UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) PARA A REDUÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL MODELO

ARACÉLIS FERREIRA DA SILVA
Engenheira Têxtil

Profª Drª LEILA PERES
Orientadora

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - São Paulo
Outubro /2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA
T/UNICAMP
Si38p
V EX
TOMBO BC/ 62252
PROC. 16-86-05
C D X
PREÇO 11,00
DATA 19/03/05
Nº CPD
BBid 342981

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

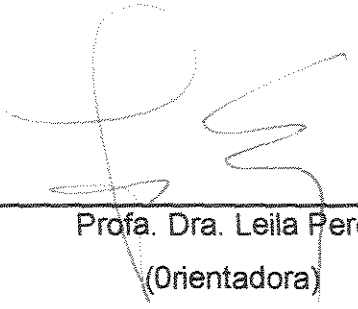
Si38p

Silva, Aracélis Ferreira da
Preparação, caracterização e aplicação de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) para a redução de cor de efluente têxtil modelo / Aracélis Ferreira da Silva.-- Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Leila Peres
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

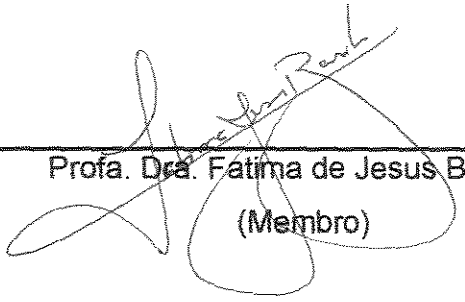
1. Membranas (tecnologia). 2. Água – Purificação - Filtração. 3. Polímeros. 4. Corantes. 5. Cor na industria têxtil. 6. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. I. Peres, Leila. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Leila Peres

(Orientadora)



Profa. Dra. Fatima de Jesus Bassetti

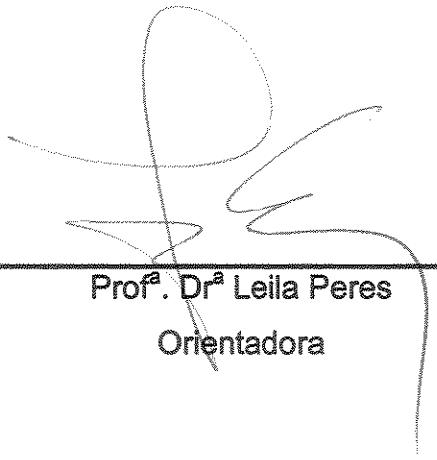
(Membro)

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

(Membro)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃ

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Aracélis Ferreira da Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de outubro de 2004.



Profª. Drª Leila Peres

Orientadora

Aos meus pais
Durval e Honória e ao
meu querido irmão
Caco

AGRADECIMENTOS

Faz parte da vida conhecer pessoas que se tornam especiais durante nossa jornada de vida. Compartilhar nossas experiências e realizações com essas pessoas é um privilégio. Maior felicidade é dividir com elas a alegria dessa conquista.

A todos que estando presentes ou distantes contribuíram para a realização dessa dissertação, quero agradecer.

A *Profa. Dra. Leila*, pela orientação, apoio, incentivo, confiança e amizade.

Ao meu querido irmão *Caco*, por tudo;

Aos meus pais, Honória e Durval, meu irmão Cole e minha cunhada Keyla pelo apoio de sempre;

Aos meus novos amigos *Danielle,* Yony e *Paulo* pela incondicional amizade;

A *Eunice*, pela prestatividade e generosidade;

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Aos amigos de longe que sempre me apoiaram mesmo não estando aqui sempre torceram por mim.

A *Gisele* minha companheira virtual constante de laboratório, que mesmo de longe sempre me incentivou principalmente nos momentos mais complicados estava ali para me apoiar.

Aos colegas do Departamento de Tecnologia de Polímeros

A Profª Drª *Maria Helena Andrade Santana* pelo uso do espectrofotômetro

E finalmente ao *Edgard.*

"O homem não tramou o tecido da vida,
ele é simplesmente um dos seus fios,
o que quer que faça ao tecido,
faz a si mesmo".

RESUMO

A indústria têxtil trabalha com grande diversidade de materiais e é responsável por um amplo volume de carga poluente devido principalmente aos corantes têxteis utilizados nas etapas de beneficiamento. Os corantes são descartados no efluente devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. Novas possibilidades de tratamento de efluentes têxteis são oferecidas através dos processos de separação com membranas. Os objetivos deste trabalho foram preparar e caracterizar membranas poliméricas microporosas assimétricas através da técnica de inversão de fases, a partir de soluções poliméricas contendo diferentes concentrações de poli (fluoreto de vinilideno), PVDF. Para avaliar o desempenho e a seletividade das membranas em termos de fluxo permeado e porcentagem de redução de cor de soluções de corante reativo como efluente têxtil modelo, foi utilizada uma célula de nanofiltração com fluxo perpendicular. Um planejamento fatorial 2^3 (3 variáveis 2 níveis cada variável) foi utilizado para analisar os resultados. As variáveis estudadas foram a pressão, a concentração da solução de corante reativo têxtil e a concentração de PVDF na solução de preparação da membrana. A caracterização da membrana polimérica foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios de permeabilidade à água. O planejamento experimental possibilitou a determinação de modelos matemáticos para a previsão do fluxo permeado e redução de cor em função das variáveis estudadas. Os Fluxos Permeados variaram de 16,5 a 3,5 kg/hm^2, e a Redução de Cor de 83 a 99%.

Palavras-chave: membrana assimétrica, nanofiltração, poli (fluoreto de vinilideno), corante reativo, efluente têxtil.

ABSTRACT

The textile industry processes deal with many different materials being responsible for a large volume of potential pollutant streams, mainly due to losses of dyes occurring during the dyeing process of the fibers, which are discarded in the effluent. Membrane separation processes are considered potential good new alternatives for the treatment of textile effluents. The aims of this work were to prepare and characterize asymmetric microporous polymeric membranes by the technique of inversion of phases, using polymeric solutions with different concentrations of polyvinilidene fluoride, PVDF. It was studied the influence of the concentration of polymer in the morphology, performance and selectivity of the nanofiltration membranes in a filtration cell with perpendicular flow with solution of reactive dye. A factorial design was established to analyze the results. Three variables with 2 levels were chosen for this purpose: pressure, concentration of the dye solution and concentration of PVDF in solution used to prepare the membranes. Mathematical models for the permeate flow and reduction of color also could be established. The characterization of the polymeric membrane was conducted by Scanning Electronic Microscopy and water permeability assays. Permeate flux from 3,5 to 16,5 kg/hm^2 for respectively values of color reduction from 99% to 83% were obtained.

Key words: asymmetric membrane, nanofiltration, PVDF, reactive dye, textile effluent.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1. Processo Têxtil 3

2.2. A Água na Indústria Têxtil 6

2.3. Componentes do Efluente Liquido Têxtil e seu Impacto Ambiental 8

2.4. Corantes Utilizados na Indústria Têxtil 9

2.4.1. Corantes Diretos ou Substantivos 11

2.4.2. Corantes Ácidos 12

2.4.3. Corantes Básicos 12

2.4.4. Corantes Azóicos 13

2.4.5. Corantes a Cuba 13

2.4.6. Corantes ao Enxofre 13

2.4.7. Corantes Dispersos 14

2.4.8. Corantes Reativos 14

2.5. Aspectos Ecológicos dos Corantes 15

2.6. Tipos de Tratamentos de Efluentes Líquidos Têxteis 16

2.7. Processos de Separação por Membranas 21

2.7.1. Aplicação do Processo com Membrana para Tratamento do Efluente Têxtil 25

2.8. Processo de Nanofiltração 26

2.9. Membranas 28

2.9.1. Classificação das Membranas 30

2.9.2. Características das Membranas 33

2.9.3. Membranas de Nanofiltração 35

2.9.3.1. Membranas Assimétricas 36

2.9.3.1.1. Preparação de Membranas Assimétricas 36

2.10. Materiais Empregados na Preparação das Membranas 38

2.10.1. Caracterização de Membranas 39

2.10.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura 39

2.10.1.2. Permeabilidade a água..... 40
2.11. Fenômenos que Influenciam o Desempenho da Membrana..... 40
2.11.1. Polarização por Concentração..... 41
2.11.2. Formação da Camada de Gel..... 41
2.11.3. Colmatagem..... 42
2.11.4. *Fouling*..... 43
3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 44
3.1. Materiais..... 44
3.1.1. Material Utilizado na Preparação da Membrana..... 44
3.1.2. Corante Reativo..... 45
3.1.3. Equipamento Utilizado nos Ensaios de Nanofiltração..... 46
3.2. Métodos..... 47
3.2.1. Planejamento Experimental..... 47
3.2.2. Preparo das Membranas..... 47
3.2.3. Método Colorimétrico para Determinação do Corante..... 48
3.2.4. Técnicas de Caracterização das Membranas..... 49
3.2.4.1. Ensaios Permeabilidade à Água e Ensaios de Nanofiltração... 49
3.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 50
3.2.5. Limpeza das Membranas..... 51
3.2.6. Parâmetros para Avaliação do Desempenho e Eficiência do Processo de Nanofiltração..... 51
3.2.6.1. Fluxo Permeado..... 51
3.2.6.2. Redução de cor (%)..... 52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 53
4.1. Planejamento Experimental..... 53
4.1.1. Análise do Planejamento para o Fluxo Permeado..... 55
4.1.2. Análise do Planejamento para a Redução de Cor..... 62
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 68
4.2.1. Morfologia da Membrana..... 68
4.2.2. Distribuição de Diâmetro de Poros e Diâmetro Médio de Poros..... 73
4.2.3. Densidade Superficial de Poros..... 75

4.3. Influência das Condições Operacionais Sobre o Desempenho das Membranas de Nanofiltração..... 75
4.3.1. Ensaios de Permeabilidade à Água..... 78
4.3.2. Efeito da Pressurização Gradativa da Célula de Filtração na Permeabilidade à Água..... 79
4.3.3. Efeito da Variação de Temperatura no Fluxo Permeado de Água Destilada..... 80
4.3.4. Qualidade do Permeado..... 82
4.4. Efeito da Limpeza na Restauração da Permeabilidade à Água Destilada após Ensaios de Nanofiltração com Corante Reativo..... 83
5. CONCLUSÕES..... 85
6. SUGESTÕES..... 87
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 88

FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama do processo de produção um tecido plano de algodão com pontos de geração de efluente líquido aquoso..... 5
FIGURA 2. Representação esquemática de membranas simétricas e assimétricas (OLIVEIRA, 2002)..... 31
FIGURA 3. Processos de separação (NUNES, 1994)..... 33
FIGURA 4. Zona de polarização e formação da camada de gel nos processos com membrana (OLIVEIRA, 2000)..... 42
FIGURA 5. Célula de filtração com fluxo perpendicular com inclusão de poço para termômetro (confeccionada conforme modelo utilizado por PETRUS,1997)..... 46
FIGURA 6. Diagrama esquemático da técnica de inversão de fases por difusão induzida, pela coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente, para preparação de membranas microporosas assimétricas (PETRUS, 1997)..... 48
FIGURA 7. Gráfico de Pareto, para intervalo de confiança de 95%, obtido pelo planejamento fatorial para o Fluxo Permeado..... 57
FIGURA 8. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Pressão e Concentração de Corante..... 59
FIGURA 9. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Pressão e Concentração de Polímero na solução de preparação da membrana..... 60
FIGURA 10. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Concentração de Corante e Concentração de Polímero na solução de preparação da membrana..... 61
FIGURA 11. Valor Predito *versus* Valor Observado do modelo para o Fluxo Permeado..... 61
FIGURA 12. Gráfico de Pareto, para intervalo de confiança de 95%, obtido para o planejamento fatorial da Redução de Cor..... 65
FIGURA 13. Superfície de reposta da Redução de Cor em função das

variáveis Pressão e Concentração de Polímero na solução de preparação da membrana..... 68
FIGURA 14. Fotomicrografias da fratura (a) e superfície (b) de uma membrana assimétrica preparada a partir de PVDF com indicação de suas diferentes regiões morfológicas..... 70
FIGURA 15. Fotomicrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações de PVDF (aumentadas 600 vezes)..... 71
FIGURA 16. Fotomicrografia da superfície filtrante da membrana de 20,0% de PVDF aumentada 15000 vezes..... 72
FIGURA 17. Fotomicrografia da superfície filtrante das membrana de 22,5% de PVDF aumentada 15000 vezes..... 72
FIGURA 18. Fotomicrografia da superfície filtrante das membranas de 25,0% de PVDF aumentada 15000 vezes..... 73
FIGURA 19. Histograma da distribuição de tamanhos de poros superficiais das membranas preparadas com diferentes concentrações de PVDF. 74
FIGURA 20. Efeito da pressão sobre o Fluxo Permeado, para a nanofiltração do corante reativo na membrana 20 (a) e 25% (b) de PVDF..... 77
FIGURA 21. Efeito do aumento gradativo da pressão sobre o fluxo permeado de água destilada para a membrana de 20,0% de PVDF. Temperatura de 25°C..... 80
FIGURA 22. Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado de água destilada para a filtração com a membrana 20,0% de PVDF, a 16 bar..... 81
FIGURA 23. Amostras de uma solução 0,05mg/mL de corante reativo antes da nanofiltração (a) e do permeado obtido após 3 horas de nanofiltração (b) com membrana de 25,0% e pressão de 16 bar... 82
FIGURA 24. Amostra de uma solução 0,03mg/mL de corante reativo antes da nanofiltração (a) e o permeado obtido após 3 horas de nanofiltração (b) com membrana 22,5% de PVDF e pressão de 13 bar..... 82
FIGURA 25. Fluxo de água destilada antes (etapa A) e após a nanofiltração da

solução de 0,01 mg/mL de corante reativo por 3 horas, seguida de limpeza com água destilada por 2 horas (etapa D), para a membrana 20% de PVDF, à 6 bar e 25°C..... 84

TABELAS

TABELA 1. Porcentagens do volume total de efluentes líquidos gerados referentes a seus diversos processos em uma indústria têxtil (CANTELLI,1999)..... 6

TABELA 2. Consumo médio de água para diversos tipos de tingimento (HART, 1994)..... 8

TABELA 3. Porcentagem de fixação aos fios/tecidos de corantes utilizados na indústria têxtil (LEUBE,2001)..... 10

TABELA 4. Classificação dos corantes têxteis (AKBARI, 2002)..... 11

TABELA 5. Processos de tratamentos de efluentes. (ABRAHÃO, 1999)..... 18

TABELA 6 Algumas aplicações dos processos de separação com membranas (HABERT, 1997)..... 22

TABELA 7. Características de alguns processos de separação por membrana com aplicações industriais (KUNZ *et al.*, 2002)..... 24

TABELA 8. Características básicas dos processos de separação com membranas. (SFORÇA, 1995)..... 24

TABELA 9. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial..... 53

TABELA 10. Ensaios propostos pelo planejamento fatorial..... 53

TABELA 11. Resultados do Fluxo Permeado e da Redução de Cor de acordo com os ensaios do planejamento experimental..... 54

TABELA 12. Análise de variância dos fatores e suas interações, com intervalo de confiança de 95% para o Fluxo Permeado (variância 99,70%)..... 55

TABELA 13. Análise de variância para o Fluxo com intervalo de confiança de 95%, obtida para o planejamento de experimentos..... 56

TABELA 14. Efeitos das variáveis e suas interações sobre o Fluxo Permeado (variância 99,70%)..... 56

TABELA 15. Coeficientes de Regressão para modelo não-quadrático com intervalo de confiança de 95%,para o Fluxo Permeado..... 58

TABELA 16. Comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo para o Fluxo Permeado..... 58
TABELA 17. Análise de variância dos fatores e suas interações, com intervalo de confiança de 95%, para Redução de Cor. (variância 18,48%)..... 63
TABELA 18. Análise de variância para a Redução de Cor, com intervalo de confiança de 95%, obtida para o planejamento de experimentos..... 64
TABELA 19. Efeitos das variáveis e suas interações sobre a Redução de Cor (variância 93,53%)..... 65
TABELA 20. Coeficientes de Regressão para modelo não-quadrático com intervalo de confiança de 95%,para a Redução de Cor..... 66
TABELA 21. Comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo para a Redução de Cor..... 67
TABELA 22. Composição das membranas e valores de permeabilidade à água e Fluxo Permeado para as soluções de corante reativo.... 79

NOMENCLATURA

a	Área útil da membrana (m^2)
A	Permeabilidade
CC	Concentração de corante [mg/mL]
CP	Concentração de polímero da membrana [%]
C_c	Concentração de moléculas presente no concentrado / retentado
C_i	Concentração inicial de moléculas na solução de alimentação
C_p	Concentração de moléculas presentes no permeado
DMF	Dimetilformamida
DQO	Demanda química de oxigênio
ED	Eletrodiálise
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
J	Fluxo permeado [$kg/h.m^2$]
m	Massa [kg]
m_{am}	Massa da amostra [g]
MM	Massa Molar
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
P	Pressão (bar)
p	Probabilidade de significância
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pv	Pervaporação
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
r	Raio médio dos poros da membrana [m]
T	Temperatura [°C]
t	Tempo [s]

Tg	Temperatura de transição vítrea [°C]
UF	Ultrafiltração

LETRAS GREGAS

Δt	Variação do tempo [h s]

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem aumentado cada vez mais os problemas ambientais provocados por efluentes industriais agressivos ao meio ambiente utilizados por empresas de todo o mundo, principalmente a indústria têxtil. Segundo VAN DER BRUGGEN *et al.* (2001) a indústria têxtil é uma grande consumidora de água, sendo que tinturaria, enxágüe e tratamento de tecidos são exemplos de processos têxteis que utilizam grandes quantidades de água.

Com o grande desenvolvimento científico e tecnológico ocorrido nos últimos anos surgiram problemas não registrados no passado. O maior consumo de matérias-primas e energia, os grandes despejos industriais no meio ambiente vêm provocando reações justas e necessárias em segmentos da população, em entidades governamentais ou organizações não-governamentais (ONG's), preocupados com a preservação do ecossistema.

O efluente têxtil possui elevada carga de poluentes orgânicos além de intensa coloração quando proveniente de tinturarias. Após a etapa de tratamento do efluente têxtil no interior da indústria, ele é despejado no meio ambiente, no entanto se o efeito de descoloração ou a eficiência da estação de tratamento não forem satisfatórios, serão cobradas elevadas taxas para proteção das águas superficiais.

Assim torna-se importante o uso de técnicas mais modernas como os Processos de Separação com Membranas que estão evoluindo como uma solução promissora para muitos problemas associados aos efluentes aquosos têxteis.

Os processos com membranas podem ser aplicados na remoção da cor e reuso de corantes, redução da carga orgânica, redução e reuso do sal, recuperação do álcool polivínilico (PVA) e outras gomas, recuperação do látex e principalmente para a recuperação e reuso da **água** visto as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez e elevação dos custos para captação deste importante insumo industrial e da legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

No Laboratório de Desenvolvimento e Aplicação de Membranas (DAM) do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química

da UNICAMP, em trabalho prévio realizado em colaboração com o Laboratório de Processos de Separação por Membranas do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, foram preparadas e caracterizadas membranas de ultrafiltração de poli(fluoreto de vinilideno) PVDF e de outros polímeros (BASSETTI, 2002) que foram aplicadas na recuperação da goma têxtil, poli(álcool vinílico) – PVA, por ultrafiltração, bem como foram também utilizadas membranas minerais comerciais CARBOSEP (AMARAL *et al*, 2003), na mesma aplicação, em outro trabalho realizado no DAM.

A existência na região metropolitana de Campinas de importante pólo da indústria têxtil situado principalmente na cidade de Americana, bem como os resultados destes trabalhos prévios realizados motivaram o início no DAM de estudos para uma nova aplicação de membranas na área têxtil: nanofiltração de efluentes para remoção de cor e recuperação de água.

Os objetivos principais deste trabalho de mestrado foram:

- Preparação de membranas assimétricas de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) pelo método de inversão de fases e caracterização através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios de permeabilidade;

- Avaliação do desempenho (fluxo permeado) e seletividade (%redução de cor) das membranas preparadas através de um planejamento fatorial 2^3 (3 variáveis 2 níveis cada variável) na nanofiltração de soluções de corante reativo têxtil, simulando um efluente modelo, em uma célula de filtração de fluxo perpendicular. As variáveis estudadas foram: a pressão, concentração da solução de corante reativo têxtil e concentração de PVDF na solução de preparação da membrana.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo Têxtil

Os processos das indústrias têxteis podem ser identificados como secos e úmidos. Os processos chamados secos incluem a fabricação dos fios, malharia e tecelagem. Porém, a tecelagem apresenta uma etapa, a engomagem do fio, que é um processo úmido. De modo geral o beneficiamento dos fios ou tecidos são compostos de processos úmidos.

O processo de produção de um tecido plano de algodão pode ser divido em fiação, tecelagem e acabamento. Inicialmente na fiação, a matéria-prima é processada em abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Após a fiação vem o processo de tecelagem onde os tecidos serão confeccionados nos teares. Os fios de urdume são urdidos e previamente engomados, no tear onde junto com a trama formarão o tecido. Após esta etapa o tecido vai para o beneficiamento onde irá adquirir as características de toque, impermeabilidade e estabilidade dimensional.

O beneficiamento compreende uma série de operações que, uma vez aplicadas, confere ao substrato têxtil, seja ele fibra, fio ou tecido, características técnicas e estéticas compatíveis às exigências do consumidor e conseqüentemente facilitando sua comercialização.

O número de processos de beneficiamento é grande. Pode-se inicialmente dividi-los em três grupos: primário ou de caráter geral, secundário ou de caráter funcional e final ou terciário. De modo geral, estas etapas seriam as de lavagem, desengomagem, purga, cozimento, alvejamento, mercerização, estamparia, tinturaria e acabamento.

De acordo com ARAUJO e CASTRO (1984) o beneficiamento pode ser dividido em:

- *Tratamento prévio ou Preparação:* etapa que elimina as impurezas das fibras, fios ou tecidos e melhora a estrutura do material para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento. Através desses

tratamentos introdutórios, eliminam-se dos materiais têxteis: gomas, óleos, ceras, gorduras, pigmentos e sujeiras em geral.

- Tingimento: É o processo que torna o material têxtil colorido uniformemente. O tecido passa por uma solução contendo corante. O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Exige algumas características básicas, como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores de desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente.
- *Estamparia:* Processo que aplica desenhos coloridos aos materiais têxteis (tecidos ou peças confeccionadas). As imagens são transferidas para o tecido com a aplicação de corantes e pigmentos formulados em tintas.
- *Acabamento:* Consiste do acabamento final do material têxtil é a última etapa no processamento do tecido, é feita para melhorar algumas propriedades em função da aplicação final dos tecidos para que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso. Compreendem uma série de processos que objetivam dar melhor estabilidade dimensional, melhor toque, caimento, brilho e características especiais, como, por exemplo, impermeabilização à água, repelência à sujeira, ao fogo, resistência ao rasgo.

