

Cristiane Nunes Lopes

**REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS
ATRAVÉS DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO**

FLORIANÓPOLIS

1999

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS.

REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DO
PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO

Dissertação Apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Ing. Humberto G. Riella.

Co-orientador: Prof^o. Dr. José C. da Cunha Petrus.

CRISTIANE NUNES LOPES

FLORIANÓPOLIS

1999

REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DO PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO

por

CRISTIANE NUNES LOPES

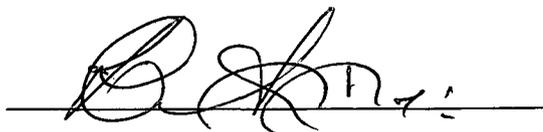
Esta dissertação foi julgada para obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos
e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química.



Prof^o. Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.
Orientador

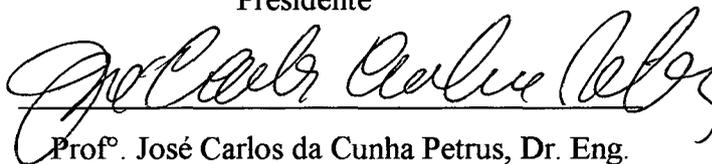


Prof^o. Humberto Jorge José, Dr. rer.nat.
Coordenador do CPENQ

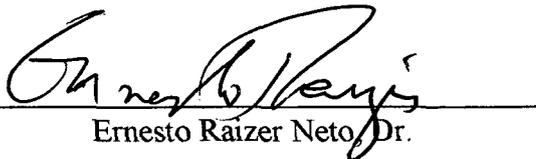
BANCA EXAMINADORA:



Prof^o. Humberto Gracher Riella, Dr. Ing.
Presidente



Prof^o. José Carlos da Cunha Petrus, Dr. Eng.



Ernesto Raizer Neto, Dr.

Florianópolis, 27 de Agosto de 1999.

“ Em verdade, o que proporciona o máximo prazer não é o conhecimento e sim a aprendizagem, não é a posse mas a aquisição, não é a presença mas o ato de atingir a meta.”

(Carl Friedrich Gauss)

*Aos meus pais Davi e Sueli, meus
incansáveis incentivadores.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu agradecimento:

A Deus por ter chegado até aqui e pelas pessoas que ele colocou em meu caminho.

Ao meu orientador, Prof^o. Dr Ing. Humberto Gracher Riella pela orientação, confiança e amizade.

Da mesma forma, quero agradecer ao Prof^o. Dr. José Carlos da Cunha Petrus pela dedicação, apoio e conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Ernesto Raizer Neto por sua participação como membro da banca examinadora.

À Rogério Gross pela amizade e ajuda na realização da parte experimental.

Ao servidor Edivilson Silva, secretário da pós-graduação, pelos serviços prestados, competência, profissionalismo e principalmente a amizade.

As minhas fiéis escudeiras, ótimas amigas e parceiras Heloisa Regina Turatti Silva (Helô) e Vaneide Gomes (Van - Eide) por sua compreensão, bom humor, incentivo, pela colaboração na execução deste trabalho e pelos inúmeros momentos de descontração proporcionados.

A toda minha família, em especial aos meus pais que dedicaram boa parte de sua vida a minha educação, sendo sempre uma referência de honestidade e amor.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os meus colegas de mestrado da turma de 1997.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização e conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

Capítulo I Introdução	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Problemática dos corantes nos efluentes têxteis	3
 Capítulo II Revisão Bibliográfica	 4
2.1 Indústria têxtil	4
2.2 Corantes utilizados na indústria têxtil	6
2.3 Remoção da cor dos efluentes têxteis	6
2.4 Processos de separação com membranas	8
2.4.1 Membranas	10
2.4.2 Tipos de membranas	12
2.4.3 Classificação das membranas	14
2.5 Processo de nanofiltração	15
2.5.1 Membranas de nanofiltração	17
2.5.2 Aplicações tecnológicas	17
2.5.3 Parâmetros operacionais do processo	20
2.5.4 Parâmetros utilizados na análise da eficiência do processo de nanofiltração	21
 Capítulo III Metodologia	 23
3.1 Descrição da unidade piloto de nanofiltração	23
3.2 Efluente	25
3.3 Membranas utilizadas	26
3.4 Condições dos ensaios	27
3.5 Procedimento experimental	27
3.5.1 Experimento de permeação com água	27
3.5.2 Experimento de permeação com água a diferentes temperaturas	28
3.5.3 Ensaios de nanofiltração	28

