

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

**“ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANA MINERAL DE EFLUENTE MODELO  
DE DESENGOMAGEM TÊXTIL PARA RECUPERAÇÃO DE PVA E ÁGUA.”**

**ILIANA DE OLIVEIRA GUIMARÃES AMARAL**

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> LEILA PERES**

Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas – São Paulo

Agosto de 2004

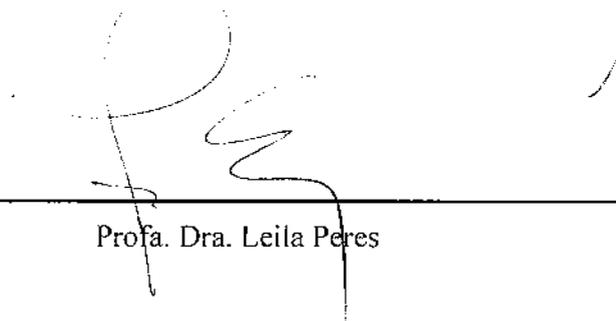
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Am13u      Amaral, Iliana de Oliveira Guimarães  
                Ultrafiltração com membrana mineral de efluente  
                modelo de desengomagem têxtil para recuperação de  
                PVA e água / Iliana de Oliveira Guimarães Amaral. --  
                Campinas, SP: [s.n.], 2004.

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

                1. Água. 2. Ultrafiltração. 3. Indústria têxtil. I.  
                Peres, Leila. II. Universidade Estadual de Campinas.  
                Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Iliana de Oliveira Guimarães Amaral e aprovada no dia 31 de Agosto de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



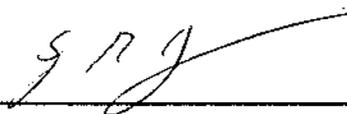
---

Profa. Dra. Leila Peres



---

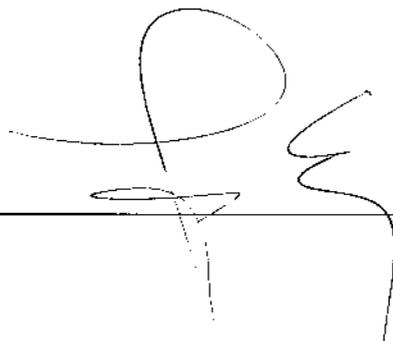
Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Iliana de Oliveira Guimarães Amaral e aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de Agosto de 2004.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'P' followed by a series of loops and a long vertical stroke extending downwards.

---

Prof. Dra. Leila Peres  
Orientadora

## **DEDICATÓRIA**

À minha mãe M<sup>a</sup> das Graças e ao meu querido esposo Juliano.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp por ter me concedido a oportunidade de realizar o mestrado.
- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres pela sua compreensão, bom humor e orientação na realização deste trabalho.
- À CAPES pelo apoio financeiro recebido.
- Aos alunos de iniciação científica da Engenharia Química que colaboraram ativamente na execução deste trabalho: Leandro S. Cassola e Leonardo Z. Sobrinho.
- Ao Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig (FEA-UNICAMP) pelo empréstimo da bomba de deslocamento positivo tipo Nemo - Netzsch necessária aos ensaios de ultrafiltração.
- Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, pela ajuda e constante estímulo.
- Aos meus pais, M<sup>a</sup> das Graças e Osvaldo, e irmãos, Eveline e Osvaldo Jr., pelo carinho e incentivo para a finalização deste trabalho.
- Ao meu esposo Juliano pelas sugestões, fotografias e ilustrações deste trabalho além do amor e companhia sempre.
- À Deus por mais esta oportunidade de crescimento.

## **EPIGRAFE**

*"Há uma quantidade enorme de indivíduos, organizações e empresas trabalhando para solucionar a "sombria aritmética da água". Alguns estão resgatando antigas técnicas, como coletar água da chuva; outros recorrem a tecnologias do século 21. Mas em suas campanhas pela conservação dos recursos hídricos, todos têm duas coisas em comum: o desejo de obter a máxima eficiência de cada gota d'água e a fé nas soluções locais e nos incentivos do mercado livre."*

(Montaigne, 2002)

# SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Propriedades do PVA.....	4
2.2. Membranas.....	5
2.2.1. Evolução tecnológica das membranas.....	5
2.2.2. Processos de separação por membranas.....	6
2.2.3. Morfologia das membranas.....	9
2.2.4. Configuração das membranas.....	10
2.2.4.1. Planas e espirais.....	10
2.2.4.2. Fibras ocas e tubos capilares.....	11
2.2.4.3. Tubulares.....	12
2.2.5. Porosidade e seletividade das membranas.....	13
2.2.6. Fenômenos que limitam o fluxo de permeado.....	14
2.2.7. A operação de limpeza das membranas.....	18
2.2.8. Parâmetros operacionais.....	19
2.3. Impacto da indústria têxtil no ambiente.....	21
2.4. Engomagem e desengomagem.....	22
2.5. Métodos de eliminação das gomas de efluentes de desengomagem têxteis.....	23

2.6. Aplicação da ultrafiltração na recuperação de PVA e água de efluentes de desengomagem têxteis.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1. Materiais.....	29
3.1.1. Material polimérico.....	29
3.1.2. Reagentes.....	29
3.1.3. Equipamentos.....	29
3.1.4. Unidade de ultrafiltração.....	30
3.2. Métodos.....	32
3.2.1. Ensaio com reciclo total de permeado ( $F_c=1$ ).....	32
3.2.2. Ensaio com concentração em batelada.....	34
3.2.3. Soluções de PVA.....	35
3.2.4. Limpeza das membranas.....	35
3.2.5. Cálculo dos parâmetros usados para a análise da eficiência e desempenho do processo de ultrafiltração.....	36
3.2.5.1. Coeficiente de retenção, R%.....	36
3.2.5.2. Concentração de PVA no permeado, $C_p$ .....	37
3.2.5.3. Fluxo de permeado, J.....	38
3.2.5.4. Fator de concentração, $F_c$ .....	38
3.2.5.5. Pressão transmembrana.....	39
3.3. Modelos Matemáticos.....	39
3.3.1. Modelo das Resistências em Série.....	39
3.3.2. Modelos matemáticos para o <i>fouling</i> .....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1. Ensaio com reciclo total de permeado ( $F_c=1$ ).....	42

4.1.1. 1ª etapa: Ensaio de UF com água deionizada.....	42
4.1.2. 2ª etapa: Ensaio de UF com soluções de PVA.....	44
4.1.3. 3ª etapa: Ensaio de UF com água deionizada, após limpeza superficial da membrana.....	47
4.2. Ensaio com concentração em batelada.....	52
5. CONCLUSÕES.....	65
5.1. Ensaio com reciclo total de permeado ( $F_c=1$ ).....	65
5.2. Ensaio com concentração em batelada.....	67
5.3. Sugestões para trabalhos futuros.....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

## RESUMO

Neste estudo investigou-se a recuperação de poli(álcool vinílico), PVA, e de água de um efluente modelo de desengomagem têxtil em ensaios de ultrafiltração tangencial realizados com reciclo total de permeado ( $F_c=1$ ) e em batelada. Foram utilizadas duas membranas minerais CARBOSEP (suporte de carbono e óxido de zirconila), uma de ultrafiltração, M8, com massa molar de corte de 50.000 g/mol, e outra de microfiltração, M14, com diâmetro médio de poro de 0,14  $\mu\text{m}$ .

Nos ensaios com reciclo total de permeado o desempenho das membranas, obtido através do fluxo de permeado, J, bem como a sua seletividade, dada através do coeficiente de retenção de PVA, R%, foram avaliados em função da pressão (1 - 5  $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) e da concentração da solução de PVA, que variou de 0,1 - 2,0% (m/v), mantendo-se a temperatura e a velocidade de escoamento tangencial constantes ( $T=50^\circ\text{C}$  e  $v=1,2 \text{ m.s}^{-1}$ ). O efeito da pressão não foi significativo acima de 3  $\text{kgf.cm}^{-2}$ . O aumento da concentração da solução de PVA ocasionou sempre uma diminuição de J, que variou em média de 100  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para a concentração de 0,10% até cerca de 10  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , para as concentrações maiores, sendo para a membrana M14 metade daqueles observados para a membrana M8, devido ao fenômeno de *fouling* (bloqueio e/ou entupimento parcial dos poros da subcamada da membrana) efeito evidenciado pela maior dificuldade de limpeza desta membrana. O Modelo das Resistências em Série foi utilizado para a determinação experimental das várias resistências envolvidas (intrínseca da membrana, da camada gel-polarizada e do *fouling*). A resistência da camada gel-polarizada mostrou-se determinante.

Nos ensaios de concentração em batelada, o fluxo de permeado e o coeficiente de retenção de PVA, foram avaliados, mantendo-se a temperatura, a pressão e a velocidade tangencial constantes ( $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3\text{kgf.cm}^{-2}$  e  $v=1,2\text{m.s}^{-1}$ ). O índice de refração foi o parâmetro usado para determinação da concentração de PVA no permeado e cálculo do R%. O principal problema verificado nos dois tipos de ensaio foi o acentuado declínio do fluxo de permeado desde o início dos ensaios, causado principalmente pelo acúmulo de moléculas de PVA na superfície da membrana (camada gel-polarizada) e possivelmente nos

poros das membranas (*fouling*). O fluxo de permeado ficou em torno de  $10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  a partir da consolidação do *fouling*.

Verificou-se que embora as porosidades das membranas M8 e M14 sejam bastante diferentes, a partir de  $F_c=3,0$  e  $t=7,5\text{h}$  não houve diferença significativa no fluxo de permeado nem no coeficiente de retenção obtido ( $>90\%$ ), novamente como consequência da camada de gel formada que passa a controlar o processo. Por isso, a melhor escolha para o processo seria a membrana M8, não pelo seu melhor desempenho ou eficiência que são semelhantes aos obtidos para a M14, mas pela sua maior facilidade de limpeza.

**Palavras Chave:** Ultrafiltração; PVA; Água; Membranas minerais; Recuperação; Poli(álcool vinílico); Desengomagem; Efluente têxtil.

## ABSTRACT

The recovery of polyvinyl alcohol, PVA, and water from an artificial textile desizing effluent, using ultrafiltration with tubular mineral membranes in a bench unit, was investigated in this work. Two different CARBOSEP membranes (carbon support with a fine inner pellicle of zirconyl oxide) were used: an ultrafiltration membrane with molecular weight cut-off of 50.000 g/gmol (M8) and another one of microfiltration with averaged pore diameter of 0,14  $\mu\text{m}$  (M14).

The membrane performance was evaluated by the flux of permeate,  $J$ , and the membrane selectivity by the PVA retention coefficient,  $R\%$ . The Refraction Index was the parameter used to determine the PVA permeate concentration. Experiments with  $F_c=1$  were conducted varying transmembrane pressure from 1 to 5  $\text{kgf.cm}^{-2}$ , at  $50^\circ\text{C}$  and tangential velocity of  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ . The several resistances involved in the process (intrinsic, gel layer and fouling) were experimentally determined with the help of the resistance in series model showing that the gel layer resistance controls the process, being responsible for the dramatic flux decline even at the beginning of the experiment.

Concentration experiments were conducted at 3  $\text{kgf.cm}^{-2}$ ,  $50^\circ\text{C}$  and tangential velocity of  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Mathematical models of fouling were tested. At the operational conditions performed the retention coefficient was high ( $> 90\%$ ) and the obtained flux could be considered low, but it was of the same magnitude observed by other researchers. Comparing both membranes, no significant difference in flux or retention coefficient was observed, so M8 was considered the best choice not due to a better performance, but because it has presented an easier cleaning procedure.

**Indexing Terms:** Ultrafiltration; Mineral membranes; Recovery; Polyvinyl alcohol; PVA; Water; Desizing; textile effluent.

# 1. INTRODUÇÃO

Dentre os fantasmas ambientais que rondam a humanidade no século 21: aquecimento global, destruição das florestas tropicais, excesso de pesca nos oceanos, a falta de água doce está no alto da lista, sobretudo nos países em desenvolvimento. Quase 97% da água do planeta é constituída pelas águas salgadas dos mares e oceanos. Perto de 2% dela está congelada em geleiras e na camada de gelo que recobre as regiões polares. Apenas uma fração do 1% restante está disponível para o consumo humano, a irrigação e o uso industrial. Desta fração de água disponível, a agricultura consome 70%, a indústria consome 20% (muitas vezes com grande ineficiência) e apenas 10% vai para o uso doméstico (Montaigne, 2002).

De acordo com a Organização Meteorológica Mundial, WMO, (1997) citada por Lee *et al.* (2001), tem-se a expectativa de que a taxa de consumo de água global aumente rapidamente à medida que aumenta a demanda agrícola, industrial e doméstica. Entre estas demandas, é previsto que o uso industrial de água seja o dobro em 2025, se o crescimento atual persistir.

O setor têxtil utiliza sozinho, cerca de 15% da água disponível para a indústria em geral, devolvendo-a ao ambiente, depois dos processos, muitas vezes, altamente contaminada (Sanin, 1997). Os efluentes de desengomagem contribuem significativamente para a carga de poluição das indústrias têxteis. Os maiores poluentes são as gomas aplicadas para proteger e reforçar os fios durante o processo de tecelagem. Elas são removidas do tecido após a tecelagem pela desengomagem, que é um processo de lavagem com água quente (Buckley *et al.*, 1982). Uma das principais gomas usadas é o poli (álcool vinílico) - PVA, um material de valor significativo e altamente poluente (Lin & Lan, 1997), que se recuperado, pode ser continuamente reutilizado, pois a sua integridade molecular e características de engomagem não são significativamente afetadas no processo (Aurich, 1976).

A ultrafiltração (UF) é um importante processo de separação com membrana que tem encontrado várias aplicações em processos químicos industriais, inclusive na ultrafiltração de efluentes de desengomagem, onde o permeado é utilizado como fluido de lavagem na desengomagem e o concentrado pode ser reutilizado tanto sozinho, como

misturado com goma original fresca. Segundo Sucker & Muller (1992) citado por Lee *et al.* (1999), testes práticos mostraram que a eficiência da tecelagem com goma recuperada aumentou de 1,0-1,5% comparada com a goma original. A reciclagem tanto do agente engomante quanto da água de enxágue por um sistema fechado pode reduzir simultaneamente o consumo de água e a carga poluente do efluente (Lee *et al.*, 1999).

Neste contexto se situa a motivação para este trabalho de dissertação, que representa uma contribuição a mais ao tema, após estudo já realizado por Bassetti *et al.* (2002), dentro da mesma linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Membranas do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, onde prepararam-se e caracterizaram-se membranas poliméricas microporosas de poli(fluoreto de vinilideno)-PVDF, sendo que uma das aplicações foi a recuperação de PVA presente em efluente de desengomagem da indústria têxtil. Foi observado o efeito da porosidade da membrana no fluxo de permeado e no coeficiente de retenção de PVA (72.000 g/gmol, do mesmo fornecedor utilizado neste trabalho). Este trabalho visa portanto uma comparação de resultados pela utilização de membranas minerais, ao invés das poliméricas.

Os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- Realização de ensaios de ultrafiltração de efluente modelo de desengomagem de indústria têxtil (soluções de PVA) com duas membranas minerais CARBOSEP: uma de microfiltração (0,14  $\mu\text{m}$ ) e uma de ultrafiltração (50.000 g/gmol), para verificação da influência da porosidade da membrana no fluxo de permeado e coeficiente de retenção e comparação dos resultados com os já obtidos em trabalhos utilizando membranas poliméricas (avaliação da influência do tipo de material da membrana nos fenômenos envolvidos);
- Realização de ensaios com reciclo total de permeado, variando-se a concentração da solução de PVA e a pressão, para discutir a importância destas variáveis em relação ao desempenho da membrana (fluxo de permeado) e eficiência da membrana (coeficiente de retenção) e para através de metodologia de ensaio proposta, usando o Modelo das Resistências em Série, calcular as principais resistências envolvidas (intrínseca da membrana, camada gel-polarizada e do *fouling*) e identificação da resistência determinante;

- Realização de ensaios de concentração em batelada, para discutir o desempenho da membrana (fluxo de permeado) e eficiência (coeficiente de retenção), comparar com os obtidos na literatura e para verificar a adequação de modelo matemático na descrição do fenômeno de *fouling*.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Propriedades do PVA

O termo PVA, inclui todas as resinas obtidas através da hidrólise ácida ou básica do poli (acetato de vinila) - PVAc (Brunelli, 1994), uma vez que o álcool vinílico não existe como monômero no estado livre (Mano, 1999). As propriedades variam de acordo com a massa molar do polímero de partida. A estrutura molecular do PVA obtida pela hidrólise completa do PVAc pode ser representada por  $([-CH_2CH(OH)-]_n)$ .

O PVA comercial varia de branco a amarelo e sua apresentação pode ser na forma de pó ou de grânulos. É difícil se estabelecer a temperatura de fusão do PVA pois, não existe um ponto específico, mas sim um intervalo entre 220 a 240°C (Bikales *et al.*, 1971), além disso, próximo da temperatura de fusão o polímero sofre decomposição térmica (Finch, 1983).

O PVA é quase que completamente resistente a fungos e bactérias em estado sólido. Soluções aquosas são susceptíveis à degradação microbiana (Bikales *et al.*, 1971). Embora o PVA seja classificado como um polímero sintético biodegradável, a sua degradabilidade é dependente de uma adaptação prévia dos microorganismos (Chen *et al.*, 2000; Sanin, 1997).

Como o índice de refração das soluções de PVA aumenta com a concentração da solução, este pode ser usado para a determinação da concentração de uma solução desconhecida (Bikales *et al.*, 1971).

O PVA é um agente engomante sintético amplamente utilizado na indústria têxtil na planta de fiação devido à sua versatilidade, podendo ser aplicado a diversas fibras (Lee *et al.*, 1999). O PVA é um material de valor significativo e altamente poluente (Lin & Lan, 1997), suficientemente estável para ser recuperado para reuso por ultrafiltração (Porter, 1998).

## **2.2. Membranas**

O principal papel de uma membrana é o de agir como barreira seletiva. Ela deve permitir a passagem de certos componentes e reter outros componentes da mistura. Tanto o fluxo de permeado como a fase retida devem estar enriquecidos em um ou mais componentes (Cheryan, 1986). Lakshminarayanaiah (1984) citado por Cheryan (1986), se refere à membrana como uma "fase que age como uma barreira para prevenir o movimento de massa, mas que permite uma passagem restrita e/ou regulada de uma ou mais espécies através dela".

As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais, principalmente com relação às suas características singulares de seletividade e permeabilidade (Bassetti, 2002).

A tecnologia de membranas vem sendo adotada em um número crescente de processos, com diversas aplicações, desde a dessalinização de água e a recuperação de efluentes industriais até os mais sofisticados processos biomédicos como, por exemplo, a hemodiálise (Nunes, 1983).

### **2.2.1. Evolução tecnológica das membranas**

Três gerações de membranas foram desenvolvidas nas últimas décadas. A primeira utilizava acetato de celulose e apresentava restrições em relação ao pH (3 a 8) e temperatura ( $T < 50^{\circ}\text{C}$ ), além da sensibilidade a microorganismos e a agentes sanitizantes (Freitas, 1995). Além disso, Daufin *et al.* (1991) relatam que o tempo de vida da membrana era curto, menos de seis meses. A segunda geração, produzida a partir de polímeros sintéticos, como poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, entre outros, apresenta uma resistência maior ao pH (2 a 12) e suporta temperaturas próximas ou mesmo superiores a  $100^{\circ}\text{C}$ , mas apresenta uma baixa resistência à compactação mecânica (Bassetti, 2002). Segundo Daufin *et al.* (1991), o tempo de vida médio da membrana de segunda geração excede a dezoito meses. A terceira geração de membranas, composta pelas membranas dinâmicas, minerais ou inorgânicas, apresenta alta resistência mecânica,

suportando altas pressões ( $20 \text{ kgf.cm}^{-2}$ ) sem perder as propriedades de permeação. Além disso, estas membranas toleram qualquer valor de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$ . Podem ser usadas para altos níveis de concentração, o que não ocorre com as membranas de primeira e segunda geração que não resistem à solicitação mecânica devido à compactação (Freitas, 1995).

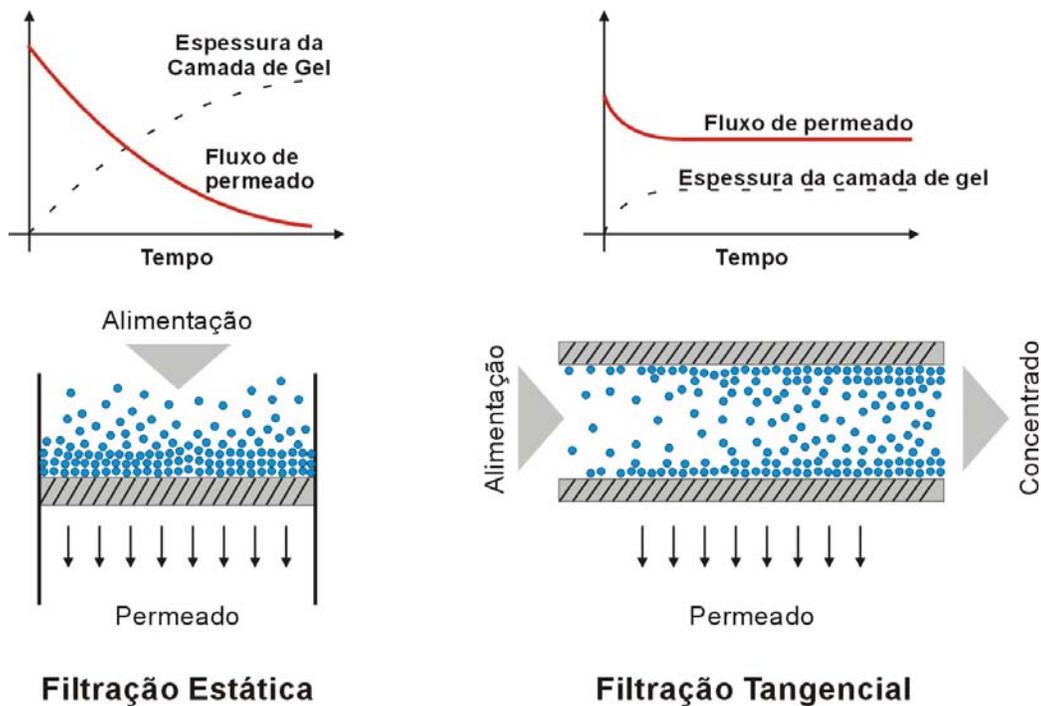
Dentre as membranas de terceira geração destacam-se as preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como a alumina, zircônia, sílica e hematita. Os materiais cerâmicos despertaram grande interesse pelo fato de permitirem a formação de estruturas microporosas bem variadas, embora confirmam às membranas desvantagens como pouca flexibilidade na configuração e custo elevado (Bassetti, 2002). Membranas preparadas a partir de materiais inorgânicos apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

A primeira membrana mineral comercialmente disponível no mercado, a partir de 1979, foi a produzida pela SFEC (Société de Fabrication d'Eléments Catalytiques) na França, com a marca registrada de CARBOSEP. A tecnologia e os componentes que foram desenvolvidos na França e nos Estados Unidos, para separação em fase gasosa, especificamente para o enriquecimento de urânio, foram adaptados pela SFEC, para as separações na fase líquida, sob licença da Union Carbide e com a supervisão da Comissão de Energia Atômica Francesa. Trata-se de uma membrana composta, de geometria tubular, formada por um suporte de carbono, recoberto internamente por uma camada de óxido metálico, usualmente óxido de zirconila (Peres, 1997). Atualmente as membranas CARBOSEP são fornecidas pela empresa francesa Tech Sep, associada ao Grupo Rhône Poulenc, que adquiriu a SFEC.

### **2.2.2. Processos de separação por membranas**

A filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de um fluxo de fluido. Normalmente o termo se refere à separação sólido-fluido, onde se força o fluido a atravessar um material poroso que retém a partícula sólida imiscível. A filtração por membranas inclui a separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas.

A filtração por membranas pode ocorrer de forma estática (convencional) ou tangencial, também chamada dinâmica, que pode ser observado na Figura 1. Na filtração convencional, o fluido escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os solutos se depositem sobre a superfície, formando uma camada semelhante à camada de gel presente no processo de ultrafiltração, sendo necessária a interrupção periódica do processo para limpeza ou substituição da membrana (Ho & Sirkar, 1992; Barros, 2002). Os sistemas de filtração tangencial são mais eficientes, permitem o escoamento de grandes volumes de fluidos, uma vez que este tipo de escoamento à alta velocidade tem o efeito de arrastar os solutos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana. Esse fluxo não evita a formação da camada de polarização, mas ameniza o fenômeno (Cheryan, 1986). Ao contrário do que ocorre na filtração convencional, esta camada não cresce indefinidamente. Devido ao arraste das partículas depositadas na superfície da membrana, a camada de polarização por concentração permanece relativamente fina (Ho & Sirkar, 1992).

