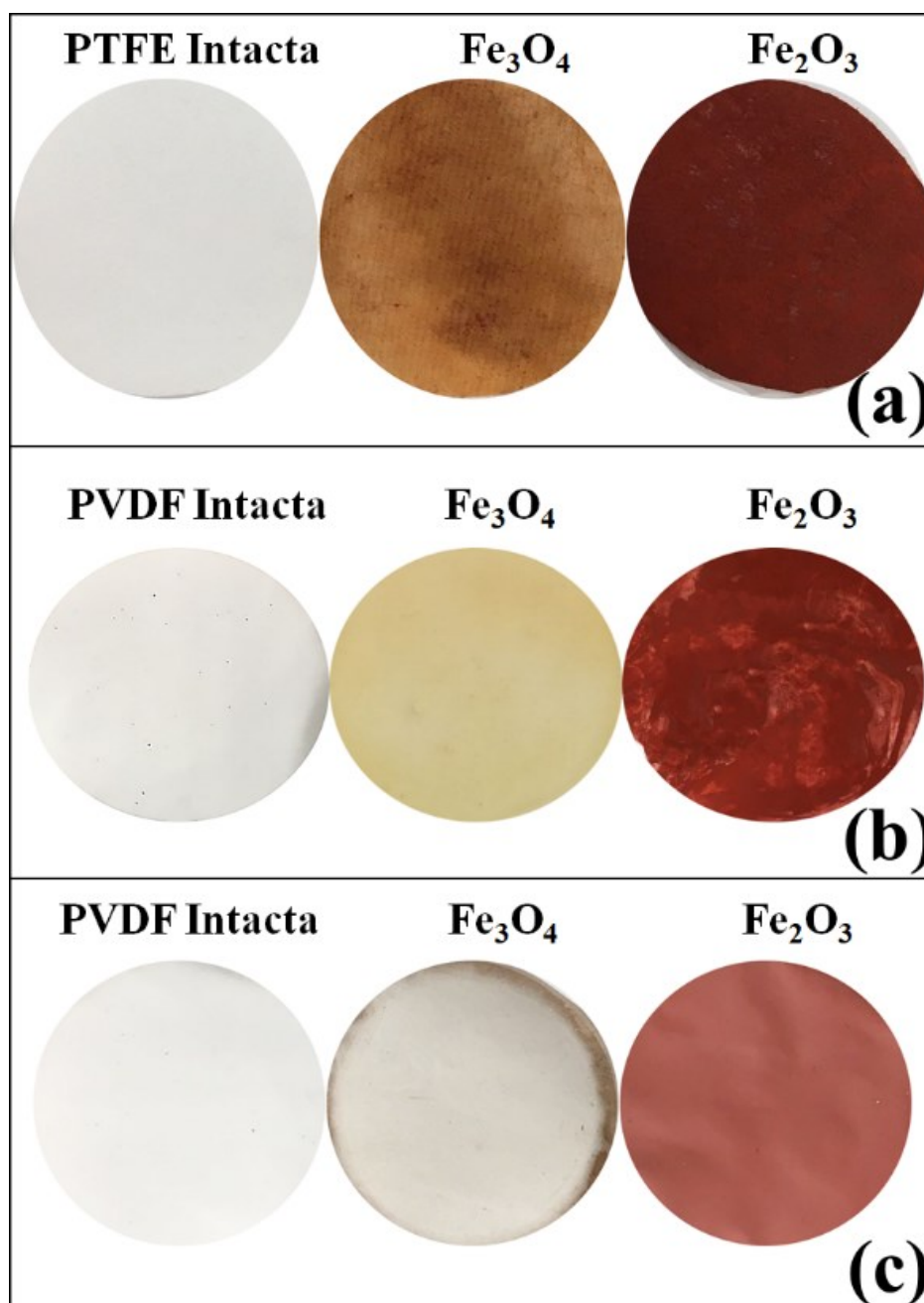
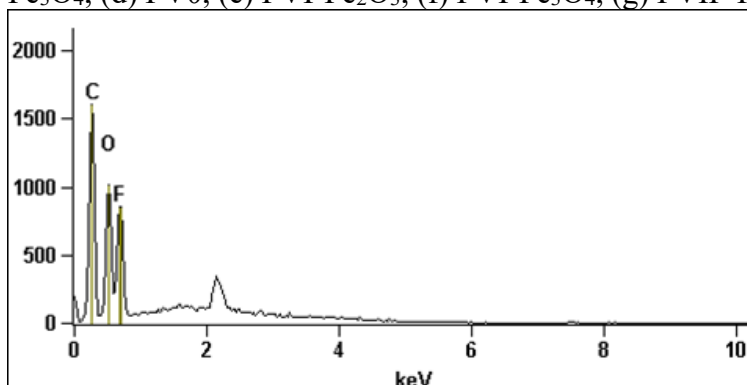