3.6 Limpeza das membranas.....	29
3.7 Parâmetros de análise	30
3.8 Equipamentos usados nas análises das amostras	30
3.9 Análise das amostras	31
3.9.1 Demanda química de oxigênio (DQO)	31
3.9.2 Determinação da cor	31
3.9.3 Determinação do pH	32
3.9.4 Determinação da Condutividade elétrica	32
3.10 Cálculo dos parâmetros usados para a análise de desempenho e eficiência do processo de nanofiltração	33
3.10.1 Fluxo permeado (J_p).....	33
3.10.2 Coeficiente de retenção dado em percentagem (%)	33
3.10.3 Determinação dos raios médios dos poros das membranas.	34
3.10.4 Cálculo de DFZ.	34
Capítulo IV Resultados e Discussões	35
4.1 Experimentos de permeação com água para as diferentes membranas utilizadas	35
4.1.1 Permeabilidade à água antes dos ensaios de nanofiltração	35
4.1.2 Fluxo permeado durante a nanofiltração do efluentes	38
4.1.3 Permeabilidade à água após os ensaios de nanofiltração	42
4.2 Retenção de cor	44
4.3 Determinação dos raios médios aparentes dos poros das membranas.....	48
4.4 DQO	50
4.5 Condutividade elétrica	54
Capítulo V Conclusões	56
Capítulo VI Sugestões	58

Referências Bibliográficas	59
Anexos	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos (CETESB, 1991).	5
Figura 2 - Esquema do perfil de concentração na superfície de uma membrana de nanofiltração	10
Figura 3 - Módulo comercial “plate and frame” (Matssuura, 1994)	13
Figura 4 - Estrutura de um módulo tipo espiral de bobina – Toray (Matssuura, 1994)..	13
Figura 5 - Estrutura de um módulo tipo tubular – Nitto Denko (Matssuura, 1994).	14
Figura 6 - Tipos de membranas em função das espécies retidas	16
Figura 7 - Princípio básico da filtração com membranas – Processo de Nanofiltração .	16
Figura 8 - Esquema da unidade piloto de Nanofiltração “Berghof” utilizada neste trabalho.....	24
Figura 9 – Vista geral do equipamento piloto de Nanofiltração “Berghof” utilizado na concentração de corantes neste trabalho	25

- Figura 10** – Variação do fluxo permeado, J_p , em função do tempo de nanofiltração, t para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, no início dos experimentos realizados à 60°C e à 25 bar, utilizando-se água. 36
- Figura 11** – Variação do fluxo permeado, J_p , em função da variação de temperatura para os experimentos de permeação com água, realizados a pressão de 25 bar, utilizando-se as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45. 37
- Figura 12** – Variação do fluxo permeado, J_p , em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração (experimento n° 03), realizado à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento. 38
- Figura 13** – Fluxo permeado, J_p , para a membrana MPS – 31 em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes dos processos de tingimentos..... 41
- Figura 14** – Fluxo permeado, J_p , para a membrana DESAL DK 1073, em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes dos processos de tingimento. 41
- Figura 15** – Fluxo permeado, J_p , para a membrana FILMTEC NF 45, em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar. 42

- Figura 16** – Variação do fluxo permeado, J_p , em função do tempo de nanofiltração, t , no final dos experimentos, realizados à 60°C à 25 bar, com as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 utilizando-se água. 43
- Figura 17** – Curva comparativa entre os fluxos permeados (J_p) no início e no final dos experimentos de permeação com água, realizados à temperatura 60°C à pressão 25 bar para membrana DESAL DK 1073. 43
- Figura 18** – Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para membrana MPS – 31, em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração realizados à $T = 60^\circ\text{C}$ e a $P = 25$ bar. 45
- Figura 19** – Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para membrana DESAL DK 1073, em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração, realizados à $T = 60^\circ\text{C}$ e a $P = 25$ bar. 45
- Figura 20** – Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para membrana FILMTEC NF 45, em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração, realizados à $T = 60^\circ\text{C}$ e a $P = 25$ bar. 46
- Figura 21** – Amostragem realizada durante os ensaios de nanofiltração para a membrana DESAL DK 1073. 47

- Figura 22** – DFZ (m^{-1}) para o concentrado nos comprimentos de onda (λ) de 436, 525 e 620 (nm), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para os processamentos de concentração (experimento n° 02), realizado em escala piloto, utilizando-se resíduos do processo de tingimento, T=60°C e P=25 bar. 48
- Figura 23** – Raio médio dos poros das membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45. 49
- Figura 24** – DQO no concentrado (mg/l), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento (experimento n° 05). 50
- Figura 25** – Retenção de DQO (%) para a membrana MPS – 31 quando o volume de efluente no tanque de alimentação correspondia a 50% de V_i , em função dos diferentes tipos de corantes, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar utilizando-se resíduos dos processos de tingimento..... 51
- Figura 26** – Retenção de DQO (%) para a membrana DESAL DK 1073 quando o volume de efluente no tanque de alimentação correspondia a 50% de V_i , em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar. 52