A Figura 1 apresenta o diagrama do processo de fabricação de um tecido plano de algodão cru representando os pontos de emissão de efluentes aquosos. Estes são normalmente captados e tratados em conjunto em uma estação de tratamento, na qual confluem também os esgotos sanitários produzidos na indústria.

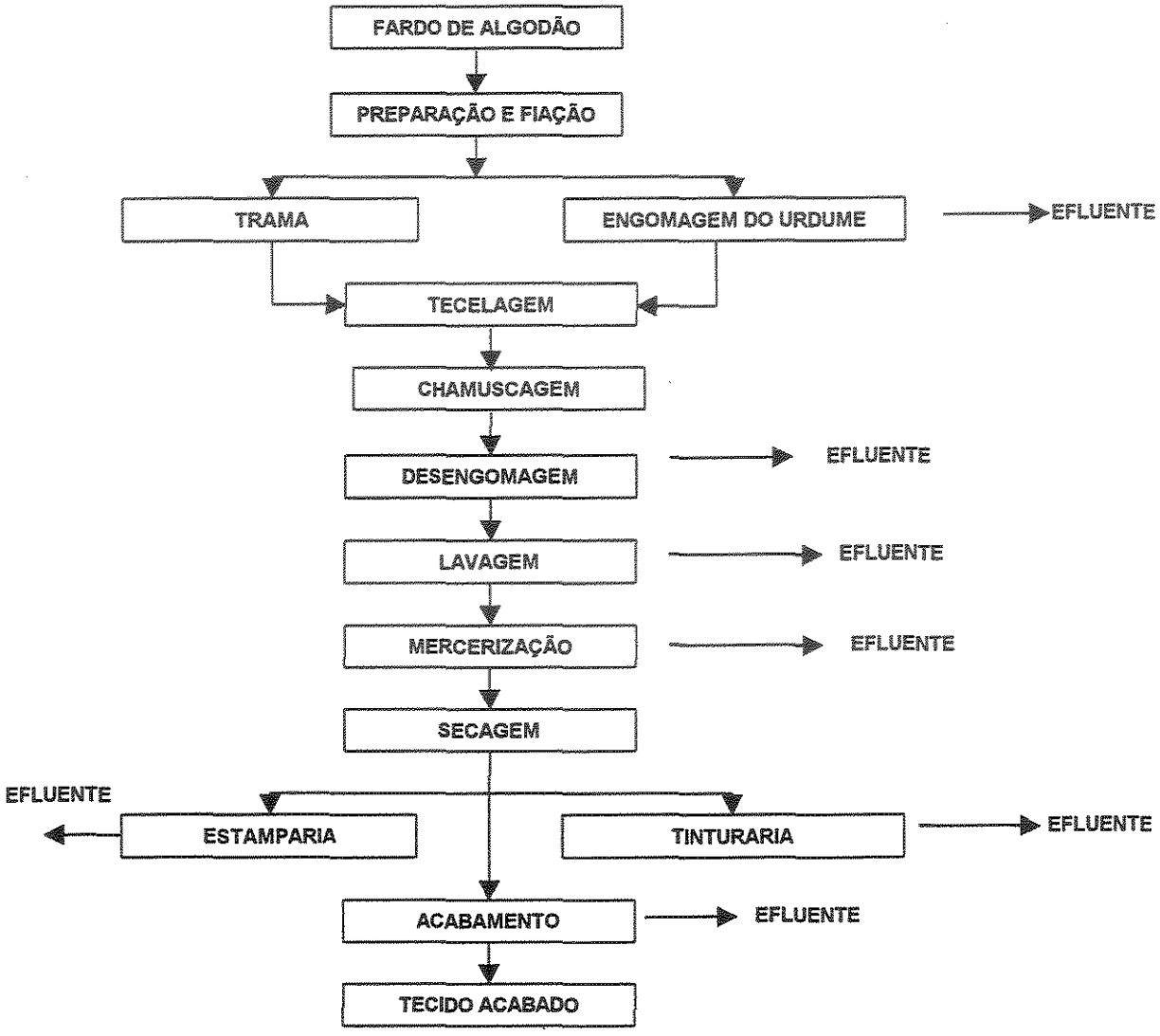


FIGURA 1. Diagrama do processo de produção um tecido plano de algodão com pontos de geração de **efluente líquido aquoso**.

Como se observa na Figura 1, muitas são as etapas responsáveis pela geração de efluentes aquosos durante o processamento. A Tabela 1 mostra a porcentagem de efluentes líquidos gerados nos diversos processos de uma indústria têxtil. Estes efluentes são caracterizados por elevada carga orgânica, assim como alta carga de sólidos, presença de cor e metais pesados.

TABELA 1. Porcentagens do volume total de efluentes líquidos gerados referentes a seus diversos processos em uma indústria têxtil (CANTELLI, 1999).

Origem dos despejos	Porcentagem
Tingimento de fios	1,17
Engomagem	0,06
Desengomagem e lavagem	12,61
Cozimento e lavagem	17,51
Alvejamento e lavagem	25,21
Mercerização e lavagem	15,13
Estampagem	8,00
Tingimento de tecidos	0,54
Lavagem (ensaboadeira)	19,70
Caldeira (descarga de fundo)	0,01
Total	100,00

2.2. A Água na Indústria Têxtil

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e industrial sem o crescimento correspondente em termos de procedimentos ecologicamente corretos de tratamentos e mecanismos de controle da poluição, resultando em uma decaída gradual da qualidade da água. Evidências científicas provam que o efluente liberado de diferentes indústrias compreende diferentes compostos tóxicos e perigosos, alguns conhecidos cancerígenos e outros prováveis cancerígenos (DASGUPTA *et al.*, 2003; KUNZ *et al.*, 2002).

De acordo com ABRAHÃO (1999) somente 2,5% da água da terra é doce, e do total disponível para consumo mundial cerca de 88% é utilizada na agricultura, sendo a indústria responsável por apenas 7% ficando os restantes 5% para uso doméstico. Na indústria, o setor têxtil consome por volta de 15% da água, retornando-a, depois dos processos, muitas vezes extremamente contaminada.

O efluente da indústria têxtil é uma importante fonte de poluição que contem altas concentrações de produtos químicos inorgânicos e orgânicos, sendo que ele é altamente colorido quando proveniente das tinturarias (KOYUNCU *et al.*, 2001; KOYUNCU, 2002; NYSTRÖN *et al.*, 1995).

Para MARCUCCI *et al.* (2001) e VAN DER BRUGGEN *et al.* (2001) o reuso do efluente é particularmente atraente para a indústria têxtil que é uma grande usuária de água (tipicamente são necessários 200-400 litros para produzir 1kg de tecido), pois suas descargas de efluente podem criar muitos problemas no meio ambiente.

Novos regulamentos ambientais foram aprovados nas últimas décadas, que obrigam as indústrias têxteis a adaptar seus processos para a estes regulamentos. Hoje em dia, a adaptação mais usual está relacionada ao reuso das águas usadas no processo. A reciclagem de efluentes líquidos tratados pode trazer economia ao processo como um todo, o que representa uma minimização da energia e dos produtos químicos usados no processo do tratamento do efluente (RIBEIRO *et al.* 2001).

O desafio ambiental da indústria têxtil está associado com perda líquida, que é mais importante que a emissão de gases e perdas sólidas em termos da severidade de impactos ambientais. Uma típica unidade têxtil gera vários tipos de efluentes, diferindo em volume e qualidade, que necessitam de tratamento próprio antes de serem liberados no meio ambiente (KOYUNCU *et al.*, 2001 e DASGUPTA *et al.*, 2003).

RIBEIRO *et al.* (2001) e DASGUPTA *et al.* (2003) enfatizam que as indústrias têxteis têm grande importância na economia, mas que infelizmente seus processos geram uma considerável fonte de poluição, devido a sua potencial toxicidade e ao aspecto visual, apresentando dificuldades por exemplo de remoção de cor.

Segundo ABRAHÃO (1999) a água é usada como veículo principal para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção do excesso destes mesmos produtos químicos, considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido. A maior parte da carga contaminante compreende impurezas inerentes à matéria-prima têxtil, tais como óleos, ceras, gorduras, sujeiras em geral, produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes, que são eliminados durante as diferentes etapas

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

do acabamento. A qualidade e a quantidade da carga contaminante se encontra intimamente relacionada com o tipo das fibras utilizadas para elaborar os tecidos.

Os corantes das operações de tingimento são as principais fontes de cor no efluente têxtil, no entanto, a resistência dos corantes à degradação biológica torna a remoção da cor do efluente têxtil difícil, uma vez que eles não são degradados prontamente sob condições aeróbias que prevalecem em plantas de tratamento biológico (KOYUNCU, 2002).

Através da Tabela 2 verificam-se as acentuadas diferenças no consumo de água nos diversos tipos de tingimento de materiais têxteis. Segundo HART (1994) isto se deve ao fato de que algumas empresas dispõem de água em abundância e a baixo custo, enquanto outras estão em regiões em que há escassez e custo elevado. Na Alemanha, uma tinturaria utiliza em média 80 L/kg de malha beneficiada enquanto que na América Latina, chega-se a 150 L/kg, utilizando o mesmo substrato, ou seja, 100% algodão, corante reativo do mesmo fabricante e equipamento de tecnologia similar com controladores automáticos.

TABELA 2. Consumo médio de água para diversos tipos de tingimento (HART, 1994).

Tingimento	Consumo Médio L/kg produzido	Amplitude da taxa de uso (L/kg)
Fios acrílicos e náilon	130	80 – 170
Fios acrílicos, náilon e algodão	180	130 - 350
Malha de algodão	120	80 - 160
Malha de algodão e poliéster	110	90 - 170
Tecido plano de algodão	110	85 - 130
Tecido plano de seda e viscose	100	80 - 150

2.3 Componentes do Efluente Líquido Têxtil e seu Impacto Ambiental

Os efluentes líquidos têxteis assim gerados contêm uma ampla gama de contaminantes, tais como sais, corantes, enzimas, surfactantes, agentes aeradores, óleo e graxa, agentes oxidantes e redutores e metais pesados oriundos

de resíduos de catalisadores da produção de corantes (usualmente na concentração de poucos microgramas por grama) (LEUBE *et al.*, 2001).

Em termos ambientais, estes contaminantes constituem os sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), assim como são responsáveis pelo pH elevado e cor forte (KOYUNCU *et al.*, 2001). O aumento na intensidade da cor não só faz a água imprópria para o uso doméstico ou industrial, mas também reduz a sua transmitância, e limita o crescimento de plantas aquáticas e assim os processos de autopurificação. Além disso, tinturas mostram um efeito adverso na vida dos peixes (AKBARI *et al.*, 2002).

2.4. Corantes Utilizados na Indústria Têxtil

Segundo GUARATINI e ZANONI (2000) o fascínio do ser humano pelas cores é tão intenso que parece impossível imaginar a indústria têxtil sem corantes. A origem dos corantes é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações sendo que sua presença foi detectada em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Até a metade do século 19, só existiam corantes naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas formas de extração e aplicação eram guardadas secretamente.

A grande revolução na história dos corantes ocorreu quando o químico inglês *Willliam H. Perkin* (1860-1929) descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético. Tentando sintetizar o quinino por oxidação da anilina com bicromato de potássio, obteve um corante, que tingia a seda em cor violeta muito viva. Havia acidentalmente sintetizado a malveina. Segundo GUARATINI e ZANONI (2000) esse foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala. A esta descoberta se sucederam inúmeras outras, na área da química orgânica e paralelamente, na química dos corantes.

Em geral, corantes são moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que liga o corante à fibra (ABRAHÃO, 1999; CORREIA *et al.* 1994). A forma de fixação da

molécula do corante à essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligação: ligação iônica, ponte de hidrogênio, de *van der Waals* e covalente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são: corantes diretos ou substantivos, corantes ácidos, corantes básicos, corantes azóicos, corantes a cuba ou a tina ou de redução, corante ao enxofre, corante disperso, corante reativo (GUARATINI e ZANONI, 2000; AKBARI *et al.*, 2002).

A intensidade da cor do efluente do tingimento será também função do tipo de corante utilizado e da sua capacidade de fixação no substrato, conforme mostra a Tabela 3 (LEUBE *et al.*, 2001). A porcentagem de fixação varia de 50 a 98%.

TABELA 3. Porcentagem de fixação aos fios / tecidos de corantes utilizados na indústria têxtil (LEUBE *et al.*, 2001).

Corantes	Porcentagem
Diretos	70 – 95
Vat	80 – 95
Sulforosos	60 – 70
Reativos	50 – 95
Dispersos	80 – 92
Ácidos	80 – 93
Básicos	97 – 98

A Tabela 4 apresenta as principais classes de corantes têxteis, suas características, principais substratos, mecanismos de fixação corante-fibra e métodos de tingimento.

TABELA 4. Classificação dos corantes têxteis (AKBARI *et al.*, 2002).

Classe dos corantes	Características	Aplicação	Mecanismo de fixação corante-fibra	Método de tingimento
Ácido	Aniônico, solúvel em água	Náilon, lã	Ligação iônica, *van der Waals*	Fibra colocada em corante aquoso acidificado (pH 2,5-7) à 100 -110°C
Básico	Catiônico, solúvel em água	Acrílica, náilon, seda, algodão, lã	Ligação iônica	Fibra colocada em banho de corante aquoso acidificado (pH 5-6,5) e 105°C
Direto	Aniônico, solúvel em água	Algodão	Pontes de H *van der Waals*	Fibra colocada em banho de corante ligeiramente alcalino e eletrólito a 100°C
Disperso	Dispersão coloidal, muito baixa solubilidade em água	Poliéster, náilon, acetato, celulose, acrílica	Formação de solução sólida	Fibra colocada em banho de corante acidificado (pH 5,5) temperatura de 130 a 210°C
Enxofre	Coloidal, insolúvel	Algodão	Corante precipita sobre a Fibra	Fibra colocada em banho de corante dissolvido em enxofre e sódio, corante deslocado para a fibra com eletrólito, corante precipitado *in situ* com ar ou peróxido
Reativo	Aniônico, solúvel em água	Algodão, seda, náilon, lã	Ligação covalente	Fibra colocada em banho de corante com sal para deslocar o corante para a fibra com álcali e causar reação entre o corante e fibra

2.4.1 Corantes Diretos ou Substantivos

Este grupo de corantes é formado por compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de *van der Waals*. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou pela presença da dupla ligação conjugada que aumenta a absorção do corante na fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc) ou

pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de fixação durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

A definição convencional para corantes diretos é "corante aniônico substantivo para celulose quando aplicados em banho aquoso contêm um eletrólito". Eles provêm simplesmente de meios de coloração de materiais celulósicos desde que eles são normalmente aplicados em banho neutro ou ligeiramente alcalino, na fervura ou próximo a ela, para qual cloreto de sódio ou sulfato é adicionado de modo que quantidades e intervalos de tempo sejam apropriados para tingir as propriedades individuais do corante. Alguns corantes diretos têm usos extensivos em outras fibras celulósicas, muitos são de excelente importância para uso em papel, couro, lã, seda e náilon (AKBARI *et al.*, 2002).

2.4.2. Corantes Ácidos

São corantes solúveis em água que tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas. O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em fibras de poliamida sintética. Caracteriza-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, cetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

2.4.3. Corantes Básicos

São corantes solúveis em água e constituem uma classe de corantes que, em solução aquosa e acidulada, tingem a lã e a seda natural. Também tingem o algodão, a juta, o cânhamo, o rami, o sisal, o linho e a viscose, desde que os mesmos tenham sido previamente tratados com tanino. Tais corantes são usados sob forma quimicamente modificada, a fim de que possam tingir a fibra acrílica.

2.4.4. Corantes Azóicos

São corantes obtidos sinteticamente sobre fibras no momento do tingimento a partir da aplicação no material têxtil de dois compostos, o naftol e uma base. A ligação do naftol com a base produz o corante através do processo que se denomina *copulação*. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água conhecido como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. Estes corantes podem ser obtidos sobre as fibras vegetais, a seda natural, a viscose e a poliamida (em casos especiais).

2.4.5. Corantes a Cuba

Também chamados de corantes à tina e de redução, são insolúveis em água, mas que, através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, se transformam em leuco derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados.

2.4.6. Corantes ao Enxofre

São corantes insolúveis em água que são aplicados após terem sido solubilizados com sulfeto de sódio. Após a fixação, são oxidados, convertendo-se em corantes insolúveis originais. São ideais para fibras celulósicas na obtenção de cores intensas (marrom, verde oliva, azul marinho, preto) além de apresentarem boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

2.4.7. Corantes Dispersos

Classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o substrato têxtil. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, náilon, poliéster e poliacrilonitrila.

São definidos como "corantes substancialmente insolúveis em água, se comportando substantivamente para um ou mais fibra hidrofóbica, por exemplo, acetato de celulose, e usualmente aplicado devido a sua boa dispersão aquosa" (AKBARI *et al.*, 2002).

2.4.8. Corantes Reativos

São corantes solúveis em água que reagem com algumas fibras têxteis formando uma ligação entre o corante e as fibras, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corante.

A característica mais importante para distingüir o corante reativo é que ele forma ligação covalente com o substrato, colorindo-o durante o processo de aplicação. Assim, a molécula de corante contém grupos funcionais específicos que podem sofrer reações de adição ou substituição com grupos –OH, –SH, e $–NH_2$ presentes nas fibras têxteis (TAPPE *et al.*, 2001).

Para MARTINELLI e BREHMER (1994) corantes reativos são usados principalmente para o tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Fixa-se à fibra através de um grupo reativo que reage com a fibra celulósica e/ou com a resina reativa por alquilação ou por acilação. O grupo reage com a celulose através de reações de substituição ou adição, de esterificação ou de eterificação, do grupo –OH alcoólico. Quando existem dois grupos reativos, estes podem reagir bifuncionalmente com a celulose. Para aumentar a nucleofilia da celulose, o tingimento é realizado em meio alcalino.

Corantes reativos têm baixa taxa de fixação e têm perda maior para o efluente do que os outros tipos de corantes. Até 50% da cor do corante usado são descarregados no efluente, resultando em uma intensa cor no efluente de operações de tingimento com corante reativo (KOYUNCU, 2002).

A aplicação correta da técnica de tingimento depende portanto do conhecimento da constituição química, estrutura e da forma de interação dos componentes do banho de tingimento com o substrato (MARTINELLI e BREHMER., 1994).

2.5. Aspectos Ecológicos dos Corantes

Problemas ambientais estão relacionados a banhos de corantes de tinturarias, os quais também são constituídos por outros diferentes aditivos, adicionados com diversas finalidades, freqüentemente em altas concentrações. Vários destes outros aditivos permanecem em solução e são descarregados no efluente. Claro que, o próprio corante é o problema mais "visível". A degradação de corantes, como também dos outros aditivos, em sistemas biológicos é problemática, e a fração restante no efluente depois da degradação biológica ainda é alta (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2001). Diversos problemas envolvem as estações de tratamento de efluentes têxteis, especialmente o baixo nível de eficiência de remoção da cor (NYSTRÖN *et al.*, 1995).

Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados no efluente devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras, e se não forem tratados adequadamente antes de serem lançados em águas naturais, esses compostos podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população. A remoção desses compostos dos rejeitos indústriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Tendo em vista que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc., eles requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Em operações típicas do processo de tingimento, de 50 a 100% do corante é fixado na fibra e os corantes não fixados são descarregados como resíduos, após operações de lavagem (JIRARATANANON *et al.*, 2000).

Além do problema estético dos corantes nas águas, os metais pesados incorporados na tintura e o sal usado como eletrólito que podem se apresentar um problema adicional de toxicidade quando descarregado em córregos pequenos.

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1ppm (1mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A extrema diversidade de matérias-primas e de processos de produção empregados pela indústria têxtil causa alguns problemas na caracterização dos efluentes e, conseqüentemente, na definição de controle da poluição. As composições dos efluentes líquidos em cada processo variam enormemente em função da variedade de técnicas, máquinas, matérias-primas, tecidos, etc (ABRAHÃO, 1999).

2.6. Tipos de Tratamento de Efluentes Líquidos Têxteis

O desenvolvimento de uma tecnologia adequada para tratamento de efluentes líquidos têxteis tem sido objetivo de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização da sociedade e rigidez das regras ambientais (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Dependendo da origem, os efluentes têxteis variam consideravelmente na cor, no conteúdo de sólidos suspensos e na concentração de DQO. A escolha do processo ou da seqüência de processos de tratamento depende de uma série de fatores, tais como: características do efluente, qualidade do efluente após o tratamento, custo, disponibilidade de área e disponibilidade tecnológica. Os efluentes líquidos têxteis apresentam uma variação muito grande na sua

composição devido aos vários tipos de corantes e produtos químicos utilizados, e isto faz o seu tratamento ser um problema complexo. Como a cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil, a descoloração tem sido parte fundamental do processo de tratamento destes efluentes (ABRAHÃO, 1999).

Existem vários tipos de tratamentos destes efluentes e para cada situação deve ser avaliado o método mais adequado, a fim de obter-se a melhor relação *custo* x *benefício*, além de atender à legislação vigente. Deste modo, métodos para a remoção de cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos (GUARATINI e ZANONI, 2000). Os processos empregados para tratamento de efluentes líquidos podem ser classificados genericamente como primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos e constituem aqueles empregados nas indústrias têxteis. A Tabela 5 resume as opções de tratamento existentes para cada tipo de processo (ABRAHÃO, 1999).

Dentre os métodos convencionais para remoção de cor do efluente têxtil, temos coagulação química, flotação, oxidação química e adsorção, sendo que esta ultima é a técnica mais comum (DASGUPTA *et al.,* 2003). Tratamento biológico, precipitação química, processo com membrana, adsorção em carvão ativado e evaporação são alguma das técnicas cada vez mais comuns de tratamento de efluentes da indústria têxtil (KOYUNCU *et al.*, 2001).

TABELA 5. Processos de tratamentos de efluentes (ABRAHÃO, 1999).

Tipo de Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização
		Gradeamento
		Clarificação/Sedimentação
		Flotação
	Químico	Neutralização
		Coagulação/Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos ativados
		Lagoas de estabilização
		Filtros biológicos
Terciário	Químico	Coagulação / Precipitação
		Ozonização
		Cloração
	Físico	Clarificação (carvão ativado)
	Físico / Químico	Carvão ativado
Avançado	Físico	Processo com membrana
		Evaporação

Nos métodos de tratamento primário temos o gradeamento que remove sólidos grosseiros e em suspensão, a equalização que consiste geralmente de um tanque onde o efluente bruto, que normalmente possui grandes variações de suas características, fica estacionado por um curto período (tempo de retenção), sendo então feita a neutralização com álcalis ou ácidos. A coagulação química e precipitação são etapas do tratamento primário ou terciário; trata-se da adição de compostos químicos tais como sulfato de alumínio, soda ou sais de ferro para remoção de colóides e materiais orgânicos ou inorgânicos em suspensão. A clarificação ou sedimentação que consiste na remoção de sólidos por gravidade pode estar acoplada à equalização, neutralização, coagulação e precipitação. A flotação consiste na separação de sólidos em suspensão, óleos e graxas, através da pressurização do efluente para permitir a liberação de bolhas que se agregam ao material em suspensão arrastando-o para a superfície, que é então removido por raspadores superficiais de lodo (ABRAHÃO, 1999).