Figura D-5. Membranas catalíticas produzidas de PTFE e PVDF com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

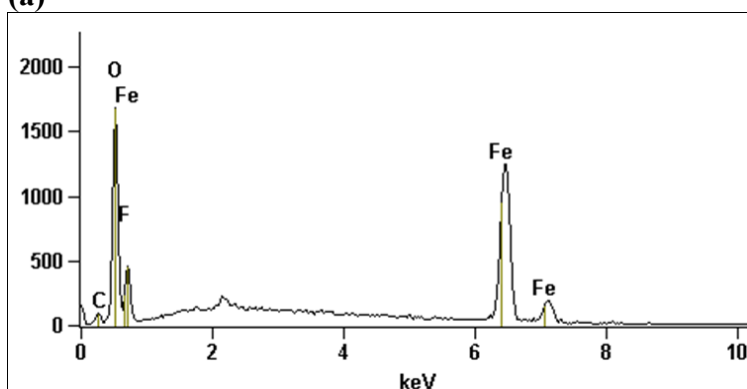


**APÊNDICE E – ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA  
DISPERSIVA (EDX) DAS MEMBRANAS CATALÍTICAS**

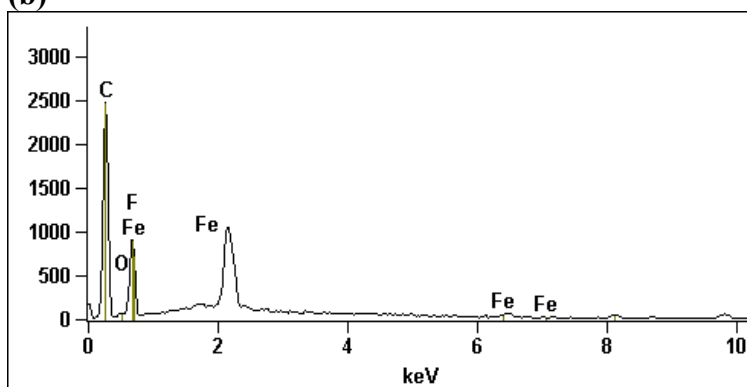
Figura E-1. EDX membranas intactas e catalíticas aplicadas: (a) PT0, (b) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (d) PV0, (e) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (g) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (h) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



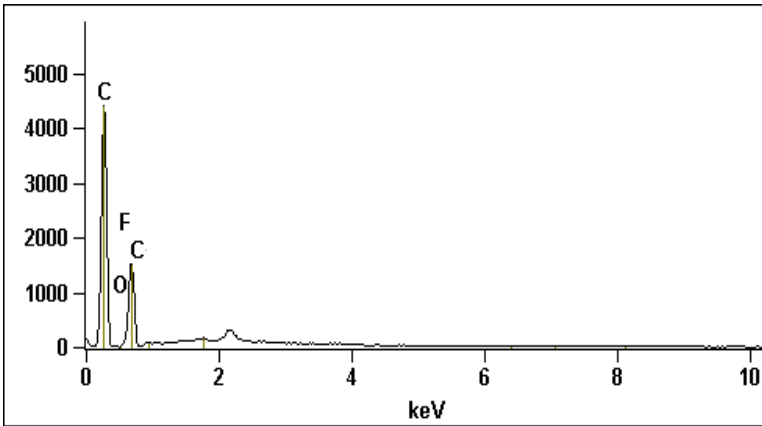
(a)