- Figura 27** – Retenção de DQO (%) para a membrana FILMTEC NF 45 quando o volume de efluente no tanque de alimentação correspondia a 50% de V_i , em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar. 52
- FIGURA 28** – Retenção de DQO (%) em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, utilizando resíduos do processo de tingimento (experimento n°03), $T = 60^\circ\text{C}$ e $P = 25$ bar. 53
- Figura 29** – Condutividade elétrica no concentrado (mS/cm) para o experimento n° 05, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar. 54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações para osmose inversa, nanofiltração , ultrafiltração e microfiltração.....	19
Tabela 2 – Membranas avaliadas na concentração de corantes.	26
Tabela A1 – Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração “Berghof”, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.	65
Tabela A2 – Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando resíduos do processo de tingimento.	65
Tabela A3 – Retenção de cor (%) para as três membranas testadas nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, de resíduos do processo de tingimento.	66

Tabela A4 – Retenção de DQO (%) e DQO (mg/l), para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 e para o concentrado respectivamente, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração realizados à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.	66
Tabela A5 – Condutividade (mS/cm) no permeado e concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento, à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar.	67
Tabela A6 – Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração “Berghof”, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.	67
Tabela A7 – Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento.	68
Tabela A8 – Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 62 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando-se resíduos do processo de tingimento.	68

- Tabela A9** – Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração realizado à 60°C e a pressão e à 25 bar, empregando-se resíduos do processo de tingimento. 69
- Tabela A10** – Condutividade (mS/cm) no permeado (para as três membranas) e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento. 69
- Tabela A11** – Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração, utilizando-se resíduos do processo de tingimento. 70
- Tabela A12** – Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração, à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando – se resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima). 70
- Tabela A13** – Retenção de cor (%) para as três membranas testadas nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, de resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima). 71

- Tabela A14** – Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e a pressão e à 25 bar, utilizando-se como solução teste resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima). 71
- Tabela A15** – Condutividade (mS/cm) no permeado (para as três membranas) e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima). 72
- Tabela A16** – Características do processamento de concentração realizado na unidade piloto de nanofiltração “Berghof”, utilizando-se resíduos do processo de tingimento de fios. 72
- Tabela A17** – Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando – se resíduos provenientes do processo de tingimento de fios. 73
- Tabela A18** – Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e a de 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento de fios. 73

- Tabela A19** – Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura 60°C e a pressão e à 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento. 74
- Tabela A20** – Condutividade (mS/cm) no permeado e concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento de fios. 74
- Tabela A21** – Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração, utilizando-se resíduos do processo de tingimento. 75
- Tabela A22** – Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, empregando-se resíduos provenientes do processo de tingimento. 75
- Tabela A23** – Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e a de 25 bar, utilizando de resíduos provenientes do “cotton-flow”. 76

- Tabela A24** – Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração realizado na unidade piloto de nanofiltração, utilizando-se resíduos provenientes do “cotton-flow”, temperatura 60°C e pressão e à 25 bar. 76
- Tabela A25** – Condutividade (mS/cm) no permeado e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, realizado à temperatura de 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do “cotton-flow”. 77
- Tabela A26** – Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento. 77
- Tabela A27** – Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento. 78
- Tabela A28** – Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 para os comprimentos de onda (λ) = 436, 525, e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e a de 25 bar, utilizando-se de resíduos provenientes do processo de tingimento. 78

- Tabela A29** – Condutividade (mS/cm) no permeado e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para a concentração de corantes, por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento. 79
- Tabela A30** – Fluxo permeado (J_p , no início dos experimentos) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função do tempo de nanofiltração, utilizando-se como fluido filtrante água, à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar. 80
- Tabela A31** – Fluxo permeado (J_p , no final dos experimentos) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função do tempo de nanofiltração, utilizando-se como fluido filtrante água, à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar. 80
- Tabela A32** – Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, em função da variação de temperatura, utilizando como fluido filtrante água, e à pressão de 25 bar. 81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

a	Raio Médio do Soluto	[Å]
ABS	Absorbância	Unidade Adimensional
A_m	Área de Permeação da Membrana	[m ²]
C_b	Concentração de Moléculas no Seio da Solução Escoante	
C_c	Concentração de Moléculas de Corante Presentes no Concentrado	
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental	
C_i	Concentração Inicial	
C_m	Concentração de Moléculas de Soluto Próximas à Superfície	
COT	Carbono Orgânico Total	[mgC/l]
C_p	Concentração de Moléculas de Corante Presentes no Permeado	
DFZ	Unidade de Medida de Cor Alemã	[m ⁻¹]
DQO	Demanda Química de Oxigênio	[mg/l]
E.T.E's	Estação de Tratamento de Efluentes	
FATMA	Fundação do Meio Ambiente	
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina	

h	Hora	
ITV	Institut für Textil – und Verfahrenstechnik	
J_p	Fluxo Permeado	[l/h.m ²]
MF	Microfiltração	
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio	
NaCl	Cloreto de Sódio	
NF	Nanofiltração	
OI	Osiose Inversa	
P	Pressão de Operação	[bar]
pH	Potencial Hidrogeniônico	
Q	Vazão de Efluente	[l/h]
Q _p	Vazão de Permeado (determinado experimentalmente)	[l/h]
r	Raio Médio dos Poros da Membrana	[Å]
R	Coefficiente de Retenção	[%]
R _c	Resistência devido a Colmatagem	
R _g	Resistência da Camada de Gel	
R _{pc}	Resistência devido à Polarização por Concentração	
T	Temperatura de Operação	[°C]
t	Tempo de nanofiltração	[min]