O tratamento secundário remove a matéria orgânica dissolvida e sólidos em suspensão através de processos biológicos onde a ação de microrganismos pode ser feita por via aeróbia ou anaeróbia. Os processos biológicos aeróbios compreendem: lodo ativado convencional e variantes, filtros biológicos, lagoas aeróbias, biodiscos, etc (ABRAHÃO, 1999).

Dificuldades no tratamento de efluentes ocorrem devido ao baixo nível de biodegradação aeróbica e/ou adsorção da cor do corante no carvão ativado durante o tratamento. Além disso, remoção de grandes quantidades de sal do resíduo, conforme regulamentação estabelecida, não é atingida através de sistemas de tratamento convencionais.

Para as águas residuárias da indústria têxtil o sistema de lodos ativados vem tendo maior aplicação. Como tratamento secundário incluem-se também adição do carvão ativado e coagulação química (ABRAHÃO, 1999).

Os processos biológicos utilizados com maior freqüência estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (KUNZ *et al.*, 2002).

O processo de lodos ativados pode ser definido como um sistema no qual uma massa biológica, o lodo, é colocada em contato com a matéria orgânica de um efluente, com suprimento de oxigênio fornecido através de aeração por borbulhamento de ar ou oxigênio puro utilizando-se aeradores mecânicos ou difusores. A massa biológica cresce e flocula e é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica do despejo líquido afluente. Assim, o tanque de aeração é sempre seguido de outro, de separação sólido/líquido (decantador), do qual parte do lodo é descartada e parte recirculada para o tanque de aeração (ABRAHÃO, 1999).

Destes processos, o mais empregado na indústria têxtil é o de lodo ativado com aeração prolongada, o qual permite longos períodos de contato entre o lodo

biológico e o resíduo no tanque de aeração. Podem ser necessários períodos de aeração variando de 36 até 120 horas, conforme a concentração da água residuária. O fator de carga de lodo é sempre baixo e, conseqüentemente, os volumes dos tanques de aeração são relativamente grandes. A remoção de DBO é elevada e a produção de lodo é menor do que aquela observada no processo convencional de lodo ativado. A remoção de cor é variável, conforme o tipo de corante empregado, e se faz principalmente por adsorção dos corantes ao lodo (ABRAHÃO, 1999).

No tratamento terciário os processos em questão são os de coagulação química, ozonização, cloração e osmose inversa. São empregados para remoção de cor dos efluentes do tratamento secundário, bem como remoção de sólidos em suspensão e matéria orgânica residual. Tratamento com carvão ativado tem sido eficaz para remover matéria orgânica e cor por adsorção.

A adsorção com carvão ativado é dos processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis, e ainda vêm sendo intensamente estudada. O estudo de alguns agentes alternativos utilizando-se de biomassa como adsorvente também tem despertado atenção recentemente. Alguns artigos têm sido publicados nos últimos anos utilizando carvão ativado de casca de coco, serragem, algas marinhas, bambu, casca de eucalipto e quitosana como materiais adsorventes (KUNZ *et al.*, 2002 e SILVA *et al.*, 2000).

Tratamentos com maior eficiência e mais confiáveis são necessários principalmente para remover surfactantes não-iônicos que são amplamente utilizados na indústria têxtil.

Além dos métodos convencionais mencionados acima, novas possibilidades de tratamento de efluentes são oferecidas através da filtração com membranas (KUNZ *et al.*, 2002). A remoção da cor através de métodos de tratamento convencionais na maioria das vezes é considerada inadequada porque a maior parte dos corantes têxteis têm complexas estruturas moleculares aromáticas que resistem à degradação. Neste sentido, a necessidade de processos mais eficientes para tratamento chamou a atenção de cientistas ambientais e engenheiros para técnicas de membranas. A aplicação de processos de filtração

com membrana não só habilita a remoção com altas eficiências, mas também permite o reuso da água e alguns dos valiosos componentes consumidos, especificamente corantes (AKBARI *et al.*, 2002).

Ou seja, o processo de separação com membranas é um método promissor de tratamento de efluente têxtil, pois através deste obtém-se água de boa qualidade que pode ser reciclada ao processo, além de se recuperar produtos químicos sem afetar a composição do sistema, ou seja, sem adição de qualquer produto químico ou aditivo ao mesmo.

2.7. Processos de Separação por Membranas

Até meados do século XX, os processos de separação com membranas que alcançaram desenvolvimento comercial envolviam a utilização de membranas microporosas para as seguintes aplicações: soluções cujo principal fator influenciando a separação fosse a carga dos solutos; suspensões onde a separação ocorresse por efeito de exclusão de tamanho; ou processos como diálise, onde o escoamento convectivo através dos poros é minimizado e a membrana funciona como ligação entre duas fases líquidas que possuem concentrações diferentes de determinado soluto (BORGES, 1994).

Dentre os diversos processos de separação, (filtração clássica, centrifugação, extração, adsorção, cromatografia, precipitação, eletroforese, cristalização e outros) os processos com membranas têm sido bastante utilizados como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as de produtos químicos, farmacêuticos, alimentícios, entre outras.

Membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria entre duas faces (NOBLE e STERN, 1995), ou seja, películas poliméricas ou inorgânicas semipermeáveis, que atuam como barreiras seletivas para uma filtração em nível molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução.

Comparados com as tecnologias de separação convencionais, os processos com membranas têm demonstrado competitividade em aplicações importantes como dessalinização da água do mar, separação e/ou concentração de soluções coloidais e misturas líquidas, tratamento de resíduos industriais (remoção de metais pesados), purificação de água potável e separação de proteínas e enzimas em bioprocessos, como pode ser observado na Tabela 6.

TABELA 6. Algumas aplicações dos processos de separação com membranas (HABERT *et al.*, 1997).

Processos com membranas	Aplicações
Osmose Inversa	Concentração de sucos de frutas e produtos lácteos
	Desalcoolização de bebidas
	Desmineralização de águas
Nanofiltração	Recuperação de corantes de efluentes da indústria têxtil
	Concentração de lactose e outros açúcares
	Purificação de enzimas
Ultrafiltração	Concentração de proteínas
	Valorização de efluentes
	Clarificação de suco de frutas
Microfiltração	Clarificação de soluções
	Concentração de células
	Valorização dos efluentes
Diálise	Hemodiálise
Eletrodiálise	Purificação de águas
	Concentrações de soluções salinas
Pervaporação	Desidratação de álcoois
	Concentração de aromas

Os processos com membrana, caracterizadas por sua habilidade para clarificar, concentrar, e separar continuamente, são potencialmente interessantes para o tratamento do efluente e sua reciclagem. Nos últimos anos, o tratamento de efluentes através de processos com membrana ganhou mais interesse por razões técnicas, econômicas e políticas. Tecnicamente, a tecnologia básica de engenharia de processos está desenvolvida; economicamente, a escassez de

água e o custo crescente de produtos químicos, auxiliares e energia estimula o uso desta tecnologia; politicamente, os interesses crescentes do governo e das pessoas a respeito dos problemas ambientais forçam indústrias a observar procedimentos ambientais severos e seguros (LEBRUN *et al.*, 1999).

Separações com membrana estão evoluindo como uma solução para muitos problemas associados aos efluentes aquosos têxteis tais como: remoção da cor, redução do DBO, redução e reuso do sal, recuperação do poli(álcool vinílico) (PVA) e recuperação do látex, além da recuperação da água para reuso, o que é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

Estes processos aparecem como uma maneira alternativa para melhorar o tratamento do efluente (RIBEIRO *et al.*, 2001). A utilização de tecnologias de membranas, como osmose inversa (OI), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF) diferem na pressão aplicada, no tamanho do poro e no material retido como pode ser observado na Tabela 7.

Processos com membranas podem recuperar e reciclar componentes valiosos que seriam descartados e/ou recuperar a energia térmica em efluentes quentes. Além disso, tais processos ocupam somente pequeno espaço, pois utilizam instalações compactas. Vale ressaltar que boa parte das aplicações têxteis investigadas em osmose inversa (OI) foi para o tratamento de efluentes têxteis de tinturaria. O permeado é reusado como água de lavagem e o concentrado pode ser reusado ou descarregado após o tratamento de oxidação úmida e mesmo combustão. As membranas de nanofiltração foram usadas em efluentes têxteis de tinturaria, sendo que uma planta de nanofiltração foi projetada para tratar a cor oriunda de corantes reativos (200 m^3/mês) de tinturarias de algodão de tamanho médio (KOYUNCU *et al.*, 2001).

TABELA 7. Características de alguns processos de separação por membrana com aplicações industriais (KUNZ *et al.*, 2002).

Processo de separação	Pressão aplicada (atm)	Tamanho do poro (nm)	Material retido
Microfiltração (MF)	1 – 3	20 – 1000	Material em suspensão, bactérias (MM > 500.000)
Ultrafiltração (UF)	2 – 7	5 – 20	Colóides, macromoléculas (MM > 5000)
Nanofiltração (NF)	5 – 20	2 – 5	MM< 1000
Osmose inversa (OI)	30 – 150	Tamanho do poro não detectável	Todo material solúvel e em suspensão

Os processos utilizando técnicas de separação por membranas têm crescido amplamente, principalmente pela qualidade dos produtos e a redução de energia utilizadas no processamento. As forças motrizes que regem os processos com membranas são a pressão, atividade, potencial elétrico e ocasionalmente temperatura. A diferença de potenciais é que gera o fluxo através da membrana. A Tabela 8 mostra as características básicas (força motriz e mecanismo de separação) dos processos com membranas.

TABELA 8. Características básicas dos processos de separação com membranas (SFORÇA, 1995).

Processos com membranas	Força motriz	Mecanismo de separação
Osmose inversa	Diferença de pressão	Solubilidade / difusão e rejeição por tamanho
Nanofiltração	Diferença de pressão	Solubilidade / difusão e rejeição por tamanho
Ultrafiltração	Diferença de pressão	Rejeição por tamanho
Microfiltração	Diferença de pressão	Rejeição por tamanho
Diálise	Diferença de concentração	Rejeição por tamanho
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Rejeição pela membrana
Pervaporação	Pressão de vapor	Solubilidade / difusão

2.7.1. Aplicação dos Processos com Membrana no Tratamento do Efluente Têxtil

Processos baseados em membranas têm sido utilizados para tratar os efluentes líquidos de tinturarias têxteis de diferentes lavagens e enxágües sendo a osmose inversa um dos mais utilizados. O permeado é reusado e o concentrado é reusado ou descartado. Observa-se que mais de 95% do corante presente neste efluente pode ser recuperado. NOWAK *et al.* (1989) estudou a ultrafiltração em fluxo perpendicular de um banho de corante têxtil em uma membrana tubular e relatou até 97% remoção de corante e remoção da demanda química de oxigênio (DQO) na ordem de 75 a 85%.

A ultrafiltração (UF) foi aplicada com sucesso na reciclagem de moléculas de alta massa molar como poli(álcool vinílico) e outras gomas e corantes insolúveis (por exemplo, índigo e corante disperso) e água. Através da UF foi possível remover partículas e macromoléculas em um único passo durante o tratamento do efluente têxtil secundário. Além disto a UF possibilitou o reuso do permeado do efluente nos processos secundários (enxágüe, lavagem) da indústria têxtil, no entanto o permeado não possuiu as exigências para ser reusado em processos delicados como tingimento de fios coloridos claros. A UF é proposta atualmente como pré-tratamento para osmose inversa (OI), porém, a ultrafiltração não remove compostos de baixa massa molar e corante solúveis. Por outro lado uma remoção de cor eficiente foi alcançada por nanofiltração e osmose inversa (AKBARI *et al.*, 2002; MARCUCCI *et al.*, 2001).

A nanofiltração (NF) permite a separação de compostos orgânicos com baixa massa molar (M< 1000) e sais, com um apreciável efeito de abrandamento. Desta forma ela é estudada como tratamento de efluente têxtil secundário depois da MF e/ou UF, sendo o permeado da NF satisfatório e totalmente aceitável para o reuso da água em alguns casos. (DASGUPTA *et al.*, 2003; MARCUCCI *et al.*, 2001).

A osmose Inversa (OI) é conveniente para remover íons e espécies maiores de corantes de banho dos efluentes. O permeado produzido apresenta coloração

menos intensa e baixa salinidade total podendo ser reutilizado em processos mais exigentes (DASGUPTA *et al.*, 2003; MARCUCCI *et al.*, 2001).

2.8. Processos de Nanofiltração

As membranas de osmose inversa rejeitam moléculas com massa molar menores que 300 g/mol e as de ultrafiltração moléculas com massa molar acima de 5000 g/mol, desta forma foi necessária a introdução de um novo tipo de membrana para rejeitar espécies na faixa intermediaria entre OI e UF. Essas membranas intermediárias foram chamadas de nanofiltros, os quais têm a capacidade de rejeitar alguns sais e compostos orgânicos (SFORÇA, 1995).

A nanofiltração é portanto um processo de separação com membranas intermediário à osmose inversa e à ultrafiltração, cuja força motriz responsável pela separação é a diferença de pressão.

O processo de nanofiltração é muito similar à osmose inversa. Contudo, as membranas utilizadas na nanofiltração, ao contrário daquelas utilizadas na osmose inversa, permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa molar. O princípio básico é semelhante ao dos demais processos com membranas, onde a solução a tratar circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. Sob efeito desta pressão o solvente (geralmente água), juntamente com sais e moléculas de baixa massa molar, atravessam a membrana e dão origem ao permeado, enquanto as moléculas de maior massa molar não permeiam a membrana.

Os processos com nanofiltração são relativamente novos com duas características importantes (SFORÇA, 1995):

- a capacidade de fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, com massa molar de corte numa faixa de 300 a 1000 g/mol;
- a capacidade de fracionamento de íons (ânions) de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes.

Estas membranas de NF são utilizadas na recuperação de efluentes contaminados, na recuperação de complexos de Cu-EDTA, nos processos

farmacêuticos, no tratamento dessalinização de soro de queijo, na dessalinização de água do mar quando um permeado livre de sulfato é desejado e na recuperação de água na produção de óleos de oliva (SFORÇA, 1995).

Muitos experimentos têm sido realizados utilizando NF para o tratamento de efluentes têxteis de tinturarias. Experimentos feitos com soluções de corantes puro, assim como soluções de corantes industriais, confirmam o potencial do processo (DASGUPTA *et al.*, 2003).

A produção de corantes têxteis envolve precipitação por retirada do sal no estágio final. Após a separação do corante, o efluente do processo contém sal e, inevitavelmente, pequenas quantidades de corantes. Neste caso o tratamento do efluente por osmose inversa não é possível por causa da alta pressão osmótica e resultando num concentrado contendo ambos, sal e compostos orgânicos. (WEINGARTNER *et al.*, 2001).

De acordo com *VAN DER BRUGGEN et al.* (2001) diferentes amostras da seqüência de tratamento do efluente de uma fábrica têxtil foram filtradas com diferentes membranas de NF. Foi observado que o fluxo permeado decai devido à adsorção de material orgânico na membrana, correspondendo a um decréscimo da capacidade da membrana de até 73%, dependendo muito da concentração do corante, mas que alcança um valor estável em todos experimentos.

Quando se tratam os efluentes de tinturaria com a ajuda da técnica de nanofiltração, é obtido um permeado praticamente isento ou pouco carregado com corantes. Esse permeado pode ser reutilizado em parte sem tratamento posterior na indústria têxtil, por exemplo, para banhos de lavagem. Se o permeado for empregado para preparação de novos banhos de tingimento, então podem ser reciclados na produção, além da água, também os aditivos que passam pela membrana (sais, hidróxidos de sódio, etc.). O concentrado obtido na nanofiltração pode ser reciclado quando a capacidade de fixação do corante à fibra é mantida e empregado para outros processos de tingimento, ou pode ser tratado posteriormente em uma etapa de purificação biológica ou processo alternativo, de modo que possa ser despejado sem problemas (GROSS *et al., 1999).*

A nanofiltração oferece a possibilidade de recuperar corantes, podendo representar uma economia interessante quando utilizada em grande escala em processos que somente um tipo de corante é utilizado ou produzido.

JIRARATANANON *et al.* (2000) avaliaram o desempenho de membranas de nanofiltração para o tratamento de efluentes contendo corantes reativos e sais. Todas as membranas apresentaram uma boa retenção de NaCl e uma alta retenção de cor, produzindo um permeado com possibilidade de reuso.

JULIANO (2004) preparou e estudou o comportamento de membranas poliméricas de poli (fluoreto de vinilideno) e polietersulfona pura ou associada à polivinilpirrolidona na nanofiltração de efluentes têxteis das etapas de lavagens, após o tingimento de algodão com corantes reativo. Para as membranas de PVDF e condições testadas a redução de cor foi no máximo de 32,7% para fluxos permeado da ordem de 70 L/hm^2, enquanto que para as membranas de polietersulfona a redução de cor variou de 95 a 98% para um fluxo permeado em torno de 20 L/hm^2.

2.9. Membranas

O uso de membranas nos processos de separação oferece várias vantagens, comparado às outras técnicas clássicas como destilação, evaporação, pois na maioria dos casos, não envolvem mudança de fase do material a ser separado, o que significa economia no consumo de energia. Além disso, a separação com membranas pode melhorar a qualidade do produto final (NOBLE e STERN, 1995).

Para o desenvolvimento dos processos com membranas poliméricas três aspectos são fundamentais. A seleção do material que irá formar a membrana é determinante na escolha da faixa de operação, assim como, quando a afinidade penetrante/polímero é o principal fator envolvido na separação. Por outro lado, as condições de preparo da membrana determinam o controle na morfologia de membranas anisotrópicas (assimétricas) ou isotrópicas (simétricas), e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte. A eficiência global do processo depende também do tipo de escoamento de preferência tangencial à

altas velocidades, do tipo de módulo utilizado, assim como, do projeto do permeador (BORGES, 1994).

Em concentrações suficientemente altas, tem-se a formação por precipitação de uma camada de gel na superfície da membrana. Neste estágio, geralmente a concentração de partículas próxima à superfície filtrante não varia mais e estabelece-se, então, a camada de gel, também conhecida como "membrana dinâmica secundária" (SONG, 1998).

O transporte dos permeantes através da membrana depende de uma associação entre a morfologia da membrana e a força motriz para o processo. O transporte pode ser convectivo, difusivo ou uma combinação de ambos. Cabe ressaltar, que no caso de membrana anisotrópica, apresentando pele densa, o transporte na pele é admitido como difusivo, enquanto, na subcamada porosa é admitido predominantemente convectivo.

A seletividade aos permeantes é determinada fundamentalmente pela pele e neste sentido, o transporte através da membrana é similar a uma membrana isotrópica densa. Naturalmente, outros fatores como a natureza físico-química do polímero que forma a membrana ou resistências ao transporte nas fases fluidas adjacentes à superfície da membrana podem exercer acentuada influência na separação e devem ser também considerados (BORGES, 1994).

Nos processos em que a força motriz promotora da separação é a diferença de pressão, as moléculas são separadas de acordo com suas dimensões ou massas molares médias, como no caso da ultrafiltração, microfiltração e filtração clássica.

De acordo com CHERYAN (1986), o aumento da pressão resulta em um aumento proporcional do fluxo permeado. Porém, na prática esta não mais ocorre a partir de um valor limite para a pressão, que é especifico para cada sistema em estudo, uma vez que os efeitos da polarização por concentração, *fouling* e compactação da membrana, estão sempre presentes, contribuindo para esse desvio da linearidade.

Segundo CHERYAN (1986) em processos onde o efeito de polarização é reduzido, o fluxo permeado será altamente influenciado pela pressão, como

quando se trabalha com baixas pressões, soluções pouco concentradas e velocidade tangencial alta. Entretanto, em processos onde as condições mencionadas anteriormente não sejam respeitadas, o fluxo permeado poderá ser independente da pressão aplicada.

2.9.1. Classificação das Membranas

Para a aplicação de um processo de separação com membrana com uma determinada finalidade é necessário certo conhecimento na área de ciência dos materiais, a fim de se obter uma membrana a partir de um material adequado e com características específicas e apropriadas àquela separação. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. A natureza da membrana, isto é, o material e a morfologia da mesma determina o tipo e a eficiência da separação.

Em vista da diversidade de morfologias e processos de separação, classificar membranas poliméricas não é simples, pois vários critérios podem ser utilizados. A força motriz aplicada, a morfologia da membrana e o modo com que o transporte ocorre, podem ser alguns critérios de interesse (BORGES, 1994).

Os processos de separação com membranas podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana utilizada, princípio de operação e fenômenos envolvidos, ou então, através da força motriz responsável pela separação. Esta força motriz pode ser decorrente das diferenças de concentração, diferenças de pressão, diferenças de potencial elétrico e diferenças de temperatura (BORGES, 1994).

As membranas podem ser também classificadas quanto à sua morfologia, porosidade, configuração, seletividade e transporte.

Quanto à morfologia:

- Homogêneas – constituídas de apenas um material;
- Compostas – constituídas de mais de um material;
- Simétrica ou isotrópica – apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;

- Assimétricas ou anisotrópicas – apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à sua superfície.

A representação esquemática das membranas simétricas e assimétricas é apresentada na Figura 2.

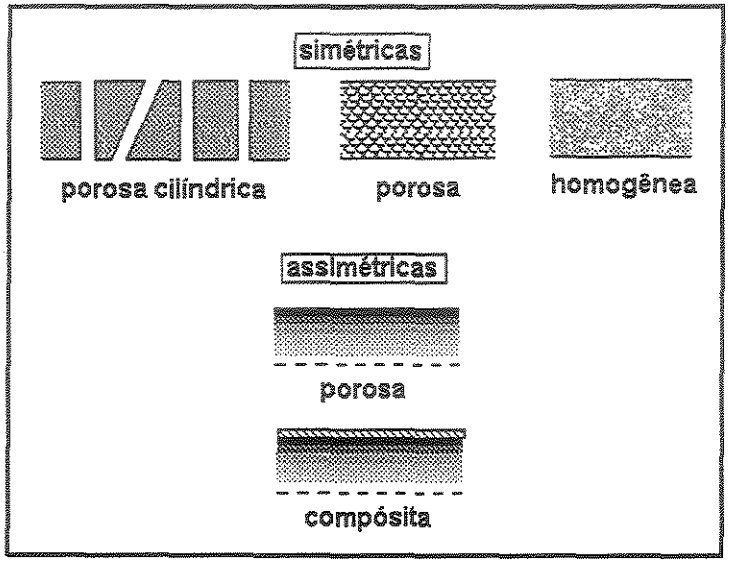


FIGURA 2. Representação esquemática de membranas simétricas e assimétricas (OLIVEIRA, 2002).