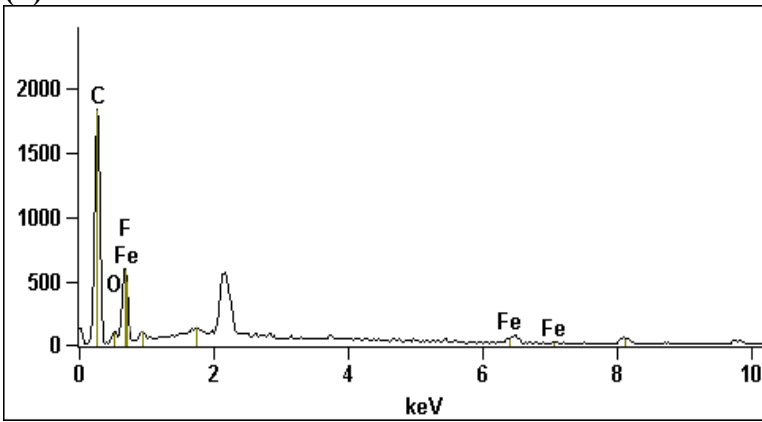
(b)



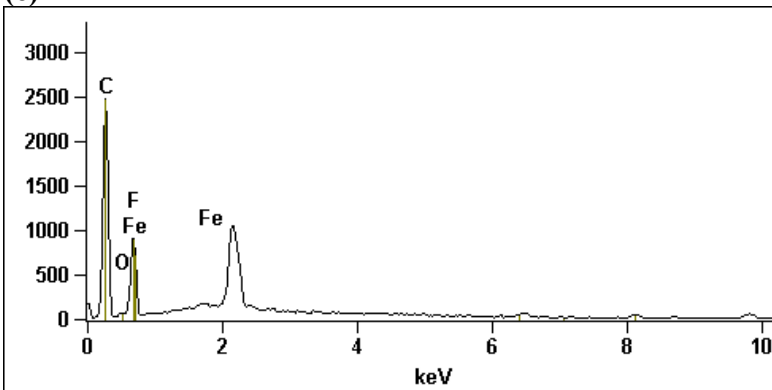
(c)



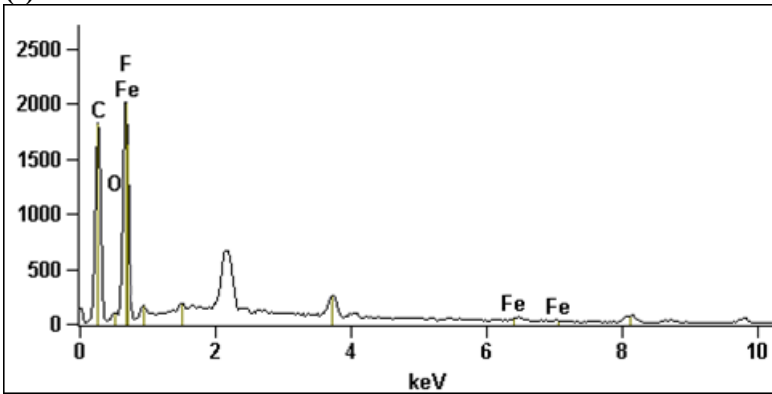
(d)



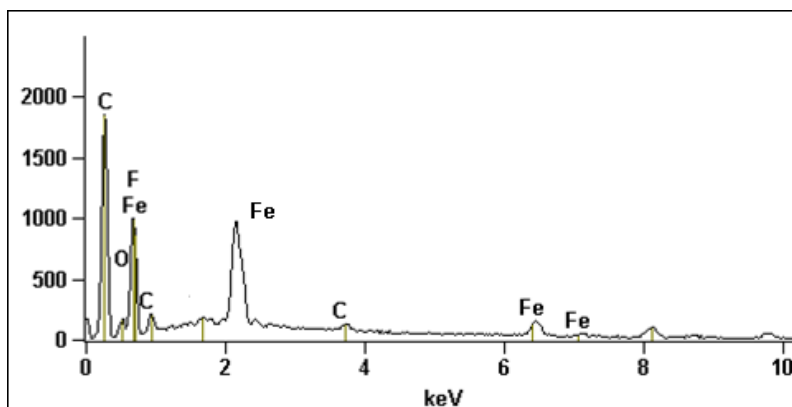
(e)