TOX	Composto Organoclorado Total	[mgCl/l]
UF	Ultrafiltração	
V _f	Volume Final de Efluente no Tanque de Alimentação	[l]
V _i	Volume inicial de Efluente no Tanque de Alimentação	[l]

RESUMO

O presente trabalho investigou a possibilidade de aplicação do processo de nanofiltração na retenção de corantes têxteis presentes no banho residual de corantes e na água da primeira lavagem após o tingimento. Os experimentos foram realizados em escala piloto usando três tipos de membranas DESAL DK 1073, FILMTEC NF 45 e MPS – 31. Todas as membranas selecionadas para estes experimentos possuem a mesma configuração, espiral de bobina.

Durante este estudo três tipos de experimentos foram realizados: testes de permeabilidade a água antes e após a nanofiltração dos corantes e a diferentes temperaturas e experimentos de concentração de corantes. Os desempenhos das membranas foram avaliados através dos fluxos permeados, retenção de cor, retenção de DQO e condutividade elétrica. O fluxo permeado foi determinado através de medidas volumétricas do filtrado a intervalos de tempo variados e expresso em $l/h.m^2$.

Os resultados dos testes mostraram que os valores de fluxo permeado utilizando corantes variaram entre 17,3 a 80,3 $l/h.m^2$, sendo que melhores resultados foram obtidos com a membrana MPS – 31. Utilizando-se água, verificou-se um melhor desempenho para a membrana DESAL DK 1073 que apresentou fluxos permeados da ordem de 187,1 $l/h.m^2$. Para a retenção de cor, os valores situaram-se em torno de 99% para as membranas DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45. Em relação a retenção de DQO, observaram-se valores na faixa de 28 a 91% para membrana FILMTEC NF 45. Durante o processo ocorreu um aumento na condutividade elétrica do concentrado, que pode estar relacionado à retenção de íons bivalentes pelas membranas. O fenômeno da colmatagem foi verificado para todas as membranas, devido ao acúmulo de espécies moleculares próximo à sua superfície filtrante, mesmo operando-se com fluxo tangencial.

Com base nos resultados obtidos, acredita-se que o processo de nanofiltração apresenta-se como uma técnica alternativa para o tratamento de efluentes têxteis originados do processo de tingimento.

ABSTRACT

The present work investigated the possibility of application of the nanofiltration process in the retention of textile dyes present in the dyebath wastewater and in the water of the primary washing after the dyeing. The experiments were accomplished in pilot scale using three types of membranes DESAL DK 1073, FILMTEC NF 45 and MPS - 31. All membranes selected for these experiments have the same configuration, spiral wound.

During this study three types of experiments were carried out: permeability tests the water before and after the nanofiltration of the dyes and to different temperatures and concentration experiments of coloring. The performance of the membranes were evaluated through the permeate fluxes, color retention, retention of COD and electric conductivity. The permeate flux was determined through volumetric measures of the filtrate in varied intervals of time and expressed in $l/h.m^2$.

The tests results showed that the permeate fluxes values for the dyes varied between 17,3 to 80,3 $l/h.m^2$, being the better results were obtained with the membrane MPS - 31. Using water, a better performance was verified for the membrane DESAL DK 1073 that presented permeate fluxes of the order of 187,1 $l/h.m^2$. To the color retention, the values located around 99% for the membranes DESAL DK 1073 and FILMTEC NF 45. In relation to retention of COD, values in the range from 28 to 91% to membrane FILMTEC NF 45 were observed. During the process an increase in the electric conductivity of the concentrate was observed, which can be related to the retention of ions divalent by the membranes. The fouling phenomenon of the was verified for all the membranes, due to accumulation of molecular species near its filtrante surface, even being operated with tangential flux.

With base in the obtained results, it is believed that the nanofiltration comes as an alternative technique for the treatment of textile effluents originated from dyeing process

Capítulo I

Introdução

A crescente preocupação das autoridades ambientais e da sociedade com as relações HOMEM × MEIO AMBIENTE fez com que vários segmentos econômicos adotassem medidas de controle com relação aos despejos industriais.