Quanto à Porosidade:

De modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias:

- Densas: praticamente sem poros;
- Porosas - subdividida em macroporosa (com tamanho de poros maior do que 50 nm), mesoporosa (com tamanho de poros entre 2 e 50 nm) e microporosa (com tamanho de poros menor do que 2 nm).

As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema e que definirá se é densa ou porosa.

Quanto à configuração:

- Planas: consistem de placas planas de membranas empilhadas alternadamente em placas-suporte porosas;

- Fibra-oca: cartuchos com centenas destas fibras que possuem pequeno diâmetro (variam de 0,5 a 1,4 mm) e são feitas de material polimérico;
- Tubulares: constituídas por tubos de material polimérico ou cerâmico, arranjado em feixes dentro de módulos com diâmetro variando de 0,5 a 1,0 cm.

Quanto à seletividade e transporte:

Nos processos que utilizam membranas porosas, a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes na solução e os poros da referida membrana. E dependendo do tipo de força motriz utilizada, o transporte das mesmas pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso da microfiltração e ultrafiltração, para as quais a força motriz é o gradiente de pressão, o transporte é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz utilizada é o gradiente de concentração, o transporte das espécies ocorre pelo transporte difusivo (BASSETTI, 2002).

Em processos que empregam membranas densas, como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases, a capacidade seletiva das membranas depende da afinidade e da difusão das diferentes espécies a serem transportadas através da membrana. O transporte do permeado através destas membranas será de natureza difusiva, independente da força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta praticamente poros na interface com a solução a ser processada. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em soluções e açúcares de baixa massa molar, como a glicose, frutose e sacarose. É comum ocorrer nestes tipos de processos, interações entre o material utilizado na preparação da membrana e as moléculas presentes na solução a filtrar. Por isso, a natureza química do material que constitui a membrana têm uma grande importância na separação (BASSETTI, 2002).

Processos de separação distintos requerem membranas com características bem diferentes. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, o principal fator responsável pela separação é a diferença de tamanho entre moléculas ou partículas. Membranas para este fim são tradicionalmente porosas e

funcionam como peneiras, deixando passar o solvente e os solutos menores, conforme esquematizado na Figura 3 (NUNES, 1994).

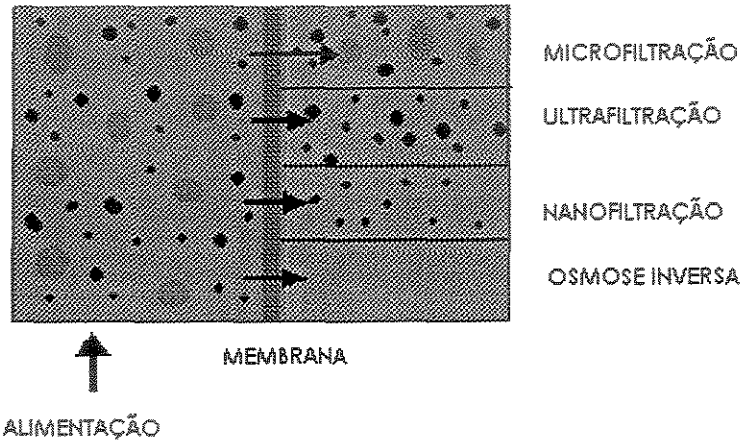


FIGURA 3. Processos de separação (NUNES, 1994).

Porém, existem membranas com várias morfologias, algumas muito simples, como as membranas microporosas e outras mais complexas contendo grupos funcionais e agentes complexantes bastante seletivos (BORGES, 1994).

2.9.2. Características das Membranas

As características mais importantes da membrana são a alta seletividade, alta permeabilidade, estabilidade mecânica, estabilidade térmica e resistência química. Diversas características contribuem para a determinação da membrana adequada para uma determinada aplicação. As características são as seguintes:

Porosidade Superficial: É uma relação entre a parte sólida e os poros na superfície da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com o aumento do diâmetro destes. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos, para fins específicos, sejam desenvolvidas.

Porosidade pode ser denominada, em relação à região superficial da membrana, como densidade de poros, a qual é definida como quantidade de

poros por unidade de área da membrana. Independente da forma dos poros é imprescindível que estes sejam passantes, pois são eles que contribuem para o fluxo permeado.

Espessura: A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, região onde se formam os maiores poros. Uma maior espessura da subcamada da membrana, proporciona maior resistência ao fluxo permeado e, portanto, menor taxa de permeação.

Normalmente as membranas apresentam a espessura subdivida em três regiões:

- Pele filtrante: é a camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa.
- Subcamada: a resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Normalmente para membranas com características morfológicas semelhantes, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo permeado.
- Suporte macroporoso: para que a membrana tenha uma resistência mecânica maior, na sua elaboração ela é depositada sobre um outro material denominado suporte. Este oferece também uma resistência à filtração, mas sempre inferior à subcamada.

A pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como uma resistência decrescente em série ao fluxo permeado.

As espessuras da pele filtrante, bem como da subcamada, podem ser observadas através de fotomicrografias de fraturas das membranas, feitas através de microscopia eletrônica de varredura. Através destas fotomicrografias também podem ser vistas as características morfológicas da subcamada, tais como os tipos e a formação dos poros. Estas características ajudam a estabelecer a influência das variações das condições de preparo, no desempenho (fluxo permeado e seletividade) da membrana (BASSETTI, 2002).

Permeabilidade: a permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Através da

permeabilidade consegue-se medir a quantidade de material que atravessa a membrana, avaliar a porosidade superficial e da subestrutura e obter informações sobre o caráter hidrofóbico-hidrofílico das membranas.

Morfologia: é função da composição da solução utilizada em seu preparo e das condições de preparo.

Resistência mecânica: Devido à natureza química e estrutura apresentada pela membrana, esta pode sofrer uma compactação quando submetida à ação de uma força mecânica (pressão), o que na maioria dos casos é inevitável. Portanto, na escolha do material constituinte da membrana é importante que este apresente boa elasticidade dentro do limite desejável e boa resistência à deformação permanente.

Resistência química: Na seleção de uma membrana adequada para uma determinada aplicação de separação, é importante conhecer também a sua estabilidade química com relação à solução a filtrar, a fim de evitar o comprometimento do desempenho da membrana.

2.9.3. Membranas de Nanofiltração

Membranas de nanofiltração são em princípio adequadas para a separação de moléculas de corantes em meios aquosos e com isto para o tratamento de efluentes de tinturaria. Membranas desenvolvidas recentemente possuem, excelente resistência a ácidos e bases e são adequadas para operação continua até 70°C. Os efluentes quentes da tinturaria têxtil, então, não devem representar mais nenhum problema para estas membranas do ponto de vista operacional e dos tempos de permanência (GROSS *et al., 1999).*

Apresentam estrutura assimétrica consistindo de uma pele filtrante (0,5 – 3 μm), sustentada por uma subcamada de alta porosidade (100 – 300 μm) de espessura que oferece pouca resistência ao fluxo de solvente. Em geral, essas membranas possuem tamanho de poros na faixa de 5 a 10 Å e massa molar média de corte variando de 500 a 2000 g/mol (HABERT *et al.*, 1997).

2.9.3.1. Membranas Assimétricas

Muitas das membranas usadas nos processos de separação em larga escala são sofisticadas estruturas assimétricas em que são requeridas duas propriedades básicas: alta taxa de transferência de massa e boa resistência mecânica. Uma membrana assimétrica consiste de uma camada de pele muito fina (0,1 – 5 μm) sobre um substrato altamente poroso (100 – 200 μm de espessura).

A fina pele sobre o topo da estrutura assimétrica porosa constitui a verdadeira membrana seletiva. A subcamada porosa serve somente como um suporte para a pele fina, frágil e têm pequeno efeito na separação ou taxa de transferência de massa da membrana. Membranas assimétricas são usadas em processos com pressão onde o diferencial é importante como osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, ou separação de gases, sendo que elas favorecem altas taxas de transferência de massa e boa estabilidade mecânica. Duas técnicas são usadas para o preparo da membrana assimétrica: uma emprega o processo de inversão de fases que leva a uma estrutura integral, a segunda consiste na deposição de um filme polimérico extremamente fino sobre um substrato microporoso (STRATHMANN, 2001).

2.9.3.1.1. Preparação de Membranas Assimétricas

A produção da primeira membrana assimétrica integral de acetato de celulose por inversão de fase promoveu grande desenvolvimento nos processos de ultrafiltração e osmose inversa. Essas membranas produziam fluxos de 10 a 100 vezes maiores do que estruturas simétricas com características semelhantes. Elas podem ser preparadas também com muitos outros polímeros. De acordo com STRATHMANN (2001) o processo de produção consiste das seguintes etapas:

1) O polímero é dissolvido em um solvente apropriado para formar uma solução de 10-30% m/v;
2) A solução é espalhada em um filme de espessura 100-500 μm sobre um suporte poroso;

3) O filme é colocado em um não-solvente, tipicamente água ou uma solução aquosa.

Após o contato com o não-solvente, a solução de polímero homogênea separa a fase sólida, que forma a estrutura da membrana e a fase líquida, que forma os poros da membrana. A separação de fases e a coagulação do polímero ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Os poros na região superficial são conseqüentemente menores do que no interior, resultando na estrutura da membrana assimétrica, composta por uma pele filtrante extremamente delgada, por uma subcamada microporosa com estrutura esponjosa ou apresentando macrocavidades e um suporte macroporoso, estrutura que é responsável por altos fluxos permeados.

A pele filtrante, camada superficial da membrana, é responsável pela maior resistência ao fluxo de massa e é a sua parte funcional. Uma vez formada a pele filtrante, ocorre a formação das outras camadas da membrana. Devido à fina espessura do filme polimérico (0,2 a 0,5 mm), todo o processo de formação pode levar apenas alguns segundos.

A resistência ao fluxo permeado da subcamada, depende de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de massa e, portanto, menor a taxa de permeação. O suporte macroporoso é o responsável pela maior resistência mecânica da membrana. A pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistências decrescentes e em série (STRATHMANN, 2001).

A técnica de preparação por inversão de fases permite uma grande variabilidade na morfologia, na seletividade e nas propriedades de transporte de solutos através das membranas. Dependendo de fatores como natureza e composição do polímero, solvente e não-solvente, presença ou não de aditivos, e das condições nas quais realiza-se a coagulação (temperatura do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico), obtêm-se membranas com diferentes morfologias, propriedades funcionais e, conseqüentemente, aplicações distintas (OLIVEIRA, 2000).

Um grande número de investigações tem ocorrido para entender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas. Em relação à estrutura da membrana, dois enfoques são adotados. No primeiro, a ênfase principal é alterar as condições de preparo para obter as propriedades adequadas para a pele e subcamada, enquanto que no seguido enfoque a pele e a subcamada porosa são obtidos em etapas distintas. O procedimento de preparar a membrana em duas etapas foi sugerido nos trabalhos de *Cadotte* e *Francis*, em 1966, como técnica alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Neste procedimento um filme homogêneo ultrafino (< 1 μm) é depositado sobre uma membrana porosa. Estas membranas, que consistem de dois (ou mais) filmes laminados, são chamadas "compostas" (BORGES, 1994).

2.10. Materiais Empregados na Preparação das Membranas

Os materiais devem atender a requisitos de estabilidade em diferentes solventes e em condições agressivas de pH. Quanto às propriedades mecânicas, as membranas devem resistir a diferenças de pressão, evitando-se polímeros muito deformáveis, ou até mesmo demasiado quebradiços (NUNES, 1994).

A ampla gama de materiais utilizados para a fabricação de membranas, varia dos materiais orgânicos aos inorgânicos; estes possuem propriedades químicas e físicas diversificadas. A resistência às alterações no material, tanto na estrutura química como na física, é um critério fundamental que deve ser analisado. Contudo, uma vez que o processo ocorre nas interfaces entre a fase que envolve a mistura permeante e a membrana, as propriedades interfaciais são as propriedades físicas mais importantes.

Segundo PETRUS (1997) a escolha do polímero e a sua concentração na solução é de fundamental importância na obtenção de uma membrana com características adequadas a uma determinada aplicação específica. Soluções com baixas concentrações de polímero são menos viscosas devido à maior distância entre as cadeias do polímero, favorecendo uma maior difusão do solvente e não-solvente na matriz polimérica e levando-se à formação de membranas com poros

maiores na superfície e grandes cavidades na subestrutura. Conseqüentemente, obtêm-se maiores fluxos permeados, mas baixa retenção de solutos.

Membranas de nanofiltração são fabricadas de muitos materiais diferentes, a maioria de polímeros tais como poliamidas aromáticas, polissulfonas, poliétersulfonas, poli(álcool vinílico) modificado, poliacrilonitrila, poli(óxido de fenileno) (NYSTRÖM *et al.*, 1995). Algumas destas membranas, dependendo do tipo de material usado na sua preparação, apresentam-se carregadas positiva ou negativamente. O material utilizado na preparação destas membranas tem extrema importância, pois a transferência de espécies carregadas através desta, não depende somente do tamanho dos íons, mas também de sua carga, assim como da carga superficial da membrana.

2.10.1. Caracterização de Membranas

Para entender melhor os fenômenos envolvidos nos processos de separação e obter assim as informações que venham ajudar a selecionar o melhor tipo de membrana, para a separação desejada é necessário caracterizar a membrana, qualquer que seja a técnica empregada no seu preparo. As técnicas de caracterização buscam relacionar as propriedades estruturais da membrana, tais como espessura, porosidade, diâmetro médio dos poros com a seletividade e permeabilidade da membrana. Pequenas variações nas condições de preparo da membrana poderão acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente seu desempenho.

2.10.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização das membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é muito utilizada porque é uma técnica de medida direta que permite a caracterização rápida da estrutura microporosa, tanto superficial quanto em corte transversal e em muitos casos com alta precisão.

De acordo com CHERYAN (1986), a microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada no caso de porosidade superficial, quando a membrana apresenta

poros não muito pequenos, levando em conta que uma boa resolução do aparelho está na faixa de 50-100 Å. Para membranas de microfiltração é uma técnica muito adequada, pois os diâmetros dos poros estão em um à faixa 1.000-100.000 Å. Já no caso de ultrafiltração a faixa é de 10-1.000 Å, portanto, se os poros estiverem muito abaixo do limite de resolução, esta técnica fica limitada. Neste caso, ter-se-ia que utilizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a qual tem uma resolução bem menor na faixa de 3-4 Å.

2.10.1.2. Permeabilidade a água

A técnica de permeabilidade a água nos permite avaliar a resistência intrínseca da membrana associada a sua porosidade superficial e à porosidade da subcamada. A água é uma substância muito importante para fazer esta avaliação, pois é um material inerte e, portanto, não compromete a membrana polimérica, além de fornecer as informações a respeito do caráter hidrofóbico-hidrofílico das membranas. O fluxo permeado é significativamente influenciado pelas propriedades hidrofóbicas-hidrofílicas do material que constitui a membrana, quando se trata de soluções contendo solutos hidrofóbicos (JÖNSSON e JÖNSSON, 1995)

2.11. Fenômenos que Influenciam o Desempenho da Membrana

No processo de separação com membranas, especialmente nos casos de ultrafiltração e microfiltração, observa-se uma queda inicial do fluxo permeado com o tempo, sendo que este decréscimo é ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solventes tais como, polarização por concentração, às vezes formação da camada de gel e a colmatagem que serão explicados a seguir. É comum encontrar na literatura o termo *fouling*, que se caracteriza pela associação de dois fenômenos - formação da camada de gel e da colmatagem (BASSETTI, 2002).

De acordo com JÖNSSON e JÖNSSON (1995) o controle ou minimização da formação da zona de polarização por concentração e da camada de gel pode

ser feito através do aumento da velocidade tangencial, provocando maior turbulência. A agitação e a mistura da solução, próxima à superfície da membrana, arrasta parte significativa dos sólidos acumulados, na maioria das vezes por adsorção, reduzindo a espessura da camada de gel e aumentando a taxa de permeação. Além deste método, as aplicações de baixas pressões e a escolha do adequado material constituinte da membrana são outros fatores efetivos, que reduzem a adsorção de solutos.

2.11.1. Polarização por Concentração

Quando se processa uma solução, independente da operação ser perpendicular ou tangencial, ocorre um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, estabelecendo-se um perfil de concentração do soluto desde a superfície da membrana e o seio da solução como pode ser visto na Figura 4. A este fenômeno dá-se o nome de polarização por concentração. Tal fenômeno se estabelece rapidamente, provocando uma queda brusca do fluxo permeado nos instantes iniciais da filtração.

Pode ser minimizado tomando-se alguns cuidados, como a promoção de uma boa mistura da solução (utilização de escoamento tangencial, aumento da turbulência, através do aumento da velocidade tangencial, ou inserção de promotores de turbulência).

2.11.2. Formação da Camada de Gel

A partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração do soluto próxima à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocorrendo então a gelificação (formação da camada de gel), devido à precipitação por saturação especialmente de macromoléculas (proteínas). Segundo SONG (1998) forma-se então uma torta altamente viscosa e delgada na superfície da membrana, conhecida como camada de gel ou "membrana dinâmica secundária". Está cria uma resistência adicional ao fluxo permeado perturbando o funcionamento hidrodinâmico do sistema. A

resistência ao fluxo permeado aumenta à medida que aumenta a espessura da camada de gel.

A Figura 4 mostra o esquema do perfil de concentração na superfície da membrana, a camada de gel, onde a concentração de soluto próxima à superfície filtrante (C_g) atinge um valor critico, e não varia mais e estabelece-se a camada de gel.

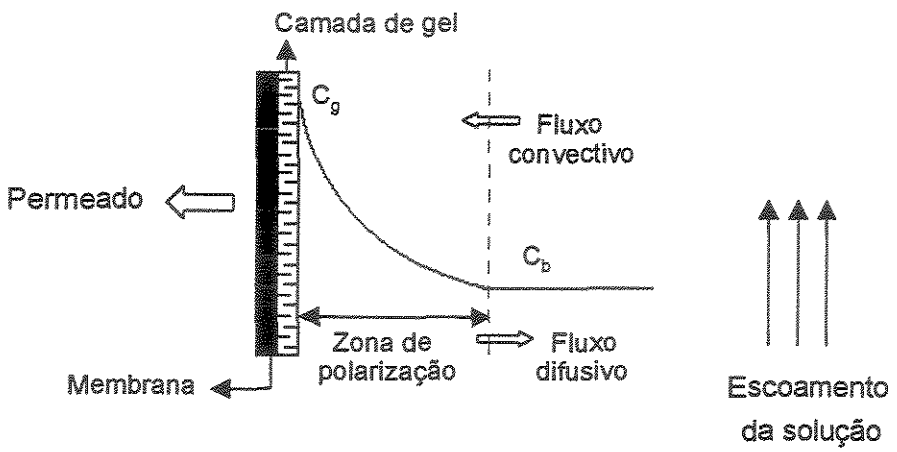


FIGURA 4. Zona de polarização por concentração e formação da camada de gel nos processos com membranas (OLIVEIRA, 2000).

2.11.3. Colmatagem

De acordo com HABERT *et al.* (1997) o declínio do fluxo permeado pode ocorrer também devido à colmatagem. Trata-se da ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo de sua morfologia. Em membranas assimétricas esse fenômeno normalmente é superficial, uma vez que as menores dimensões de poros estão na superfície.

A ocorrência deste fenômeno é função da distribuição dos tamanhos dos poros da membrana e dos solutos. Quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima a do diâmetro do soluto presente na solução, a colmatagem é favorecida.

2.11.4 *Fouling*

Fouling pode ser definido como uma deposição pelo menos parcialmente irreversível de partículas retidas, colóides, macromoléculas, sais, etc, na superfície da membrana ou dentro da membrana na parede do poro, que causa um declínio contínuo do fluxo. *Fouling* ocorre principalmente em microfiltração / ultrafiltração onde membranas porosas são usadas, que são inerentemente mais suscetíveis ao *fouling* (NOBLE e STERN,1995).

Apesar do evidente progresso da tecnologia e processos com membranas, existem ainda problemas que precisam ser minimizados para garantir um sucesso completo na aplicação industrial e um desses problemas é o "*fouling*" e também a polarização de concentração. Entretanto há certas dificuldades em prever o desempenho da membrana visto o processo ser influenciado por vários parâmetros operacionais, como a concentração, pressão, a temperatura e a velocidade de escoamento. Um dos obstáculos mais importantes aos processos de separação com membrana é o decaimento do fluxo da membrana devido principalmente polarização por concentração e por *fouling* durante a operação. O acúmulo das espécies rejeitadas na superfície da membrana afeta adversamente o seu desempenho (DASGUPTA *et al.*, 2003; SFORÇA, 1995).

Pode-se pensar no *fouling* como um fenômeno que provoca prejuízo ao fluxo permeado que não pode ser revertido durante o processo. Um aumento na concentração ou na viscosidade, ou uma redução na velocidade do fluido, e para algumas aplicações da pressão, causa um declínio do fluxo. Alguns desses declínios de fluxo permeado são revertíveis por restauração da concentração ou velocidade originais. Entretanto a restauração das condições prévias não restaura o fluxo permeado se uma membrana esta comprometida pelo *fouling*. Esse é o melhor teste para o *fouling* (NOBLE e STERN, 1995).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia empregada na preparação e caracterização das membranas estudadas, bem como os cálculos dos parâmetros operacionais selecionados para a pesquisa.

3.1. Materiais

3.1.1. Material Utilizado na Preparação da Membrana

- **Polímero**

O polímero, PVDF, utilizado para a preparação das membranas foi o Poli(fluoreto de vinilideno) adquirido da ALDRICH (Estados Unidos da América), código 182702-100G - Massa Molar igual a 534.000 g/mol e temperatura de transição vítrea igual a 38°C, que apresenta a fórmula:

$$[- CH_2—CF_2 -]_n$$

O PVDF é um polímero semicristalino contendo uma fase amorfa e uma cristalina. Essa característica é muito importante para a fabricação de membranas assimétricas, pois a fase cristalina tem grande influência na formação da estrutura da membrana e a amorfa na porosidade. Este polímero também apresenta uma boa resistência química e mecânica. Portanto, por apresentar muitas qualidades, o PVDF é um material altamente atrativo para fabricar membranas microporosas assimétricas (BOTTINO *et al.*, 2000).

A solubilidade do PVDF é restrita, sendo mais empregados solventes orgânicos fortemente polares como o dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido e tetrahidrofurano (STENGAARD, 1998).

➢ **Solvente**

O solvente utilizado na preparação da membrana foi o N'N'Dimetilformamida (C_3H_7ON) fornecido pela *Synth* e foi escolhido devido à boa solubilidade do PVDF neste solvente. Trata-se de um solvente orgânico nitrogenado e de massa molar igual 73,09 g/mol; completamente miscível em água, álcool, acetona, benzeno e clorofórmio.