(f)

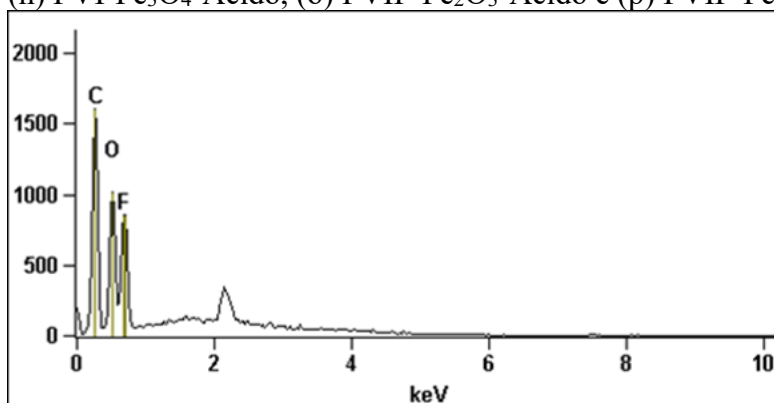


(g)

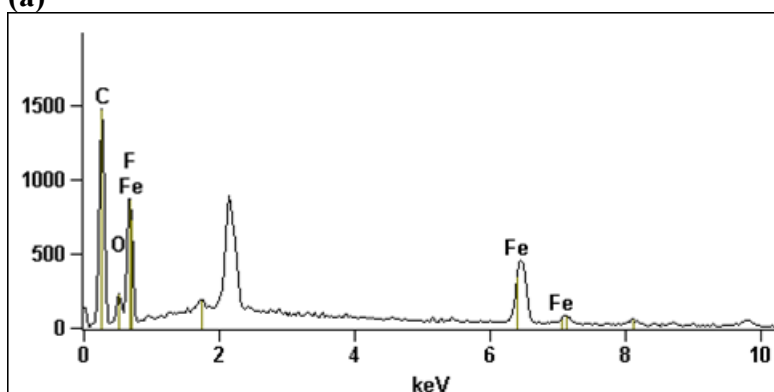


(h)

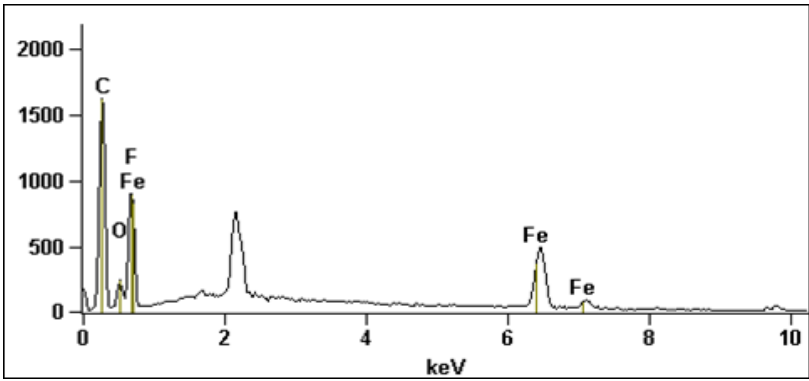
Figura E-2. EDX das membranas intactas e catalíticas aplicadas a DM para o tratamento do efluente real do tanque de equalização: (a) PT0-TE, (b) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (c) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (d) PV0-TE, (e) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (f) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (g) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TE, (h) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TE, (i) PT0-Ácido, (j) PTI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, (k) PTI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, (l) PV0-Ácido, (m) PVI-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido, (n) PVI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido, (o) PVIF-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ácido e (p) PVIF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ácido.