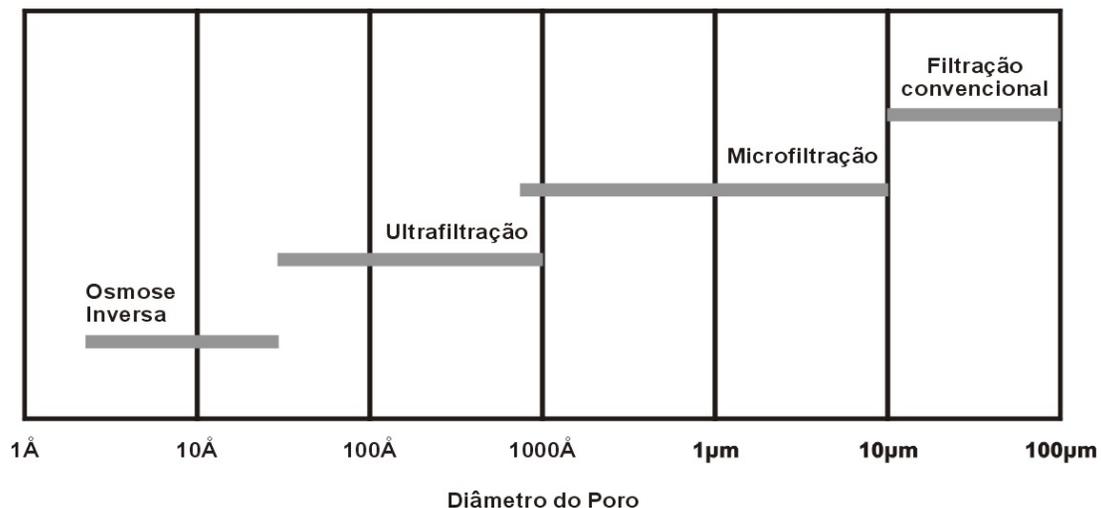


**FIGURA 1.** Esquema da filtração convencional (estática) e da filtração tangencial (dinâmica).

**Fonte:** Ho & Sirkar (1992).

Os processos de separação por membranas mais comuns são: microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa, que cobrem uma ampla variedade de tamanhos de partículas (Cheryan, 1986). Estes processos são técnicas similares aos processos de filtração convencional, nos quais uma solução contendo solutos solúveis e/ou em suspensão é forçada através de uma membrana por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retendo assim total ou parcialmente os solutos. Estas tecnologias têm sido utilizadas para purificar, concentrar e fracionar soluções diluídas.

A diferença entre os três processos é função do diâmetro das partículas a serem separadas, Figura 2, e da diferença de pressão utilizada. Além disso, a microfiltração e a ultrafiltração diferem da osmose inversa com relação ao mecanismo de transporte, que é convectivo para as primeiras e difusivo para a última (Bassetti, 2002). Entretanto, em todos os casos ocorrem sempre interações entre o material da membrana e as espécies que se deseja separar, decorrentes da maior ou menor hidrofiliicidade da membrana (Peres, 1997).



**FIGURA 2.** Limites de retenção em função do diâmetro dos poros da membrana para os processos de osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração e filtração convencional.

**Fonte:** Modificado de Bassetti (2002).

A definição ideal diz que a osmose inversa retém todos os componentes menos o solvente água, enquanto que a ultrafiltração retém somente macromoléculas. A microfiltração, por outro lado, é desenvolvida para reter materiais em suspensão e para partículas maiores são usados processos de filtração convencional (Cheryan, 1986).

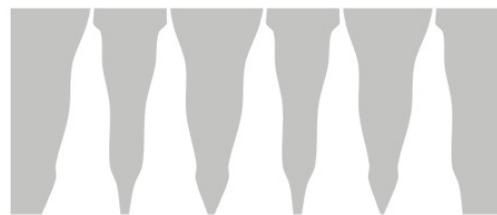
Os processos com membranas tornam-se viáveis em escala industrial a partir da escolha adequada da membrana, para o processamento de um determinado produto. A membrana deve apresentar: alto fluxo de permeado, alta retenção, altas resistências química, mecânica e térmica, bem como uma vida útil relativamente longa (Bassetti, 2002).

### 2.2.3. Morfologia das membranas

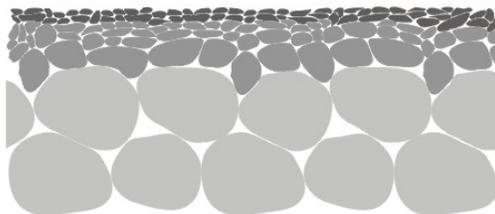
Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que vão definir se é uma membrana porosa ou densa (Barros, 2002).



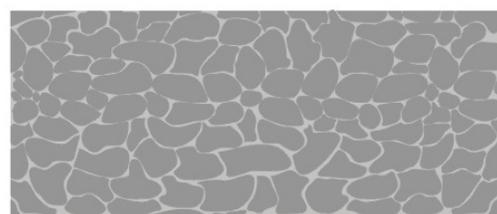
**Membrana Simétrica**



**Membrana Assimétrica**



**Membrana Composta**



**Membrana Homogênea**

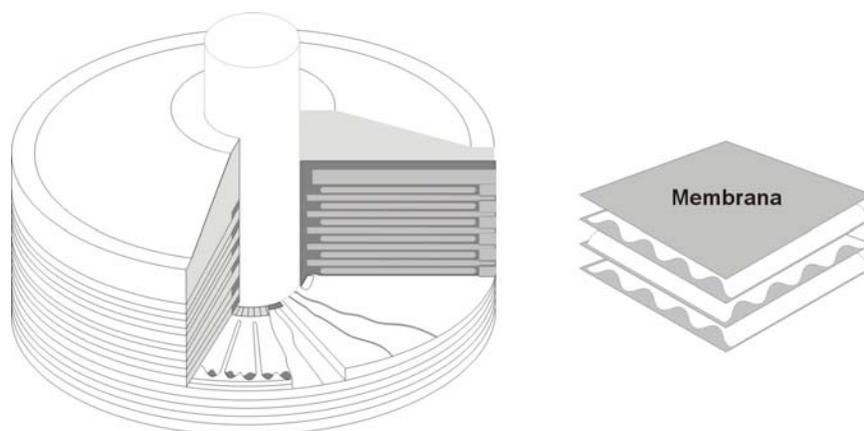
**FIGURA 3.** Representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia de membranas.  
**Fonte:** Modificado de Peres (1997) e Bassetti (2002).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas em homogêneas, heterogêneas (compostas), simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas), conforme apresentado na Figura 3. As membranas homogêneas são constituídas por apenas um material e as compostas são formadas por mais de um material. Membranas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de toda a sua espessura são conhecidas como membranas simétricas ou isotrópicas. Por outro lado, as membranas que apresentam um gradiente de porosidade na direção perpendicular à superfície, são chamadas de assimétricas ou anisotrópicas. Estas últimas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina (espessura em torno de  $1\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), conhecida como pele filtrante, que é suportada por uma estrutura porosa (Bassetti, 2002; Barros, 2002).

#### **2.2.4. Configuração das membranas**

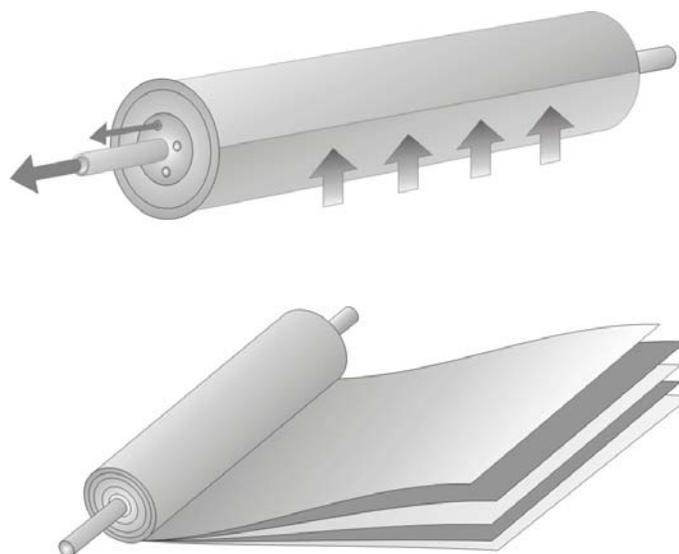
Quanto à configuração as membranas podem ser classificadas em planas, capilares, fibras ocas e tubulares.

**2.2.4.1. Planas e espirais:** Este tipo de configuração é muito utilizada em microfiltração e osmose inversa. Geralmente, as membranas planas são encontradas em módulos quadro e placa, que consistem de placas de membranas empilhadas alternadamente em placas-suporte porosas, Figura 4, e também em módulos espirais que são os mais encontrados nas indústrias, Figura 5. Neste último, utiliza-se a membrana entre dois espaçadores. Um destes serve como um canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas e os espaçadores são fixados e enrolados em torno de um duto coletor perfurado, para o qual o permeado escoar (Bassetti, 2002).



**FIGURA 4.** Representação esquemática de uma membrana com configuração plana em módulo quadro e placa.

**Fonte:** Modificado de Rautenbach & Albrecht (1989).



**FIGURA 5.** Representação esquemática de uma membrana com configuração plana em módulo espiral.

**Fonte:** Modificado de Rautenbach & Albrecht (1989).

**2.2.4.2. Fibras ocas e tubos capilares:** A diferença entre fibras ocas e capilares, representados na Figura 6, é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm e capilar quando o diâmetro encontra-se na faixa de 0,5 a 3,0 mm. Os cartuchos contém cerca de 45 a 3.000 destas fibras ou capilares, que são fabricadas à base de material polimérico. A excelente relação área de permeação/volume do

módulo é a grande vantagem desta configuração, o que se constitui em um fator de redução de custos (Bassetti, 2002).



**FIGURA 6.** Representação esquemática de uma membrana com configuração fibra oca ou capilar.

**2.2.4.3. Tubulares:** São formadas por tubos de material polimérico, cerâmico ou de carbono, arranjados em feixes dentro de módulos com diâmetros variando de 0,5 a 1,0 cm, Figura 7 e Figura 8 (Peres, 1997).



**FIGURA 7.** Representação esquemática de uma membrana com configuração tubular multicanal.

**Fonte:** Modificado de Armbruster (1996).



**FIGURA 8.** Representação esquemática de uma membrana com configuração tubular monocanal.

Cada tipo tem vantagens e desvantagens com relação ao desempenho, custos de investimentos e de operação, volume morto e consumo de energia. A configuração espiral e a de fibras capilares, por serem estruturas mais densamente empacotadas, ocupam menor espaço de instalação e apresentam menor consumo de energia em relação à configuração tubular. Uma desvantagem da configuração de fibras ocas é que ela não suporta operações com altas pressões transmembranas. Por outro lado, a estrutura tubular é indicada para o uso de fluidos mais viscosos ou altamente concentrados e também é mais vantajosa em relação à limpeza. Já a configuração de placas apresenta baixo volume morto e consumo de energia (Freitas, 1995).

#### **2.2.5. Porosidade e seletividade das membranas**

Segundo Bassetti (2002), a porosidade relaciona o volume da parte sólida e o volume de vazios, os poros. Segundo Bottino (1991) citado por Bassetti (2002), a determinação do tamanho médio de poro e da distribuição de tamanhos de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas. Como os poros de uma membrana não são idênticos e uniformes, não é correto se referir a tamanho único de poros. Devido à variedade de tamanho de poros encontrada numa membrana, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros, conhecida como curva de corte, para

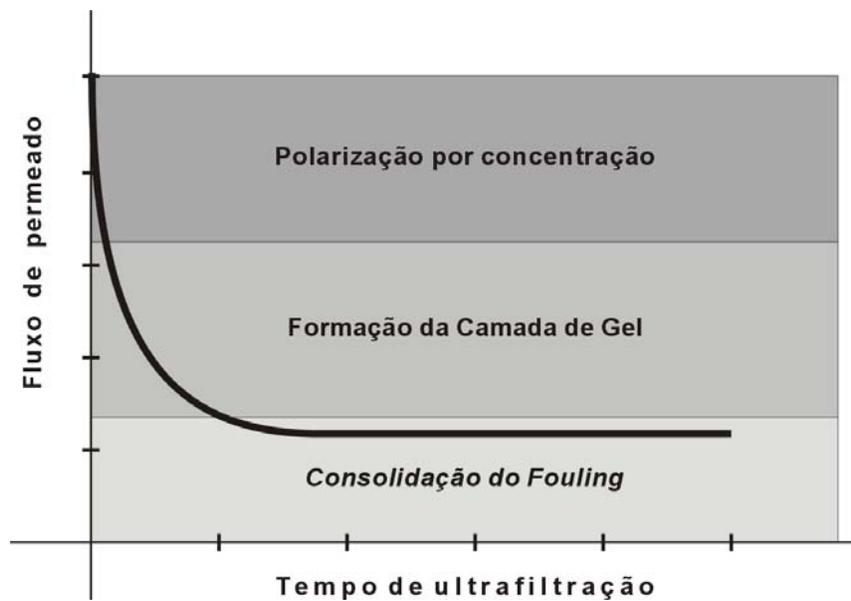
determinação do tamanho médio destes poros. Desta curva é definido o valor da massa molar do menor componente que será retido pela membrana com uma eficiência de 90%, a sua chamada massa molar de corte, que é normalmente utilizada na literatura e especialmente pelos fabricantes, para caracterizar a seletividade de uma membrana de ultrafiltração (Ho & Sirkar, 1992; Peres, 1997).

Como não existe uma relação unívoca entre a massa molar das moléculas e suas dimensões, independente de sua natureza, se torna difícil uma caracterização completa de uma membrana utilizando apenas a sua massa molar como parâmetro. Também, deve-se levar em conta, a forma e a flexibilidade das macromoléculas, bem como eventuais interações entre o material e a membrana (Ho & Sirkar, 1992). Outro fenômeno que deve ser considerado é a polarização por concentração de solutos sobre a membrana. A consequência destes fatores é a obtenção de uma curva de corte diferente para uma mesma membrana, em função das condições de operação ou do soluto utilizado (Bassetti, 2002).

Normalmente quando se trata de separação de macromoléculas, a unidade comumente usada para a massa molar média de corte é g/gmol. Já a porosidade das membranas de microfiltração, que é bem maior que a das membranas de ultrafiltração é preferencialmente dada pelo seu diâmetro médio de poro, em  $\mu\text{m}$  (Peres, 1997).

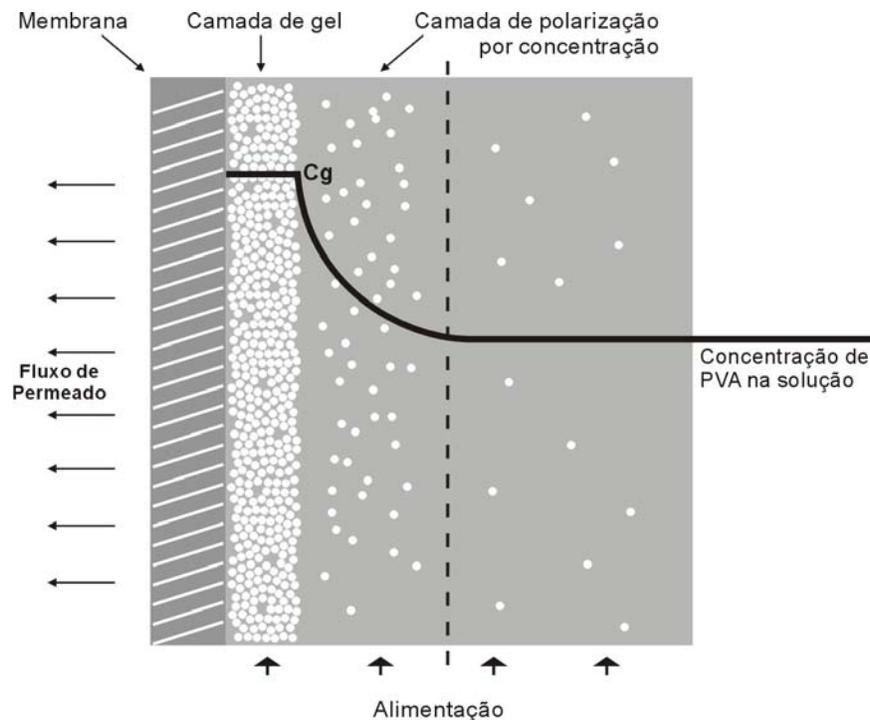
#### **2.2.6. Fenômenos que limitam o fluxo de permeado**

Um dos maiores problemas associados aos processos de ultrafiltração é a formação, desde o início do processo, sobre a membrana já existente, de uma camada adicional composta pelo soluto ou solutos que se pretende separar ou concentrar. Tal fato ocorre porque apenas o solvente e microsolutos atravessam a membrana. As moléculas ou macromoléculas que são rejeitadas tendem a se acumular sobre a superfície da membrana, fenômeno conhecido como polarização por concentração (Cheryan, 1986). Tal fenômeno se estabelece rapidamente, provocando uma queda acentuada do fluxo de permeado nos instantes iniciais da ultrafiltração (Bassetti, 2002), esquematizado na Figura 9.



**FIGURA 9.** As fases de queda do fluxo em função do tempo de ultrafiltração.  
**Fonte:** Modificado de Sforça (1995).

Normalmente, uma solução de macromoléculas tem uma concentração  $C_g$  que, se excedida, causa a sua passagem ao estado de gel. Nos processos de separação por membranas, devido à formação da camada de polarização por concentração, este estado de gel é sempre primeiramente atingido na superfície da membrana (Cheryan, 1986). Dá-se então a formação de uma segunda membrana sobre a superfície da membrana original, como pode ser observado na Figura 10. As características de permeabilidade desta nova membrana são decisivas no controle do processo de permeação, passando muitas vezes a dominá-lo (Ho & Sirkar, 1992; Cheryan, 1986).



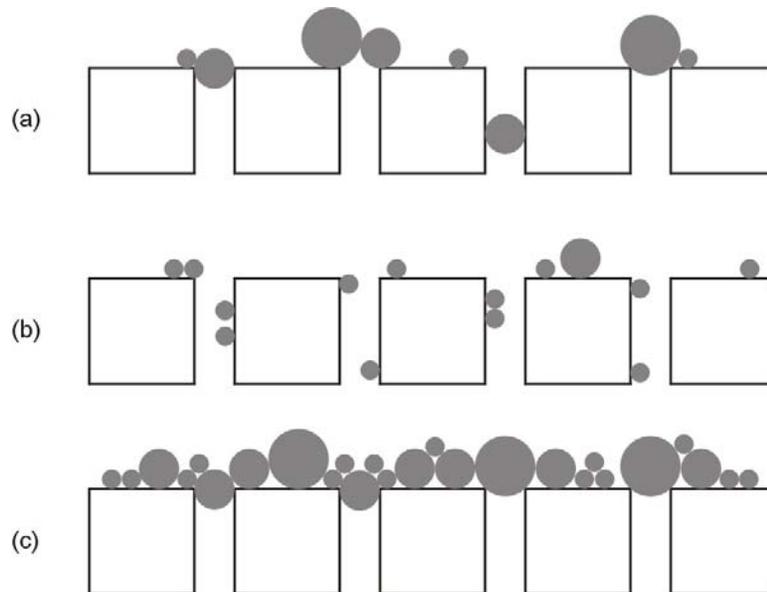
**FIGURA 10.** Esquema do perfil de concentração na superfície de uma membrana de ultrafiltração mostrando a formação da camada de gel e a camada de polarização por concentração.

**Fonte:** Modificado de Peres (1997).

A utilização de um escoamento tangencial à superfície da membrana, conseguido através do uso de configurações de membrana do tipo tubular ou de fibra oca e realizado a maior velocidade possível, é o principal recurso utilizado para minimizar a espessura desta camada de polarização por concentração (Peres, 1997). Quanto maior a velocidade de escoamento tangencial da solução, menor a intensidade da polarização por concentração, para uma mesma pressão de operação (Bassetti, 2002).

Dois tipos principais de fenômenos limitantes do fluxo permeado são encontrados durante a filtração: um reversível, a polarização por concentração, e outro irreversível, o *fouling* (Daufin *et al.*, 1991). O *fouling* difere do fenômeno da polarização por concentração, pois este último independe das propriedades físicas da membrana e os seus efeitos são reversíveis (Sforça, 1995), uma vez que podem ser amenizados diminuindo-se a pressão ou a concentração da solução, ou aumentando-se a velocidade tangencial. Por outro lado, o *fouling* é caracterizado por um declínio irreversível do fluxo de permeado, devido à adsorção de moléculas na superfície da membrana e/ou agregação destas nos poros,

provocando um bloqueio parcial ou mesmo total dos mesmos (Daufin *et al.*, 1991), de acordo com a Figura 11, o que acarreta a mudança efetiva da distribuição do tamanho de poros ou da massa molar média de corte da membrana. Os vários modos de bloqueios de poros são uma função do tamanho e forma dos solutos em relação à distribuição de tamanho de poros da membrana (Barros, 2002).



**FIGURA 11.** Mecanismos de fouling na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial (interno) de poros; (c) camada de gel.

**Fonte:** Modificado de Barros (2002).

Outro caminho para se distinguir os dois fenômenos, polarização por concentração e *fouling*, é através das suas dependências do tempo. A polarização por concentração é dependente dos parâmetros operacionais, como: pressão, temperatura, concentração da solução de alimentação e velocidade, mas não é uma função do tempo. O *fouling* é parcialmente dependente dessas variáveis, particularmente da concentração da solução de alimentação, mas também é dependente do tempo (Ho & Sirkar, 1992).

O *fouling* pode ser revertido pela limpeza da membrana, porém, algum *fouling* irreversível pode ocorrer, o que, com o tempo, levará a substituição da membrana. O efeito do mesmo no módulo também precisa ser considerado (Ho & Sirkar, 1992). A extensão do *fouling* depende da natureza da membrana (hidrofílica ou hidrofóbica), da solução, e também dos parâmetros operacionais do sistema, ele pode aumentar os custos referentes à

limpeza, mão-de-obra e energia, além de reduzir o tempo de vida útil da membrana (Peres, 1997; Cheryan, 1986).

### **2.2.7. A operação de limpeza das membranas**

Um dos principais problemas que se enfrenta em processos de separação envolvendo membranas é o *fouling*, dado às dificuldades de se obter uma limpeza adequada da membrana, com a recuperação de suas propriedades iniciais de permeação (Peres, 1997).

A limpeza realizada após os ensaios laboratoriais é uma etapa obrigatória para a manutenção do desempenho da membrana: sua permeabilidade e seletividade. Esta etapa é uma operação cara em tempo, energia, produtos químicos e água. Ela deve ser fácil, eficiente e rápida sem riscos para a membrana e para o resto da instalação, e deve cumprir os requerimentos sanitários completamente (Daufin *et al.*, 1991).

Um ciclo de limpeza inclui, geralmente, os seguintes estágios: remoção do produto do sistema, seguido de enxágue do sistema com água, limpeza em uma ou mais etapas, seguidas por novo enxágue e desinfecção do sistema. Os resíduos devem ser removidos à mesma temperatura utilizada no processo. Isto é importante quando se trata de produtos que tendem a formar gel a baixas temperaturas. O enxágue deve ser mantido até que o concentrado e o permeado estejam claros e neutros (Ramos, 1994). A aplicação de fluxo inverso do lado do permeado é possível com algumas membranas tubulares e é um excelente método para se remover o *fouling* (Ho & Sirkar, 1992).

Os fluidos de limpeza, suas concentrações e parâmetros de operação, como pressão, velocidade do fluxo ou temperatura, variam com os materiais depositados sobre a membrana e com o material da mesma. Entender e controlar estas questões pode determinar a vida útil e performance da membrana (Daufin *et al.*, 1991).

Cada vez mais as indústrias, de um modo geral, necessitam reduzir seus impactos no ambiente. Embora a eliminação da poluição causada pelos produtos químicos seja o ideal, em muitos casos a sua recuperação e reutilização é a melhor aproximação de uma produção limpa. A tecnologia de membranas também é adequada para este propósito e seu

uso para recuperação de soluções de limpeza na indústria alimentícia foi discutida por Mawson (1997).

A descoberta da possibilidade de se reutilizar as soluções de limpeza foi muito importante para a redução do volume total utilizado destas soluções, visto que o reciclo não reduz as propriedades de limpeza das mesmas (Daufin *et al.*, 1991). O que pode ocorrer são perdas durante os processos, que deverão ser determinadas e corrigidas com uma quantidade adicional de produtos frescos antes de a solução ser reutilizada. Em muitos casos, a solução recuperada deve ser submetida a um tratamento bactericida, à pasteurização ou irradiação UV, para garantir que a mesma esteja microbiologicamente adequada para o reuso (Mawson, 1997).