Desta forma várias indústrias passaram a investir em novas formas de reduzir o potencial poluidor de seus efluentes, eliminando-o completamente, na medida do possível de forma integrada ao processo, isto é, na fábrica e não somente na estação de tratamento. Essa crescente exigência em obter-se um efluente final de melhor qualidade que atenda aos padrões estabelecidos por lei levou a busca por formas de tratamento que permitam reduzir o consumo de produtos químicos e de água e modificar o processo de forma a reutilizar estes produtos na própria planta (MENDES, 1998).

O setor industrial tem hoje uma maior consciência de que a poluição é originária do desperdício e, portanto, alterações no processo visando o tratamento ou a disposição adequada para os efluentes líquidos despontam como soluções tecnológicas mais viáveis com respostas mais rápidas aos vários tipos de pressão.

Atualmente, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas objetivando a despoluição dos efluentes têxteis, através da aplicação de processos que permitam separar a matéria poluente da água. Dentre as várias técnicas investigadas podemos citar, os processos de separação com membranas, representados, principalmente, pela Osmose Inversa, Nanofiltração, Ultrafiltração e Microfiltração.

O desenvolvimento dos processos de separação com membranas e suas aplicações industriais podem ser consideradas relativamente recentes. Estes processos têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade por apresentarem uma série de vantagem que os permitem competir com as técnicas clássicas de separação.

Na indústria têxtil esta tecnologia pode ser usada por exemplo, na recuperação de gomas e na remoção de corantes. Neste trabalho foi estudada a remoção de cor de resíduos oriundos do processo de tingimento de uma indústria têxtil do estado, através da aplicação de membranas

microporosas especiais de nanofiltração, que apresentam um ponto de corte na faixa de 200 a 1000 Daltons, sendo estas ideais para separação de moléculas de baixa massa molecular, como é o caso dos corantes.

Para uma melhor compreensão do presente trabalho o mesmo foi dividido em seis capítulos.

Inicialmente no capítulo I, foi apresentada uma breve introdução enfatizando-se a importância pela busca de novas técnicas de tratamento para os efluentes industriais. Neste capítulo também foram comentados os principais objetivos deste trabalho e a problemática dos corantes nos efluentes têxteis.

No capítulo II, são comentados alguns aspectos referentes a indústria têxtil e aos métodos adotados no tratamento de seus efluentes líquidos visando a remoção de cor. Também nesse capítulo encontram-se algumas informações fundamentais a respeito dos processos de separação com membranas, uma vez que este é o processo básico deste estudo.

O capítulo III, contém a descrição detalhada do procedimento experimental adotado na realização dos testes e das análises.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no capítulo IV.

No capítulo V, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

As sugestões para futuros trabalhos nesta área são apresentadas no capítulo VI.

1.1. Objetivo

O trabalho proposto teve como objetivo geral, avaliar a possibilidade da aplicação do processo de nanofiltração para remoção de corantes têxteis, presentes no banho de corantes residual assim como na água da primeira lavagem, após o tingimento.

Especificamente, pretendeu-se :

- Avaliar o desempenho das membranas de natureza sintética (FILMTEC NF 45, DESAL DK 1073 e MPS – 31) quando as mesmas são submetidas a operações de nanofiltração.

Para que o objetivo acima fosse alcançado, procurou-se obter dados relativos a eficiência das membranas de nanofiltração no que diz respeito ao fluxo permeado, retenção de cor, retenção de DQO e condutividade elétrica. Para tal, foram analisadas amostras de concentrado e permeado coletadas durante os testes de concentração realizados em escala piloto.

1.2. Problemática dos corantes nos efluentes têxteis.

No tratamento dos resíduos gerados durante o processamento têxtil, o problema central é representado pela coloração dos efluentes originados da tinturaria e da estamparia. Os corantes utilizados para tinturaria e estampagem são de fácil percepção visual nos cursos de água mesmo em pequenas concentrações, e relativamente pouco biodegradáveis permanecendo inalterados por um longo período de tempo nas águas residuárias.

Além disso, quanto presentes em altas concentrações nos cursos d'água os corantes podem impedir a penetração da luz, prejudicando ou inibindo os processos biológicos. Com isso, ocorre o desaparecimento de microorganismos aquáticos e a morte de peixes e dos vegetais, deixando o corpo receptor inviável para o uso como fonte de abastecimento de água potável e para recreação.

Logo, se faz necessário realizar o tratamento dos efluentes coloridos antes que estes sejam descartados. Temos de considerar ainda, que a desposição de resíduos industriais de forma inadequada, não causam apenas prejuízos ao meio ambiente mas também levam a perdas econômicas, devido ao não reaproveitamento de materiais perfeitamente passíveis de novas utilizações.

Portanto, mais importante que tratar os resíduos do processamento fabril é saber evitar sua geração e, desde que essa seja inevitável, deve-se escolher a melhor forma de tratamento, visando sua reutilização ou disposição adequada.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

Na medida que se desenvolve o capítulo II, serão enfatizados alguns aspectos referentes a indústria têxtil e ao tratamento dos seus efluentes no que diz respeito a remoção da cor. Neste capítulo também serão abordados os processos de separação com membranas.