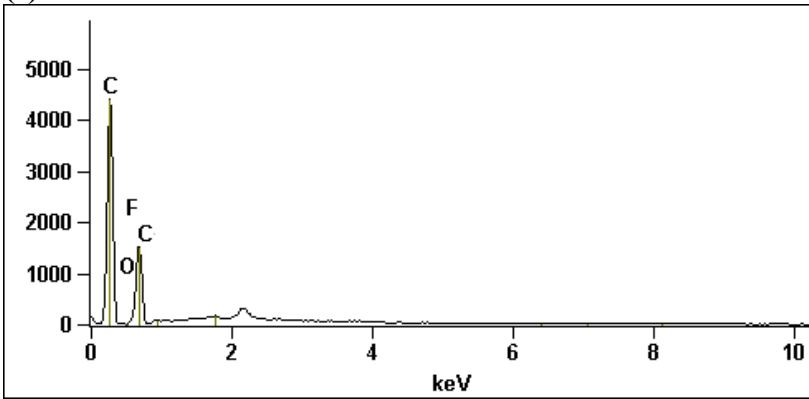
(a)



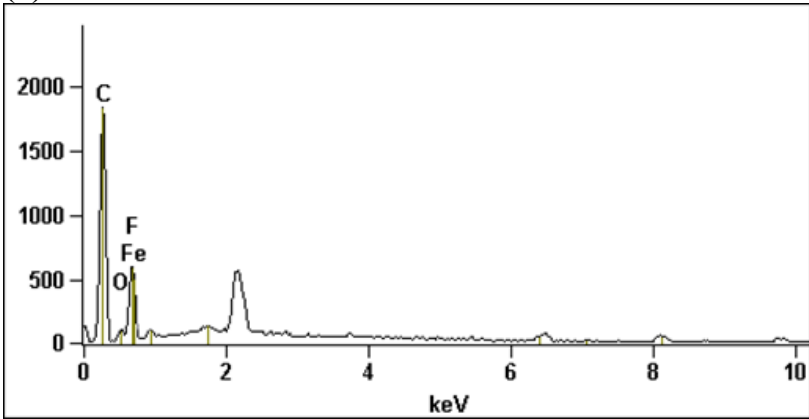
(b)



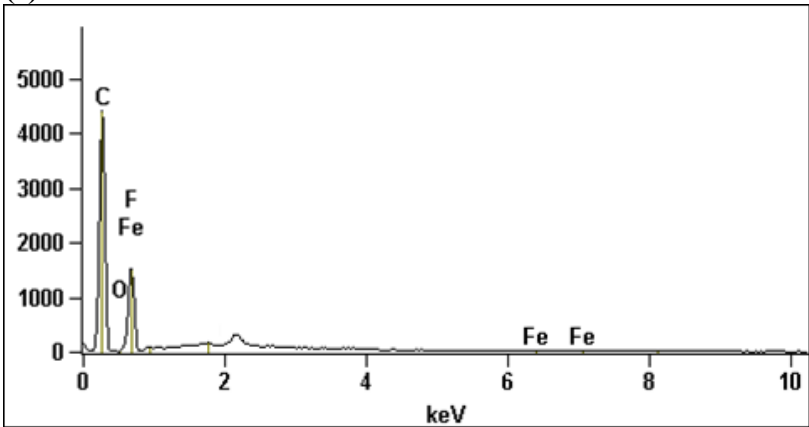
(c)