➢ **Não-Solvente**

O não-solvente utilizado foi à água destilada.

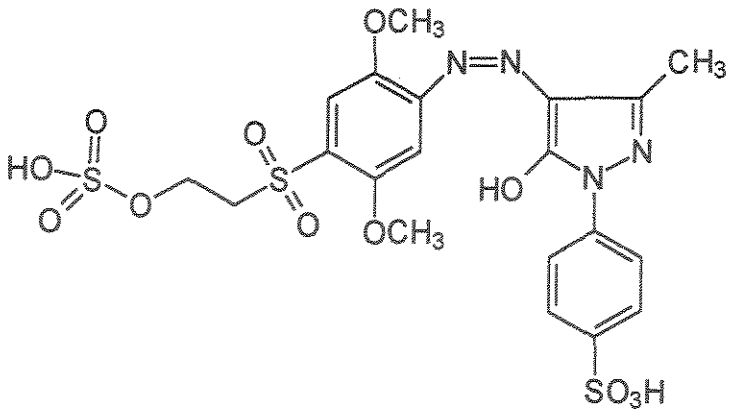
➢ **Suporte**

O suporte utilizado para a fabricação das membranas foi o *Tyvek®*, que é um não-tecido fabricado pela *DuPont* composto por filamentos contínuos de polietileno de alta densidade, 100% puro, com boa resistência mecânica ao rasgo, à perfuração e à água. É produzida, através da consolidação de fibras não direcionadas por meio de pressão e calor, com ausência de elementos ligantes, emendas ou aditivos, o que eu lhe confere maior versatilidade, combinando propriedades do papel, filme e tecido em um único produto. Resiste a altas e baixas temperaturas, de 135°C a -79°C, sem alterar suas características. Não é afetado pela maioria dos ácidos, bases e sais. Possui excelente resistência ao mofo e ao apodrecimento, e resiste às manchas e sujeiras.

O uso do tradicional suporte *Viledon Filter* produzido pela *Carl Freudenberg* foi descartado por dificuldades de importação.

3.1.2. Corante Reativo

As concentrações de corante reativo utilizadas no tingimento na indústria têxtil variam de 70 a 180 ppm, para uma fixação do corante à fibra que varia de 50 a 95%. Por isso neste trabalho utilizaram-se concentrações menores, de 10, 30 e 50 ppm, que seriam semelhantes às do banho de corante após o tingimento ou ainda à mistura desta corrente com outras correntes de lavagem da fibra tingida. O corante reativo utilizado foi Remazol Amarelo Brilhante 4GL da marca Dystar, que apresenta a seguinte estrutura molecular:



3.1.3. Equipamento Utilizado nos Ensaios de Nanofiltração

Célula de filtração perpendicular em aço inoxidável, com capacidade para 350 cm^3 e área útil filtrante de 15,90 cm^2. Apresenta a possibilidade de acompanhamento de controle de temperatura pela circulação de água em camisa externa. Utilizada sobre manta aquecedora com agitação magnética, controle de pressão com Nitrogênio pressurizado.

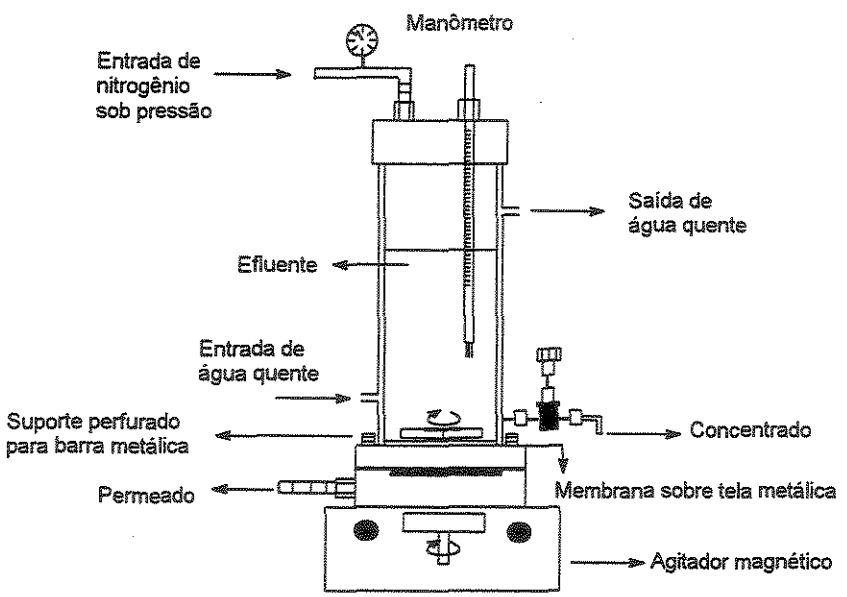


FIGURA 5. Célula de filtração com fluxo perpendicular com inclusão de poço para termômetro (confeccionada conforme modelo utilizado por PETRUS,1997).

3.2. Métodos

3.2.1. Planejamento Experimental

Para escolha das condições dos ensaios a serem realizados e a análise dos resultados foi feito um planejamento fatorial, no qual os ensaios foram realizados com 3 variáveis (pressão, concentração do corante na solução do efluente modelo e concentração do polímero na solução de preparação da membrana) em 2 níveis para cada variável. Desta forma foram realizados 2^3 ensaios, ou seja, 8 ensaios e também 3 repetições no ponto central.

3.2.2. Preparo das Membranas

As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases por difusão induzida utilizando diferentes concentrações da solução polimérica de PVDF de acordo com os níveis estabelecidos no planejamento experimental.

A técnica consiste na imersão do filme de solução polimérica homogênea em um banho de coagulação contendo o não-solvente que é mantido à temperatura constante. A solução polimérica é então convertida numa estrutura polimérica porosa devido à difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente (líquido do banho de coagulação) para a solução polimérica. A troca de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do movimento) dos componentes entre o banho e a solução HABERT *et al.* (1997).

O procedimento utilizado na preparação das membranas foi:

- Pesagem dos componentes da solução polimérica PVDF / DMF e dissolução sob agitação magnética com aquecimento (50°C), por 24 horas, até completa homogeneização;
- Repouso por 24 horas para completa desaeração da solução;
- Espalhamento uniforme da solução com auxílio de um bastão de vidro, sobre o suporte fixado sobre uma placa de vidro, munida de fio de náilon com diâmetro de 0,40 mm;
- Imersão imediata da placa com o sistema suporte-solução da solução polimérica (gel) no banho de coagulação à temperatura de 20°C, por 4 horas;

➢ Secagem à temperatura ambiente.

A espessura das membranas foi determinada por um fio de náilon, utilizado como guia colocado nas extremidades da placa de vidro sobre o suporte, onde a solução é espalhada com o auxílio de um bastão de vidro.

A Figura 6 apresenta o diagrama esquemático do processo de difusão do não-solvente, contra-difusão do solvente e coagulação do polímero.

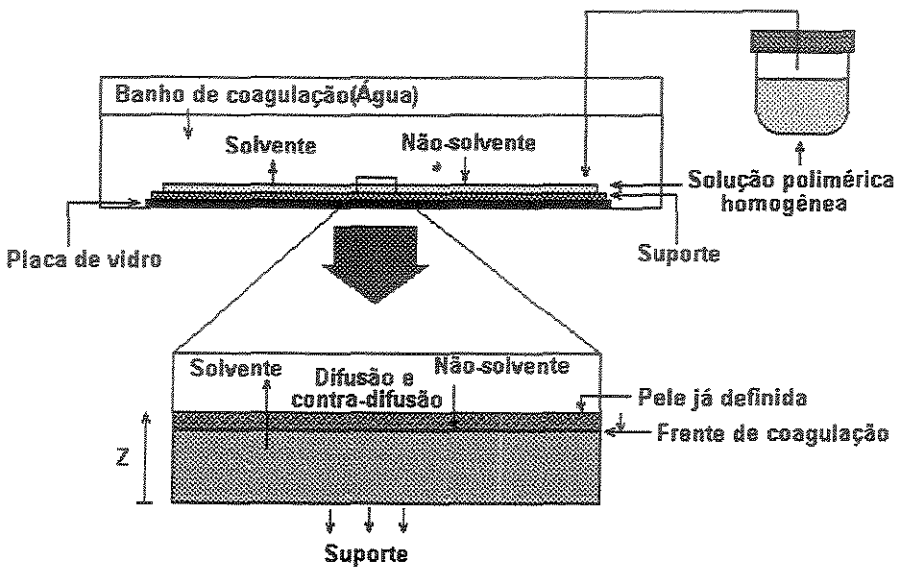


FIGURA 6. Diagrama esquemático do processo de preparação de membranas microporosas assimétricas pela técnica de inversão de fases por difusão induzida, pela coagulação da solução polimérica em banho de não-solvente (PETRUS, 1997).

3.2.3. Método Colorimétrico para Determinação da Concentração de Corante

As medidas da concentração de corante nas soluções de efluente modelo, amostras do permeado e concentrado final foram feitas através de método espectrofotométrico utilizando-se espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001, do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (LDPB) no comprimento de onda igual 403 nm. Este comprimento de onda foi escolhido previamente através da varredura do espectro, correspondendo ao comprimento de onda cuja absorbância foi máxima para o corante utilizado.

Antes de cada bateria de medidas de absorbância para cada ensaio realizado, era preparada uma curva de calibração absorbância versus concentração de corante na solução, utilizando-se soluções de corante de concentração conhecida. Os dados de cada concentração de corante obtidos foram utilizados para o cálculo de porcentagem de redução de cor.

3.2.4. Técnicas de Caracterização das Membranas

As membranas preparadas foram caracterizadas para se obter informações sobre suas características morfológicas, que estão relacionadas com a estrutura da membrana, e também por parâmetros referentes às propriedades funcionais. Caracterizar a membrana é importante, pois permite entender as correlações microestrutura – defeitos – características. As membranas descritas foram caracterizadas pelo uso das seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura, permeabilidade à água e ensaios de nanofiltração da solução de corante (efluente modelo).

3.2.4.1. Ensaios de Nanofiltração

Os ensaios de permeabilidade à água e nanofiltração de soluções de corante em batelada foram realizados na célula de filtração que opera com fluxo perpendicular. De acordo com o planejamento fatorial adotado, os ensaios com as membranas de PVDF preparadas a partir de soluções com 20,0, 22,5 e 25% (m/m) de PVDF em DMF, foram realizados sob diferentes condições operacionais:

- Pressão: 10, 13, 16 bar
- Temperatura: ambiente (25-30°C)
- Agitação magnética
- Concentração da solução de corante (efluente modelo): 0,01, 0,03 e 0,05 mg/mL

Primeiramente foram realizados ensaios com água destilada para testar a permeabilidade à água. Estes ensaios foram feitos utilizando as mesmas condições operacionais para a nanofiltração da solução do corante reativo, que

seria em seguida ensaiada somente com o tempo de filtração diferente, de uma hora de filtração. As amostras do permeado foram coletadas e pesadas em balança semi-analítica para quantificação do fluxo permeado. A pressão foi controlada através de um manômetro.

Para os ensaios realizados com as soluções de corante reativo, o tempo de cada ensaio de nanofiltração foi de 3 horas, sendo coletadas amostras do permeado a cada 15 minutos, na primeira hora e posteriormente a cada meia hora para as 2 horas restantes, sendo as amostras pesadas e analisadas por espectrofotometria. Em todos os ensaios referentes ao planejamento fatorial a pressurização da célula foi realizada de uma só vez para atingir a pressão operacional do ensaio.

Também foi realizado um ensaio de permeabilidade à água onde se verificou o efeito da pressurização gradativa da célula na permeabilidade. Neste ensaio, a pressurização gradativa foi realizada à faixa de 2 bar / 15 minutos até a pressão final de 16 bar. Ao final do intervalo de 15 minutos a cada pressão pesava-se o permeado recolhido e determinava-se o fluxo permeado.

3.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se um equipamento da marca LEO, modelo *430i* do Instituto de Geociências da Unicamp. A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para análise morfológica das membranas pois permite uma caracterização rápida e precisa da superfície e subestruturas porosas. A área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem e como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas e, quando captadas corretamente, fornecem informações da natureza da amostra, tais como, topografia da superfície, composição, etc.

Fotomicrografias da superfície e da seção transversal da membrana foram realizadas. Para a observação da seção transversal, a membrana foi antes cuidadosamente fraturada em nitrogênio líquido, sem a presença do suporte.

Para a análise as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, uma vez que as membranas foram preparadas a partir de materiais poliméricos que são maus condutores de elétrons.

3.2.5 Limpeza das Membranas

Após o uso da membrana, para a restauração do fluxo permeado de água destilada original, a eliminação da camada de gel e da colmatagem é de fundamental importância, para isso é feita a limpeza das membranas.

Um ensaio de limpeza foi realizado após a filtração da solução de corante de 0,01 mg/mL, utilizando a membrana de 20% (m/m) de PVDF, seguido de outro ensaio com água destilada para verificar o restabelecimento do fluxo. A limpeza foi realizada pela filtração de água destilada por 120 minutos à aproximadamente 28°C e pressão 16 bar.

3.2.6. Parâmetros para Avaliação do Desempenho e Eficiência do Processo de Nanofiltração

O processo de nanofiltração pode ser analisado em termos do desempenho (fluxo permeado) e eficiência (redução de cor) através de alguns parâmetros muito importantes.

3.2.7.1. Fluxo Permeado

Avalia a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área, ou seja, relaciona-se à capacidade de produção. O fluxo permeado é dado pela equação (1):

$$J = m / \Delta t \times a \qquad (1)$$

onde:

J - fluxo permeado (kg/h.m^2);

m - massa (kg);

Δt - variação do tempo (h);

a - área útil da membrana (m^2).

3.2.6.2. Redução de Cor (%)

O cálculo da porcentagem de redução de cor para cada ensaio foi feito através dos valores da concentração de corante da solução original e do permeado final, obtidos a partir da curva de calibração absorbância versus concentração de corante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Planejamento Experimental

Para a análise dos resultados dos ensaios foi utilizado um planejamento fatorial com 3 variáveis e 2 níveis cada variável, ou seja, do tipo 2^3, onde as variáveis estudadas foram: pressão da célula de filtração, concentração do corante reativo na solução utilizada na filtração e concentração do polímero (PVDF) usado para confeccionar a membrana.

As Tabelas 9 e 10 mostram, respectivamente, as variáveis com seus respectivos níveis e o planejamento fatorial proposto.

TABELA 9. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial.

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Pressão (P)	10bar	13bar	16bar
Concentração do Corante (CC)	0,01mg/mL	0,03mg/mL	0,05mg/mL
Concentração do Polímero (CP)	20,0% (m/m)	22,5% (m/m)	25,0% (m/m)

TABELA 10. Ensaios propostos pelo planejamento fatorial.

Ensaio	P (bar)	CC (mg/mL)	CP (%)
1	10	0,01	20,0
2	10	0,01	25,0
3	10	0,05	20,0
4	10	0,05	25,0
5	16	0,01	20,0
6	16	0,01	25,0
7	16	0,05	20,0
8	16	0,05	25,0
9 (Ponto central)	13	0,03	22,5
10 (Ponto central)	13	0,03	22,5
10 (Ponto central)	13	0,03	22,5

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios obtidos para o Fluxo Permeado e Redução de Cor (%) de corante reativo obtidos para cada um dos ensaios propostos na Tabela 10.

TABELA 11. Resultados do Fluxo Permeado e da Redução de Cor do Corante Reativo de acordo com os ensaios do planejamento experimental.

Ensaio	P (bar)	CC (mg/mL)	CP (%)	Fluxo (kg/h.m^2)*	Redução (%)
1	10	0,01	20,0	16,5	88,7
2	10	0,01	25,0	7,0	99,6
3	10	0,05	20,0	3,5	95,0
4	10	0,05	25,0	5,0	95,0
5	16	0,01	20,0	15,0	99,4
6	16	0,01	25,0	7,0	96,7
7	16	0,05	20,0	10,5	94,3
8	16	0,05	25,0	12,0	93,6
9	13	0,03	22,5	9,5	84,3
10	13	0,03	22,5	10,0	83,5
11	13	0,03	22,5	9,5	85,3

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero * após 3h de NF

Pode-se observar que as respostas do Fluxo Permeado e Redução de Cor apresentaram boa repetibilidade nos pontos centrais. Apesar do sistema operar a pressões relativamente elevadas, típicas de NF, chegando até 16 bar, os valores dos fluxos permeados não foram elevados.

Os efeitos de cada variável e suas interações foram calculados pelo *software* STASTISTICA, versão 5.0 *for Windows*. Com o mesmo *software* foi feita a análise de regressão, ou ajuste por mínimos quadrados dos modelos lineares aos resultados obtidos a partir do planejamento experimental. A partir destes cálculos também foram obtidos os coeficientes dos polinômios ajustados.

Os parâmetros destes modelos foram calculados de forma a minimizar os resíduos, que são diferenças entre valores observados e os valores estimados pelo modelo. Para que uma regressão seja estatisticamente significativa, ou seja, também útil para fins preditivos, o valor da razão Média Quadrática da Regressão / Média Quadrática dos Resíduos deve ser no mínimo de 4 a 5 vezes o valor tabelado de $F_{p-1,n-p}$ onde *p-1* é o grau de liberdade da regressão e *n-p* é o grau de liberdade dos resíduos. Com base nos graus de liberdade das regressões e dos resíduos obtém-se o valor tabelado de **F**.

4.1.1. Análise do Planejamento para o Fluxo Permeado

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) e suas interações para o fluxo permeado, mostrando que o modelo linear adotado apresenta uma excelente variância (99,70%).

TABELA 12. Análise de variância dos fatores e suas interações, com intervalo de confiança de 95%, para o Fluxo Permeado (variância 99,70%).

	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MS)	F	*p*
(1) P	**19,53**	**1**	**19,53**	**234,38**	**0,0042**
(2) CC	**26,28**	**1**	**26,28**	**315,38**	**0,0032**
(3) CP	**26,28**	**1**	**26,28**	**315,38**	**0,0032**
Interação P *x* CC	**30,03**	**1**	**30,03**	**360,38**	**0,0028**
Interação P *x* CP	0,28	1	0,28	3,38	0,2076
Interação CC *x* CP	**52,53**	**1**	**52,53**	**630,38**	**0,0016**
Falta de Ajuste	0,30	2	0,15	1,83	0,3534
Resíduo	0,17	2	0,08		
Total SS	155,41	10			

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

Observa-se na Tabela 12 que o valor de *p* (probabilidade de significância) para a falta de ajuste é maior que 0,05, o que também confirma o bom ajuste do modelo.

A Tabela 13 mostra os valores da Tabela 12 reagrupados para o modelo. A análise da variância do modelo apresenta uma relação $F_{Calculado}$ /$F_{Tabelelado}$ aproximadamente igual a 35, ao nível de significância de 95%, portanto pelo teste F observa-se que o modelo apresenta significância estatística, para uma confiança de cerca de 95%. Observa-se também que $F_{Calculado}$ para a falta de ajuste é muito menor que $F_{Tabelado}$, confirmando que não há evidências de falta de ajuste do modelo.

TABELA 13. Análise de variância para o Fluxo Permeado, com intervalo de confiança de 95%, obtida para o planejamento de experimentos.

	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MS)	F_{CAL}	F_{CAL}/F_{TAB}
Modelo	154,94	6	25,82	219,03	35,56
Erro Total	0,47	4	0,12		
Falta de Ajuste	0,30	2	0,15	1,83	0,10
Erro Puro	0,17	2	0,08		
Total	155,41	10			

F_{TAB} (0,95; 6,4) = 6,16; F_{TAB}(0,95;2,2) = 19,00.

A Tabela 15 e a Figura 7 mostram os efeitos das variáveis e suas interações sobre o fluxo permeado, considerando um intervalo de confiança de 95%. Através do gráfico de Pareto (Figura 7), considerando um intervalo de confiança de 95%, observa-se que o efeito da interação das variáveis Corante X Polímero é o mais significativo, seguido pelas interações das variáveis Pressão X Corante, Corante, Polímero, Pressão. A interação Pressão X Polímero não apresentou efeito significativo. Cabe ressaltar que conforme pode ser notado na Tabela 14, o erro puro do efeito Pressão X Polímero é relativamente grande se comparado com o valor do próprio efeito. O erro puro dos demais efeitos é relativamente baixo.

TABELA 14. Efeitos das variáveis e suas interações sobre o Fluxo Permeado (variância 99,70%).

	Efeito	Erro Puro	*p*
Efeito Principal	**9,59**	**0,09**	**0.0001**
(1) P	**3,13**	**0,20**	**0,0042**
(2) CC	**-3,63**	**0,20**	**0,0032**
(3) CP	**-3,63**	**0,20**	**0,0032**
Interação CP *x* CC	**3,88**	**0,20**	**0,0028**
Interação P *x* CP	0,38	0,20	0,2076
Interação CC *x* CP	**5,13**	**0,20**	**0,0016**

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

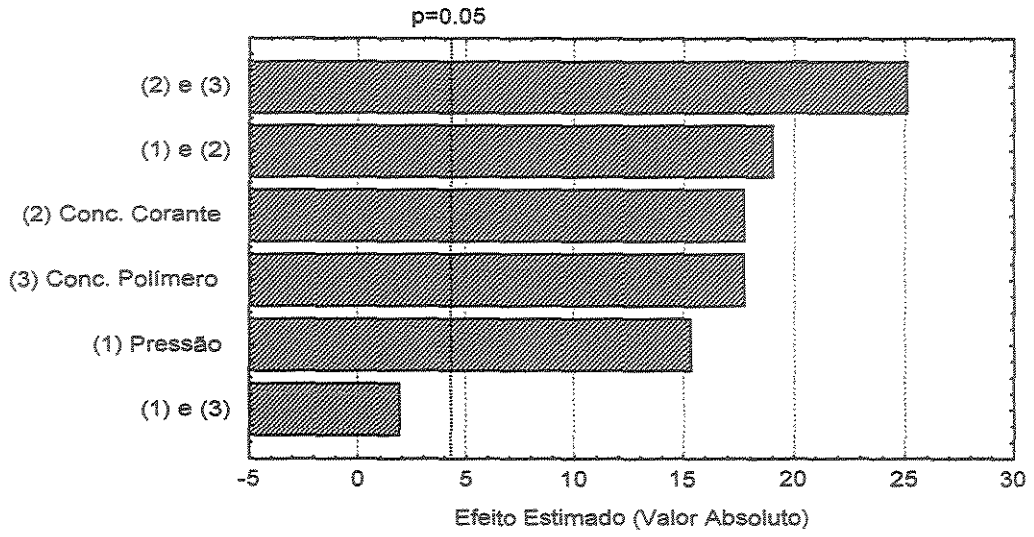


FIGURA 7. Gráfico de Pareto, para intervalo de confiança de 95%, obtido pelo planejamento fatorial para o Fluxo Permeado.