2.1. Indústria têxtil

O estado de Santa Catarina tornou-se em pouco mais de um século, o segundo maior pólo têxtil em volume de produção do Brasil. Localizadas em sua grande parte na região do Vale do Itajaí, mais especificamente em Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul, as indústrias têxteis respondem hoje, segundo dados apresentados no relatório do ano de 1996 da Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC,1996) por aproximadamente 25% do valor da transformação industrial catarinense. São roupas de cama, mesa e banho, camisetas de malha, dentre outros artigos têxteis, totalizando aproximadamente 110 mil toneladas de artigos produzidos nesta região, naquele ano.

Em virtude do grande volume de produção, também vultoso é o volume de resíduos (sólidos, gasosos e líquidos) que são produzidos por estas empresas. As operações de limpeza, tingimento e acabamento, são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de efluentes que contêm uma enorme variedade de produtos químicos, que podem causar uma série de problemas quando estes são descartados sem que os cuidados necessários sejam tomados. A recirculação destes efluentes e recuperação de produtos químicos e subprodutos, constituem os maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil. O reciclo, mesmo parcial, de insumos e matérias primas, é uma forma bastante significativa de reduzir, em alguns casos até eliminar, o uso do meio ambiente como depósito de lixo.

Na Figura 1 é apresentado um fluxograma das etapas do processo fabril e os despejos gerados em cada fase do processamento. “Deve-se mencionar que cada unidade fabril apresenta características próprias, podendo apresentar variações no fluxograma de produção (MENDES, 1998)”.

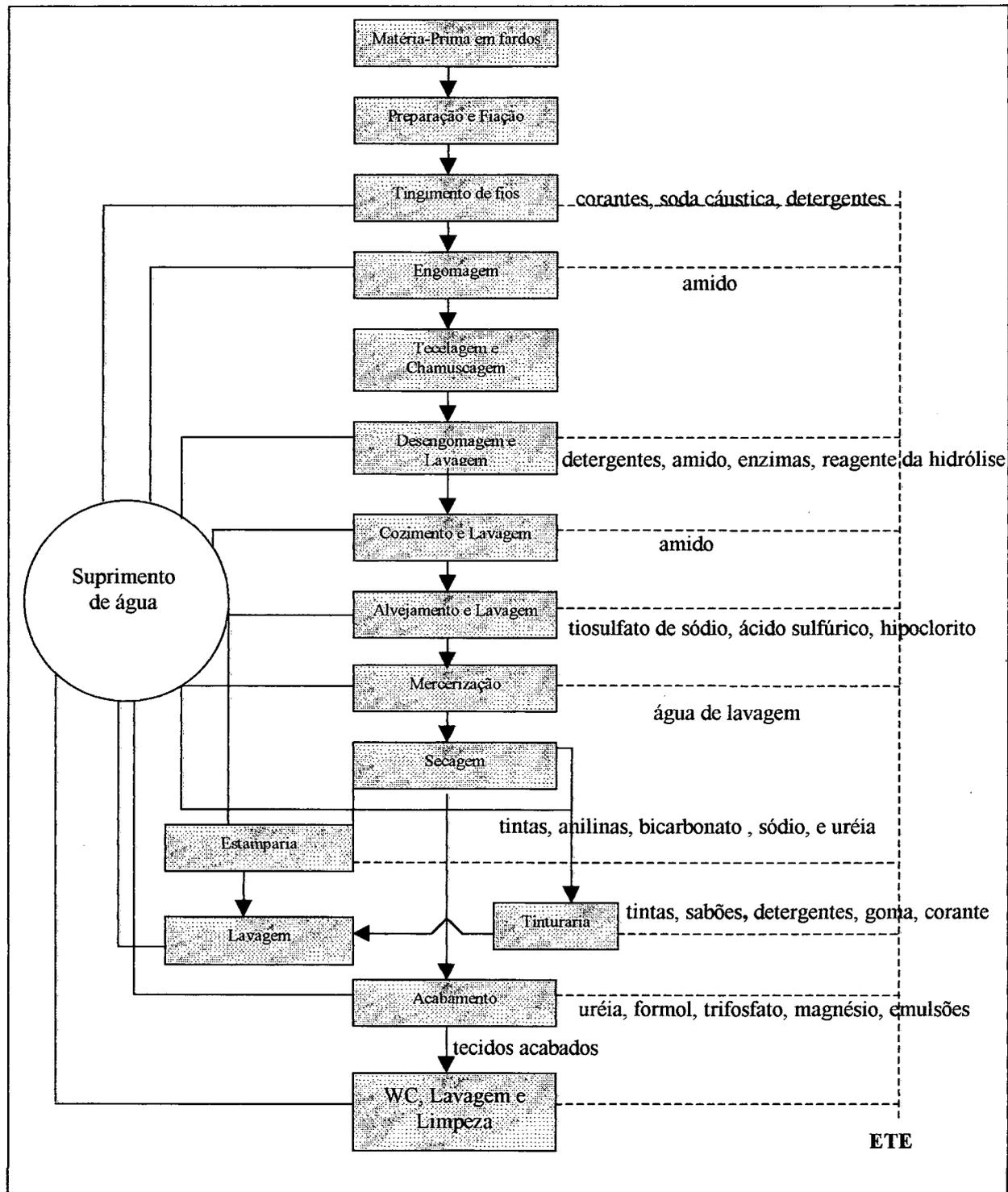


Figura 1 – Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos, (CETESB, 1991).