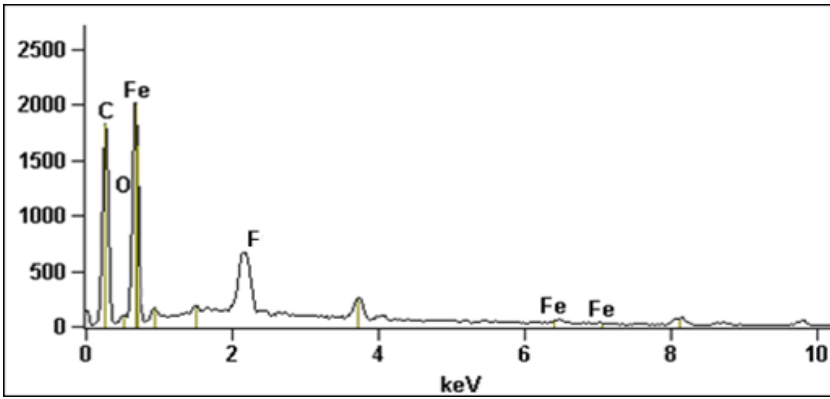
(d)



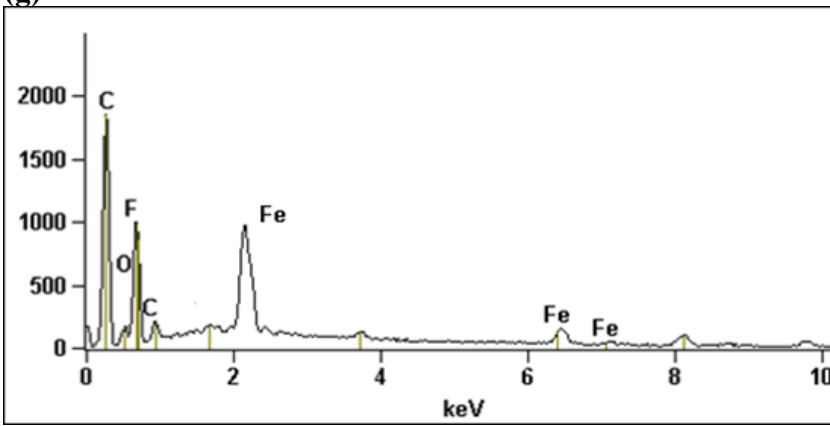
(e)



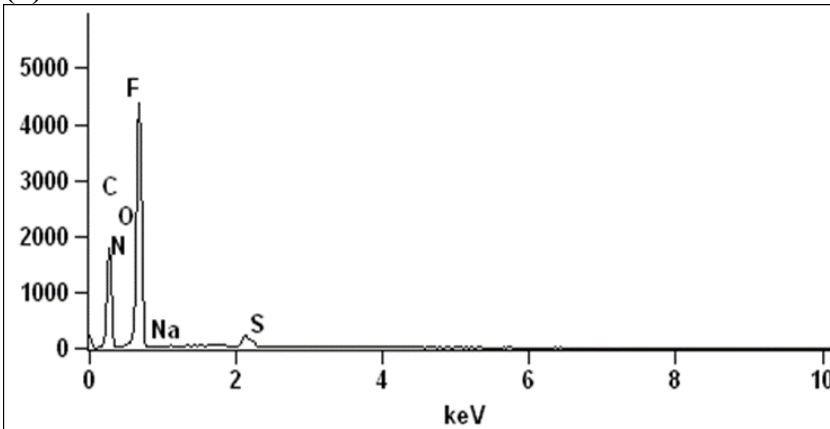
(f)



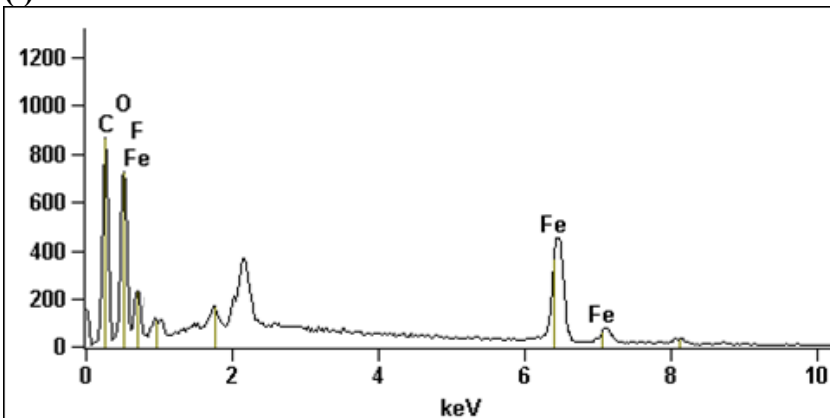
(g)