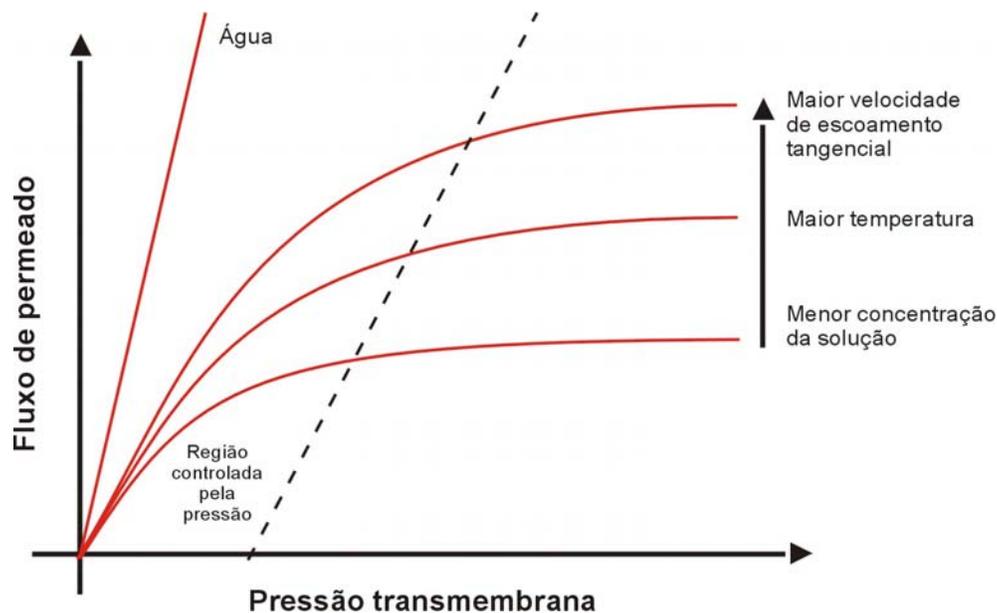
### **2.2.8. Parâmetros operacionais**

O controle dos parâmetros operacionais é importante, pois permite que os efeitos causados pelos fenômenos responsáveis pelo declínio do fluxo de permeado sejam reduzidos, além de favorecer a uma redução nos custos (Bassetti, 2002), pois quanto maior a pressão, velocidade de escoamento tangencial e temperatura, maior o consumo de energia.

A diferença de pressão entre os lados opostos da membrana é a principal força motriz responsável pela separação na ultrafiltração. Quanto maior a diferença de pressão, até certo ponto, maior será a permeação como pode ser visto na Figura 12. Inicialmente, um aumento da pressão produzirá um aumento do fluxo de permeado e, conseqüentemente, um aumento na concentração de solutos na superfície da membrana, o que promoverá a formação da camada de gel. Nas condições de polarização por concentração, um aumento da pressão pode promover uma redução do fluxo de permeado (Freitas, 1995). Deve-se também respeitar o limite de resistência física da membrana. À pressões muito elevadas pode ocorrer alteração na seletividade das membranas, permitindo a passagem de solutos que à pressões normais não permeariam (Olim, 2002).

O aumento da temperatura, desde que consistente com os limites da membrana e da solução de alimentação, geralmente promove um aumento no fluxo de permeado, pela redução da viscosidade da solução e pelo aumento da velocidade de difusão do soluto

através da membrana (Cheryan, 1986). Para a escolha da temperatura em cada processo, fatores de ordem química e microbiológica devem ser levados em consideração. Temperaturas entre 30 e 60°C são frequentemente utilizadas com a finalidade de manter as características da membrana, as propriedades funcionais do produto e o valor de fluxo elevado. Na maioria dos casos, temperaturas baixas, em torno de 25°C, normalmente não são recomendadas, pois há um maior risco de crescimento microbiano (Bassetti, 2002).



**FIGURA 12.** Correlação entre os parâmetros operacionais e o fluxo de permeado indicando as áreas controladas pela pressão.

**Fonte:** Modificado de Cheryan (1986).

A alta velocidade de escoamento tangencial da solução próxima à superfície filtrante, também favorece um aumento da taxa de permeação, por promover turbulência nesta região, controlando a polarização por concentração. Ou seja, a agitação da solução perto da membrana, tem o efeito de arrastar os solutos que tendem a se acumular sobre a sua superfície (Bassetti, 2002; Cheryan, 1986).

O fluxo de permeado nas operações de ultrafiltração diminui quando a concentração da solução de alimentação aumenta. À medida que se processa uma determinada solução, há um aumento no teor de solutos e, conseqüentemente, na viscosidade do fluido. Com o aumento da concentração de solutos, a camada de polarização

torna-se mais espessa, causando um decréscimo da difusividade e uma diminuição significativa no fluxo de permeado (Bassetti, 2002; Olim, 2002). Por isso, em experimentos com concentração o fluxo diminui com o passar do tempo.

### **2.3. Impacto da indústria têxtil no ambiente**

A demanda global de água está aumentando. De acordo com a Organização Meteorológica Mundial, WMO, (1997) citada por Lee *et al.* (2001) a taxa de consumo de água global aumentou seis vezes de 1900 a 1995 - mais que o dobro da taxa de crescimento populacional global - e a expectativa é que a taxa aumente rapidamente a medida que aumenta a demanda agrícola, industrial e doméstica. Entre estas demandas, é previsto que o uso industrial de água seja o dobro em 2025, se o crescimento atual persistir. Em adição, uma distribuição irregular das reservas de água pode levar a uma exaustão dos lagos e águas subterrâneas, causando um colapso no ecossistema aquático.

O setor têxtil está entre os maiores consumidores industriais de água (Lopez *et al.*, 1999; Marcucci *et al.*, 2002), ele utiliza sozinho, cerca de 15% da água disponível para a indústria em geral, devolvendo-a ao ambiente, depois dos processos, muitas vezes, altamente contaminada. A maior parte da carga contaminante é constituída por produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, como as gomas, auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e quantidade da carga contaminante se encontram intimamente relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus (Sanin, 1997).

Desse modo, é essencial que as indústrias têxteis levem em consideração não só a obtenção dos efeitos finais desejados aos seus produtos, mas também como alcançá-los utilizando os recursos disponíveis de forma a levar ao menor impacto sobre o meio ambiente, aplicando estratégias de otimização e limpeza, evitando-se pontos de emissão e perdas desnecessárias de insumos, reduzindo assim, a carga contaminante e a quantidade de água empregada por quilograma de tecido produzido, segundo Marcucci *et al.*(2002), 200 - 500 litros de água.

Atualmente, a importância do aspecto ecológico é uma realidade para os países industrializados e uma necessidade a curto e médio prazos para aqueles que se encontram em desenvolvimento (Sanin, 1997). Isto acontece por pressão da sociedade de consumo e significa que um produto produzido considerando os aspectos ecológicos terá maior garantia de comercialização. Uma produção têxtil amiga do ambiente é em muitos casos um fator importante e decisivo para a venda do produto (Armbruster, 1996). Ou seja, os investimentos feitos para garantir a proteção do ambiente servem pra preservar a vida no futuro e trazer vantagens competitivas, pois permitem aproveitar novas oportunidades de mercado, minimizar riscos de acidentes e evitar tanto problemas com a opinião pública e órgãos governamentais de controle como sanções por contaminações (Sanin, 1997).

## **2.4. Engomagem e desengomagem**

O processamento na indústria têxtil é geralmente dividido em três etapas: fiação, tecelagem e acabamento. Na tecelagem, agentes engomantes (ou simplesmente gomas) como amido modificado, poli(álcool vinílico) - PVA e carboximetilcelulose - CMC são adicionados para aumentar a tenacidade do fio e a eficiência da tecelagem. O PVA é amplamente utilizado como agente engomante na planta de fiação devido à sua versatilidade, podendo ser aplicado a várias fibras (Lee *et al.*, 1999).

Os agentes engomantes são aplicados para proteger e reforçar as fibras durante o processo de tecelagem. Eles são removidos do tecido após a tecelagem pela desengomagem, que é um processo de lavagem com água quente (Buckley *et al.*, 1982). O bom êxito dos processos seguintes no tecido dependerá de uma excelente remoção da goma (Sarkar, 1996). Para alcançar o seu objetivo, a goma deve conferir características desejáveis ao fio e ser removida dos tecidos engomados fácil e completamente sem problemas ecológicos (Ibrahim *et al.*, 1997).

Entre os efluentes gerados pela indústria têxtil, os provenientes das operações de engomagem e desengomagem merecem atenção especial (Lin & Lan, 1997; Lin & Lo, 1997), pois os agentes engomantes são os maiores contribuintes do efluente têxtil total (Bayazeed & Trauter, 1991). Portanto, deve-se isolar o efluente de desengomagem dos outros efluentes têxteis e tratá-lo separadamente por um método eficiente (Lin & Lo, 1997).

## **2.5. Métodos de eliminação das gomas de efluentes de desengomagem têxteis**

O método de eliminação a ser aplicado depende das condições locais e da infraestrutura da planta. Os métodos mais usados para o tratamento dos efluentes de processos de desengomagem são: degradação biológica, bioeliminação (adsorção sobre lodos ativadas), precipitação e reciclagem através da ultrafiltração.

No processo de reciclagem por ultrafiltração se extrai seletivamente o solvente (a água) e pequenas espécies dissolvidas (sais solúveis) através de membranas de ultrafiltração. O concentrado obtido contém praticamente a totalidade do produto de engomagem de elevada massa molar desprendido do tecido, tal concentrado pode ser reutilizado tanto sozinho como numa mistura com a goma fresca original e o efluente purificado (permeado) é usado como líquido de lavagem no processo de desengomagem (Bayazeed & Trauter, 1991; Sanin, 1997).

Comparado com os outras, a tecnologia de membranas tem muitas vantagens, como baixo consumo de energia, moderado a baixo espaço requerido e recuperação de materiais úteis ao mesmo tempo em que se realiza o tratamento das águas residuais. Então, as perdas são evitadas e o meio ambiente protegido (Hao & Zhao, 1994).

## **2.6. Aplicação da ultrafiltração na recuperação de PVA e água de efluentes de desengomagem têxteis**

O conceito da reciclagem dos efluentes da indústria têxtil tem sido discutido e pesquisado durante os últimos 30 anos. Várias plantas comerciais de ultrafiltração para o tratamento de efluentes de desengomagem que contém PVA têm sido relatadas. A primeira aplicação de reciclagem para recuperação do PVA, usando ultrafiltração, foi instalada em 1973 na JP Stevens em Clemson, SC, USA. No ano de 1998, o sistema continuava em operação e já tinha rendido à companhia valiosas economias em termos de custos com tratamento de efluentes, insumos e energia (Porter, 1998).

Stevens (1974) citado por Groves *et al.* (1979) relatou que a recuperação de agentes engomantes sintéticos para reutilização estava sendo realizada comercialmente pela ultrafiltração com membranas espirais de efluentes de desengomagem. A planta fornecia fluxos de permeados aceitáveis e a economia com a recuperação da goma era muito favorável.

Segundo Aurich (1976), o PVA, se recuperado, pode ser continuamente reutilizado, pois a sua integridade molecular e características de engomagem não são significativamente afetadas no processo. Uma quantidade de PVA virgem deve ser adicionada durante cada ciclo de reutilização de PVA para repor as perdas devido aos processos. Seus resultados mostraram claramente que a eficiência da tecelagem não era afetada nem mesmo com a maior fração de PVA recuperado utilizado na mistura (uma proporção de 90% de PVA recuperado com 10% de PVA virgem), neste caso, a eficiência aumentou em relação ao PVA virgem puro.

Após três anos de experiência com a operação de ultrafiltração para remoção de PVA de efluentes têxteis, Aurich (1976) citado por Smith (1978), relatou que o sistema continuava apresentando um bom desempenho e viabilidade econômica na obtenção de um produto reutilizável.

Buckley *et al.* (1982) demonstraram excelentes resultados em ensaios de ultrafiltração de efluentes de desengomagem visando simultaneamente a reciclagem de água e PVA. A instalação consistia de 100m<sup>2</sup> de membranas poliméricas espirais de ultrafiltração (Abcor HFM 180), pré-filtração, tanques de armazenagem, bombas e estação de controle e limpeza. O efluente a 95°C proveniente da desengomagem passava através de uma unidade de pré-filtração e era armazenado em um tanque mantido a 75°C para prevenir o crescimento de microorganismos, a concentração de PVA no efluente era de 1,8-2,0% (m/v).

A planta de ultrafiltração processava o efluente para produzir um concentrado, que continha aproximadamente 6,4% de PVA. O permeado quente era enviado à um tanque para sua posterior reutilização no processo de desengomagem. O concentrado era misturado com PVA virgem para se obter uma concentração de 8% para reutilização no processo de engomagem. Esta correção na concentração do PVA era necessária devido às perdas de goma, de aproximadamente 25% no total, durante os processos de engomagem, tecelagem,

desengomagem e recuperação. A eficiência da goma de PVA recuperada em processos posteriores de engomagem e tecelagem foi, em média, ligeiramente maior que a observada anteriormente para o PVA virgem. Eles constataram também que um dos maiores fatores que afetava o fluxo de permeado, diminuindo-o, era a formação de uma camada de gel polimérica adjacente a superfície filtrante, que resultava no aumento da resistência efetiva da membrana.

Buckley *et al.* (1983) também estudaram o *fouling* e uma modelagem matemática para ultrafiltração de efluentes de desengomagem têxteis. Neste trabalho, foi visto que o fluxo de uma membrana espiral de ultrafiltração é uma função complexa de vários fatores como: pressão, concentração da solução, etc. Os pesquisadores apresentaram um modelo matemático que descrevia o fluxo de permeado antes e depois do início da polarização e formação da camada de gel. Várias técnicas de limpeza foram empregadas e a permeabilidade da membrana foi avaliada após cada experimento. Foi constatado que a limpeza das membranas, realizada tanto com água fria como com água quente, após os ensaios com efluentes de desengomagem que continham PVA, recuperava razoavelmente a permeabilidade da membrana.

Hao & Zhao (1994) citaram a importação pelo Beijing Ecoenvironment Research Center, de um equipamento de ultrafiltração espiral (Abcor Company) para recuperar o PVA de um efluente de desengomagem, o qual era reutilizado com sucesso no processo de produção. O sistema de ultrafiltração consistia de 5 módulos de membranas de fibras ocas. A membrana era limpa todos os dias com água aquecida a 80°C por 10-15 minutos. O fluxo de permeado podia ser recuperado e a solução concentrada de PVA podia ser aplicada no processo novamente, mantendo as suas propriedades. A taxa de recuperação do PVA foi acima de 90%. Os benefícios foram tanto econômicos como ambientais e o investimento financeiro foi recuperado em 2 anos.

O impacto da indústria têxtil no ambiente e a importância da reciclagem de água e gomas, seus benefícios econômicos e ambientais, foram descritos também por Armbruster (1996), presidente da empresa alemã GTV mbH, uma das maiores fabricantes mundiais de sistemas de membranas para recuperação de gomas, e por Sanin (1997).

Lin & Lan (1997) investigaram experimentalmente a recuperação de PVA por ultrafiltração de efluentes de desengomagem simulados. Estes experimentos confirmaram

que a ultrafiltração é um meio econômico e eficiente para esta aplicação. Foram utilizadas duas membranas de acetato de celulose e uma de polissulfona com massas molares médias de corte diferentes. Os experimentos consistiam de quatro etapas: (1) ultrafiltração inicial de água destilada, (2) ultrafiltração da solução de PVA durante 1h, (3) lavagem da membrana seguindo os procedimentos de limpeza recomendados pelo fabricante e (4) repetição da ultrafiltração de água destilada. Foram observados os efeitos de alguns parâmetros operacionais na eficiência do processo de ultrafiltração para recuperação de PVA. A temperatura do efluente de desengomagem, 80°C, e uma pressão de 3,0 kgf.cm<sup>-2</sup>, mostraram-se necessárias para um processo de ultrafiltração eficiente. Uma diminuição na temperatura de operação (40°C e 60°C) mostrou um decréscimo significativo na permeação da ultrafiltração.

Porter (1998) apresentou um estudo sobre a recuperação de PVA e água quente de efluentes têxteis usando membranas termicamente estáveis. Três sistemas de filtração foram descritos aptos para operar a temperatura de 100°C ou mais. Dois sistemas eram tubulares, um usava tubos porosos de carbono para suportar uma membrana de óxido de zirconila e o outro usava tubos de aço inoxidável cobertos com uma camada de dióxido de titânio fundida para suportar uma membrana de óxido de zirconila. O terceiro sistema descrito era uma membrana assimétrica de polivinilsulfona em uma configuração espiral. A eficiência dos diferentes sistemas variou dependendo da pressão e temperatura utilizadas. Todos os sistemas estiveram em operação por vários anos demonstrando a recuperação de PVA com sucesso e as suas economias. Também foi apresentado a aplicação de um controle automatizado para otimizar o processo de recuperação de PVA e do efluente de desengomagem permeado.

Lee *et al.* (1999) estudaram a utilização de membranas de fibra oca de polissulfona para a ultrafiltração de um efluente artificial de desengomagem que continha PVA. Foram efetuadas comparações com um efluente real de desengomagem que continha PVA. A eficiência das membranas, o fluxo de permeado e o coeficiente de retenção, foram examinados em relação aos parâmetros operacionais e os experimentos foram efetuados de dois modos: (1) experimentos com concentração, no qual o concentrado era continuamente reciclado e o permeado era descartado, e (2) experimentos com concentração constante, nos quais tanto o concentrado como o permeado eram reciclados dentro do tanque de alimentação.

Dos resultados experimentais, foi confirmado que a ultrafiltração de um efluente de desengomagem através de membranas de polissulfona foi controlada pelo fenômeno de polarização por concentração e formação da camada de gel. O fluxo de permeado, além de um certo valor de pressão transmembrana, exibiu um comportamento independente da pressão, principalmente devido a formação da camada de gel. Lee & Lee (1996) citados por Lee *et al.* (1999), observaram que a formação da camada de gel é muito rápida (1-2 segundos). O coeficiente de retenção das membranas foi superior a 99%. Tratamentos com pré-filtros antes dos processos de ultrafiltração do efluente real reduziram consideravelmente os solutos suspensos. O fluxo de permeado do efluente real foi um pouco menor que o do efluente artificial. Isto indicou que, neste caso, a camada de gel ficou mais compactada devido ao alto conteúdo de solutos suspensos.

Com respeito a massa molar média de corte das membranas, houve uma grande diferença no fluxo de permeado entre os dois modelos utilizados. Para minimizar os efeitos do *fouling*, foi observado que era melhor utilizar membranas com baixas massas molares de corte. Já as membranas com massas molares de corte relativamente altas foram recomendadas, independentemente do alto *fouling*, para os casos em que as pequenas moléculas que também são recuperadas pelas membranas com baixas massas molares de corte, iriam reduzir a eficiência da tecelagem. Concluiu-se que a seleção das membranas deveria ser feita sob cuidadosas considerações econômicas e aspectos do *fouling*.

Segundo Sucker & Muller (1992) citado por Lee *et al.* (1999), testes práticos mostraram que a eficiência na tecelagem com goma recuperada aumentava de 1-1,5% se comparada com a goma virgem.

Yeh *et al.* (2000) também estudaram a possibilidade de se recuperar o PVA por ultrafiltração com um módulo de membranas de fibra oca de polissulfona. Foram utilizadas soluções-teste de PVA em água deionizada. A água pura foi permeada através da membrana, enquanto que o PVA foi concentrado e recuperado em experimentos com diferentes concentrações das soluções, velocidades de escoamento e pressões transmembrana. As concentrações das soluções foram mantidas constantes durante os experimentos, pois, tanto o concentrado como o permeado eram reciclados de volta ao tanque de alimentação. Após cada ensaio, o procedimento de limpeza da membrana foi repetido até que o fluxo original fosse recuperado.

As equações para se calcular o fluxo de permeado da membrana de ultrafiltração foram baseadas no modelo das resistências em série e no modelo exponencial. O modelo exponencial mostrou-se mais adequado para a análise da permeação da ultrafiltração de soluções aquosas de PVA em módulos de fibras ocas. Foi observado que o fluxo de permeado aumentou à medida que se aumentava a pressão transmembrana e a velocidade de escoamento, mas diminuiu à medida que se aumentava a concentração das soluções.

Bassetti *et al.* (2001) prepararam e caracterizaram membranas poliméricas microporosas destinadas à retenção de PVA presente no efluente de desengomagem da indústria têxtil. As membranas foram preparadas a partir do poli(flúoreto de vinilideno)-PVDF em solução de N,N'-dimetilformamida (DMF) pelo processo de inversão de fases. Foi observado o efeito da porosidade da membrana no fluxo de permeado e no coeficiente de retenção de PVA (72.000 g/gmol). Nos ensaios experimentais foi utilizado um equipamento de ultrafiltração tangencial. As condições operacionais utilizadas foram: pressão de 3 kgf.cm<sup>-2</sup>, temperatura de 50°C e velocidade tangencial de 0,60 m.s<sup>-1</sup> e a duração de cada ensaio foi de 3h. Os melhores resultados foram obtidos com as membranas preparadas com soluções poliméricas com 20% de PVDF. Nestas condições, o coeficiente de retenção de PVA foi de 100% e o fluxo de permeado foi de 12 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. A conclusão do estudo foi que se pode utilizar com êxito as membranas de ultrafiltração preparadas a partir de PVDF na retenção de PVA com o intuito da sua reutilização.

O trabalho de Bassetti (2002), realizado dentro da linha de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Membranas do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP motivou a realização deste trabalho, que teve como objetivo uma comparação em escala laboratorial de membranas minerais e poliméricas no tratamento de efluentes de desengomagem.

As empresas GTV mbH, com sede na Alemanha e um dos maiores fabricantes mundiais de sistemas de recuperação de gomas, instalou equipamentos no Brasil em empresas respeitadas como a Santista, Jauense e Suape. Estes equipamentos deveriam receber registro, no ano de 2002, do BNDES para que o mercado brasileiro obtivesse uma linha de financiamento mais atrativa. Esta tecnologia permitiria alcançar certificações e atenderia às exigências de preservação ambiental estabelecidas pelas Agências Estaduais e Federais de Meio Ambiente (Textília, 2002).

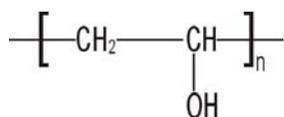
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

O material polimérico, os reagentes e os equipamentos relacionados a seguir, foram utilizados no preparo das soluções para os ensaios de ultrafiltração e nas soluções para limpeza das membranas.

##### 3.1.1. Material polimérico

- PVA - Poli (álcool vinílico) - VETEC - PM - 72.000 g/gmol.



##### 3.1.2. Reagentes

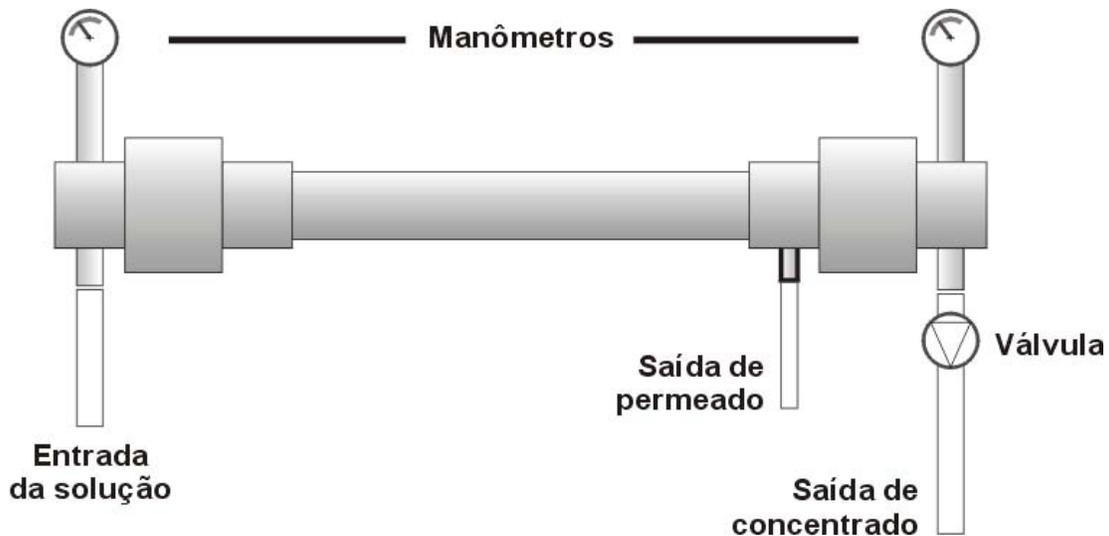
- Hipoclorito de Sódio - NaClO - Synth;
- Ácido Nítrico - HNO<sub>3</sub> - Merck;
- Hidróxido de Sódio - NaOH - Merck.