Como se pode observar, são muitas as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante o processo industrial têxtil. Para se obter tecidos ou peças acabadas, uma indústria têxtil utiliza muita água e vários produtos químicos gerando, assim, efluentes de composição variada. O destino destes efluentes tem sido geralmente os corpos d'água só que para isto devem obedecer determinados padrões ambientais (FATMA, 1998), havendo a necessidade de tratamento. Estes tratamentos são realizados nas estações de tratamento de efluentes – ETE's localizadas normalmente junto ao parque fabril.

2.2 Corantes utilizados na indústria têxtil

“Os corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes - chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra” (SOARES, 1998). Os corantes têxteis são classificados como: ácidos, básicos, diretos, mordentes, cuba, azóicos dispersos, reativos e pigmentos.

Embora os corantes estejam presentes em pequenas quantidades nos efluentes, estes compostos são muito importantes por diversas razões, entre as quais podemos citar o fato, dos corantes não serem facilmente removíveis através dos processos tradicionais de tratamento, possuírem efeitos mutagênicos e carcinogênicos. Portanto, a remoção de cor dos efluentes têxteis permanece ainda como um importante problema para as indústrias; embora recentemente inúmeros processos tenham sido desenvolvidos.

2.3 Remoção da cor dos efluentes têxteis

Como mencionado anteriormente, os efluentes líquidos têxteis são variáveis na quantidade e composição, dependendo do processo e da matéria-prima utilizados. Estes efluentes são caracterizados por elevada carga orgânica, assim como alta carga de sólidos, presença de cor

e metais pesados. Portanto, conhecendo-se as características dos efluentes gerados pela indústria têxtil, não há dúvidas quanto a necessidade destas águas serem tratadas adequadamente minimizando o seu potencial poluidor.

Entretanto, existe hoje uma séria dúvida a respeito de qual método de tratamento seria ideal para a indústria têxtil. Não é nosso intuito defini-lo no presente trabalho, porque cada efluente possui características particulares que devem ser conhecidas antes de se escolher o tipo de tratamento mais adequado (SILVA, 1991).

Para a redução das cargas de difícil decomposição, como é o caso dos corantes, freqüentemente se utilizam processos de coagulação-floculação, onde através da adição de determinados produtos químicos ao efluente se forma um floco que contém os produtos indesejáveis, os quais são retirados por meio de sedimentação, flotação e filtração.

Podem ainda ser utilizados para a remoção de cor, os processos de adsorção, empregando o carvão ativado assim como, resinas adsorventes que possibilitam a remoção tanto de corantes aniônicos quanto catiônicos.

A descoloração de efluentes pode ser também realizada por meio de oxidação química utilizando-se ozônio (O_3 de alto poder oxidante). O processo de ozonização é capaz de decompor as moléculas de corante que assim podem ser facilmente biodegradadas.

No tratamento de efluentes têxteis, podem-se usar também combinações de processos, para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes. LIN & PENG apud PERUCH (1997), estudaram um tratamento para águas residuais combinando processos como: coagulação, oxidação eletroquímica e lodo ativado. Os resultados experimentais em termos de DQO e redução de cor demonstraram a eficiência deste processo combinado. Variáveis de operação como fluxo das águas residuais, condutividade e pH foram exploradas para determinar suas respectivas influências na eficiência do processo e para se encontrar a faixa de operação ótima para cada uma destas variáveis.

Além dos métodos mencionados acima, novas possibilidades de eliminação de corantes de efluentes são oferecidas pela filtração com membranas utilizando-se a osmose inversa ou a nanofiltração, sendo esta última objeto deste nosso estudo.

Através da filtração por membranas torna-se possível remover uma grande variedade de corantes do efluente aquoso. Este processo produz uma solução de corantes concentrada que deve ser depois tratada por outros métodos.

A cor, pelo menos ao ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes. A necessidade de remoção de cor tem exigido estudo aprofundado e vários trabalhos na literatura foram publicados à respeito da descoloração dos efluentes têxteis (SOARES, 1998).