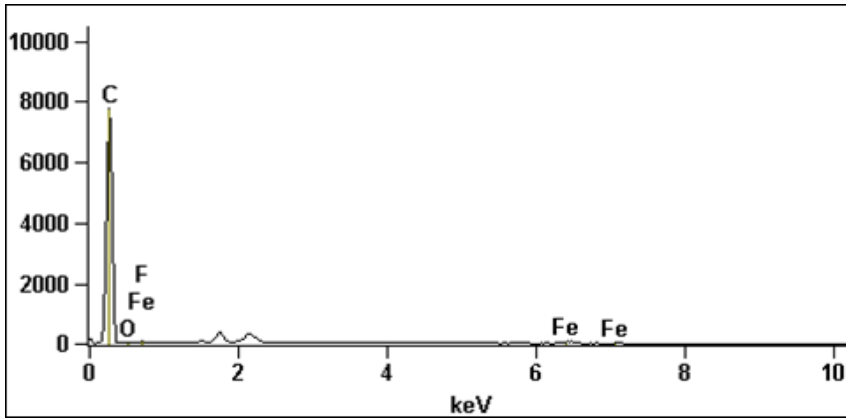
(h)



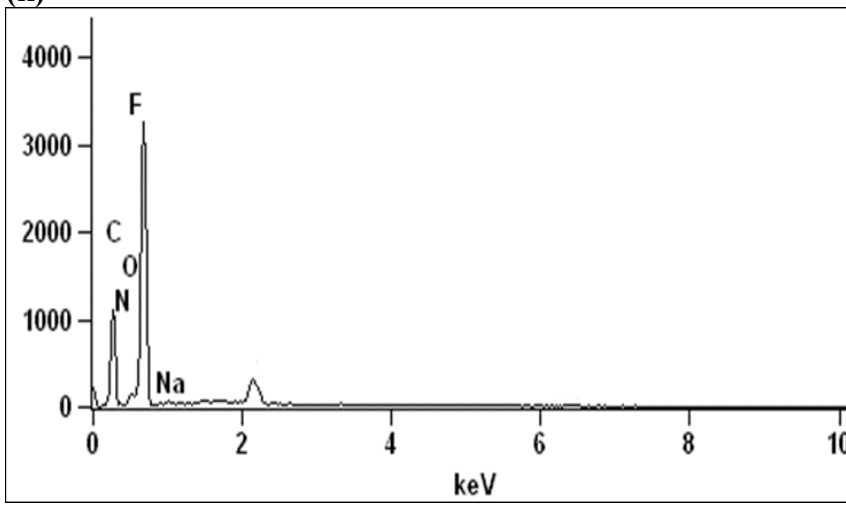
(i)



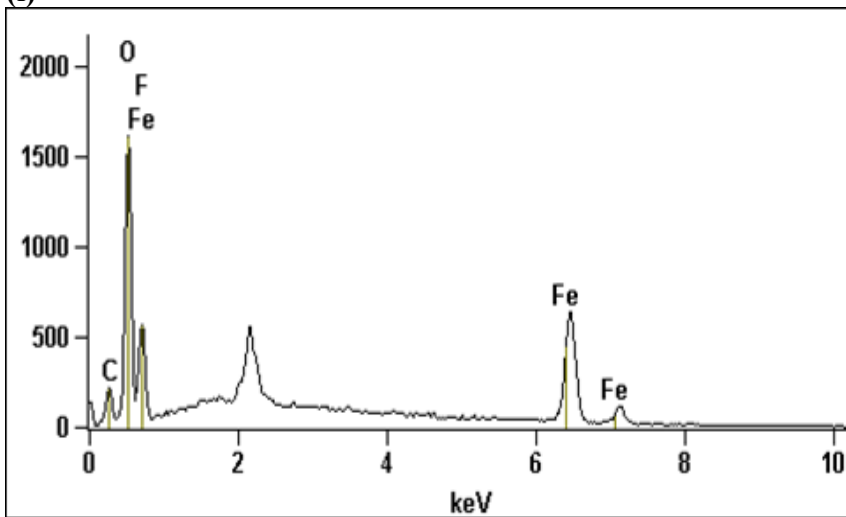
(j)