##### 3.1.3. Equipamentos

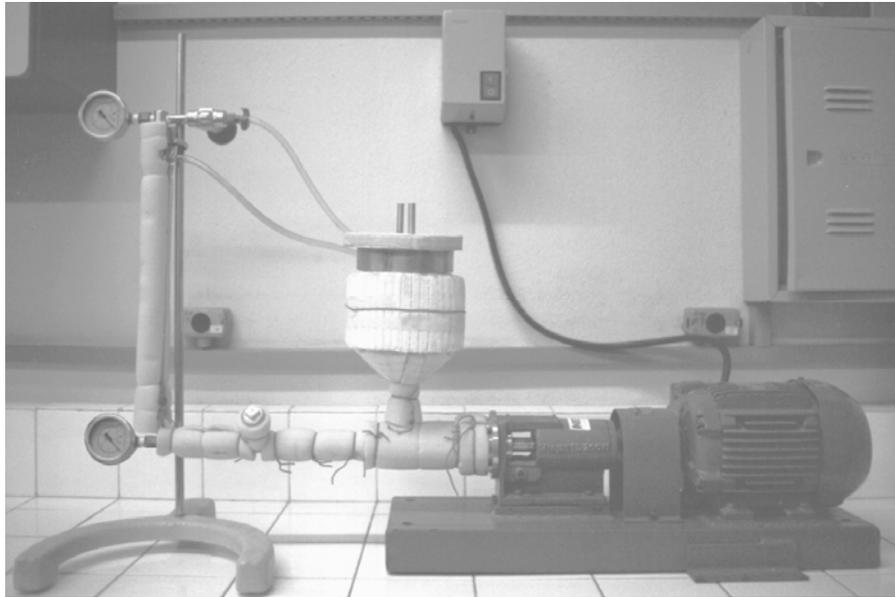
- Balança eletrônica analítica - Ohaus, modelo GA 200;
- Agitador eletromagnético com aquecedor - Fisatom;
- Deionizador - PERMUTION;
- Bomba de acionamento eletromagnético - Modelo 040 / Micropump Corporation.

### 3.1.4. Unidade de ultrafiltração

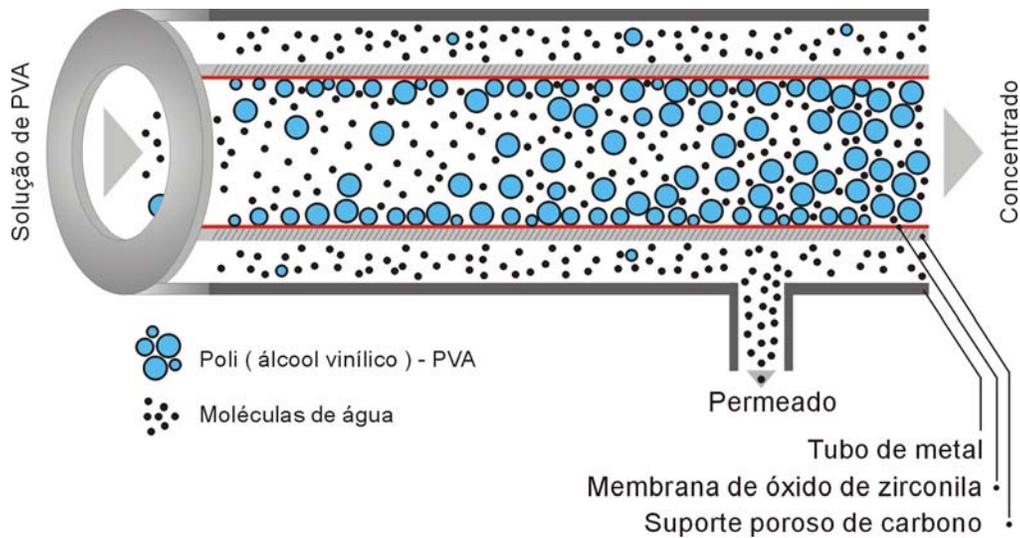
Utilizou-se uma unidade de ultrafiltração de bancada MICROCARBOSEP 40 com fluxo tangencial, fornecida pela Tech Sep, representada na Figura 13 e na Figura 14. A unidade é munida de membranas Minerais CARBOSEP: tubos de suporte poroso de carbono, revestidos internamente com uma película de óxido de zirconila, com área de 75 cm<sup>2</sup>, como pode ser observado na Figura 15 e na Figura 16. Uma das membranas utilizadas, M8, de massa molar de corte de 50.000 g/gmol (membrana de ultrafiltração) e a outra, M14, com diâmetro médio de poro de 0.14 µm (membrana de microfiltração). A unidade é composta ainda por 2 manômetros, tanque de alimentação e válvula para controle da pressão, além de uma bomba de deslocamento positivo tipo Nemo, fornecida pela Netzsch.



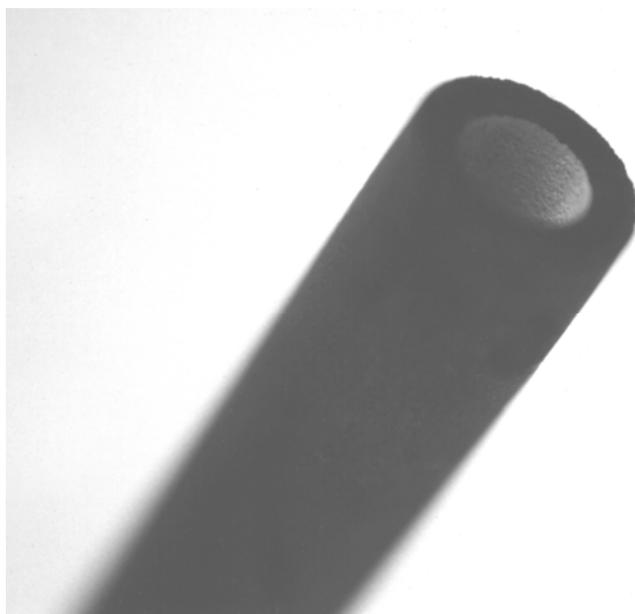
**FIGURA 13.** Esquema da unidade de ultrafiltração de bancada com fluxo tangencial.



**FIGURA 14.** Vista geral da unidade de ultrafiltração de bancada utilizada nos ensaios laboratoriais.



**FIGURA 15.** Esquema da membrana mineral CARBOSEP: tubo de suporte poroso de carbono, revestido internamente com uma película de óxido de zirconila.  
**Fonte:** Modificado de Bayazeed & Trauter (1991).



**FIGURA 16.** Membrana Mineral CARBOSEP: tubo de suporte poroso de carbono, revestido internamente com uma película de óxido de zirconila.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Ensaio com reciclo total de permeado ( $F_c = 1$ )

Os ensaios foram realizados em 3 etapas, sempre em reciclo total de permeado, à temperatura de 50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, variando-se a pressão de 1 a 5 kgf.cm<sup>-2</sup> (em intervalos de 0,2 kgf.cm<sup>-2</sup> até 3,0 kgf.cm<sup>-2</sup> e, em seguida, em intervalos de 1,0 kgf.cm<sup>-2</sup> até 5,0 kgf.cm<sup>-2</sup>). Os valores destes parâmetros foram escolhidos de acordo com as seguintes justificativas: a) **velocidade tangencial**: pela limitação da bomba disponível, sendo que velocidades maiores (em torno de 5 m.s<sup>-1</sup>) favoreceriam o aumento do fluxo de permeado pelo aumento da turbulência e minimização da polarização por concentração; b) **temperatura**: pela limitação do aquecimento necessário, embora temperaturas mais elevadas favoreçam o aumento de fluxo de permeado pela diminuição da viscosidade, além do que o efluente de desengomagem da indústria têxtil sai do processo em torno de 95°C (Buckley, 1982), o que levaria ainda a uma maior recuperação de energia; c) **pressão**: para se analisar a influência da variação da pressão transmembrana (1 a 5 kgf.cm<sup>-2</sup>) sobre o fluxo

de permeado e sobre o coeficiente de retenção de PVA e para através do Modelo das Resistências em Série calcular as principais resistências associadas (intrínseca da membrana, camada gel-polarizada e do *fouling* ).

Cada um dos ensaios realizados com as soluções de PVA, cujas concentrações variaram de 0,1 a 2,0% (m/v), foi realizado em 3 etapas:

**1ª etapa:** fez-se passar água deionizada através da membrana limpa, medindo-se o fluxo de permeado de água deionizada a cada variação de pressão, para o cálculo da resistência da membrana ( $R_m$ );

**2ª etapa:** ultrafiltrou-se então a solução de PVA, medindo-se o fluxo de permeado a cada variação de pressão. Foram recolhidas amostras dos permeados para leitura do índice de refração (IR) a 20°C e cálculo da concentração de PVA. Para cada uma das soluções utilizadas, a partir dos dados experimentais obtidos de  $J$  e  $\Delta P$ , pelo Método das Resistências em Série foi calculada a somatória das resistências ( $\Sigma R = R_m + R_p + R_g + R_f$ ).

**3ª etapa:** Após cada ensaio de UF de solução de PVA, a membrana foi esgotada, sendo então efetuada uma lavagem superficial da membrana, para a retirada da camada gel depositada, circulando-se por várias vezes água deionizada à pressão atmosférica. A soma das resistências da membrana e devida ao *fouling* ( $R_m + R_f$ ) foi então avaliada pela UF de água deionizada a 50°C, medindo-se o fluxo de permeado a cada variação de pressão, sendo  $R_f$  calculada por diferença.

Durante cada um dos ensaios realizados, a cada variação de pressão, media-se o tempo de UF, para o cálculo do fluxo de permeado médio no período (desempenho da membrana), e a cada 1  $\text{kgf.cm}^{-2}$ , tomava-se uma alíquota do permeado para medida do índice de refração (IR) e portanto da concentração de PVA no permeado, visando o cálculo do coeficiente de retenção (eficiência da membrana).

A soma das resistências da camada de polarização e a da camada de gel ( $R_p + R_g$ ) foi então calculada por diferença em relação à somatória das resistências. As resistências foram calculadas pelo método dos mínimos quadrados, usando o valor da viscosidade da água à 50°C que é de 0,000565 Pa.s (Perry & Chilton, 1973).

### 3.2.2. Ensaio com concentração em batelada

Todos os ensaios com concentração em batelada foram realizados à **temperatura** de 50°C e **velocidade tangencial** de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, em decorrência de limitações já justificadas para os ensaios com reciclo total e a escolha da **pressão** de 3 kgf.cm<sup>-2</sup> se deu a partir dos resultados dos ensaios anteriores com reciclo total de permeado onde se demonstrou que a partir de 3 kgf.cm<sup>-2</sup> não havia ganho considerável em relação ao fluxo de permeado.

Devido à limitação da capacidade do tanque de alimentação da unidade de ultrafiltração (1L) os ensaios foram realizados em 3 etapas:

**1ª etapa:** Um litro de solução de PVA 0,25% (m/v) foi alimentado e concentrado em batelada até a concentração de 0,5% ( $F_C = 2$ , volume permeado retirado = 500ml).

**2ª etapa:** Sem interromper a operação, aos 500ml de solução restantes adicionou-se no tanque de alimentação mais 500ml de solução à 0,5%, completando 1L, que foram novamente concentrados em batelada até a concentração de 1% ( $F_C = 4$ , volume permeado retirado = 500ml). O ensaio foi então interrompido e recomeçado no dia seguinte, após cerca de 14h.

**3ª etapa:** Aos 500ml de solução restantes da 2ª etapa juntou-se no tanque de alimentação mais 500ml de solução à 1%, completando 1L, que foram novamente concentrados em batelada até a concentração de 1,33% ( $F_C = 5,3$ , volume permeado retirado = 250ml). O ensaio foi então interrompido, pois a operação já durava cerca de 18h.

Para cada uma das membranas, M8 e M14, foram realizados 3 ensaios em batelada. Durante cada um dos ensaios realizados, a cada 25ml de permeado retirados, media-se o tempo de UF, para o cálculo do fluxo de permeado médio no período (desempenho da membrana), e a cada 50ml de permeado retirados tomava-se uma alíquota do permeado para medida do índice de refração (IR) e portanto da concentração de PVA no permeado, visando o cálculo do coeficiente de retenção (eficiência da membrana).

### 3.2.3. Soluções de PVA

Prepararam-se soluções de PVA, fornecido pela VETEC – Química Fina Ltda, com massa molar média de 72.000 g/gmol, em água deionizada, com concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00% (m/v).

### 3.2.4. Limpeza das membranas

A limpeza das membranas foi efetuada com a ajuda de uma bomba de acionamento eletromagnético, modelo 040, fornecida pela Micropump Corporation, visto que a bomba de deslocamento positivo, utilizada nos ensaios de ultrafiltração de soluções de PVA não se mostrou adequada, pois possuía um estator de borracha, que era atacado pelas soluções de limpeza.

Após cada ensaio completo de ultrafiltração de solução de PVA, a membrana foi esgotada e lavada para a retirada da camada gel depositada e do *fouling*, conforme o procedimento especificado a seguir:

- Circulação de água deionizada à temperatura ambiente e pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , até não se notar mais opacidade na saída do permeado;
- Circulação pela membrana de solução de NaOH 0,75% (m/m) + NaClO (200 ppm) por 30 minutos, à temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ ;
- Enxágue da unidade com água deionizada à temperatura ambiente e pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , até atingir pH neutro na saída do permeado;
- Circulação de uma solução de  $\text{HNO}_3$  0,75% (m/m), nas mesmas condições da solução básica;
- Enxágue da unidade com água deionizada à temperatura ambiente e pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , até atingir pH neutro na saída do permeado;
- Após estes procedimentos, foram feitas medidas de permeabilidade à água deionizada, para verificação da restauração o mais aproximado possível do fluxo de

permeado original. Quando necessário o ciclo era repetido, bem como realizado fluxo inverso.

### **3.2.5. Cálculo dos parâmetros usados para a análise da eficiência e desempenho do processo de ultrafiltração**

O processo de ultrafiltração pode ser analisado em termos da eficiência e do desempenho de uma membrana, obtidos através do coeficiente de retenção e do fluxo de permeado da mesma respectivamente.

**3.2.5.1. Coeficiente de retenção, R%:** O coeficiente de retenção, R%, de um determinado componente é a medida quantitativa da capacidade da membrana em reter esse componente, sob determinadas condições operacionais. Os valores de retenção da membrana para cada substância podem ser determinados pela análise da composição de amostras do permeado e da solução de alimentação (Olim, 2002). Na seleção de uma membrana é necessário conhecer suas características de retenção, pois este é o fator mais importante para se determinar a eficiência de uma membrana particular, ou seja, a sua seletividade (Bassetti, 2002). O coeficiente de retenção é dado em porcentagem e pode ser calculado de dois modos:

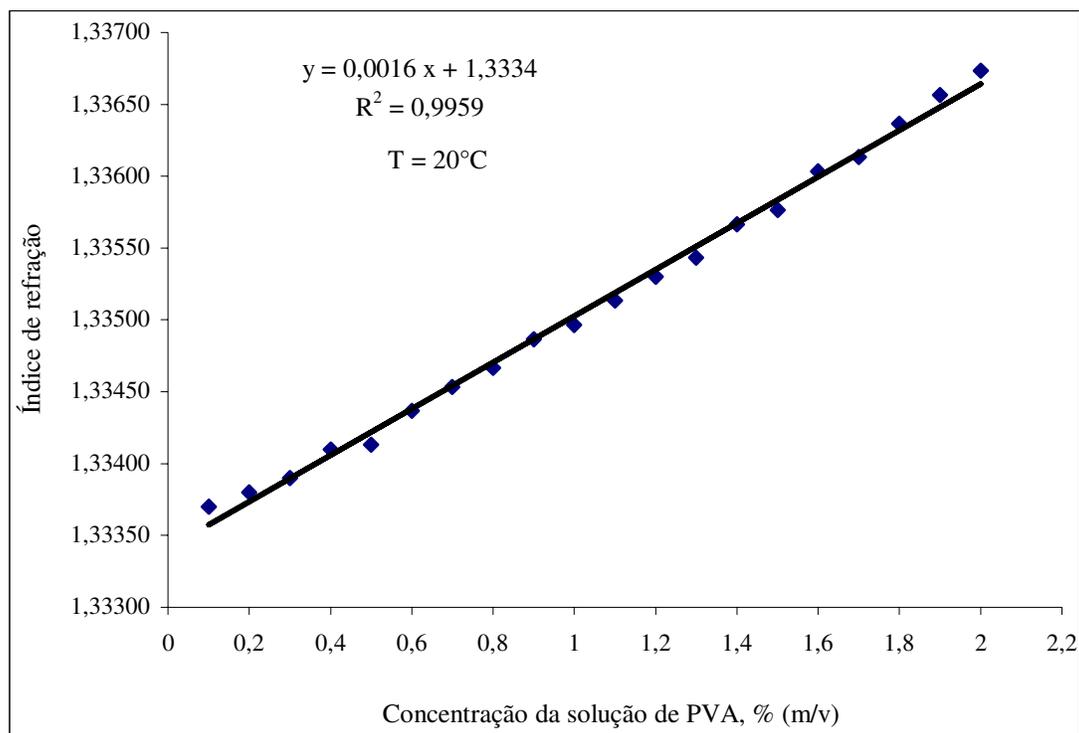
$$R\% = [1 - (C_p/C_c)] * 100 \quad (1)$$

Onde  $C_c$  e  $C_p$  são, respectivamente, as concentrações de PVA presentes no concentrado e no permeado, em cada amostragem.

$$R\% = [1 - (C_p/C_i)] * 100 \quad (2)$$

Onde  $C_i$  e  $C_p$  são, respectivamente, a concentração inicial de PVA presente na solução e no permeado, em cada amostragem. Esta equação é utilizada para ensaios com reciclo total de permeado (Peres, 1997; Bassetti, 2002).

**3.2.5.2. Concentração de PVA no permeado,  $C_p$ :** O índice de refração é uma medida da dificuldade oferecida por um meio material à passagem da luz em seu interior. Por isso, o índice de refração é uma propriedade física útil na caracterização e identificação de soluções, ou para indicar a sua pureza. Como o índice de refração (IR) da solução de PVA aumenta com a concentração, este foi o parâmetro usado para determinar as concentrações dos permeados,  $C_p$ , a partir de uma curva de calibração que foi determinada experimentalmente para o PVA utilizado, que pode ser observada na Figura 17. As medidas de IR foram feitas com um refratômetro de Abbé da marca Atago, acoplado a um banho ultratermostático da Fanen, ajustado para 20°C.



**Figura 17.** Curva de calibração do índice de refração em função da concentração da solução de PVA utilizada de 0,1 a 2,0% (m/v). As medidas foram realizadas a 20°C.

**3.2.5.3. Fluxo de permeado, J:** Este parâmetro permite avaliar o desempenho da membrana, ou seja, a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo, em uma determinada área.

$$J = V_p / t \cdot a \quad (3)$$

Onde:

J = fluxo de permeado;

$V_p$  = volume de permeado;

t = tempo de coleta do permeado;

a = área da membrana.

**3.2.5.4. Fator de concentração,  $F_c$ :** Nos experimentos com concentração o permeado não retorna ao tanque de alimentação, fazendo com que a solução de PVA se torne cada vez mais concentrada. A mudança na concentração da solução, no período de tempo em que se processa a ultrafiltração da mesma, é expressa como fator de concentração ( $F_c$ ). Este parâmetro quantifica a redução de volume da solução de PVA atingida pela ultrafiltração. É calculado como a razão entre o volume inicial de solução e o volume final de concentrado (Peres, 1997).

$$F_c = V_i / V_c \quad , \quad \text{sendo: } V_c = V_i - V_p \quad (4)$$

Onde:

$V_i$  = volume inicial de solução de PVA;

$V_c$  = volume de concentrado de solução de PVA em cada amostragem;

$V_p$  = volume de permeado retirado em cada amostragem.

**3.2.5.5. Pressão transmembrana:** É o gradiente de pressão entre o lado do concentrado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica. Na prática é considerada como a pressão média entre a pressão à entrada e à saída do concentrado no equipamento (Peres, 1997).

$$\Delta P = (P_{\text{entrada}} + P_{\text{saída}}) / 2 \quad (5)$$

### 3.3. Modelos matemáticos utilizados

#### 3.3.1. Modelo das Resistências em Série

Dentre os modelos matemáticos apresentados na literatura para predição do fluxo de permeado através de membranas pode-se citar o Modelo das Resistências em Série. Este modelo prediz um fluxo independente da pressão a pressões suficientemente altas, devido à formação da camada de gel.

Uma solução concentrada em macromoléculas, escoando sobre a superfície de uma membrana, causa a formação de uma barreira adicional ao transporte de solvente e soluto, com conseqüente declínio do fluxo de permeado. Isto é causado por um aumento da resistência da membrana, que pode ser tratada de maneira isolada ou como sendo a soma de algumas resistências em série: a resistência da membrana,  $R_m$ , sempre presente; a resistência da camada de polarização por concentração,  $R_p$ ; a resistência da camada de gel formada na superfície filtrante,  $R_g$ , e a resistência devido ao *fouling*,  $R_f$ . Esta última é responsável por refletir a influência das interações entre os componentes da solução e a membrana.

Neste modelo o fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão transmembrana e inversamente proporcional à soma das resistências ao escoamento. O efeito da pressão osmótica da solução foi desprezado tendo em vista a elevada massa molar do PVA.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot \Sigma R} \quad (6)$$

Onde:

$J$  = fluxo de permeado;

$\Delta P$  = pressão transmembrana;

$\mu$  = viscosidade do permeado;

$\Sigma R = R_m + R_p + R_g + R_f$ .

Embora o Modelo das Resistências em Série descreva o *fouling* de uma forma mais consistente, a restrição a este modelo se encontra na dificuldade de se levantar dados precisos para os valores de  $R_p$ ,  $R_g$  e  $R_f$ , já que os mesmos dependem das condições de operação do sistema, do conhecimento ou estimativa de um grande número de parâmetros e da disposição geométrica dos módulos (Ramos, 1994).

### 3.3.2. Modelos matemáticos para o *fouling*

Os modelos matemáticos mais simples para a descrição do *fouling* relacionam o fluxo de permeado,  $J$ , ao tempo de UF,  $t$ , ou ao volume de permeado recolhido,  $V_p$ , e em sua maioria se baseiam na hipótese de que a formação do *fouling* se dá através de uma reação de primeira ordem.

Dentre tais modelos que aparecem na literatura pode-se citar o sugerido por Sheppard & Thomas e Kuo & Cheryan citados por Cheryan (1986), que apresentam uma relação de potência do fluxo de permeado com o tempo:

$$J = J_1 t^{-b} \quad (7)$$

e também o sugerido por Sheppard & Thomas citado por Cheryan (1986), que apresenta uma relação exponencial do fluxo de permeado com o tempo:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 e^{-bt} \quad (8)$$

onde:  $\mathbf{b}$  é o índice de *fouling* e  $\mathbf{J}_1$  ou  $\mathbf{J}_0$  é o fluxo de permeado inicial ou fluxo de permeado no tempo zero.

Trata-se de modelos semi-empíricos, que em geral, se ajustam adequadamente aos dados experimentais de  $\mathbf{J}$  versus tempo, embora não traduzam fenomenologicamente o *fouling*.

Embora estes modelos predigam que o fluxo de permeado será zero no tempo infinito, o que na prática não deve ocorrer, pela sua simplicidade eles são extremamente úteis para prever o fluxo de permeado, avaliar o *fouling* e correlacionar o mesmo com os parâmetros operacionais (Cheryan, 1986).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho de dissertação foram realizados ensaios em uma unidade de banca-da MICROCARBOSEP 40, com  $75 \text{ cm}^2$  de área de membrana, com reciclo total de permeado de soluções de PVA ( $F_c=1,0$ ), assim como ensaios com concentração em batelada, nos quais se variaram parâmetros operacionais importantes, tais como: concentração da solução de PVA e pressão.