A partir dos coeficientes de regressão da Tabela 15 é possível obter o modelo codificado para o Fluxo Permeado, descrito a seguir:

$$\text{Fluxo Permeado} = 9{,}59+1{,}56*P-1{,}81*CC-1{,}81*CP+1{,}94*P*CC+0{,}19*P*CP+2{,}56*CC*CP \quad (2)$$

onde: P é a pressão de nanofiltração, CC a concentração do corante e CP é a concentração de polímero na solução de preparação da membrana.

A Tabela 16 apresenta os valores experimentais, os valores calculados pelo modelo proposto e o erro do modelo que foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Erro} = \left|\frac{(\text{Valor Experimental} - \text{Valor Calculado pelo Modelo})}{(\text{Valor Experimental})}\right| \times 100 \quad (3)$$

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLE

TABELA 15. Coeficientes da Regressão para modelo não-quadrático, com intervalo de confiança de 95%, para o Fluxo Permeado.

	Coeficiente da Regressão	Erro Puro	*p*
Efeito Principal	**9,59**	**0,09**	**0,0001**
(1) P	**1,56**	**0,10**	**0,0042**
(2) CC	**-1,81**	**0,10**	**0,0032**
(3) CP	**-1,81**	**0,10**	**0,0032**
Interação P *x* CC	**1,94**	**0,10**	**0,0028**
Interação P *x* CP	0,19	0,10	0,2076
Interação CC *x* CP	**2,56**	**0,10**	**0,0016**

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

Observa-se pela Tabela 16 que o erro do modelo variou de 0,96 a 6,17%, sendo que o valor médio do erro foi de 2,40%, o que é muito satisfatório para um ajuste de modelo.

TABELA 16. Comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo para o Fluxo Permeado.

Ensaio	P	CC	CP	Fluxo Permeado(kg/h.m^2)		Erro (%)
				Experimental	Modelo	
1	-1	-1	-1	16,5	16,3	0,96
2	-1	-1	+1	7,0	7,2	3,08
3	-1	+1	-1	3,5	3,7	6,17
4	-1	+1	+1	5,0	4,8	3,18
5	+1	-1	-1	15,0	15,2	1,44
6	+1	-1	+1	7,0	6,8	2,27
7	+1	+1	-1	10,5	10,3	1,52
8	+1	+1	+1	12,0	12,2	1,80
9	0	0	0	9,5	9,6	0,96
10	0	0	0	10,0	9,6	4,09
11	0	0	0	9,5	9,6	0,96

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

Nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentados os gráficos de superfície de resposta para o fluxo permeado.

Pode-se observar pela Figura 8 que para uma maior pressão, a variação da concentração de corante não provoca alterações significativas no fluxo permeado, por outro lado, para menor pressão, o aumento da concentração de corante promove a redução do fluxo permeado isto porque uma maior concentração de corante promove mais facilmente o *fouling*. Para uma maior concentração de corante, o aumento da pressão também aumenta o fluxo permeado e para uma menor concentração de corante não há variação significativa.

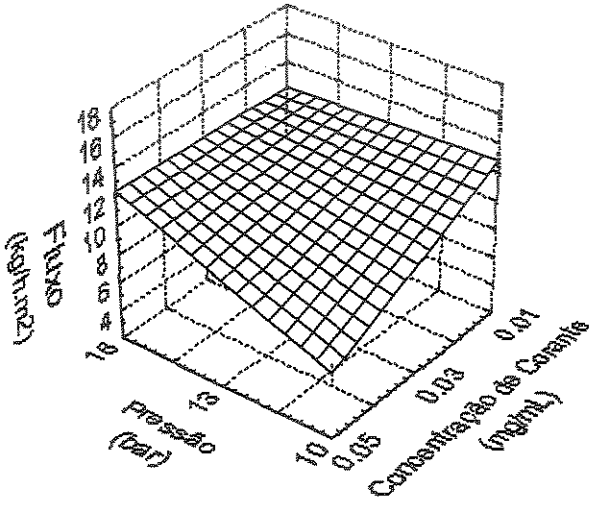


FIGURA 8. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Pressão e Concentração de Corante.

A Figura 9 mostra que para uma maior pressão, o aumento de concentração de polímero reduz o fluxo permeado, o mesmo ocorrendo com a menor pressão. Independente da concentração de polímero, o aumento da pressão promove um aumento no fluxo permeado.

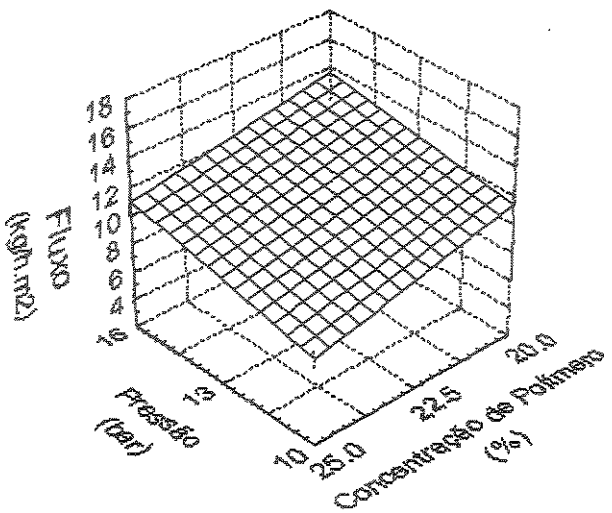


FIGURA 9. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Pressão e Concentração de Polímero na solução de preparação da membrana.

Observa-se pela Figura 10, que para uma maior concentração de polímero na solução de preparação da membrana, o fluxo permeado praticamente não se altera para quaisquer concentrações de corante. Já para uma menor concentração de polímero, o aumento da concentração de corante reduz o fluxo permeado. É possível que uma menor concentração de polímero leve uma estrutura mais aberta e o aumento de concentração pode aumentar o *fouling*. Para uma maior concentração de corante, o fluxo é praticamente constante com a variação da concentração de polímero. Por outro lado, em uma menor concentração de corante, há um aumento significativo no fluxo permeado com a redução da concentração de polímero.

A Figura 11 nos mostra os valores preditos pelo modelo *versus* o valor observado do fluxo permeado. Verifica-se que os pontos estão pouco dispersos em relação à reta, mostrando que o modelo linear é adequado para a predição do fluxo permeado.

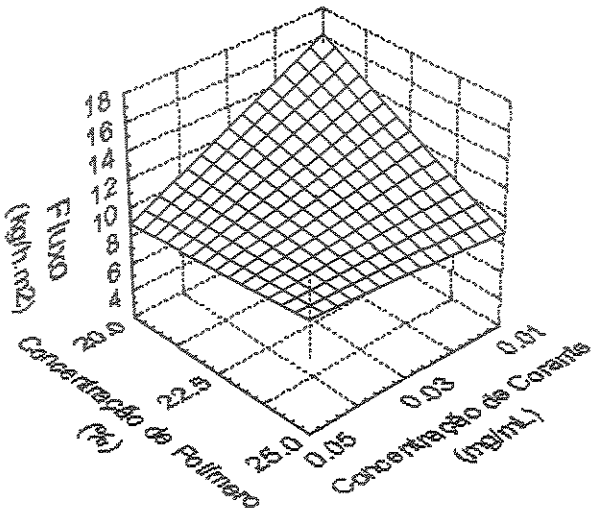


FIGURA 10. Superfície de reposta do Fluxo Permeado em função das variáveis Concentração de Corante e Concentração de Polímero. na solução de preparação da membrana.

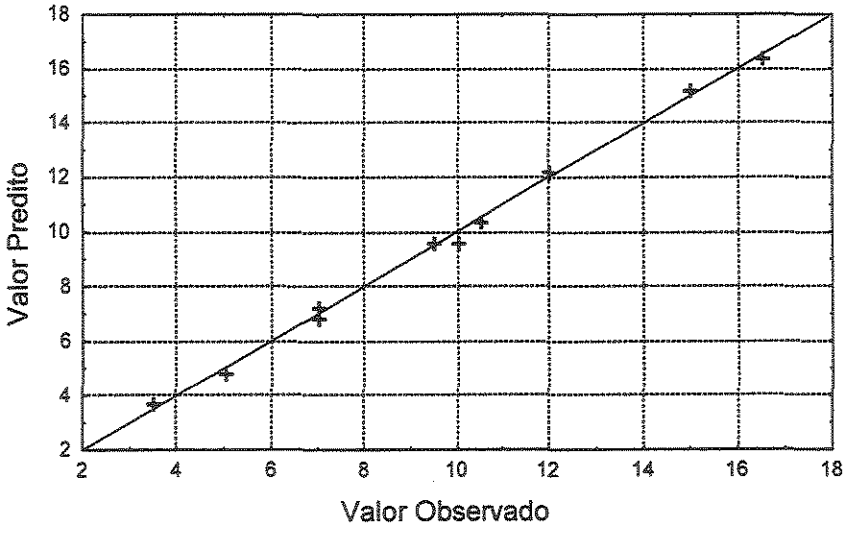


FIGURA 11. Valor Predito *versus* Valor Observado do modelo para o Fluxo Permeado.

Para efeito de comparação dos resultados de fluxo permeado obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por outros pesquisadores em experimentos semelhantes, faz-se a seguir um resumo dos principais trabalhos encontrados na literatura.

CHEN *et al.* (2002) trabalharam com membranas comerciais de nanofiltração de polissulfona para a redução da cor de efluente real de tingimento com corante reativo, e obtiveram fluxo permeado em torno de 23,5 L/hm^2 a 5 bar e temperatura ambiente, e redução de cor de 98%.

KOYUNCU *et al.* (2004) realizaram experimentos com membranas comerciais para nanofiltração de polissulfona-poliamida no tratamento de efluente real de tingimento com corante reativo a 20 bar e 25°C, e obtiveram fluxo permeado de aproximadamente 16 L/m^{2}h no início do experimento, diminuindo para 10 L/m^{2}h, para uma redução de cor próxima de 100%.

JULIANO (2004) realizou a preparação e aplicação de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) na redução de cor de efluente industrial de tingimento com corante reativo obtendo a 10 bar e temperatura de 25°C um fluxo permeado da ordem de 70 L/hm^2, para uma redução de cor de 32,7%, enquanto que para as membranas de polietersulfona também preparadas se obteve uma redução de cor que variou de 95 a 98% para um fluxo permeado em torno de 20 L/hm^2.

A partir destes resultados da literatura pode-se ver que a ordem de grandeza do fluxo permeado obtido neste trabalho, que chegou a 16,5 kg/ hm^2, está dentro da faixa obtida pelos demais pesquisadores, quando se obteve simultaneamente elevada redução de cor.

4.1.2. Análise do Planejamento para Redução de Cor.

A análise do planejamento para a Redução de Cor foi realizada para um modelo linear, mas este apresentou péssima variância (18,48%), assim realizou-se, de acordo com procedimentos do *software STASTISTICA*, a checagem de curvatura para o modelo. A checagem da curvatura possibilita verificar se existe uma variável curvatura significativa no modelo, o que indicaria o ajuste de um modelo de ordem superior. No entanto, para o ajuste adequado de um modelo de

ordem superior, é necessária a realização de pontos axiais no planejamento fatorial, que não foram previstos no planejamento experimental deste trabalho, não sendo possível, portanto o ajuste do modelo de ordem superior, mas apenas uma indicação desta tendência.

Ao checar-se a curvatura do modelo, o *software STATISTICA* gera mais uma nova variável, a chamada Curvatura (Curv), que apresenta valor codificado igual a 1 para o ponto central e zero para os demais pontos, ou seja, o coeficiente da curvatura é anulado nos ensaios fora do ponto central isto porque a curvatura se deve justamente aos pontos centrais.

A checagem da curvatura promoveu um aumento significativo da variância de 18,48 para 93,53%, indicando que o modelo é realmente de ordem superior. Na Tabela 17, são apresentados os resultados da análise de variância e suas interações (ANOVA) para a Redução de Cor considerando a curvatura do modelo. Observa-se que a curvatura do modelo apresenta valor de *p* menor que 0,05, mostrando que a mesma é significativa.

TABELA 17. Análise de variância dos fatores e suas interações, com intervalo de confiança de 95%, para a Redução de Cor (variância 93,53%).

	Soma Quadrática (SS)	**Graus de Liberdade**	**Média Quadrática (MS)**	**F**	***p***
Curvatura	**260,21**	**1**	**260,21**	**319,93**	**0,0031**
(1) P	4,06	1	4,06	4,99	0,1550
(2) CC	5,28	1	5,28	6,49	0,1256
(3) CP	7,03	1	7,03	8,64	0,0988
Interação P *x* CC	12,25	1	12,25	15,06	0,0604
Interação P *x* CP	**25,56**	**1**	**25,56**	**31,43**	**0,0304**
Interação CC *x* CP	9,90	1	9,90	12,17	0,0732
Falta de Ajuste	**20,80**	**1**	**20,80**	**25,57**	**0,0369**
Resíduo	1,63	2	0,81		
Total SS	346,73	10			

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

A Tabela 18 apresenta os valores da Tabela 17 reagrupados para o modelo. Para o modelo, observa-se que o valor de F calculado (igual a 0,70) é muito menor que o valor de F tabelado (8,89), para uma confiança de cerca de 95%. Por outro lado observa-se que $F_{Calculado}$ para a falta de ajuste é maior que $F_{Tabelado}$, portanto, a falta de ajuste do modelo é muito significativa, que também é verificado pelo valor de *p* (< 0,05) para a falta de ajuste (Tabela 17). Desta forma, devido à falta de ajuste, o modelo de regressão para a Redução de Cor, não é apresentado, tampouco a tabela com os coeficientes de regressão.

TABELA 18. Análise de variância para a Redução de Cor, com intervalo de confiança de 95%, obtida para o planejamento de experimentos.

	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MS)	F_{CAL}	F_{CAL}/F_{TAB}
Modelo	324,30	7	46,33	6,20	0,70
Erro Total	22,43	3	7,48		
Falta de Ajuste	20,80	1	20,80	25,58	1,38
Erro Puro	1,63	2	0,81		
Total	346,73	10			

F_{TAB} (0,95; 7,3) = 8,89; F_{TAB} (0,95; 1,2) = 18,51.

Através do gráfico de Pareto na Figura 12, considerando um intervalo de confiança 95%, observa-se que o efeito da variável Curvatura é o mais estatisticamente significativo seguido pela interação da variável Pressão e Polímero. As demais variáveis e suas interações não apresentaram efeitos significativos considerando 95% de confiança. Observa-se, portanto que para a Redução de Cor somente ocorreu variação significativa na interação Pressão x Polímero, justamente aquela em que não ocorreu variação significativa no Fluxo Permeado. Isto também é observado na Tabela 19.

TABELA 19. Efeitos das variáveis e suas interações sobre a Redução de Cor (variância 93,53%).

	Efeito	Erro Puro	*p*
Efeito Principal	**95,29**	**0,32**	**0,0001**
Curvatura	**-21,84**	**1,22**	**0,0031**
(1) P	1,43	0,64	0,1550
(2) CC	-1,63	0,64	0,1256
(3) CP	1,86	0,64	0,0988
Interação P *x* CC	-2,48	0,64	0,0604
Interação P *x* CP	**-3,58**	**0,64**	**0,0304**
Interação CC *x* CP	-2,23	0,64	0,0732

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero.

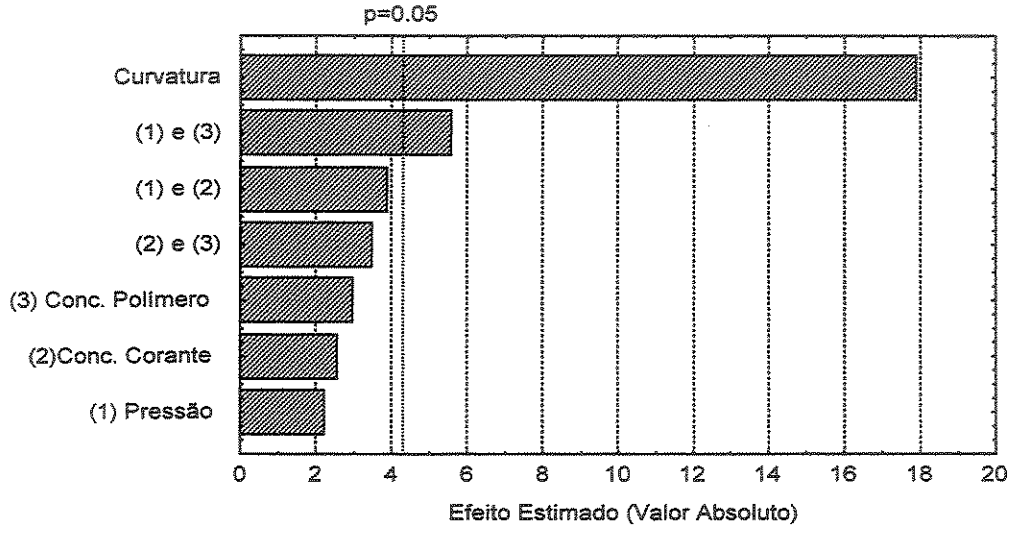


FIGURA 12. Gráfico de Pareto, para intervalo de confiança de 95%, obtido para o planejamento fatorial da Redução de Cor.

Através dos coeficientes de regressão da Tabela 20 é possível obter o modelo codificado para a Redução de Cor, descrito pela equação a seguir:

$$\text{Redução de Cor} = 95{,}29 - 10{,}92 \cdot Curv + 0{,}71 \cdot P - 0{,}81 \cdot CC + 0{,}94 \cdot CP - 1{,}24 \cdot P \cdot CC - 1{,}79 \cdot P \cdot CP - 1{,}11 \cdot CC \cdot CP \quad (4)$$

TABELA 20. Coeficientes de Regressão para modelo não quadrático com intervalo de confiança de 95%, para a Redução de Cor.

	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	*p*
Efeito Principal	**95,29**	**0,32**	**0,0001**
Curvatura	**-10,92**	**0,61**	**0,0031**
(1) P	0,71	0,32	0,1550
(2) CC	-0,81	0,32	0,1256
(3) CP	0,94	0,32	0,0988
Interação P *x* CC	-1,24	0,32	0,0604
Interação P *x* CP	**-1,79**	**0,32**	**0,0304**
Interação CC *x* CP	-1,11	0,32	0,0732

P: pressão; CC: concentração de corante; CP: concentração de polímero

A Tabela 21 apresenta os valores experimentais, os valores calculados pelo modelo proposto e o erro que foi calculado pela equação (3) descrita anteriormente.

Observa-se pela Tabela 21 que o erro do modelo variou de 0,07 a 1,81% sendo que o valor médio do erro foi de 1,43%. Apesar da falta de ajuste ser significativa, o erro médio do modelo foi relativamente baixo, e possibilita a verificação de variáveis significativas no processo e tendências da Redução de Cor em função destas.

TABELA 21. Comparação entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo para a Redução de Cor.

Ensaio	P	CC	CP	Curv	Redução de Cor (%)		Erro (%)
					Experimental	Modelo	
1	-1	-1	-1	0	88,7	90,3	1,81
2	-1	-1	1	0	99,6	98,0	1,63
3	-1	+1	-1	0	95,0	93,4	1,71
4	-1	+1	+1	0	95,0	96,6	1,69
5	+1	-1	-1	0	99,4	97,8	1,63
6	+1	-1	+1	0	96,7	98,3	1,66
7	+1	+1	-1	0	94,3	95,9	1,70
8	+1	+1	+1	0	93,6	92,0	1,73
9	0	0	0	+1	84,3	84,4	0,07
10	0	0	0	+1	83,5	84,4	1,03
11	0	0	0	+1	85,3	84,4	1,11

A Figura 13 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a Redução de Cor em função das variáveis e Pressão e Concentração de Polímero na solução de preparação da membrana. Observa-se que para uma maior concentração de polímero, a variação da pressão não provoca alterações significativas na Redução de Cor, entretanto, para menor concentração de polímero, o aumento da pressão promove um aumento na Redução de Cor. Por outro lado, para uma maior pressão, a concentração de polímero na solução de preparação da membrana não provocou modificações significativas na Redução de Cor, mas para uma menor pressão, o aumento na concentração de polímero provocou um aumento significativo na retenção do corante.

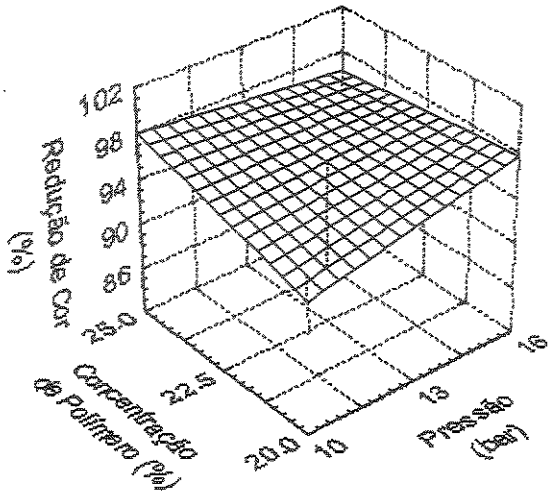


FIGURA 13. Superfície de reposta da Redução de Cor em função das variáveis Pressão e Concentração do Polímero na solução de preparação da membrana.

Para efeito de comparação dos resultados de Redução de Cor obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por outros pesquisadores em experimentos semelhantes, relatados na literatura, pode-se comentar que a ordem de grandeza da redução obtida que variou de 83 a 99%, assemelha-se à obtida por CHEN *et al.* (2002) usando membranas comerciais de polissulfona que foi de 98%, por KOYUNCU *et al.* (2004) usando membranas comerciais de polissulfona-poliamida, que foi próxima de 100% e por JULIANO (2004) usando membranas preparadas de polissulfona que variou de 95 a 98%. Os fluxos permeados obtidos para todos os pesquisadores também foram semelhantes.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2.1. Morfologia das Membranas

Membranas assimétricas consistem de uma camada de pele muito fina (a pele filtrante), uma subcamada (composta por macrocavidades e uma região esponjosa). Cada região apresenta características morfológicas e funcionais

especificas. A membrana assimétrica caracteriza-se pelo gradiente de porosidade na direção perpendicular à sua superfície, que é um fator importante para a obtenção de melhor desempenho durante o processo de nanofiltração.