(k)

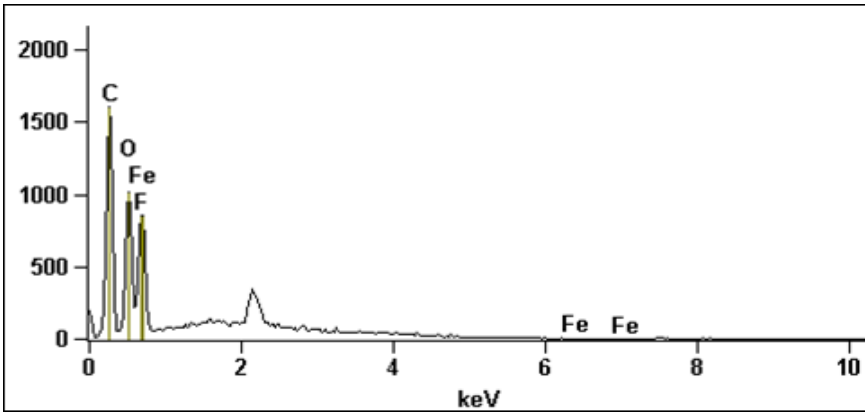


(l)

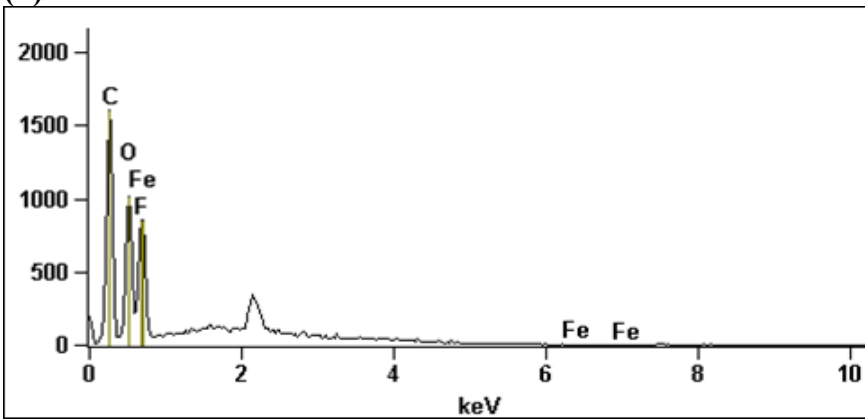


(m)

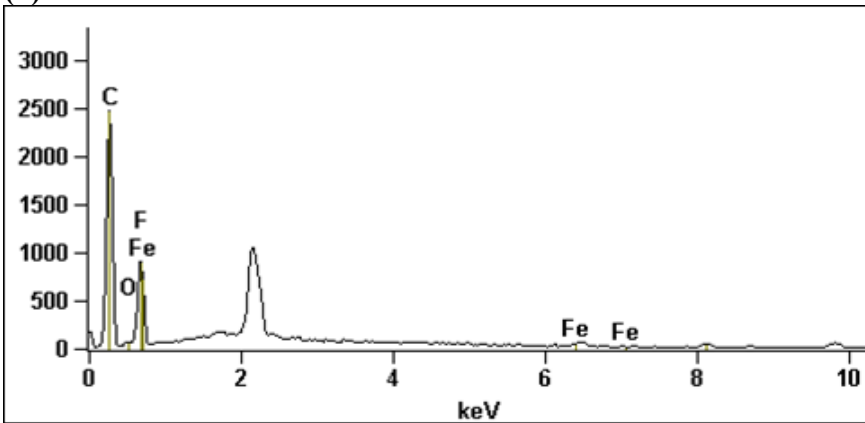




(n)



(o)



(p)