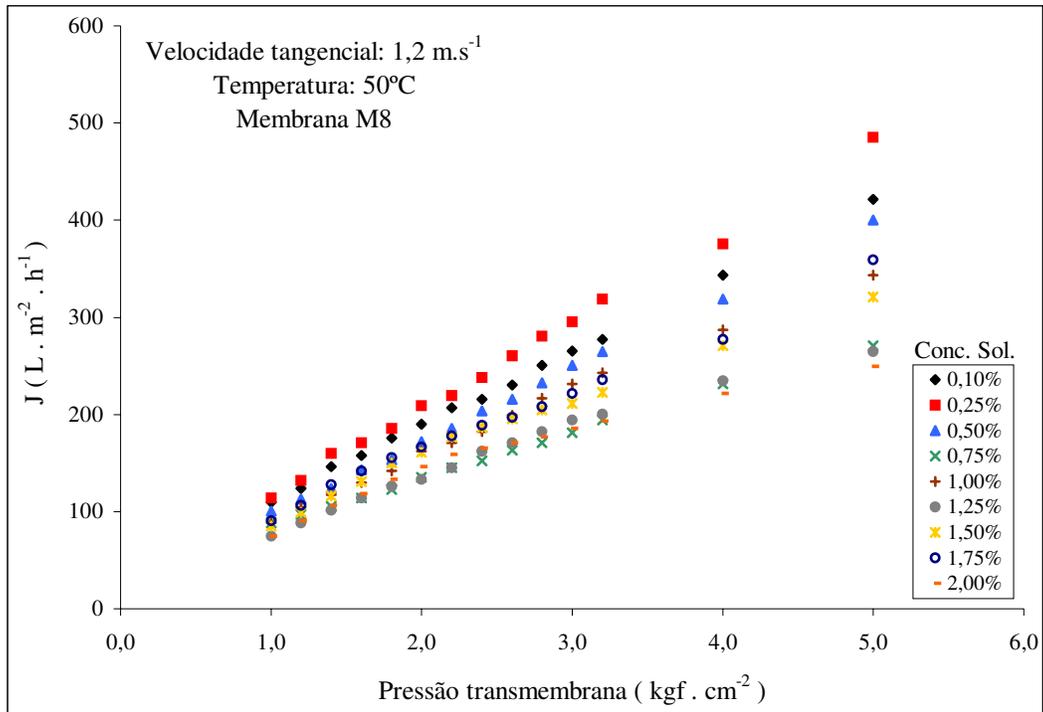
Para verificação da influência da porosidade da membrana, todos os ensaios foram realizados com 2 membranas minerais CARBOSEP: uma de ultrafiltração, M8, de massa molar de corte de  $50.000 \text{ g/gmol}$  e uma de microfiltração, M14, com diâmetro médio de poro de  $0.14 \mu\text{m}$ .

### 4.1. Ensaios com reciclo total de permeado ( $F_c = 1$ )

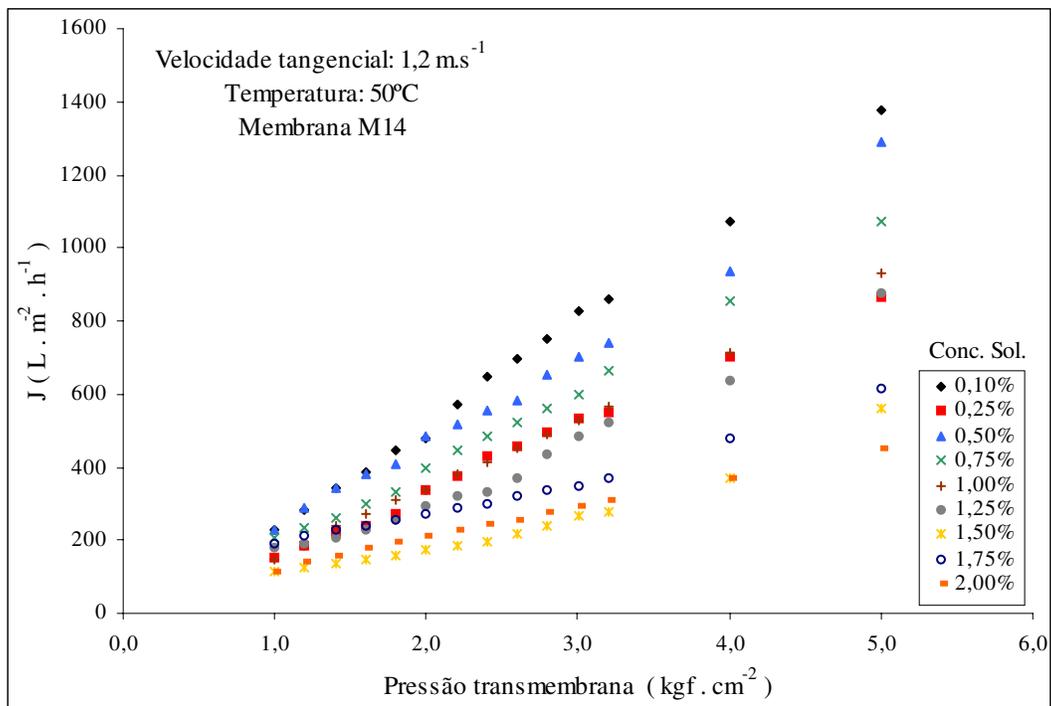
#### 4.1.1. 1ª etapa: Ensaios de UF com água deionizada.

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentadas as curvas obtidas para o fluxo de permeado de água deionizada, em relação à pressão, respectivamente através das membranas M8 e M14 **limpas**, medidas antes dos ensaios com as soluções de PVA. Observa-se para as duas membranas uma variação da inclinação das curvas obtidas, bem como dos fluxos de permeado para cada pressão, que são conseqüência da impossibilidade de se reproduzir, após a limpeza da membrana executada interensaios, as mesmas condições iniciais. Isto leva então, à obtenção a partir do Modelo de Resistências em Série de uma diferente resistência intrínseca da membrana ( $R_m$ ), para cada ensaio.

Pode-se observar para as duas membranas que para os ensaios com concentrações mais altas a recuperação das condições iniciais de permeabilidade à água foi se tornando cada vez mais difícil, com uma conseqüente influência nos ensaios de UF com as soluções de PVA. Por isso optou-se por calcular para cada ensaio a resistência intrínseca da membrana.



**Figura 18.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para UF de água deionizada antes de cada ensaio com solução de PVA, usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.



**Figura 19.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para UF de água deionizada antes de cada ensaio com solução de PVA, usando membrana M14 (0,14µm), à T=50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.

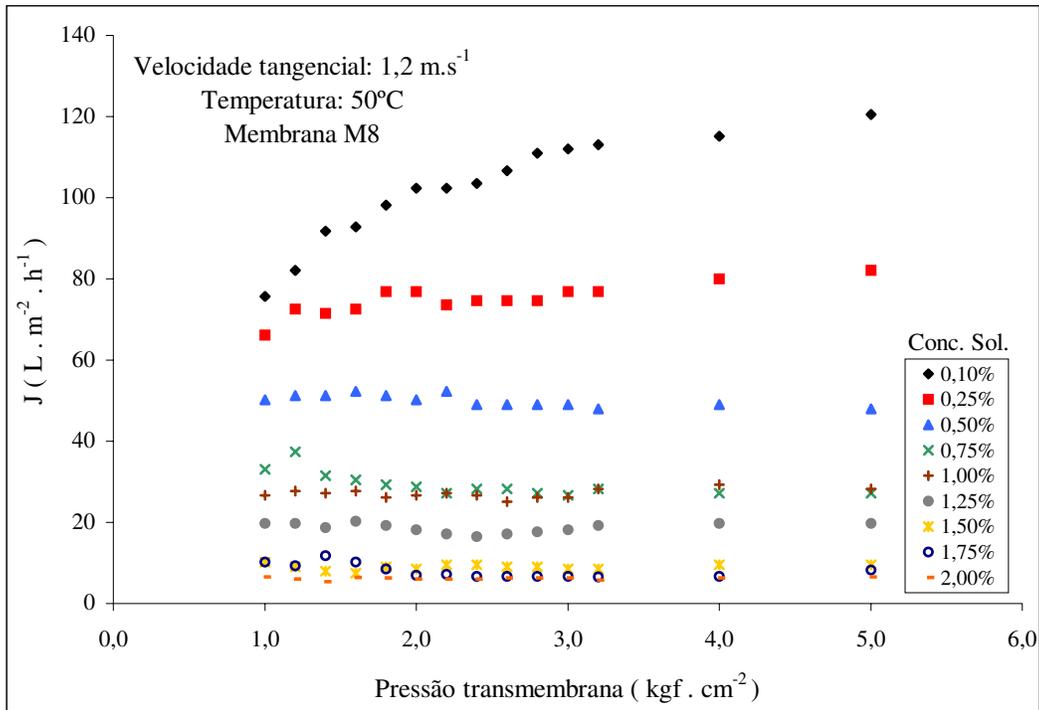
#### 4.1.2. 2ª etapa: Ensaio de UF com soluções de PVA.

As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas obtidas para o fluxo de permeado das soluções de PVA, nas várias concentrações utilizadas, em relação à pressão, respectivamente através das membranas M8 (50.000 g/gmol) e M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ).

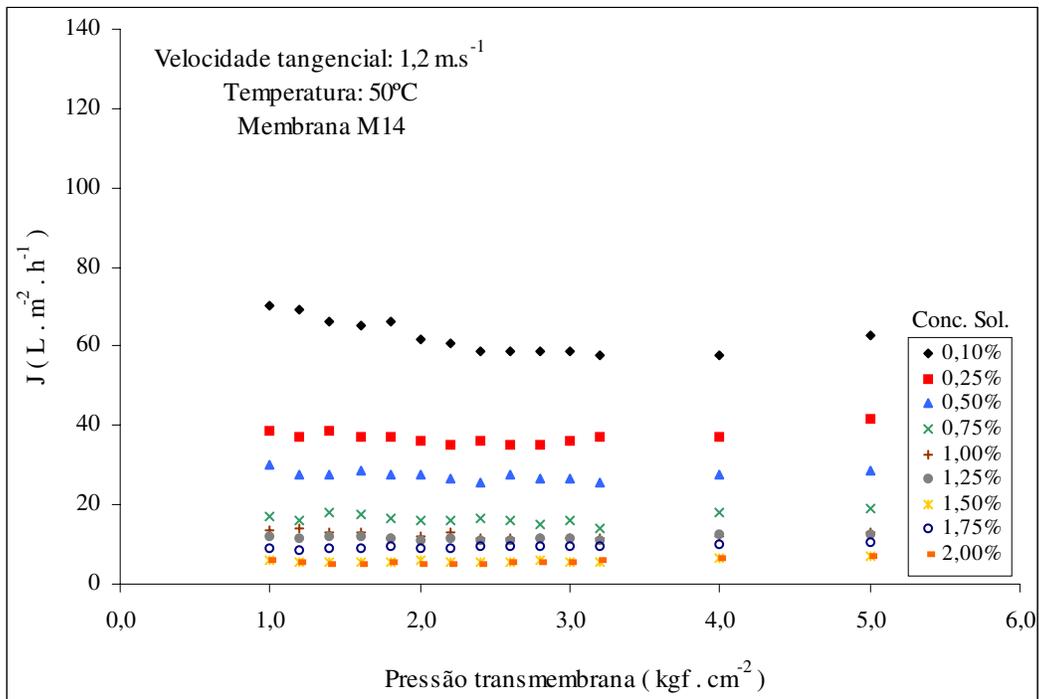
Comparando-se as Figuras 20 e 21, verifica-se que para a membrana M8 o efeito do aumento da pressão no fluxo de permeado,  $J$ , só foi significativo para a concentração de 0,10%. O aumento da concentração ocasionou sempre uma diminuição de  $J$ , que variou em média de 100  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para a concentração de 0,10% até cerca de 10  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , para as concentrações maiores. A pressão teve pouco efeito sobre o fluxo de permeado provavelmente devido à formação de uma camada de gel sobre a membrana desde o início da maioria dos ensaios, que passou a controlar o processo, impedindo o aumento do fluxo de permeado.

Também para a membrana M14 não se verificou, com o aumento da pressão, acréscimo nos fluxos de permeado, que foram cerca de metade daqueles observados para a membrana M8, apesar de sua maior porosidade superficial, provavelmente devido a uma maior passagem de macromoléculas que aumentou o *fouling* de bloqueio e/ou entupimento parcial dos poros da subcamada da membrana, pela interação membrana / PVA.

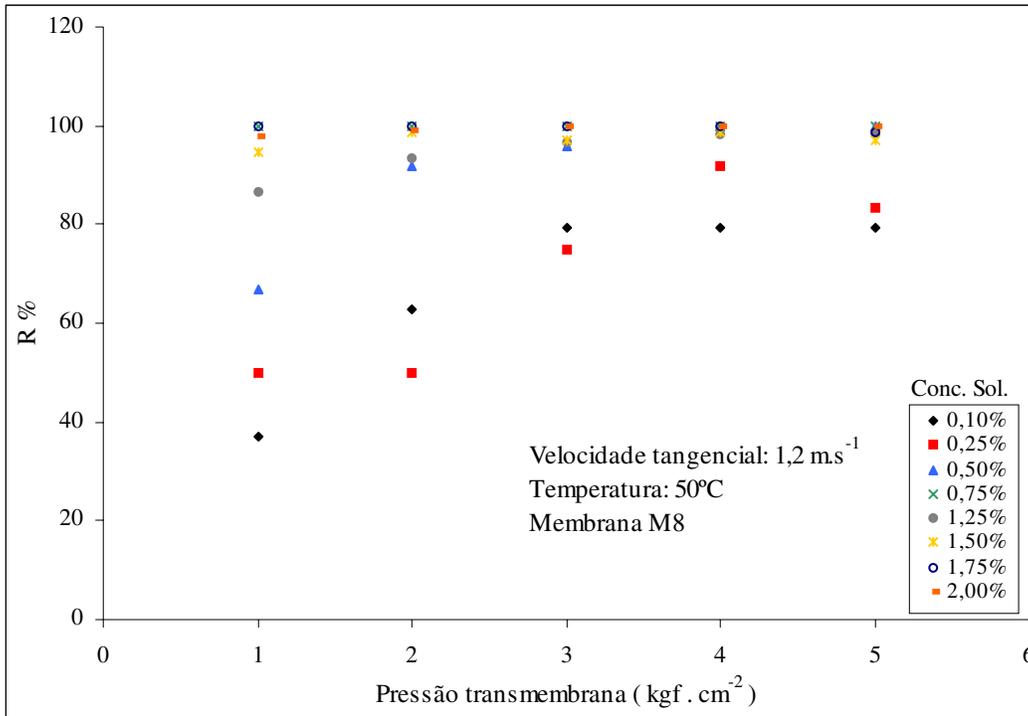
Nas Figuras 22 e 23 obtidas para o coeficiente de retenção,  $R\%$ , em função da pressão, respectivamente para as membranas M8 e M14, nos ensaios de UF com  $F_c=1$ , das soluções de PVA a diversas concentrações, verifica-se a influência da diferença de porosidade superficial das membranas e da estrutura da subcamada, na sua capacidade de retenção. Para a membrana mais fechada, M8, o coeficiente de retenção aumentou com a concentração da solução e com a pressão, tendo se aproximado dos 100% para as concentrações mais altas, desde a pressão de 1  $\text{kgf.cm}^{-2}$ . Para as concentrações mais baixas, até 0,50%, a retenção de PVA foi bem menor, variando de menos de 40% para 1  $\text{kgf.cm}^{-2}$  até cerca de 80% para pressões acima de 3  $\text{kgf.cm}^{-2}$ , o que sugere ter havido certa compactação da camada de gel com o aumento da pressão. Já para a membrana M14, provavelmente pela maior obstrução ocorrida na sua subcamada, a variação da pressão não afetou de forma significativa o coeficiente de retenção, que variou de cerca de 80 a 100% para todas as concentrações. No geral, as maiores concentrações apresentaram os menores coeficientes de retenção.



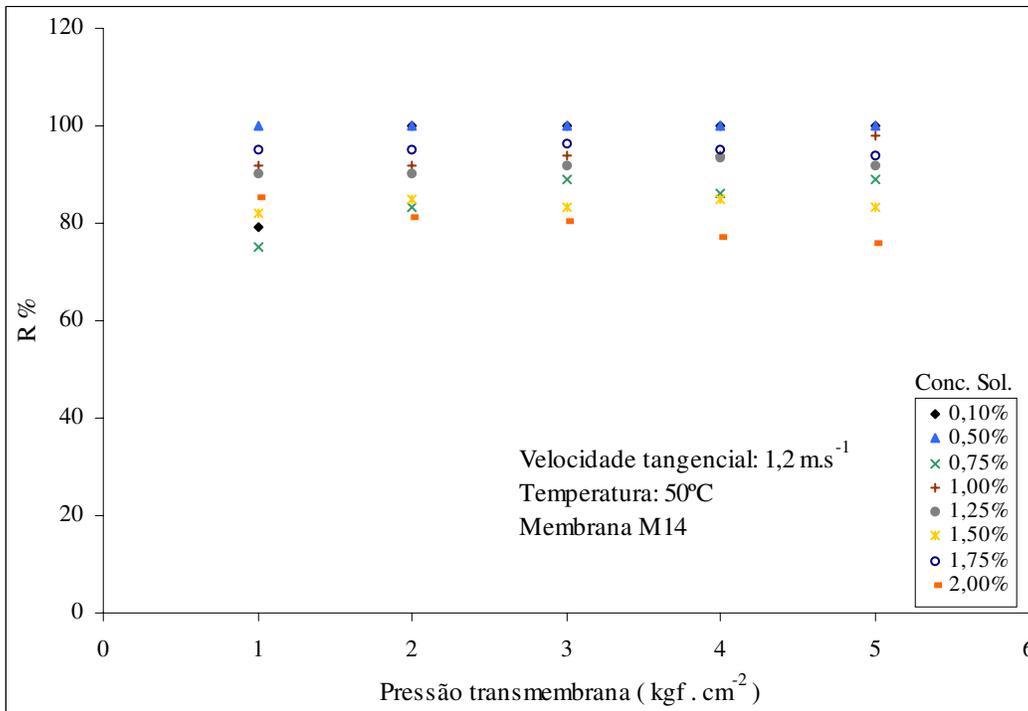
**Figura 20.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para UF com  $F_c=1$ , de soluções de PVA com concentrações variando de de 0,1 a 2,0% (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à  $T=50^\circ\text{C}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figura 21.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para UF com  $F_c=1$ , de soluções de PVA com concentrações variando de de 0,1 a 2,0% (m/v), usando membrana M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figura 22.** Coeficiente de retenção em função da pressão transmembrana para a ultrafiltração de soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), usando a membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.



**Figura 23.** Coeficiente de retenção em função da pressão transmembrana para a ultrafiltração de soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), usando a membrana M14 (0,14 μm), à T=50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.

O PVA utilizado, com massa molar média de 72.000 g/gmol, tem na verdade uma distribuição de tamanhos de moléculas. A Membrana M14 deve permitir a passagem de moléculas de massas molares menores, as quais a membrana M8 reteria pela sua menor porosidade. Isto ajuda a explicar o aumento de *fouling* da M14.

Tal comportamento do fluxo de permeado e do coeficiente de retenção de PVA em relação à pressão e à porosidade da membrana também foi observado por outros pesquisadores como Lee *et al.* (1999).

Para cada uma das soluções utilizadas, a partir dos dados experimentais obtidos de J e P, pelo Modelo das Resistências em Série foi calculada a somatória das resistências ( $\Sigma R = R_m + R_p + R_g + R_f$ ).

#### **4.1.3. 3ª etapa: Ensaio de UF com água deionizada, após limpeza superficial da membrana.**

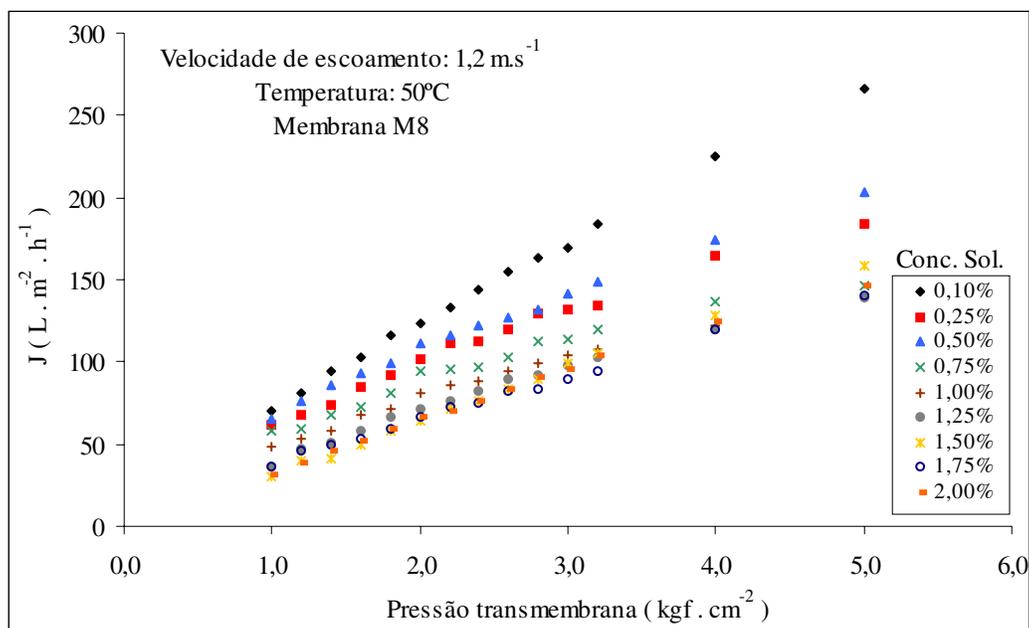
Após cada ensaio de UF de solução de PVA, a membrana foi esgotada, sendo então efetuada uma lavagem superficial da membrana, para a retirada da camada gel depositada, circulando-se por várias vezes água deionizada à pressão atmosférica e a temperatura ambiente.

Foram então realizados novos ensaios de UF com água deionizada a 50°C, sendo que nas Figuras 24 e 25 estão apresentadas as curvas obtidas para o fluxo de permeado de água deionizada, em relação à pressão, respectivamente através das membranas M8 e M14 **após a limpeza superficial.**

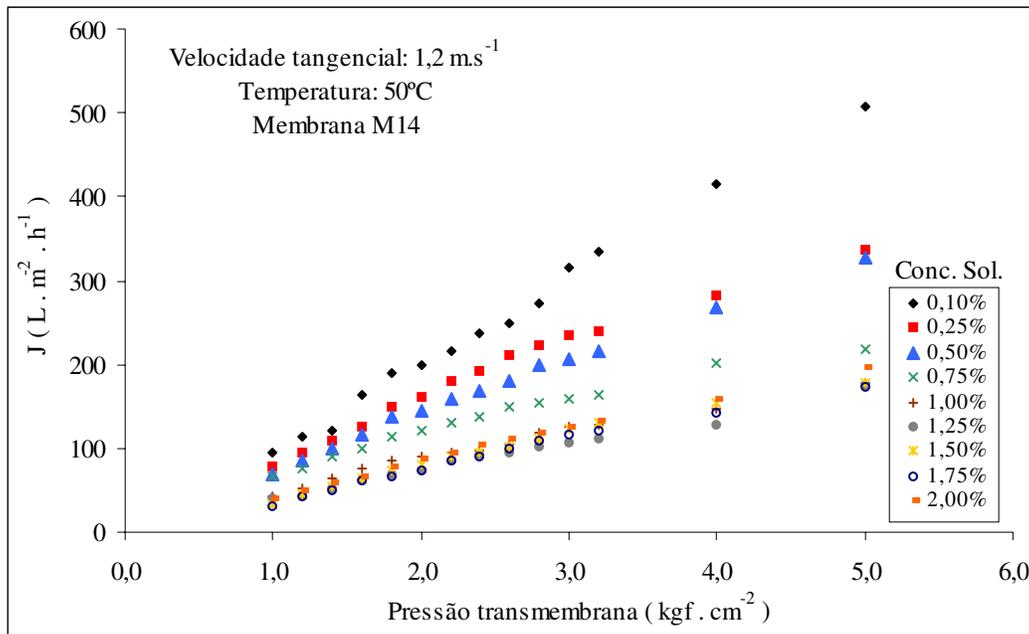
Nas Figuras 24 e 25 verifica-se um comportamento muito semelhante àquele obtido para os ensaios iniciais realizados com água deionizada e as membranas M8 e M14 limpas (Figuras 18 e 19). Entretanto, os fluxos de permeado para as várias pressões utilizadas, foram neste caso, muito inferiores pois as membranas apresentavam agora, além de sua resistência intrínseca, também a resistência devida ao *fouling*. Para a membrana M8 os fluxos de permeado diminuíram quase à metade e para M14 a diminuição foi ainda mais drástica reduzindo-se a menos de 1/3 do fluxo original devido ao *fouling* ter sido mais severo para esta última.

A partir dos dados experimentais obtidos medindo-se o fluxo de permeado de água deionizada a cada variação de pressão,  $J$  e  $P$ , através do Modelo das Resistências em Série foi calculada a soma das resistências intrínseca da membrana e devida ao *fouling* ( $R_m + R_f$ ).  $R_f$  foi então calculada por diferença.