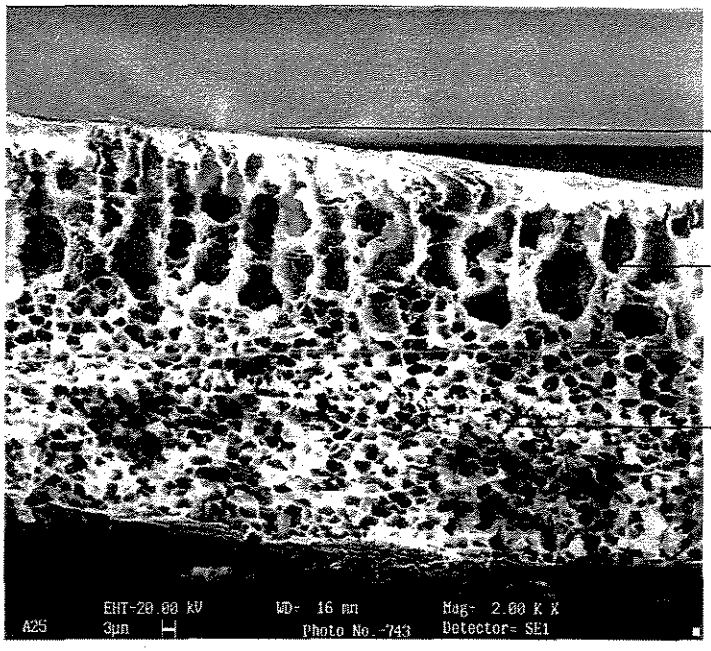
Diferentes regiões morfológicas são identificadas na Figura 14 através de fotomicrografias realizadas para a membrana assimétrica preparada com 25,0% (m/m) de PVDF na solução de preparação da membrana.

A Figura 14 (a) mostra a fratura de uma membrana na qual é possível observar a presença das três regiões distintas, pele filtrante, macrocavidades e região esponjosa e (b) mostra a superfície da membrana onde é observada a presença dos poros superficiais e a região superficial densa.

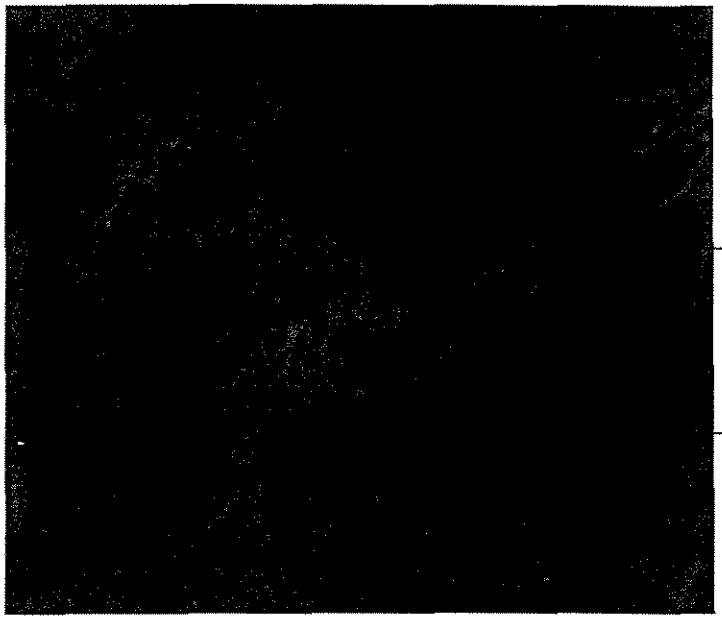
Todas as membranas preparadas e caracterizadas apresentaram estrutura assimétrica com subestruturas esponjosas e com macrocavidade variando em tamanho em função da concentração de PVDF. Membranas com maiores concentrações de PVDF apresentam espessuras maiores, subcamadas com menores macrocavidades e uma maior região esponjosa, como pode ser visto na Figura 15.

A variação na morfologia interna é resultado de fenômenos termodinâmicos e cinéticos que ocorrem durante a coagulação da superfície da membrana. Segundo BASSETTI (2002) a maior viscosidade da solução mais concentrada em polímero retarda a difusão do solvente e não-solvente e portanto a coagulação permitindo a formação de membranas mais fechadas, com menores macrocavidades e com maior região esponjosa. Tais estruturas também influenciam na resistência das membranas quando estas estão submetidas à pressão. As membranas que apresentam menores cavidades e uma maior região esponjosa apresentam maior resistência mecânica.

Nas Figuras 16, 17 e 18 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies das membranas preparadas com diferentes concentrações de PVDF nas soluções de preparação da membrana.

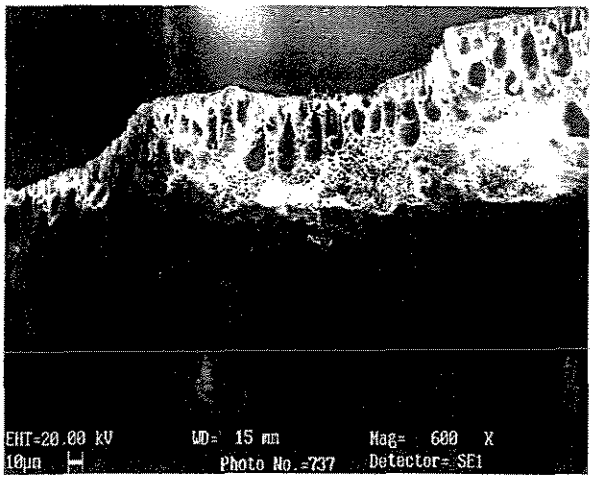


(a)

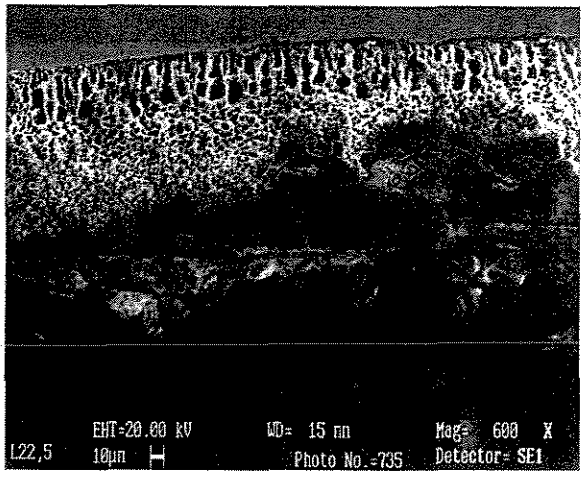


(b)

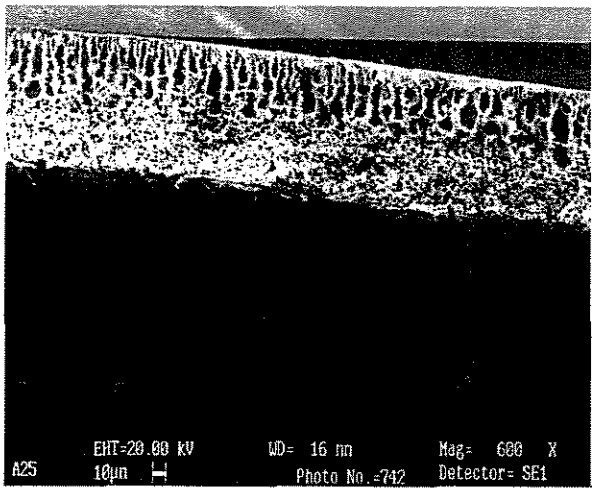
FIGURA 14. Fotomicrografias da fratura (a) e superfície (b) de uma membrana assimétrica preparada a partir de solução de PVDF a 25,0% (m/m) com indicação de suas diferentes regiões morfológicas.



20,0% de PVDF



22,5% de PVDF



25,0% de PVDF

FIGURA 15. Fotomicrografias das fraturas das membranas preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações de PVDF (aumentadas 600 vezes).

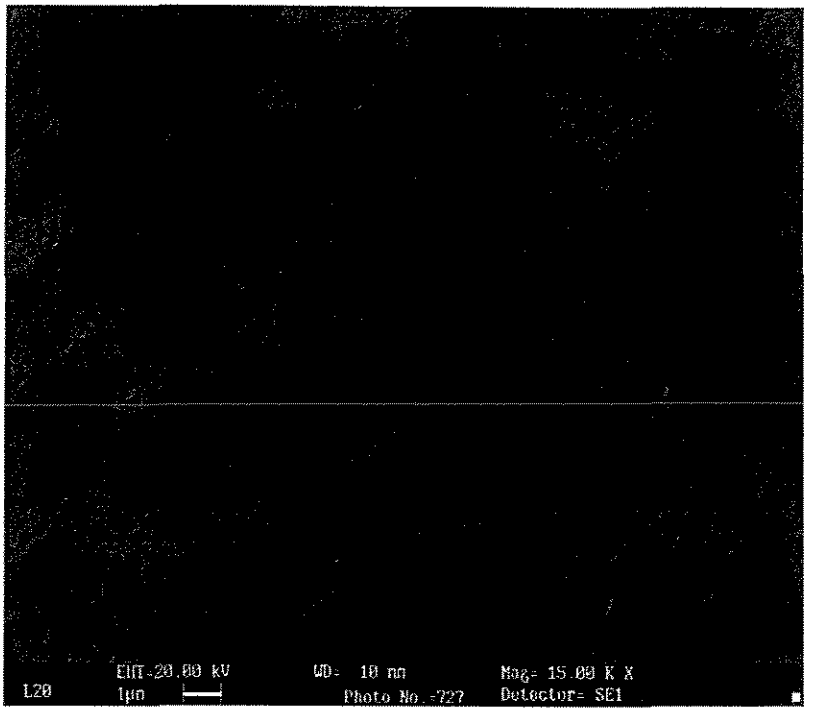


FIGURA 16. Fotomicrografia da superfície filtrante da membrana 20,0% aumentada 15000 vezes.

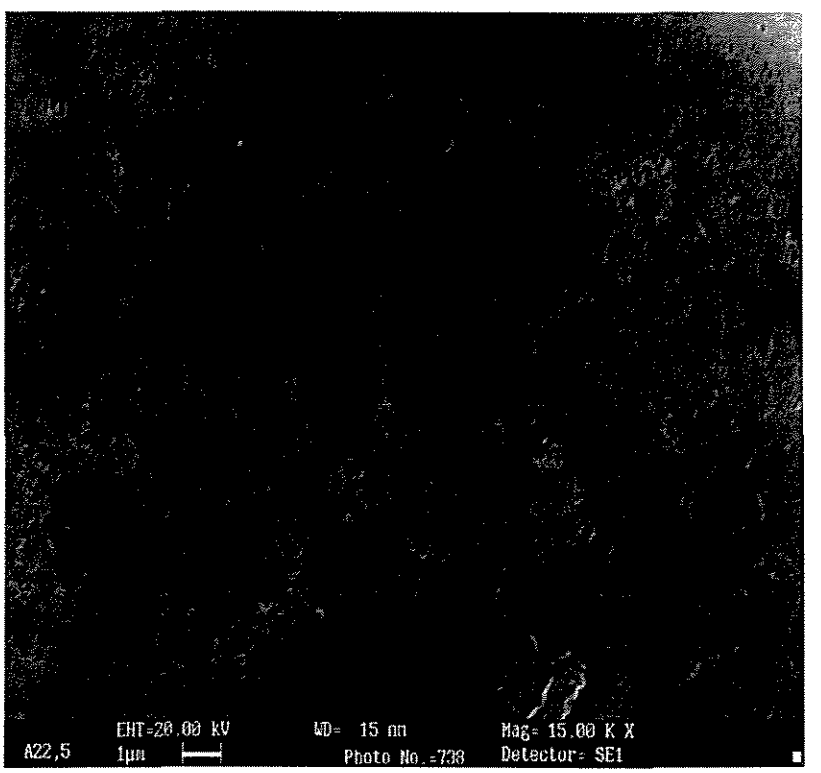


FIGURA 17. Fotomicrografia da superfície filtrante da membrana 22,5% aumentada 15000 vezes.

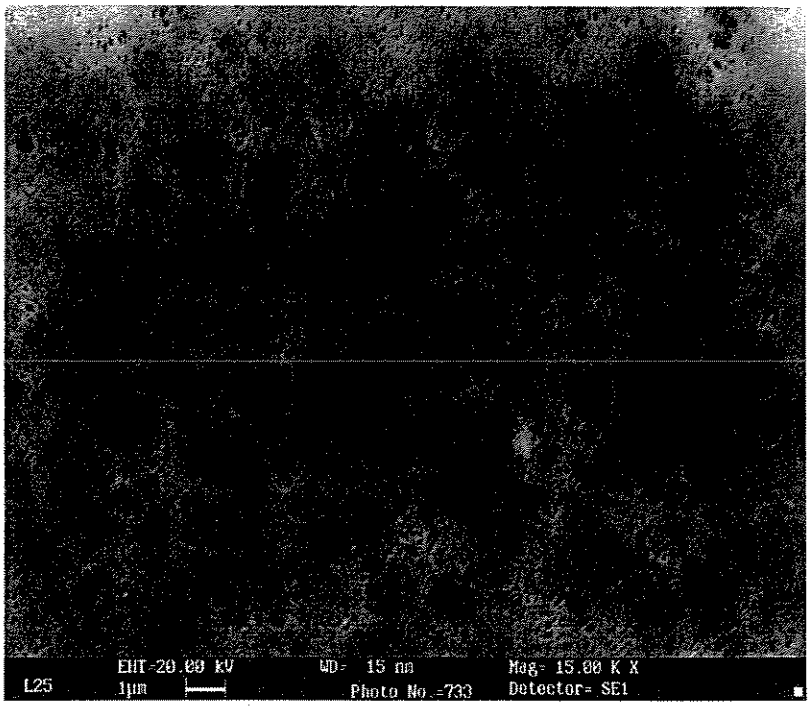


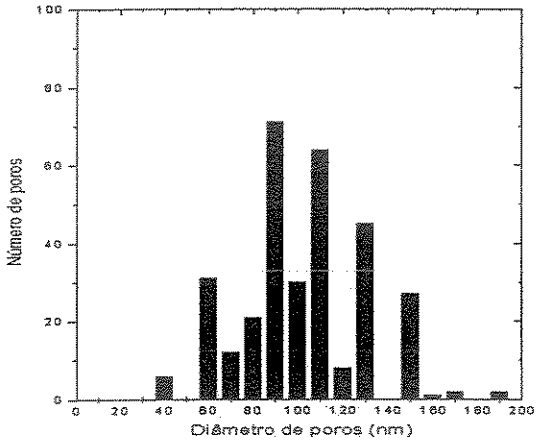
FIGURA 18. Fotomicrografia da superfície filtrante da membrana 25,0% aumentada 15000 vezes.

4.2.2 Distribuição de Diâmetro de Poros e Diâmetro Médio de Poros

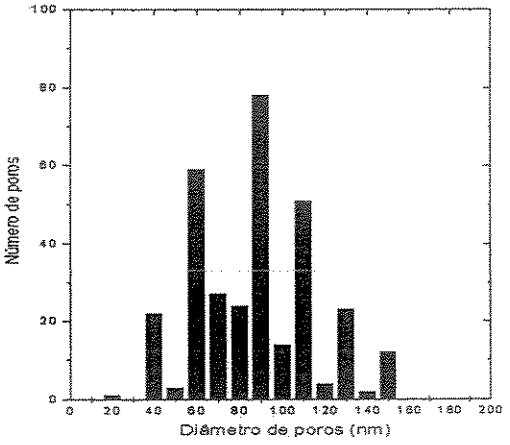
A determinação do diâmetro médio dos poros e da densidade superficial de poros de uma membrana é importante para a sua caracterização. Através do *software IMAGE TOOL*, versão *3.0 for Windows* disponível na internet (The University of Texas Health Science Center, San Antonio - Texas, desenvolvido por C. Donald Wilcox, S. Brent Dove, W. Doss McDavid e David B. Greer,) foram analisadas as fotomicrografias das superfícies das membranas preparadas e apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18. A medida do tamanho dos poros e a contagem do número de poros foi realizada para uma área correspondente a 50% da fotomicrografia.

A Figura 19 apresenta os histogramas das distribuições de tamanhos de poros superficiais das membranas 20,0% (a), 22,5% (b) e 25,0% (c) de PVDF. Observa-se que os histogramas apresentam populações com distribuição muito semelhantes à distribuição normal e com populações que variam de 20 a 200 nm.

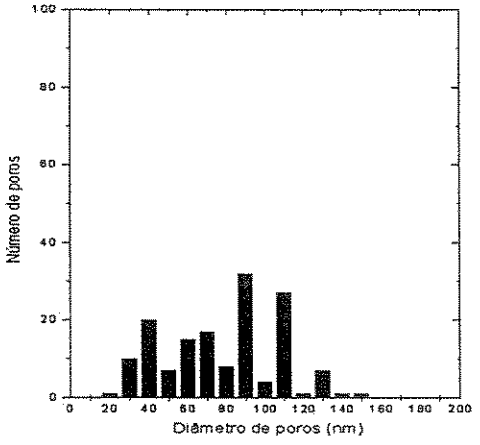
Os diâmetros médios dos poros foram 100, 85 e 78 nm, respectivamente, para as membranas 20,0, 22,5 e 25,0% de PVDF.



20,0% de PVDF



22,5% de PVDF



25,0% de PVDF

FIGURA 19. Histograma da distribuição de tamanhos de poros superficiais das membranas preparadas com diferentes concentrações de PVDF.

O tamanho médio de poro observado diminuiu com o aumento da concentração da solução de PVDF utilizada na confecção da membrana como era esperado, pois soluções poliméricas mais concentradas são mais viscosas levando a um retardamento na difusão dos solventes envolvidos e por isso gerando membranas mais fechadas.

A ordem de grandeza do diâmetro médio de poro calculado é maior do que a esperada para membranas de nanofiltração.Todavia pela Redução de Cor observada, pelo tamanho da molécula e solubilidade do corante, as membranas preparadas estão realizando nanofiltração, o que leva à hipótese de que o efeito da compactação da membrana nas pressões utilizadas é que está viabilizando a operação.

4.2.3 Densidade Superficial de Poros

Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos, para fins específicos, sejam desenvolvidas. A densidade superficial de poros, definida como a quantidade de poros por unidade de área da membrana, será expressa em poros/μm^2. É uma característica da membrana que merece consideração, a maior porosidade pode estar relacionada com um maior número de poros ou com o aumento do diâmetro destes.

A contagem dos poros das membranas também foi realizada através do *software IMAGE TOOL.* versão *3.0 for Windows*, a partir das fotomicrografias apresentadas nas Figuras 16,17 e 18.

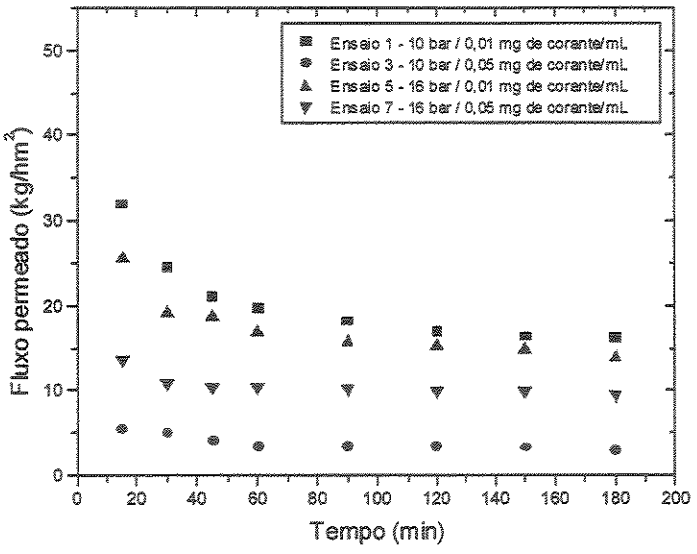
As superfícies filtrantes das membranas apresentaram densidade superficial de poros da ordem de 10 poros/μm^2 para todas as membranas, independentemente da concentração de PVDF, o que ajuda a explicar a pequena variação do fluxo permeado e redução de cor obtida entre as membranas.

4.3. Influência das Condições Operacionais Sobre o Desempenho das Membranas de Nanofiltração

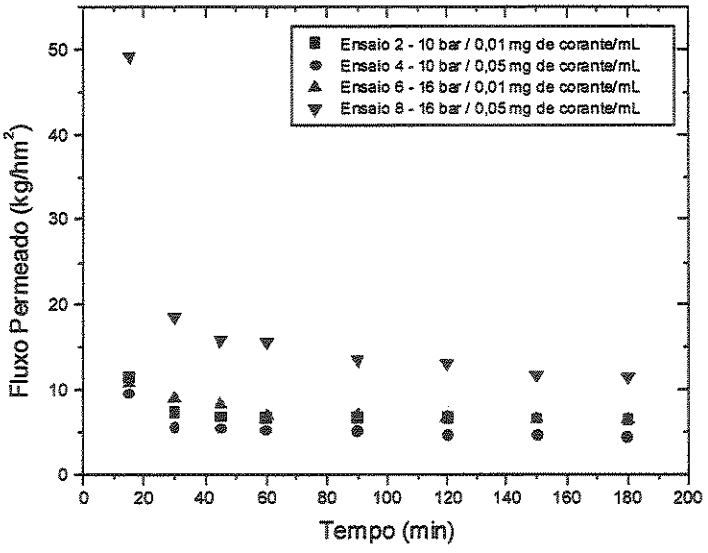
Processos com membrana têm suas próprias limitações, e o principal problema é o declínio do fluxo permeado durante a operação que ocorre devido à deposição das partículas do soluto sobre superfície e estrutura porosa da subcamada da membrana. A Figura 20 mostra que o fluxo permeado reduz-se no decorrer do tempo para todos os ensaios, sendo que em 180 minutos, seu valor

torna-se praticamente constante. Isto se deve provavelmente a ocorrência da compactação da membrana e do efeito do *fouling* sobre a membrana, o que deve ter levado a uma redução tanto dos poros da membrana, e tornando a estrutura da subcamada menos permeável. Também é possível verificar os perfis do Fluxo Permeado, para a membrana contendo 25,0% de PVDF (Figura 20b), são muito parecidos, quase sobre postos. Por outro lado os perfis para a membrana contendo 20,0% de PVDF (Figura 20a) estão mais distintos.

Este comportamento parece indicar uma estrutura mais fechada na membrana de 25,0% de PVDF com maior região esponjosa como foi constatada através do MEV.



(a)



(b)

FIGURA 20. Efeito da pressão sobre o fluxo permeado, para a nanofiltração do corante reativo da membrana 20,0%(a) e 25,0%(b) de PVDF.

4.3.1. Ensaios de Permeabilidade à água

Através dos dados apresentados na Tabela 22, verifica-se que o aumento da concentração de PVDF na solução polimérica influenciou consideravelmente a permeabilidade à água, proporcionando um decréscimo acentuado desta. Isto acontece devido à solução polimérica estar mais concentrada, e mais viscosa, portanto, mais próxima do seu ponto de coagulação, pela maior proximidade entre as cadeias do polímero, dificultando a difusão e contra-difusão dos solventes retardando a coagulação da subcamada e gerando uma estrutura mais fechada com menores macrocavidades e maior região esponjosa.

Observa-se também que o fluxo do corante é sempre menor do que o fluxo da água, o que já é esperado, uma vez que presença das moléculas de corante gera a polarização por concentração e talvez um possível *fouling,* dificultando a passagem do permeado. Também deve-se verificar que os fluxos da água apresentam uma pequena diferença de valor para um par de ensaios como 1 e 3 que apresentam a mesma solução de operação e concentração de polímero da membrana. Embora as concentrações de corante sejam diferentes, esta diferença também pode ser creditada à falta de uniformidade das membranas, já que o processo de confecção das mesmas é manual e a reprodutibilidade da estrutura, mesmo numa membrana é difícil de ser obtida.