A soma das resistências da camada de polarização e a da camada de gel ( $R_p + R_g$ ) foi então calculada por diferença em relação à somatória das resistências.



**Figura 24.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para ultrafiltração de água deionizada após a limpeza superficial da membrana para a retirada da camada de gel, usando membrana M8 ( $50.000 \text{ g/gmol}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figura 25.** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para ultrafiltração de água deionizada após a limpeza superficial da membrana para a retirada da camada de gel, usando membrana M14 ( $0,14 \mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .

Nas Tabelas 1 e 2 e nas Figuras 26 e 27 estão apresentados os comportamentos das resistências calculadas respectivamente para os ensaios com as membranas M8 e M14. Vale mais uma vez ressaltar que para as duas membranas a resistência intrínseca ( $R_m$ ), que deveria ser constante variou devido à dificuldade do restabelecimento do fluxo original ao final da limpeza interensaios.

Para a membrana M8 (Tabela 1 e Figura 26), verifica-se uma  $R_m$  média maior que para a M14 (Tabela 2 e Figura 27), evidenciada pelo menor fluxo de água obtido, o que era esperado devido à sua menor porosidade. Com relação à resistência devida ao *fouling*,  $R_f$ , verifica-se que ela é semelhante à  $R_m$  para M8, enquanto que é cerca de 2 a 4 vezes maior que  $R_m$  para M14, resultado responsável pela **maior** dificuldade de limpeza da mesma verificada experimentalmente. Verifica-se também que  $R_f$  aumenta tanto para M8 quanto para M14 com o aumento da concentração de PVA. Entretanto, o aumento da soma das resistências da camada de polarização e da camada de gel,  $R_p + R_g$ , produzido pela elevação da concentração de PVA é ainda mais significativo, visto que afeta muito mais estas duas resistências do que  $R_f$ .

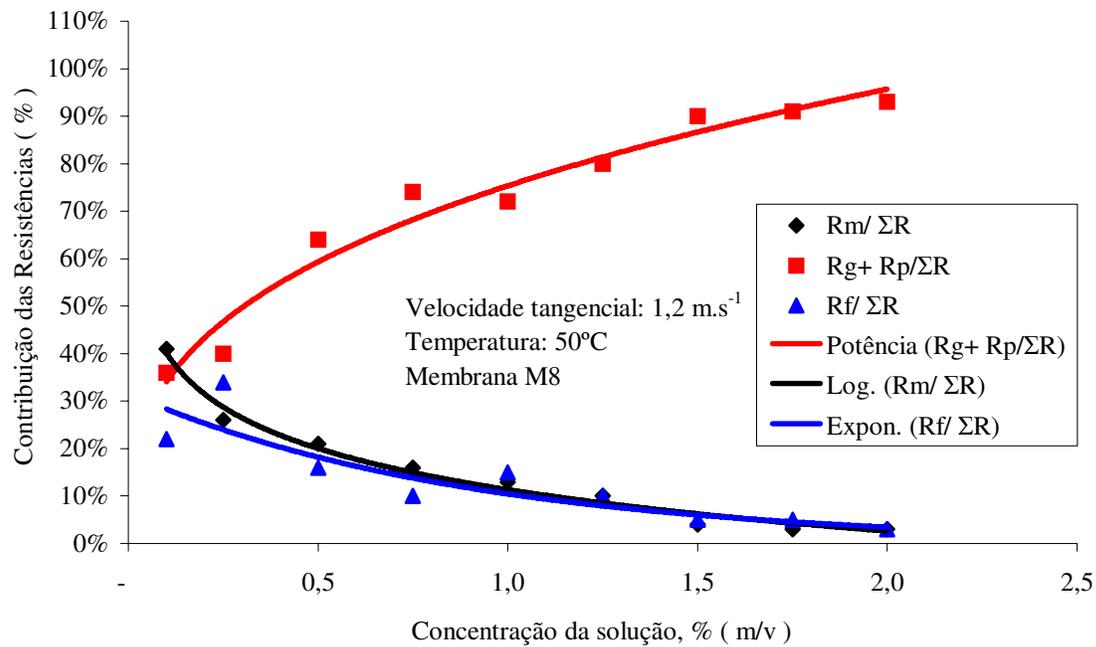
Esse estudo mostrou que a Resistência da Camada Gel/Polarizada,  $R_p + R_g$ , foi a resistência predominante para a maioria dos ensaios, especialmente com o aumento da concentração, para as duas membranas M8 e M14. Para as concentrações mais altas  $R_g$  chegou a representar, junto com a resistência da camada de polarização,  $R_p$ , que é menos importante, mais de 90% da resistência total ao fluxo de permeado. Para a membrana M14, originalmente mais aberta,  $R_p + R_g$  foi ainda mais significativa para as concentrações mais baixas, onde é superior a 70% já para a menor concentração de PVA de 0,1% (m/v).

**Tabela 1:** Resistências à ultrafiltração calculadas para membrana M8 (50.000 g/gmol) para soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), à temperatura de 50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, onde:  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana;  $R_p$  a resistência da camada de polarização;  $R_g$  a resistência da camada de gel,  $R_f$  a resistência devido ao *fouling* e  $\Sigma R$  é a somatória das resistências.

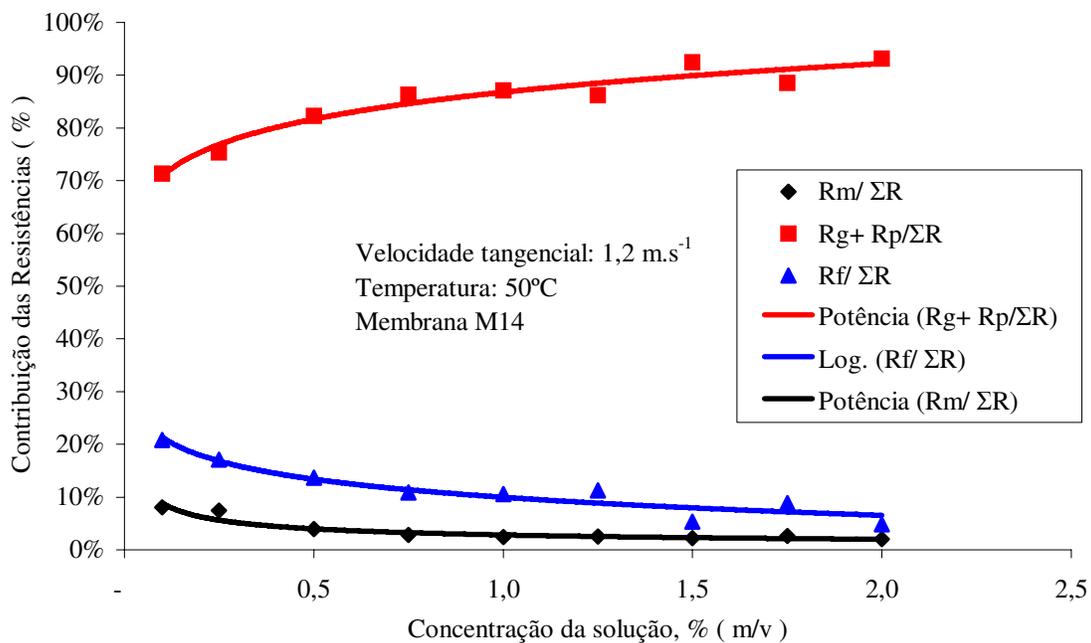
Conc.	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )	$R_g+R_p$ (m <sup>-1</sup> )	$R_f$ (m <sup>-1</sup> )	$R_m/\Sigma R$	$R_g+R_p/\Sigma R$	$R_f/\Sigma R$
0,10%	7,03E+12	6,19E+12	3,81E+12	41%	36%	22%
0,25%	6,30E+12	9,48E+12	8,05E+12	26%	40%	34%
0,50%	7,55E+12	2,35E+13	5,74E+12	21%	64%	16%
0,75%	1,03E+13	4,71E+13	6,53E+12	16%	74%	10%
1,00%	8,37E+12	4,82E+13	1,02E+13	13%	72%	15%
1,25%	1,01E+13	7,81E+13	9,53E+12	10%	80%	10%
1,50%	8,74E+12	1,81E+14	1,08E+13	4%	90%	5%
1,75%	8,30E+12	2,19E+14	1,23E+13	3%	91%	5%
2,00%	1,03E+13	2,75E+14	9,66E+12	3%	93%	3%

**Tabela 2:** Resistências à ultrafiltração calculadas para membrana M14 (0,14 μm) para soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), à temperatura de 50°C e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, onde:  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana;  $R_p$  a resistência da camada de polarização;  $R_g$  a resistência da camada de gel,  $R_f$  a resistência devido ao *fouling* e  $\Sigma R$  é a somatória das resistências.

Conc.	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )	$R_p+R_g$ (m <sup>-1</sup> )	$R_f$ (m <sup>-1</sup> )	$R_m/\Sigma R$	$(R_p+R_g)/\Sigma R$	$R_f/\Sigma R$
0,10%	2,37E+12	2,12E+13	6,18E+12	8%	71%	21%
0,25%	3,63E+12	3,68E+13	8,36E+12	7%	75%	17%
0,50%	2,61E+12	5,47E+13	9,12E+12	4%	82%	14%
0,75%	3,04E+12	9,41E+13	1,19E+13	3%	86%	11%
1,00%	3,52E+12	1,30E+14	1,57E+13	2%	87%	11%
1,25%	3,94E+12	1,34E+14	1,76E+13	3%	86%	11%
1,50%	6,61E+12	2,83E+14	1,62E+13	2%	93%	5%
1,75%	4,98E+12	1,70E+14	1,71E+13	3%	88%	9%
2,00%	6,40E+12	2,93E+14	1,52E+13	2%	93%	5%



**Figura 26.** Contribuição das resistências à ultrafiltração (%) calculadas para membrana M8 (50.000 g/gmol) para soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), onde: R<sub>m</sub> é a resistência intrínseca da membrana; R<sub>p</sub> a resistência da camada de polarização; R<sub>g</sub> a resistência da camada de gel, R<sub>f</sub> a resistência devido ao *fouling* e ΣR é a somatória das resistências.

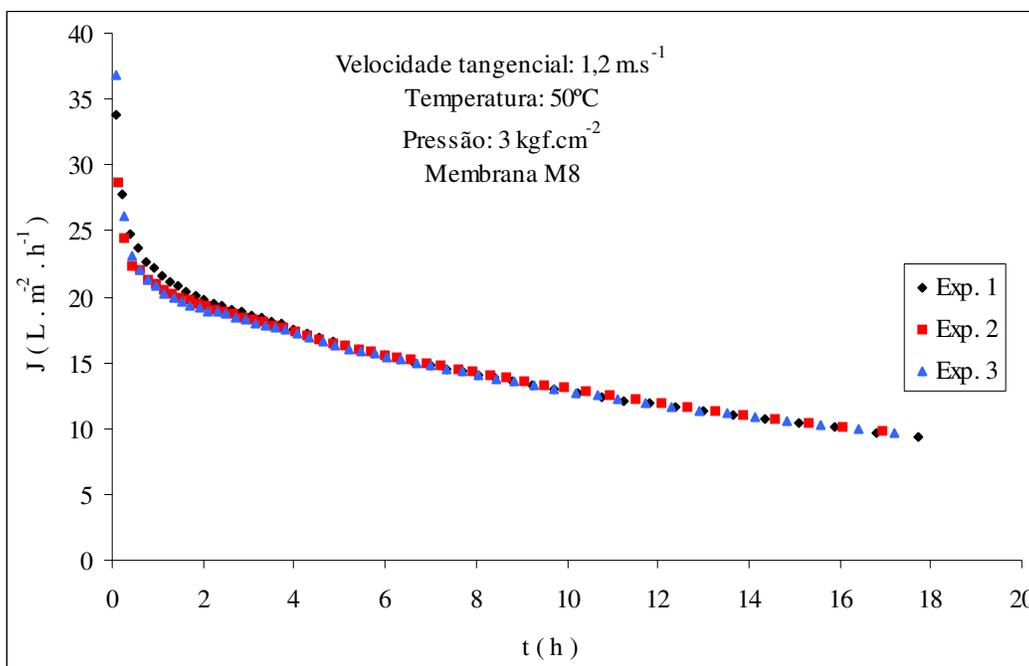


**Figura 27.** Contribuição das resistências à ultrafiltração (%) calculadas para membrana M14 (0,14 mm) para soluções de PVA com concentrações variando de 0,1 a 2,0% (m/v), onde: R<sub>m</sub> é a resistência intrínseca da membrana; R<sub>p</sub> a resistência da camada de polarização; R<sub>g</sub> a resistência da camada de gel, R<sub>f</sub> a resistência devido ao *fouling* e ΣR é a somatória das resistências.

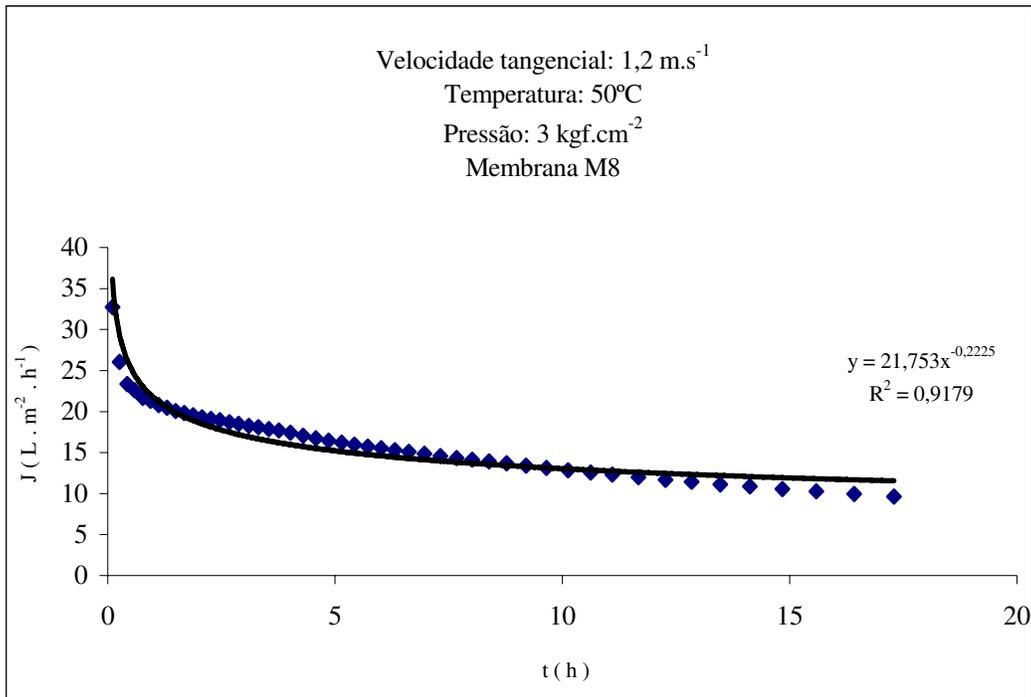
## 4.2. Ensaios com concentração em batelada

Todos os ensaios com concentração em batelada foram realizados à temperatura de 50°C, velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 3 kgf.cm<sup>-2</sup>. Para cada uma das membranas, M8 e M14, foram realizados ensaios em batelada em triplicata, através de procedimento descrito no capítulo de Materiais e Métodos, com o objetivo de verificar a sua reprodutibilidade. Durante cada um dos ensaios realizados, a cada 25ml de permeado retirados, media-se o tempo de UF, para o cálculo do fluxo de permeado médio no período (desempenho da membrana), e a cada 50ml de permeado retirados tomava-se uma alíquota do permeado para medida do índice de refração (IR) e portanto da concentração de PVA no permeado, visando o cálculo do coeficiente de retenção (eficiência da membrana).

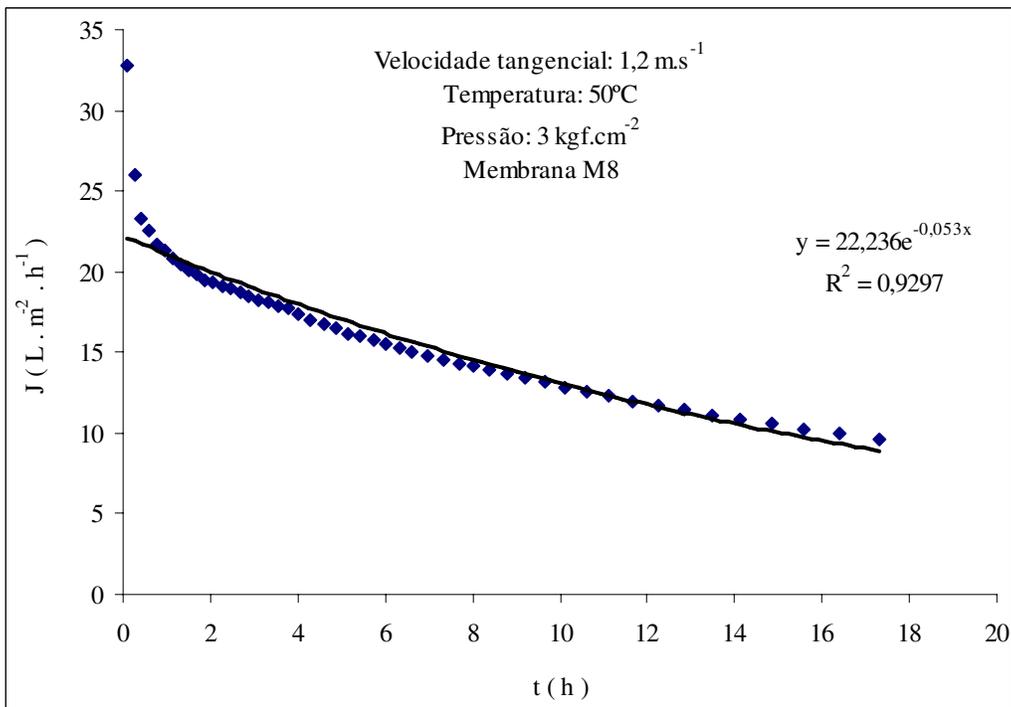
Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de fluxo de permeado em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), para os três ensaios realizados usando membrana M8 (50.000 g/gmol). Pode-se notar uma boa reprodutibilidade dos ensaios, principalmente levando em conta as dificuldades de limpeza da membrana, para recuperação da permeabilidade original, especialmente após ensaios de UF com concentração onde o *fouling* é mais intenso.



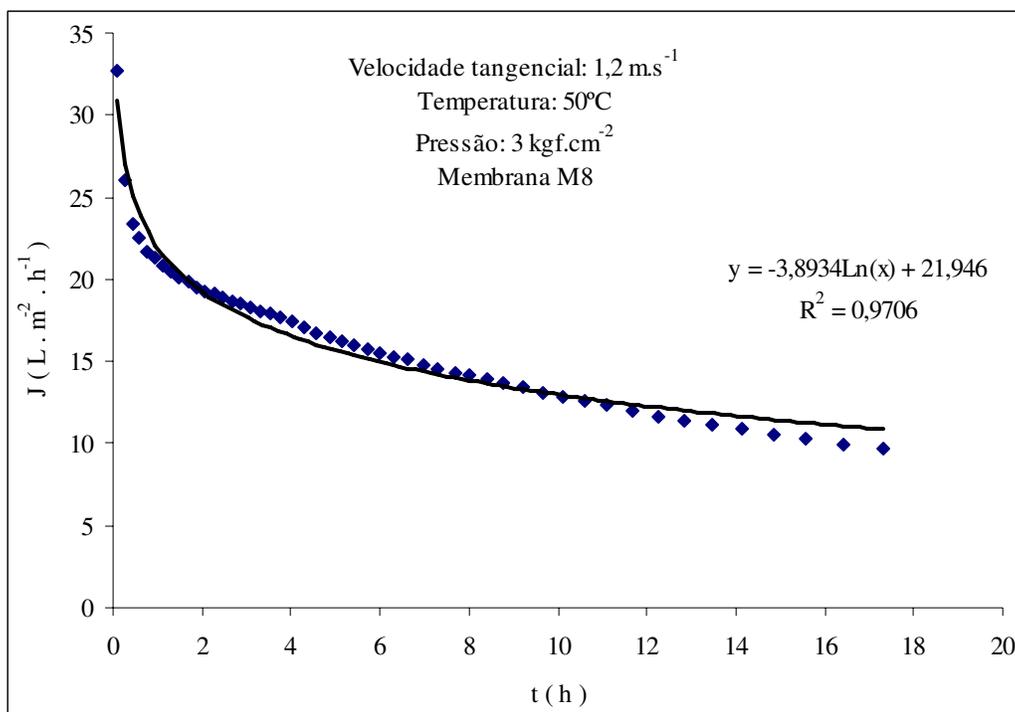
**Figura 28.** Fluxo de permeado em função do tempo para UF em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), para os três experimentos realizados usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, mostrando boa reprodutibilidade.



**Figura 29.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$  e curva de ajuste do modelo de potência.



**Figura 30.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$  e curva de ajuste do modelo exponencial.



**Figura 31.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup> e curva de ajuste do modelo logarítmico.

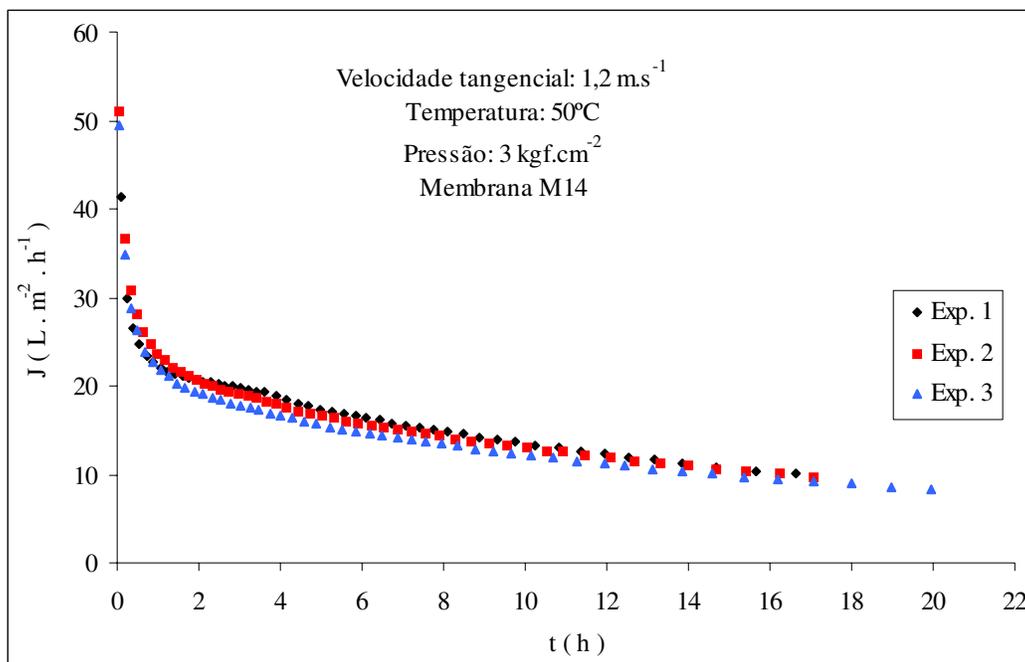
Nas Figuras 29, 30 e 31 estão apresentadas as curvas experimentais do fluxo médio de permeado obtido para os três ensaios realizados usando membrana M8 (50.000 g/gmol), em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), e respectivamente as curvas de ajuste dos modelos matemáticos: de potência, exponencial e logarítmico.

Para a membrana M8, nas Figuras 29, 30 e 31 observa-se que o modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais da região de consolidação do *fouling* foi o exponencial, que também foi o de melhor ajuste para Yeh *et al.* (2000) que estudaram a recuperação de PVA por ultrafiltração com um módulo de membranas de fibra oca de polissulfona. O modelo de potência, como o proposto por Sheppard & Thomas e por Kuo & Cheryan (Cheryan, 1986) que apresenta uma relação de potência do fluxo permeado com o tempo:  $J = J_1 t^{-b}$ , teve o pior ajuste neste caso. O modelo logarítmico, que se resolveu testar neste caso, foi o que se ajustou melhor ao conjunto dos dados experimentais obtidos.

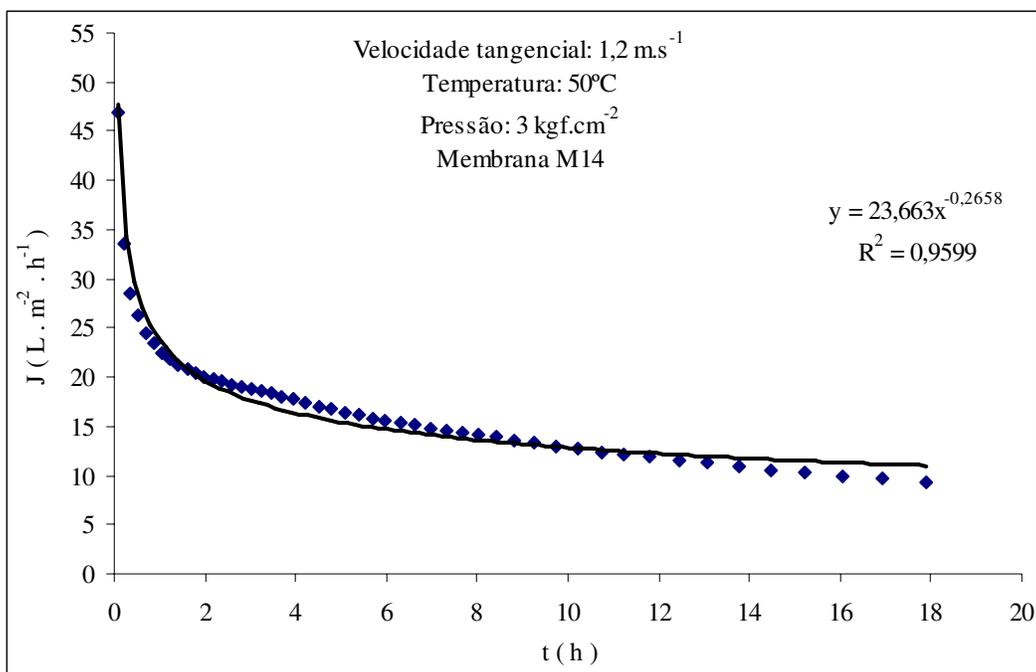
Na Figura 32 estão apresentadas as curvas de fluxo de permeado em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25

% (m/v), para os três ensaios realizados usando membrana M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), onde também pode-se notar uma boa reprodutibilidade dos ensaios, principalmente levando em conta as maiores dificuldades de limpeza encontradas para esta membrana, para recuperação da permeabilidade original, especialmente após ensaios de UF com concentração onde o *fouling* é mais intenso. Nas Figuras 33, 34 e 35 estão apresentadas as curvas experimentais do fluxo **médio** de permeado obtido para os três ensaios realizados usando membrana M14 (0,14 $\mu\text{m}$ ), em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), e respectivamente as curvas de ajuste dos modelos matemáticos: de potência, exponencial e logarítmico.

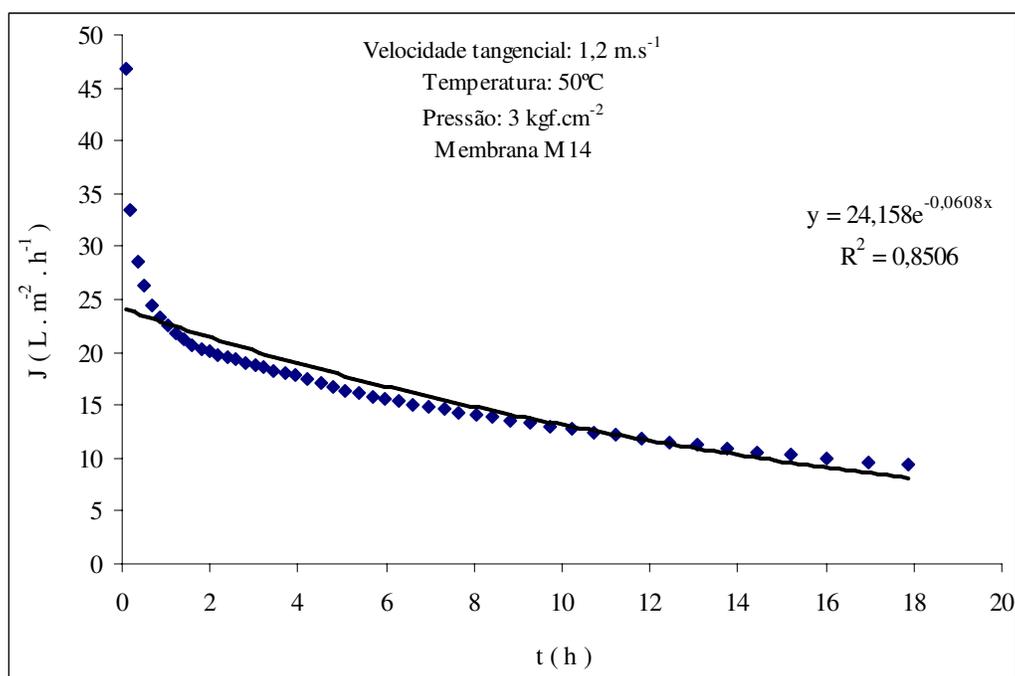
Para a membrana M14, nas Figuras 33, 34 e 35 observa-se que o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de potência, como o proposto Sheppard & Thomas e por Kuo & Cheryan (Cheryan, 1986) que apresenta uma relação de potência do fluxo permeado com o tempo:  $J = J_1 t^{-b}$ , onde: b seria o índice de *fouling*; J o fluxo permeado a qualquer tempo t e o subscrito 1 indica o fluxo permeado no tempo 0 ou a t = 1 minuto. O modelo logarítmico se ajustou melhor aos pontos da região da curva experimental referentes à consolidação do *fouling*. O modelo exponencial teve o pior ajuste neste caso.



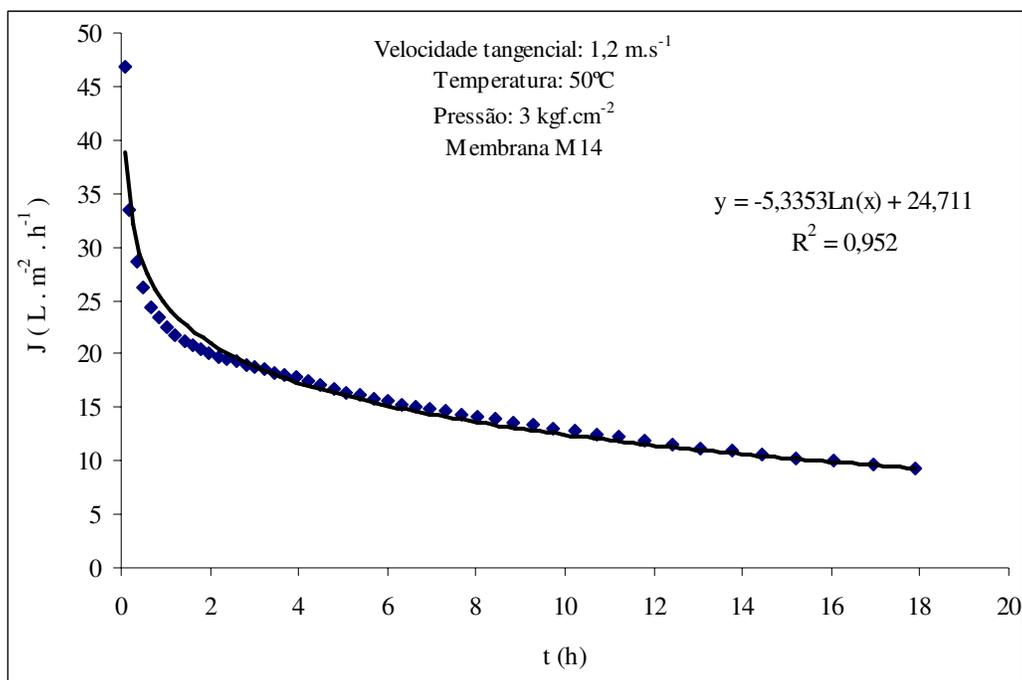
**Figura 32.** Fluxo de permeado em função do tempo para UF em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), para os três experimentos realizados usando a membrana M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, mostrando boa reprodutibilidade.



**Figura 33.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para UF em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M14 (0,14 μm), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup> e curva de ajuste do modelo de potência.



**Figura 34.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para UF em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M14 (0,14 μm), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup> e curva de ajuste do modelo exponencial.



**Figura 35.** Dados experimentais de fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para UF em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando membrana M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$  e curva de ajuste do modelo logarítmico.

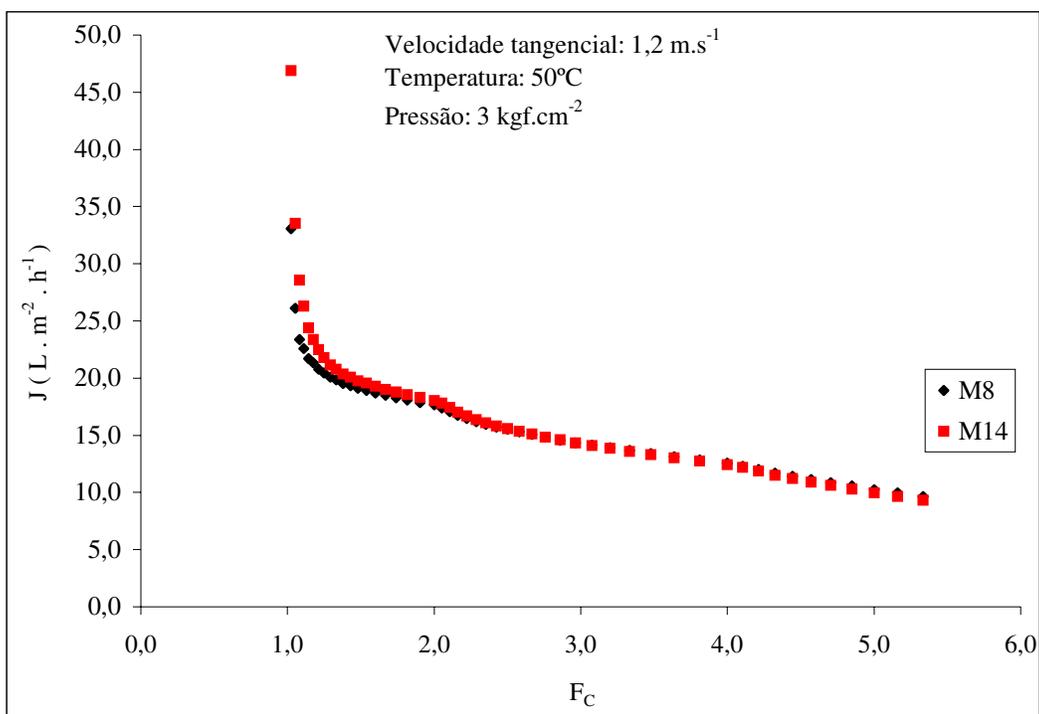
Para facilitar a comparação dos resultados obtidos para os dois tipos de membrana utilizados em termos de fluxo de permeado em relação ao tempo de UF e ao fator de concentração estão apresentadas respectivamente nas Figuras 36 e 37, as curvas experimentais com os valores médios dos fluxos de permeado obtidos dos três ensaios de metodologia idêntica efetuados para cada uma das membranas M8 e M14, que como se viu apresentaram boa reprodutibilidade, apesar da permeabilidade à água recuperada a cada etapa de limpeza variar ligeiramente, tendo a membrana M14 exigido mais repetições de ciclos de limpeza e/ou a realização de fluxo reverso.

Na observação das Figuras 36 e 37, causa impacto o dramático declínio do fluxo de permeado, já nos minutos iniciais, na aplicação das duas membranas, o que está associado à formação de uma camada gel logo no início, cuja resistência passa a controlar o processo.

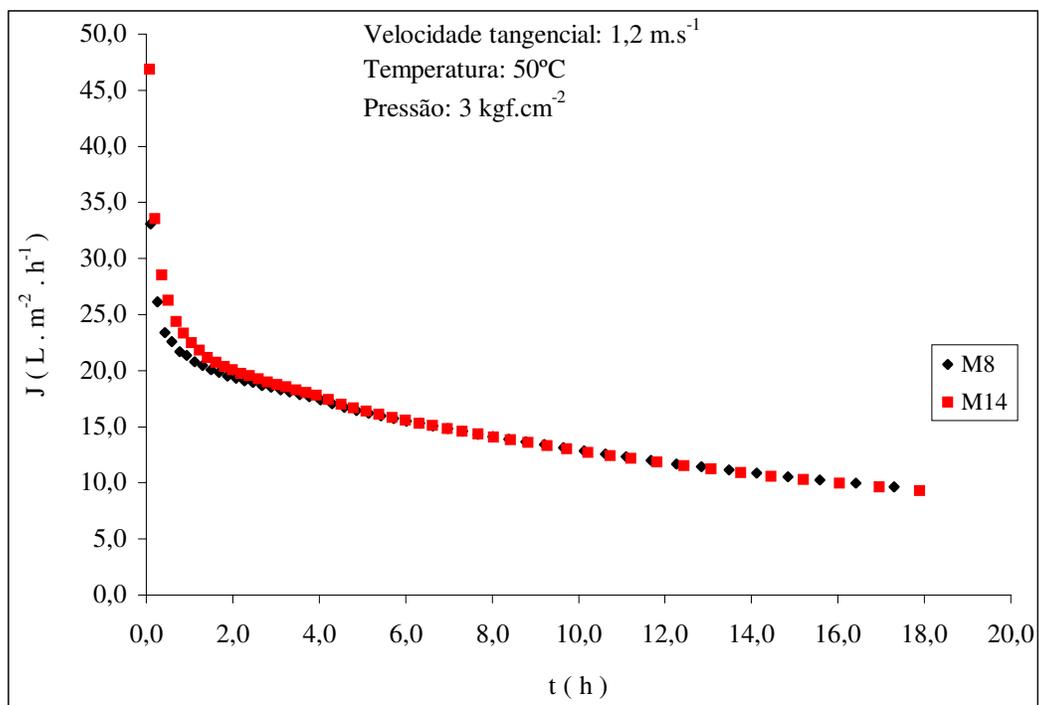
Tal fato foi comprovado experimentalmente no estudo realizado neste trabalho para a ultrafiltração de PVA, a várias concentrações, a  $F_c=1$ , onde aplicou-se o Modelo das Resistências em Série para o cálculo das resistências associadas, que mostrou que a Resistência da Camada de Gel,  $R_g$ , foi a resistência predominante para a maioria dos ensaios, especialmente com o aumento da concentração, para as duas membranas: M8 e M14, como se pode ver respectivamente nas Tabelas 1 e 2.  $R_g$  chegou a representar, para as concentrações mais altas, junto com a resistência da camada de polarização,  $R_p$ , que é menos importante, mais de 90% da resistência total ao fluxo de permeado. Para a membrana M14, originalmente mais aberta,  $R_g$  foi bastante significativa mesmo para as concentrações mais baixas (mais de 70% da resistência total para a menor concentração de PVA de 0,1% (m/v)).

Das Figuras 36 e 37 verifica-se que embora a porosidades das membranas M8 e M14 sejam bastante diferentes apenas até  $F_c=3,0$  e  $t=7,5h$ , houve diferença no fluxo de permeado obtido, que foi maior para a membrana M14, especialmente bem no início da UF, como seria esperado, pois sua porosidade era maior. Para  $t$  e  $F_c$  maiores que os citados praticamente não houve diferença, novamente consequência da camada de gel formada que passa a controlar o processo. Não houve estabelecimento de um patamar de fluxo de permeado no tempo de ultrafiltração de 18h utilizado ( $F_c = 5,3$ ), que entretanto foi bastante baixo, cerca de  $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , para o que deve ter contribuído muito a relativamente baixa velocidade de escoamento tangencial utilizada. Tal ordem de grandeza do fluxo de permeado para soluções de PVA, apesar de baixa, é a encontrada por outros autores em semelhantes condições de operação (Bassetti, 2002; Yeh *et al.*, 2000 ; Lee *et al.* ,1999 e outros)

Vale comentar que as ligeiras inflexões observadas nas curvas observadas nas Figuras 36 e 37, respectivamente iniciando-se para os valores aproximados de  $F_c= 2,0$  e  $F_c= 4,0$  e para valores aproximados de  $t=4,0h$  e  $t=9,0h$  (menos perceptível) se referem aos momentos em que de acordo com a metodologia adotada para os ensaios se adicionava mais solução fresca ao tanque de alimentação, para dar continuidade ao ensaio de concentração, o que parece ter afetado o processo de alguma forma, possivelmente por uma maior concentração da alimentação, com diminuição mais acentuada do fluxo de permeado.

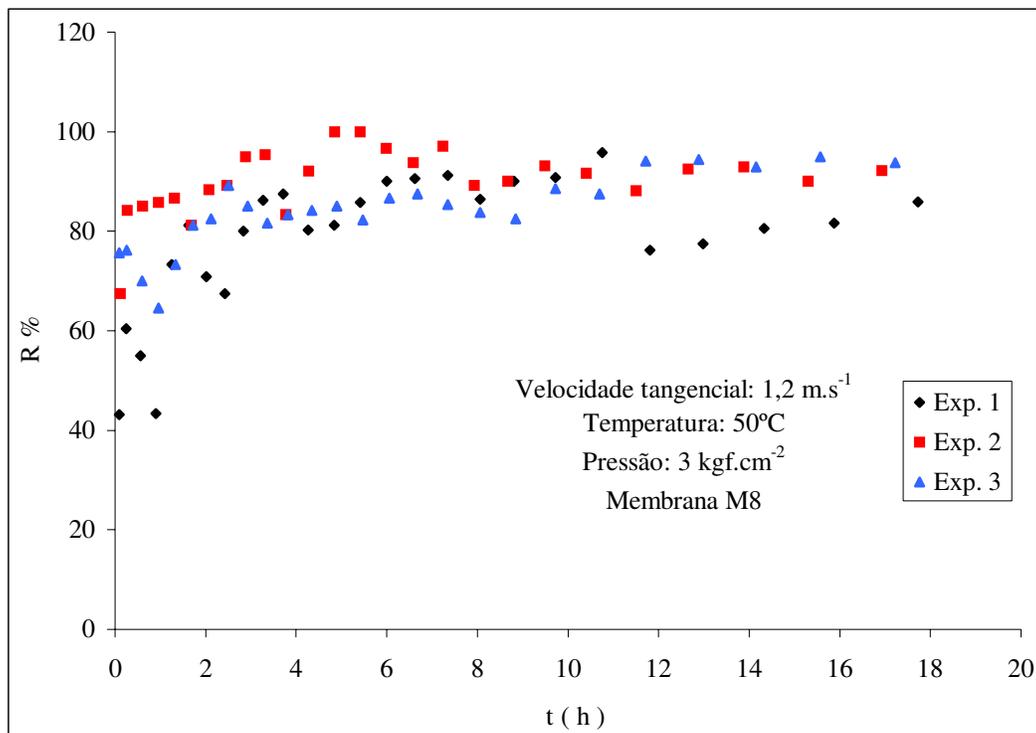


**Figura 36.** Fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do fator de concentração para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando as membranas M8 (50.000 g/gmol) e M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .

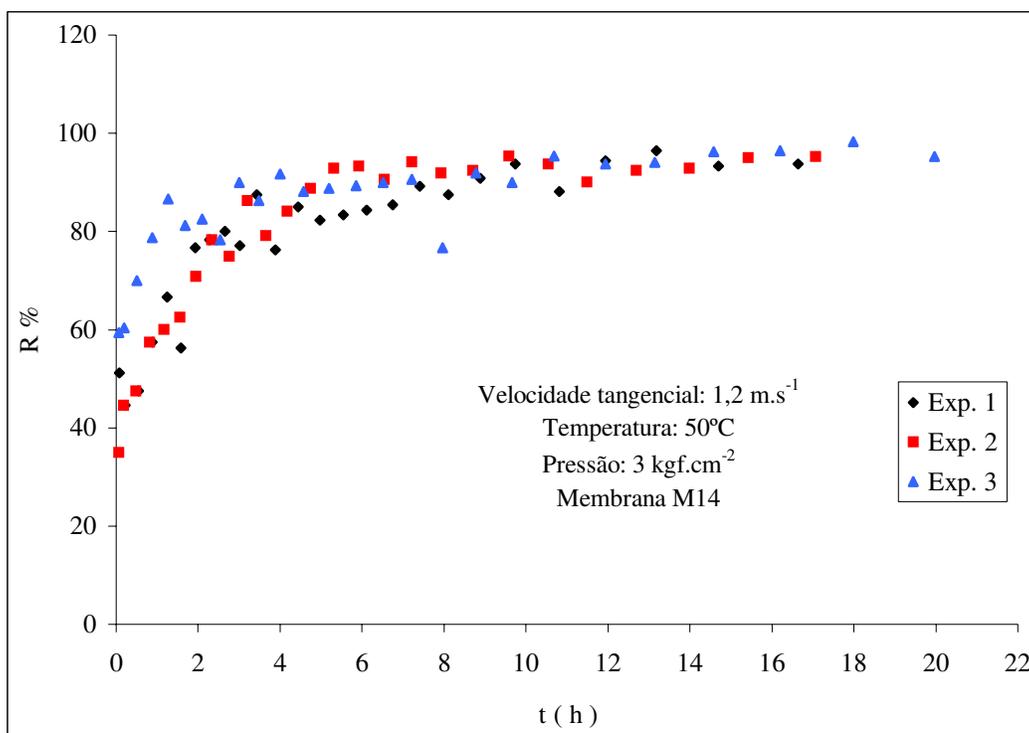


**Figura 37.** Fluxo médio de permeado dos 3 ensaios realizados em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), usando as membranas M8 (50.000 g/gmol) e M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .

Nas Figura 38 e 39 estão apresentadas respectivamente as curvas de coeficiente de retenção em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA com concentração inicial de 0,25 % (m/v), para os três ensaios realizados usando membrana M8 (50000 g/gmol) e M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), onde também pode-se notar uma melhor reprodutibilidade dos ensaios para a Membrana M14 mais difícil de limpar. Pode-se observar que o terceiro ensaio para a M14 apresentou maior coeficiente de retenção, correspondente a um menor fluxo de permeado que pode ser acompanhado na Figura 32.



**Figura 38.** Coeficiente de retenção, R%, em função do tempo de UF em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), para os três experimentos realizados usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, mostrando razoável reprodutibilidade.



**Figura 39.** Coeficiente de retenção, R%, em função do tempo de UF em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), para os três experimentos realizados usando membrana M14 (0,14  $\mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ , mostrando razoável reprodutibilidade.

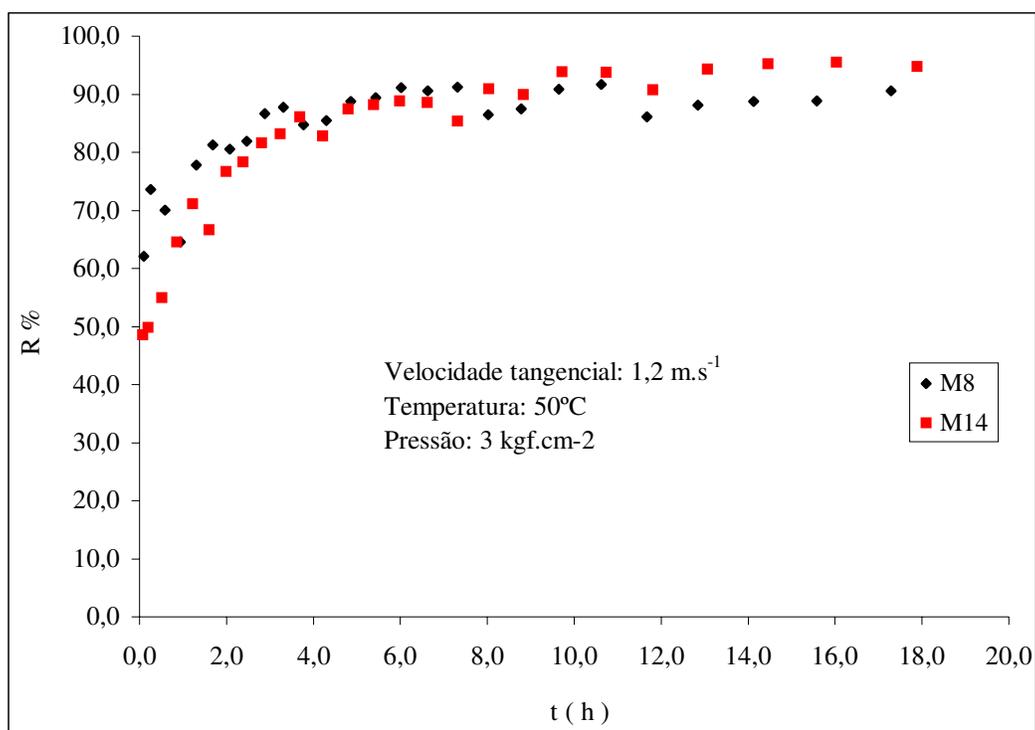
Para facilitar a comparação dos resultados obtidos para os dois tipos de membrana utilizados, em termos de coeficiente de retenção em relação ao tempo de UF e ao fator de concentração estão apresentadas respectivamente nas Figuras 40 e 41, as curvas experimentais com os valores médios dos coeficientes de retenção obtidos dos três ensaios de metodologia idêntica efetuados para cada uma das membranas: M8 e M14, que como se pode ver nas Figuras 38 e 39 apresentaram razoável reprodutibilidade, pois provavelmente o fato da permeabilidade à água recuperada a cada etapa de limpeza variar ligeiramente, tenha afetado mais o coeficiente de retenção na fase inicial da UF, especialmente para a membrana M8, mais fácil de limpar.