TABELA 22. Composição das membranas e valores de permeabilidade à água e fluxo permeado para as soluções de corante reativo.

Ensaio	Pressão bar	Concentração Corante (mg/mL)	Concentração Polímero (%)	Permeabilidade à água destilada* (kg/hm^2)	Fluxo Permeado**(kg/hm^2)
1	10	0,01	20,0	20,2	16,5
2	10	0,01	25,0	14,5	7,0
3	10	0,05	20,0	17,1	3,5
4	10	0,05	25,0	12,0	5,0
5	16	0,01	20,0	19,2	15,0
6	16	0,01	25,0	14,5	7,0
7	16	0,05	20,0	19,2	10,5
8	16	0,05	25,0	15,5	12,0
PC1	13	0,03	22,5	16,5	9,5
PC2	13	0,03	22,5	15,5	10,0
PC3	13	0,03	22,5	19,5	9,5

*após 1h de NF **após 3h de NF

4.3.2. Efeito da Pressurização Gradativa da Célula de Filtração na Permeabilidade à Água

A Figura 21 mostra o efeito da pressurização gradativa da célula no Fluxo Permeado da água para a membrana contendo 20,0% de PVDF. Observa-se que o aumento da pressão promoveu um aumento no Fluxo Permeado, no entanto após 150 minutos de pressurização crescente, manteve-se a pressão da célula em 16 bar, por 100 minutos, ocorrendo neste intervalo uma queda no Fluxo Permeado de água destilada de 110 para 80 kg/hm^2.

Por outro lado, os ensaios 5 e 7 cuja pressurização foi realizada de uma só vez, e com a mesma membrana (20,0% de PVDF) e 16 bar, mostraram um fluxo permeado de água da ordem de 20 kg/hm^2 após 60 minutos de filtração. Este fluxo permeado de água destilada é cerca de quatro vezes menor que o fluxo obtido após a pressurização gradativa e lenta. Desta forma é possível afirmar que o processo de pressurização pode ser importante na determinação do fluxo permeado através da membrana, e isto se deve à compactação da membrana que

ocorre de forma menos drástica no processo gradativo, o que favorece um maior fluxo.

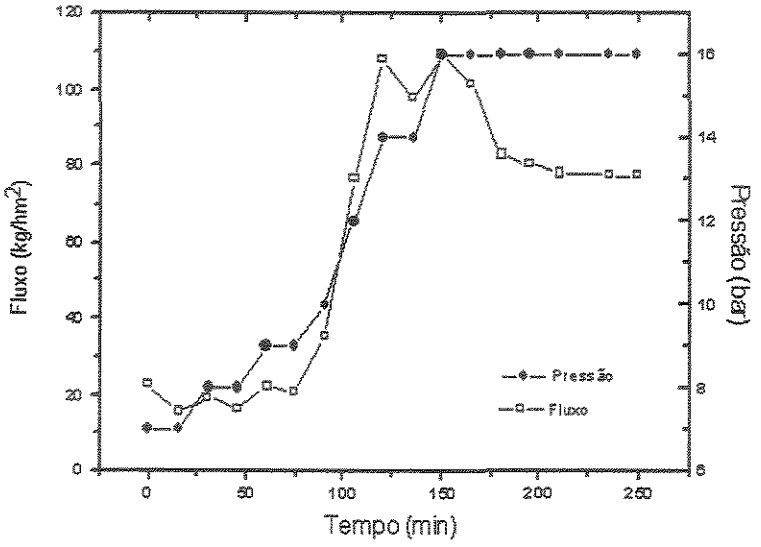


FIGURA 21. Efeito do aumento gradativo da pressão sobre o fluxo permeado de água destilada para a membrana de 20,0% de PVDF. Temperatura de 25°C

4.3.3. Efeito da Variação de Temperatura no Fluxo Permeado de Água Destilada

Nesta etapa do trabalho foi investigado o efeito da temperatura em relação ao fluxo permeado da água destilada. A Figura 22 apresenta o comportamento do fluxo permeado da água destilada para a membrana de 20,0% de PVDF à pressão 16 bar com diferentes temperaturas (ambiente, 40 e 50°C).

O fluxo permeado de água vai diminuindo com o decorrer do tempo até se tornar constante devido à compactação da membrana.

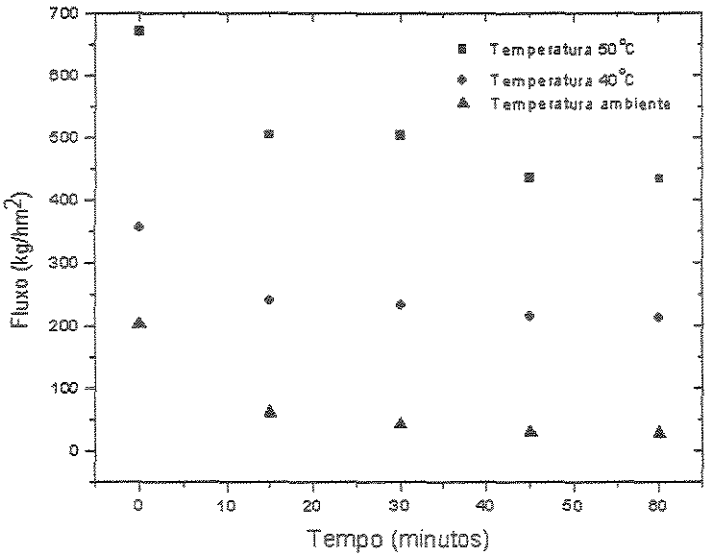


FIGURA 22. Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado de água destilada para a filtração com a membrana 20,0% de PVDF, a 16 bar

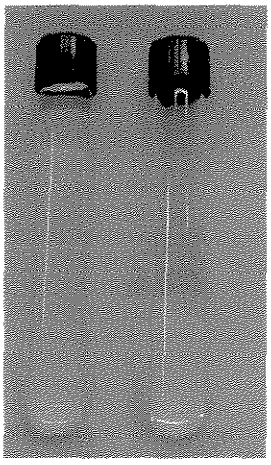
Conforme o esperado o aumento da temperatura resultou em um aumento do fluxo permeado, pois o aumento da temperatura diminui a viscosidade da água ou de uma solução, aumentando a difusividade e o fluxo através da membrana. Isto também foi observado por JIRARATANANON *et al.* (2000) e GROSS *et al.* (1999) para nanofiltração de soluções de corantes.

Segundo CHERYAN (1986) de modo geral, temperaturas altas resultam em maiores fluxos permeados, pois diminuem a viscosidade da solução e proporcionam uma velocidade de difusão mais elevada. Mesmo contribuindo significativamente no aumento do fluxo permeado, tem-se que levar em conta que ensaios realizados com temperaturas muito altas podem trazer problemas, tanto na estrutura da membrana como também na solução a ser filtrada.

Na indústria têxtil os efluentes gerados na tinturaria estão normalmente na faixa de 80-90°C, sendo que estes podem ser tratados quando estiverem em torno de 50°C. Dependendo da etapa do processo de tingimento, na qual a água será reutilizada, os processos com membrana a altas temperaturas tornam-se vantajosos por apresentar maiores fluxos permeados e recuperação além da água, de energia na forma de calor (água quente).

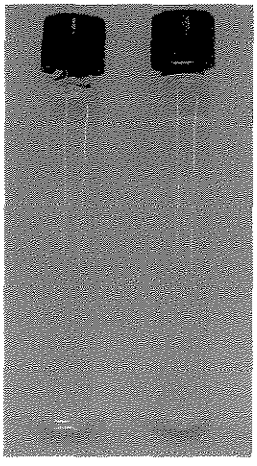
4.3.4. Qualidade do Permeado

Através das Figuras 23 e 24 podem ser observadas as diferenças na coloração entre as amostras de solução de corante, antes e do permeado após a nanofiltração.



(a) (b)

FIGURA 23. Amostras de uma solução 0,05 mg/mL de corante reativo antes da nanofiltração (a) e do permeado obtido após 3 horas de nanofiltração (b) com membrana de 25,0% e pressão de16 bar.



(a) (b)

FIGURA 24. Amostra de uma solução 0,03 mg/mL de corante reativo antes da nanofiltração (a) e o permeado obtido após 3 horas de nanofiltração (b) com membrana 22,5% de PVDF e pressão de 13 bar.

Como observado através das Figuras 23 e 24, a diferença na coloração entre as amostras de solução de corante original e do permeado, após 3 horas a nanofiltração, comprovam a eficiência do processo de nanofiltração na remoção do corante reativo, as amostras do permeado eram quase incolores, tendo-se conseguido até 99% da remoção da cor.

4.4 Efeito da Limpeza na Restauração da Permeabilidade à Água Destilada após Ensaios de Nanofiltração com Corante Reativo

O ensaio envolvendo a limpeza da membrana tem como objetivo a restauração da sua permeabilidade à água. O ensaio foi realizado com a membrana 20,0% de PVDF, em quatro etapas:

A. Filtração com água destilada por 1 hora;
B. Nanofiltração da solução de corante reativo (0,01 mg/mL) por 3 horas;
C. Limpeza através da passagem de água destilada pela membrana por 2 horas;
D. Filtração com água destilada por 1 hora.

Todas as etapas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) e 16 bar de pressão e tiveram como objetivo verificar um possível entupimento dos poros da membrana, e formação de uma camada de gel, após 3 horas de filtração do corante reativo, e isto foi feito através da medida do fluxo de água destilada antes e após a nanofiltração do corante reativo por 3 horas seguida de limpeza com água destilada por 2 horas.

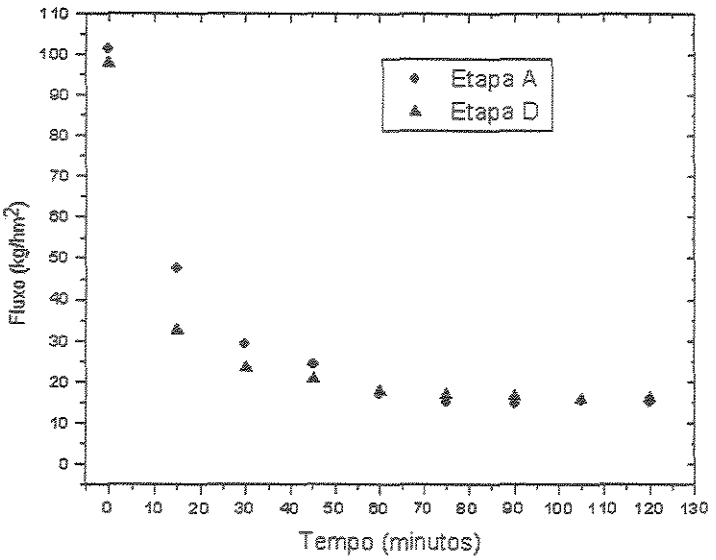


FIGURA 25. Fluxo de água destilada antes (etapa A) e após a nanofiltração da solução de 0,01mg/mL de corante reativo por 3 horas seguida de uma limpeza com água destilada por 2 horas (etapa D), para a membrana 20% de PVDF, à 6 bar e 25°C.

Como pode ser observado na Figura 25, com o procedimento de limpeza utilizado a membrana praticamente retornou aos valores inicias de permeabilidade à água destilada. O fluxo da água não diminui, como esperado, após a filtração com corante e a limpeza apenas com água (etapa D). Estes resultados demonstram que não houve significativa colmatagem e nem formação da camada de gel para o ensaio realizado, que normalmente prejudicam o desempenho da membrana, em relação ao fluxo permeado.

A limpeza feita na membrana, apenas com água destilada, pode ter retirado moléculas de corante ligadas à superfície e estrutura porosa da membrana que constituíram o *fouling*, visto o corante usado ser solúvel em água, mas uma vez que a filtração foi perpendicular, caso houvesse a camada de gel depositada, ela não poderia ser removida totalmente, e por isso acredita-se que não ocorreu a formação desta camada na superfície da membrana.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostram que nanofiltração de soluções de corante reativo, como efluente modelo, em membranas de PVDF constitui um método eficiente para a redução de cor, obtendo-se a Redução de Cor de 83 a 99%, para os fluxos de permeados que variaram de 16,5 a 3,5 kg/hm^2, entretanto, considerados relativamente baixos para uma aplicação industrial com grandes volumes a tratar.

O planejamento fatorial implementado teve como benefício a redução de experimentos realizados e possibilitou o ajuste de um modelo linear para o fluxo permeado em função das variáveis estudadas (pressão da célula, concentração de corante da solução e concentração de polímero da membrana), sendo que todas as variáveis estudadas afetaram o fluxo permeado.

O modelo linear não se ajustou aos dados de Redução de cor obtidos no planejamento fatorial, por isso foi realizada a checagem da curvatura conforme recomendando pelo *software Statistica* utilizado na análise dos resultados do planejamento.Tal checagem sugeriu que o modelo para a Redução de cor é quadrático, mas este não foi determinado devido à exigência de pontos axiais, não programados no planejamento fatorial implementado.

As membranas de PVDF preparadas utilizando a técnica de inversão de fases apresentaram estruturas morfológicas assimétricas bem definidas. Membranas com maior concentração de polímero levaram a formação de membranas mais espessa, mas com menor cavidade na subcamada e maior região esponjosa.

O diâmetro médio dos poros superficiais e a densidade superficial de poros não variaram significantemente com a concentração de PVDF, o que ajuda a explicar as diferenças pouco significativas de desempenho e seletividade entre as membranas quando as mesmas condições operacionais foram utilizadas.

O estudo da pressurização gradativa da célula de filtração até 16 bar realizado de forma independente do planejamento experimental, aumentou cerca de 4 vezes o fluxo permeado da água destilada após 1 hora de filtração quando comparado ao obtido com estabelecimento da pressão de 16 bar desde o início do

experimento utilizado no planejamento de experimental, o que leva à conclusão de que a compactação da membrana ocorre sempre e é uma importante variável para o fluxo permeado obtido, que será afetado favoravelmente por todas as ações que minimizem esta compactação, tal como uma pressurização gradual ou uma melhoria da resistência mecânica da estrutura da membrana. Por outro lado, visto serem variáveis de comportamento inverso, caso o fluxo permeado melhore haverá diminuição na Redução de Cor.

A limpeza da membrana, nas condições estabelecidas, foi bastante eficiente, pois conseguiu restaurar o valor de fluxo permeado de água próximo ao inicial, o que leva a concluir que para as condições testadas não houve formação de camada gel e o *fouling* deve ter sido muito pequeno.

Este trabalho permitiu um aprendizado sobre a técnica de preparação e caracterização de membranas e mostrou que a partir do PVDF e de outros polímeros, outros tipos de membranas poderão ser preparadas com características distintas quanto à morfologia, permeabilidade à água e nível Redução de Cor. Portanto processos com membrana mostram-se promissores para tratar o efluente líquido das tinturarias da indústria têxtil onde já são utilizados para a recuperação de gomas, visando o reuso da água e a recuperação de energia no processo, assim como a recuperação de corantes e outras substâncias químicas auxiliares utilizadas, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

6. SUGESTÕES:

- Realizar a preparação de membranas com outros polímeros: poliamidas aromáticas, polisulfona, polietersulfona, visando obter melhores fluxos permeados e Redução de Cor;
- Realizar ensaios à temperatura mais alta e com efluente têxtil real que contém outros componentes que certamente interferirão no processo especialmente com relação ao *fouling*;
- Utilização de membranas em sistema de escoamento tangencial para a minimização da polarização por concentração e *fouling*;
- Caracterizar por MEV e permeabilidade à água e realizar ensaios de compactação com a pressão para o suporte poroso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, A. J., Características e sistemas de tratamento de águas residuárias das indústrias têxteis - Uma Primeira Abordagem. ***II Conferencia Internacional Têxtil / Confecção***. Rio de Janeiro: Senai / Cetiqt, 1999.

AKBARI, A.; REMIGY, J.C.; APTEL, P., Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. ***Chemical Engineering and Processing***, v.41, p.601-609, 2002.

AMARAL, I. O.G., PERES, L ; ZBOROWISK SOBRINHO, L., CASSOLA, L. S.. Aplicação da Ultrafiltração com Membrana Mineral na Recuperação de Poli (Álcool Vinílico) de Efluente Modelo, Típico da Indústria Têxtil. ***IV Congresso Ibero Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas***, Florianópolis, 2003.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., ***Manual de Engenharia Têxtil***, v.2, Fundação Caloute Gulbenkian, 1984.

BASSETTI, F. J., ***Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas***. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Tese (Doutorado)

BORGES, C. P., ***Fabricação de membranas***. Apostila: Escola Latino Americana de Processos com Membranas, COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

BOTTINO, A.; CAPANNELI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO. P., Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. ***Journal of Membrane***, v.166, p.23-29, 2000.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B., ***Planejamento e otimização de experimentos***, Editora da Unicamp, Campinas, p.61-177, 1995.

CANTELLI, D. L., ***Reuso de água de processo indústrial: uma proposta para o setor têxtil.*** Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, 1999. Dissertação (Mestrado).

CHEN, V; TANG, C., Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, ***Desalination***, v.143, p.11-20, 2002.

CHERYAN, M., ***Ultrafiltration Handbook***. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1986.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J., Characterization of textile wastewaters – a review. ***Environmental Technology***, v.15, p 917-929, junho 1994.

DASGUPTA, S.; CHAKRABORTY, S.; PURKAIT, M.K.; DE, S; BASU, J. K., Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. ***Separation and Purification Technology***, 31, p.141-151, 2003.

FREITAS, K. R., ***Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil.*** Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Dissertação (Mestrado).

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B., Corantes têxteis. ***Química Nova***, v.23, n1, p.71-78, jan./fev 2000.

GROSS, R.; SCHÄFER, T.; JANITZA, J.; TRAUTER, J., Nanofiltração de efluentes de tinturaria. ***Química Têxtil***, p.44-55, Setembro, 1999.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., ***Processos de separação com membranas***. Apostila, COPPE /UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

HART, E., Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo, ***Química Têxtil***, n.36, p.07-10,1994.

IMAGE TOOL, versão *3.0 for Windows,* The University of Texas Health Science Center, San Antonio - Texas, http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/download.html. Acesso em 15 setembro 2004

JIRARATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P., Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, ***Desalination***, v.130, p.177-183, 2000.

JONSSON, C.; JONSSON, A-S., Influence of the membrane material on the adsoptive fouling of ultrafiltration membranes. ***Journal Membrane Science***, [s.l.], v.108, p.79-87, 1995.

JULIANO, L. N., ***Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da industria têxtil***. Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. Tese (Doutorado).

KOYUNCU, I; KURAL, E; TOPACIK, D., Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry. ***Water Science and Technology***, v. 43, n.10, p. 233–240, 2001.

KOYUNCU, I., Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity, ***Desalination***, v.143, p.243-253, 2002.

KOYUNCU, I.; TOPACIK, D.; YUKSEL, E., Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, ***Separation and Purification Technology*** v.36, p.77-85, 2004

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S. G.; DÚRAN, N., Novas tendências no tratamento de efluente têxtil, ***Química Nova***, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEBRUN, R. E.; YAZHEN, X.; GALLO, P.J.; BLOND, P., Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. ***Separation Science And Technology***, v.34, n.13, p.2501-2519, 1999.

LEUBE, H., *et al.*, ***Textile dyeing – legal aspects, toxixology, and ecology*** - Ullmann's Encyclopedia of Indústrial Chemistry, Sixth Edition, 2001 Eletronic Realise.

MARCUCCI, M; NOSENZO, G; CAPANNELLI, G; CIABATTI, I; CORRIERI, D; CIARDELLI, G., Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, ***Desalination***, v.138, p.75-82, 2001.

MARTINELLI, U. A; BREHMER, M. C., Corantes e resinas em ação combinada, ***Textília***, n.13, p.54-60, 1994.

NOBLE, R.D; STERN, S.A., ***Membrane Separantions Technology Principles and Applications***, Elselvier p. 23-29-65, 1995.

NOWAK, K.M.; WINNICKI, T.; WISNIEWSKI, J., Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents, ***Desalination***, v.71, p. 127-135, 1989.

NUNES, S. P., ***Preparação de Membranas***, Apostila: Escola Latino Americana de Processos com Membranas. Rio de Janeiro: UFRJ, 1994.

NYSTRÖM, M; KAIPIA, L; LUQUE, S., Fouling and retention of nanofiltration membranes, ***Journal Membrane Science***, v.98, p.249-262, 1995.

OLIVEIRA, E. H. P., ***Preparação de membranas microporosas para tratamento de efluentes da indústria de alimentos***, Florianópolis: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. Dissertação (Mestrado).

OLIVEIRA, E. H. P., ***Tratamento de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração***, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Exame de Qualificação (Doutorado)

OSADA, Y.; NAKAGAWA, T., ***Membrane Science and Technology***. Ed. Marcel Dekker Publishers, New York, NY, 19 p.4-23, 1992.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J., Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis - uma primeira abordagem. ***Química Têxtil***, p.22-39, Setembro, 1998.

PETRUS, J. C. C., ***Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de suco de frutas.*** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 1997. Tese (Doutorado)

RIBEIRO, R.M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M.L., Colour removal from a textile effluent by synthetic membranes. ***Proccedings of ENPROMER 2001***, v.2, p.1201-1206, 2001.

SFORÇA, M. L., ***Membranas de poliamida para ultra - e nanofiltração***. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1995. Dissertação (Mestrado).

SILVA, A. F.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C. B.; SILVA, C. F.; SANTOS, W. L. F.; KOROISHI, E. T., Determinação de isotermas de adsorção de corantes têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. ***Acta Scientiarum***, v.22, n.5, p.1185-1188, 2000.

SONG, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of memb rane fouling. ***Journal of Membrane Science***, [s.l.], v.139, p.183-200, 1998.

STENGAARD, F.F., Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. ***Journal of Membrane Science***, v.36, p.257-275, 1998.

STRATHMANN, H., ***Membranes and Membrane Separation Process - Membrane Preparation and Characterization***. Ullmann's Encyclopedia of Indústrial Chemistry, Sixth Edition, 2001 Eletronic Realise.

TANG, C; CHEN, V., Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, ***Desalination***, v.143, p.11-20, 2002.

TAPPE *et al.*, ***Reactive dyes - introduction*** - Ullmann's Encyclopedia of Indústrial Chemistry, Sixth Edition, 2001 Eletronic Realise.

VAN DER BRUGGEN, B; DE VREESE, I; VANDECASTEELE, C., Water reclamation in the textile industry: nanofiltration of dye baths for wool dyeing, ***Ind. Eng. Chem. Res***, v.40, n. 18, p.3973-3978, 2001.

WEINGARTNER, E., *et al.*, ***Water - membrane separation processes in water treatment*** - Ullmann's Encyclopedia of Indústrial Chemistry, Sixth Edition, 2001 Eletronic Realise.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A., O descarte dos Corantes Têxteis. ***Ciência Hoje***, v.29, n.174, p.61-64, 2001.