Com relação ao coeficiente de retenção a partir das Figuras 40 e 41, observou-se que ele foi sempre crescente, atingindo valores razoáveis e superiores a 90% para as duas membranas, mostrando que elas foram eficientes, característica importante para a viabilização econômica do processo.

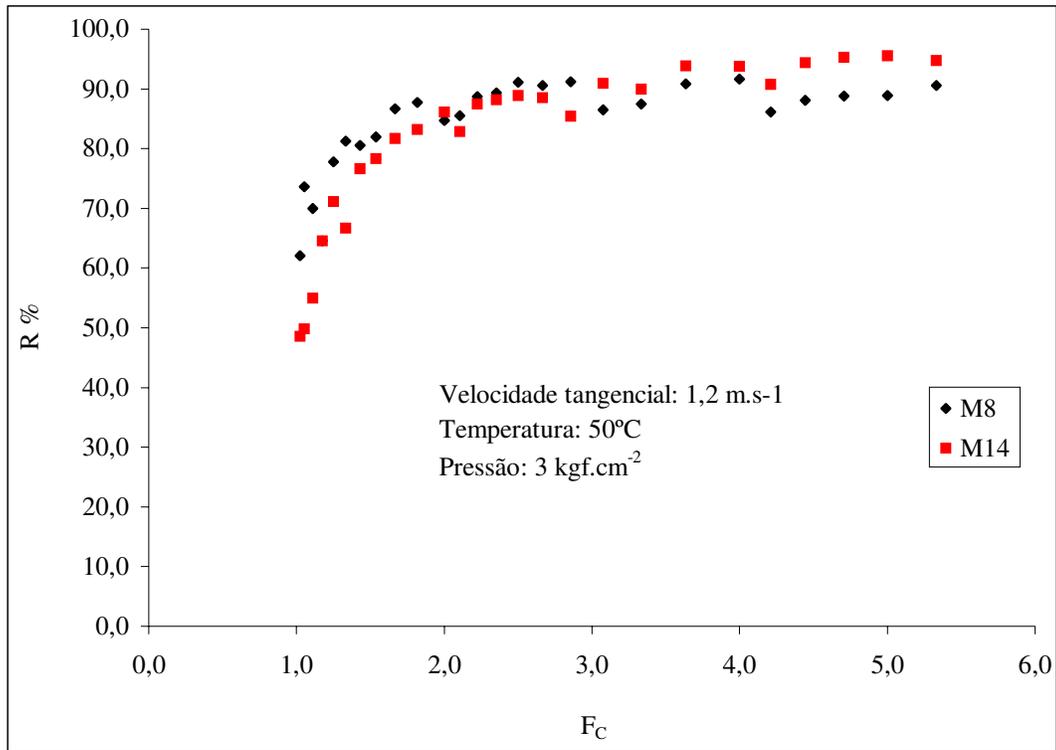
O coeficiente de retenção foi maior no início da UF para a membrana M8, mais fechada, começando em 62% em comparação aos 48% obtidos para M14. A partir de  $t=7,5\text{h}$ ,

que corresponde a aproximadamente  $F_c=3,0$ ; o coeficiente de retenção da membrana M8 de cerca de 90% foi ligeiramente superado pela da membrana M14, mais aberta, que atingiu cerca de 95%, o que pode ser explicado pelo provável maior *fouling* final para a membrana M14 devido a um maior entupimento da subcamada, mais permeável.

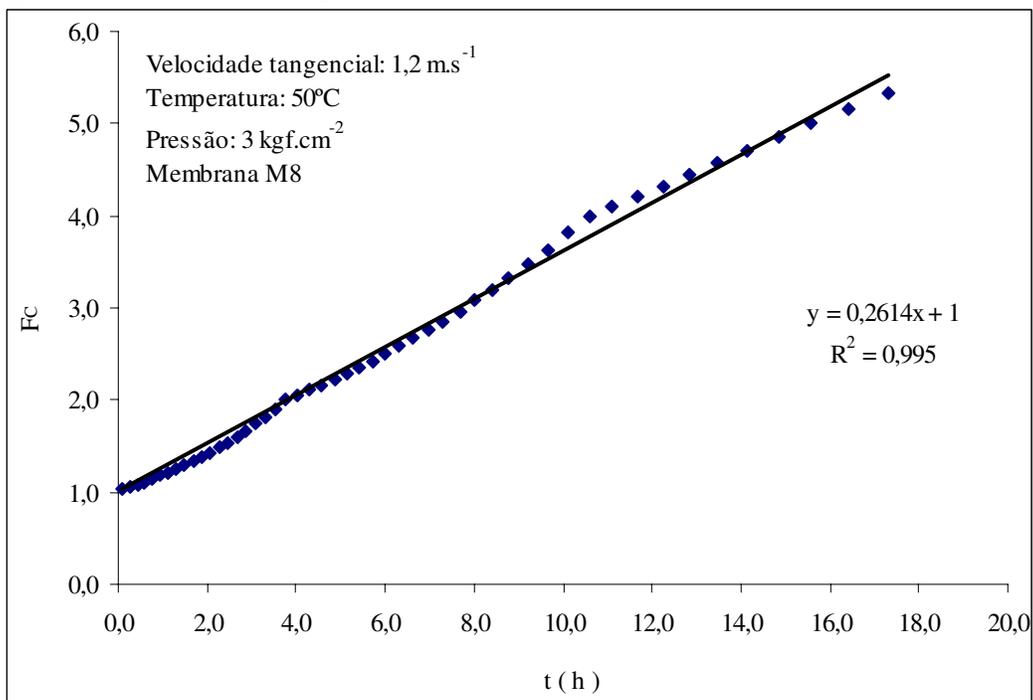
Nas Figuras 42 e 43 estão apresentadas as curvas experimentais de tempo de ultrafiltração,  $t(h)$ , versus o fator de concentração,  $F_c$ , obtidas para os ensaios de UF em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), à temperatura de 50°C, pressão de 3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>, usando respectivamente a membrana M8 (50.000 g/gmol) e a M14 (0,14 μm). Aos pontos experimentais foi ajustado com sucesso o modelo linear (altos coeficientes de correlação), mostrando que para as condições de operação ensaiadas o  $F_c$  variou linearmente com o tempo de ultrafiltração, com os pontos experimentais já se afastando entretanto do modelo linear a partir do tempo de 16h.



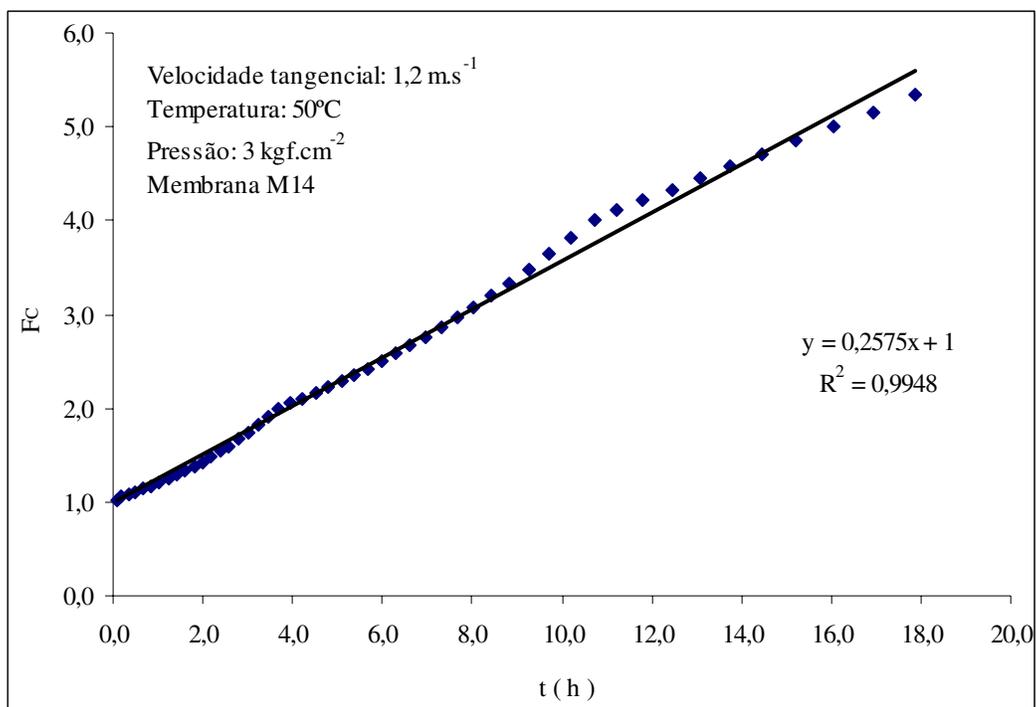
**Figura 40.** Coeficiente de retenção, R%, valor médio dos 3 ensaios realizados em função do tempo de UF em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol) e M14 (0,14 μm), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.



**Figura 41.** Coeficiente de retenção, R%, valor médio dos 3 ensaios realizados em função do fator de concentração da UF em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol) e M14 (0,14  $\mu$ m), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.



**Figura 42.** Fator de concentração em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), usando membrana M8 (50.000 g/gmol), à T=50°C, P=3 kgf.cm<sup>-2</sup> e velocidade tangencial de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.



**Figura 43.** Fator de concentração em função do tempo para ultrafiltração em batelada de solução de PVA, com concentração inicial de 0,25% (m/v), usando membrana M14 ( $0,14 \mu\text{m}$ ), à  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $P=3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e velocidade tangencial de  $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ .

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1. Ensaio com reciclo total de permeado ( $F_c = 1$ )

Para a membrana M8 o efeito do aumento da pressão no fluxo de permeado,  $J$ , só foi significativo para a concentração de 0,10%, devido à formação de uma camada de gel sobre a membrana desde o início da maioria dos ensaios, que embora não tenha sofrido uma compactação pelo aumento da pressão, passou a controlar o processo, impedindo o aumento do fluxo de permeado. O aumento da concentração da solução de PVA ocasionou sempre uma diminuição de  $J$ , que variou em média de  $100 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para a concentração de 0,10% até cerca de  $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , para as concentrações maiores.

Também para a membrana M14 não se verificou, com o aumento da pressão, acréscimo significativo nos fluxos de permeado, que foram cerca de metade daqueles observados para a membrana M8. Este pior desempenho da membrana M14, apesar de sua maior porosidade superficial, foi devido a uma maior passagem de macromoléculas no início do processo, que aumentou o *fouling* de bloqueio e/ou entupimento parcial dos poros da subcamada da membrana, pela interação membrana com o PVA.

Através do cálculo das várias resistências associadas ao processo, com a utilização do Modelo das Resistências em Série e da metodologia de ensaio proposta neste trabalho, foi possível demonstrar as conclusões anteriormente relatadas.

Para a membrana M8, verificou-se uma  $R_m$  média maior que para a M14, evidenciada pelo menor fluxo de água obtido, o que era esperado devido à sua menor porosidade. Com relação à resistência devida ao *fouling*,  $R_f$ , verificou-se que ela é semelhante à  $R_m$  para M8, enquanto que é cerca de 2 a 4 vezes maior que  $R_m$  para M14, resultado responsável pela **maior** dificuldade de limpeza da mesma verificada experimentalmente. Verificou-se também que  $R_f$  aumenta tanto para M8 quanto para M14 com o aumento da concentração de PVA.

A Resistência da Camada Gel/Polarizada,  $R_p + R_g$ , foi a resistência predominante para a maioria dos ensaios, especialmente com o aumento da concentração, para as duas membranas M8 e M14. Para as concentrações mais altas  $R_g$  chegou a representar, junto com

a resistência da camada de polarização,  $R_p$ , que é menos importante, mais de 90% da resistência total ao fluxo de permeado. Para a membrana M14, originalmente mais aberta,  $R_p + R_g$  foi ainda mais significativa para as concentrações mais baixas, onde já é superior a 70% para a menor concentração de PVA de 0,1% (m/v) utilizada.

Para a membrana mais fechada, M8, o coeficiente de retenção aumentou com a concentração da solução e com a pressão, tendo se aproximado dos 100% para as concentrações mais altas, desde a pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Para as concentrações mais baixas, até 0,50%, a retenção de PVA foi bem menor, variando de menos de 40% para  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$  até cerca de 80% para pressões acima de  $3 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , o que sugere ter havido certa compactação da camada de gel com o aumento da pressão. Já para a membrana M14, provavelmente pela maior obstrução ocorrida na sua subcamada, a variação da pressão não afetou de forma significativa o coeficiente de retenção, que variou de cerca de 80 a 100% para todas as concentrações. No geral, as maiores concentrações apresentaram os menores coeficientes de retenção.

Os ensaios realizados com a variação da pressão indicaram que para pressões superiores a  $3 \text{ kgf.cm}^{-2}$  não haveria ganho em termos de fluxo de permeado, tendo sido a pressão escolhida para os ensaios com concentração de PVA em batelada.

Não se verificou uma melhoria no fluxo de permeado com a mudança do material da membrana. Parece ter havido, como também ocorre com as membranas poliméricas uma grande interação das moléculas de PVA com o material do suporte da membrana mineral, especialmente evidente para a membrana M14 ou então um acentuado bloqueio dos poros superficiais, efeitos evidenciados pela maior dificuldade de limpeza desta membrana. O efeito da camada de gel formada logo no início do processo parece controlar a transferência de massa do processo, sendo responsável pelos baixos fluxos de permeado obtidos, também observados por outros autores (Lee *et al.*, 1999; Bassetti, 2002), não importando muito o material da membrana, que poderá afetar mais a resistência devida ao *fouling* que não é entretanto a preponderante.

## 5.2. Ensaio com concentração em batelada

Foi obtida uma boa reprodutibilidade nos ensaios com concentração em batelada realizados em triplicata, para as duas membranas.

Novamente, nos ensaios realizados nas condições de operação escolhidas, o principal problema verificado na aplicação das duas membranas foi o acentuado declínio do fluxo de permeado, devido à camada de gel formada logo no início do processo, que passa a controlar a transferência de massa, sendo responsável pelos baixos fluxos de permeados de cerca de  $10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  obtidos a partir da consolidação do *fouling*, também observados por outros autores (Bassetti, 2002; Lee *et al*, 1999 e outros). A utilização de uma velocidade tangencial bem mais alta, por exemplo de  $5 \text{ m.s}^{-1}$ , e de uma maior temperatura, no mínimo de  $80^\circ\text{C}$ , para aproveitar a temperatura de saída do PVA do processo industrial, deve melhorar significativamente o desempenho das membranas.

Verificou-se que embora a porosidades das membranas M8 e M14 sejam bastante diferentes, apenas até  $F_c=3,0$  e  $t=7,5\text{h}$  houve diferença no fluxo de permeado obtido, que foi maior para a membrana M14, especialmente bem no início da UF, como seria esperado, pois sua porosidade é maior. Para  $t$  e  $F_c$  maiores que os citados praticamente não houve diferença, novamente consequência da camada de gel formada que passa a controlar o processo.

Para as duas membranas observou-se que coeficiente de retenção foi sempre crescente, atingindo valores razoáveis e superiores a 90%, mostrando que elas foram eficientes, característica importante para a viabilização econômica do processo.

O coeficiente de retenção foi maior no início da UF para a membrana M8, mais fechada, começando em 62% em comparação aos 48% obtidos para M14. A partir de  $t=7,5\text{h}$ , que corresponde a aproximadamente  $F_c=3,0$ , o coeficiente de retenção da membrana M8 de cerca de 90% foi ligeiramente superado pela da membrana M14, mais aberta, que atingiu cerca de 95%, o que pode ser explicado pelo provável maior *fouling* final para a membrana M14 devido a um maior entupimento da subcamada, mais permeável.

Os dois parâmetros avaliados: fluxo de permeado e coeficiente de retenção de uma membrana, são pela sua própria natureza inversamente proporcionais, ou seja, sempre que o

fluxo aumenta, pela modificação da membrana ou de qualquer variável de operação, o coeficiente de retenção diminui, pois ocorre um inevitável maior arraste de soluto (fluxo acoplado de soluto). Por isso a viabilização econômica de uma operação de ultrafiltração depende da otimização do processo, ou seja, do estabelecimento dos valores simultâneos de fluxo de permeado e coeficiente de retenção, que garantam o mais alto fluxo de permeado, sem, por exemplo, perdas importantes do soluto que se pretende recuperar.

A avaliação dos resultados obtidos em termos de fluxos de permeados e coeficiente de retenção indicam que a membrana M8 seria a melhor escolha, especialmente para as maiores concentrações, que são as típicas dos efluentes de desengomagem, não pelo seu melhor desempenho ou eficiência que são semelhantes aos obtidos para a M14, mas pela sua maior facilidade de limpeza.

### **5.3. Sugestões para trabalhos futuros**

- utilização de efluente de desengomagem real e na temperatura de saída do processo;
- utilização de maiores velocidades de escoamento tangencial, se possível com promotores de turbulência na superfície da membrana, em unidades com maior área de membrana para diminuição do tempo de UF e obtenção de maiores fatores de concentração desejáveis na aplicação industrial,
- realizar ajuste de outros modelos matemáticos mais fenomenológicos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMBRUSTER, WILLI. Redução de custos de processo e do impacto sobre o meio ambiente através da reciclagem de materiais dos efluentes da indústria têxtil. **GTV mbH**, Bodelshausen, Germany, 1996.

AURICH, C.W. The reuse of polyvinyl alcohol in textile processing. **Prop. Wat. Tech.**, Pergamon, vol. 8, n. 2/3, p. 47-54, 1976.

BARROS, S.T.D. **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de *fouling***. DTP - FEQ, UNICAMP, 2002. 239p. Tese (Doutorado).

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. DTP - FEQ, UNICAMP, 2002. 179p. Tese (Doutorado).

BASSETTI, F. J.; PERES, L.; PETRUS, J.C.C. Preparacion de membranas de ultrafiltracion para retencion de alcohol polivinilo. **Información Tecnológica**, vol. 12, n. 4, 2001.

BAYAZEED, A.; TRAUTER, J. Investigation on changes in physical and technological properties of water soluble sizing agents during the ultrafiltration process. Part II: Ultrafiltration of carboxy methyl (potato) starch. **Starch/Starke**, vol. 43, n. 7, p. 262-272, 1991.

BIKALES, N.M.; BICKFORD, M.; SCHETTY, G.O.; PERLMAN, J.; RICCIARDI, J.M. **Encyclopedia of polymer science and technology: plastics, resins, rubbers, fibers**. New York, USA, John Wiley & Sons, vol. 1, p. 102-104; vol. 14, p. 150-168, 1971.

BRUNELLI, DEBORAH D. **Aplicação da microscopia ótica de fluorescência ao estudo de polímeros e blendas poliméricas de PVA/PVAc**. IQ, UNICAMP, 1994, 109p. Tese (Doutorado).

BUCKLEY, C.A.; FLEMMER, R.L.C.; GROVES, G.R. Fouling studies and mathematical modelling of ultrafiltration of textile desizing effluents. **Desalination**, vol. 47, p. 171-179, 1983.

BUCKLEY, C.A.; TOWNSEND, R.B.; GROVES, G.R. The performance of an ultrafiltration pilot-plant for the closed loop recycling of textile desizing effluents. **Wat. Sci. Tech.**, vol. 14, p. 705-713, 1982.

CHEN, G.; LEI, L.; YUE, P.L.; CEN, P. Treatment of desizing wastewater containing poly(vinyl alcohol) by wet air oxidation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 39, p. 1193-1197, 2000.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster, USA, Technomic Publishing Company, 1986. 374p.

DAUFIN, G.; MERIN, U.; LABBÉ, J.P.; QUÉMERAIS, A.; KERHERVÉ, F.L. Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. **Biotechnology and bioengineering**, vol. 38, p. 82-89, 1991.

FINCH, C.A. **Chemistry and technology of water-soluble polymers**. New York, USA, Plenum Press, Cap. Some properties of polyvinyl alcohol and their possible applications, p. 287-306, 1983

FREITAS, I.C. **Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração**. FEA, UNICAMP, 1995. 73p. Dissertação (Mestrado).

GROVES, G.R.; BUCKLEY, C.A.; TURNBULL, R.H. Closed looped recycle systems for textile effluents. **Journal WPCF**, vol.51, n. 3, p. 499-517, 1979.

HAO, J.; ZHAO, Q. The development of membrane technology for wastewater treatment in the textile industry in China. **Desalination**, Elsevier Science, n. 98, p. 353-360, 1994.

HO, W.S.W.; SIRKAR, K.K. **Membrane Handbook**. USA, vol. VII e VIII, p. 391-594, 1992.

IBRAHIM, N.A.; SHOSHA, M.H.A.; FAHMY, H.M.; HEBEISH, A. Effect of size formulation on sizability and desizability of some soluble sizes. **Polym.-Plast. Technol. Eng.**, vol. 1, n. 36, p. 105-121, 1997.

LEE, H.H.W.; CHEN, G.; YUE, P.L. Integration of chemical and biological treatments for textile industry wastewater: a possible zero-discharge system. **Wat. Sci. Tech.**, vol. 44, n. 5, p. 75-83, 2001.

LEE, S.W.; HAAM, S.J.; KWAK, J.W.; JANG, J.H.; LEE, Y.C. Ultrafiltration of desizing wastewater containing PVA in bench scale test. **Environmental Technology**, vol. 20, p. 277-283, 1999.

LIN, S.H.; LAN, W.J. Semi-batch recovery of polyvinyl alcohol from aqueous solution by ultrafiltration. **J. Dispersion Science and Technology**, vol. 5, n. 18, p. 463-475, 1997.

LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Wat. Res.**, Pergamon, Elsevier Science, vol. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LOPEZ, A.; RICCO, G.; CIANNARELLA, R.; ROZZI, A.; DI PINTO, A.C.; PASSINO, R. Textile wastewater reuse: ozonation of membrane concentrated secondary effluent. **Wat. Sci. Tech.**, Pergamon, Elsevier Science, vol. 40, n. 4-5, p. 99-105, 1999.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Polímeros**. 2.ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 1999.

MARCUCCI, M.; CIARDELLI, G.; MATTEUCCI, A.; RANIERI, L.; RUSSO, M. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. **Desalination**. Elsevier Science, n. 149, p. 137-143, 2002.

MAWSON, A.J. Regeneration of cleaning and processing solutions using membrane technologies. **Trends in Food Science & Technology**, vol. 8, n. 1, p. 7-13, 1997.

MONTAIGNE, F. Água sob pressão. **Revista National Geografic Brasil**, p. 50-80, Setembro, 2002.

NUNES, S.P. **Membranas assimétricas de acetato de celulose para osmossedimentação e ultrafiltração**. IQ, UNICAMP, 1983. 119p. Dissertação (Mestrado).

OLIM, J.A.C.V. **Produção de concentrados protéicos de leite de cabra por ultrafiltração utilizando membranas de fibra oca.** FEA, UNICAMP, 2002. 122p. Dissertação (Mestrado).

PERES, L. **Estudo da ultrafiltração por membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente.** FEA, UNICAMP, 1997. 135p. Tese (Doutorado).

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Chemical Engineers' Handbook.** 5.ed. McGraw-Hill, Kogakusha, 1973.

PORTER, J. J. Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes. **Journal of Membrane Science**, Elsevier Science, n. 151, p. 45-53, 1998.

RAMOS, VLADNILSON P. DE S. **Contribuição ao Estudo da Ultrafiltração em Módulos Tubulares de Membranas Minerais.** DTP - FEQ, UNICAMP, 1994. 79p. Dissertação (Mestrado).

RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane Processes.** John Wiley & Sons, 1989. 459p.

REVISTA TEXTÍLIA. **Reciclagem de goma já é uma realidade no Brasil.** n. 44, p. 88-89, 2002.

SANIN, L.B.B. A indústria têxtil e o meio ambiente. **Química Têxtil**, vol. 20, n. 46, p. 13-34, 1997.

SARKAR, A.K. O uso de poliacrilamidas em desengomagem. **Química Têxtil**, vol. 19, n. 45, p. 24-25, 1996.

SFORÇA, M.L. **Membranas de poliamida para ultra- e nanofiltração.** UNICAMP, 1995. 88p. Dissertação (Mestrado).

SMITH, D.W. Water reclamation and reuse. **Journal WPCF**, p. 1149-1166, 1978.

YEH, H.M.; CHENG, T.W.; YEH, Y.J. Sizing agent recovery by membrane ultrafiltration in hollow-fiber modules. **Chem. Eng. Comm.**, vol. 177, p. 195-214, 2000.