2.4 Processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas, vem cada vez mais, despontando como uma importante alternativa aos processos convencionais de separação e concentração utilizados nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos (MAZID, 1988 apud PETRUS, 1997)

“A aplicação destes processos em nível industrial ficou limitada por muitos anos, devido ao problema relacionado ao rápido entupimento das membranas, com conseqüente redução do fluxo permeado ” (PETRUS & PASSOS, 1993).

Com o desenvolvimento, realizado nas últimas décadas, novos materiais mais resistentes têm sido utilizados na preparação de diferentes tipos de membranas, permitindo a adequação destas às exigências particulares de cada processo.

Os processos de separação com membranas apresentam como principais atrativos o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas, obtenção de produtos finais de melhor qualidade (PETRUS, 1997), além é claro, de exigirem áreas menores para instalação das suas unidades devido ao fato dos sistemas com membranas serem mais compactos (VIEIRA, 1999).

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

Nos processos em que a força motriz promotora da separação é a diferença de pressão, as moléculas são separadas de acordo com suas dimensões ou massas moleculares médias como é o caso da microfiltração, ultrafiltração e filtração clássica.

Já na nanofiltração e osmose inversa, pequenas moléculas são separadas em função de um mecanismo de solução-difusão no material da membrana. Entretanto, é bastante comum ocorrer neste tipo de processo interações entre o material utilizado na preparação da membrana e as moléculas que constituem o fluido a filtrar.

Por este motivo, um dos principais problemas associados aos processos (Osmose inversa(OI), nanofiltração(NF) e ultrafiltração(UF)), é a formação, normalmente no início do processo, de uma camada adicional ou “bolo” sobre a superfície da membrana. Tal comportamento está relacionado, ao fato, de que apenas o solvente e solutos de baixa massa molecular atravessam a membrana enquanto as moléculas maiores são rejeitadas, e tendem a se acumular sobre a superfície da membrana. Este fenômeno é conhecido como polarização por concentração.

Entretanto, quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade tem-se a formação por precipitação de uma camada de gel na superfície da membrana. Esta “segunda camada” perturba o funcionamento hidrodinâmico do sistema pelo aparecimento de uma resistência adicional (resistência da camada de gel, R_g) e de novas características de separação.

É também de fundamental importância, a incrustação (ou “fouling”) que ocorre nas membranas, neste tipo de processo, mas especialmente em membranas de osmose inversa, nanofiltração e de ultrafiltração.

No entanto, deve-se fazer uma distinção entre camada de polarização (polarização por concentração) e o “fouling”. A primeira é caracterizada por uma maior concentração de moléculas ou solutos, próximas à superfície filtrante (C_m) em relação a concentração da solução(C_b , concentração moléculas no seio da solução escoante).

Já o “fouling” ou colmatagem, é caracterizado pelo bloqueamento parcial ou mesmo total dos poros superficiais da membrana por moléculas ou partículas de tamanho igual ou ligeiramente inferior, levando a redução do fluxo permeado. A natureza e a extensão do “fouling”, dependem principalmente das interações entre a membrana e os solutos. Contudo,

torna-se difícil estabelecer regras gerais ou teorias a respeito da natureza e extensão do “fouling”, que sejam aplicadas universalmente, pois cada componente do fluido de alimentação reagirá de maneira diferente com a membrana (PETRUS & PASSOS, 1993). Na Figura 2, é apresentado o esquema do perfil de concentração na superfície de uma membrana de nanofiltração.

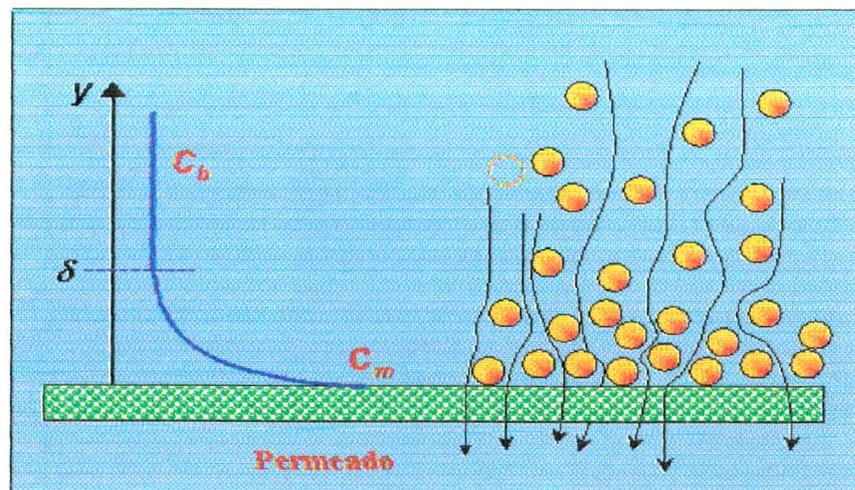


Figura 2 – Esquema do perfil de concentração na superfície de uma membrana de nanofiltração.

Deve-se ressaltar que o fenômeno de polarização por concentração, não pode ser evitado, mas sim controlado. Para reduzir esta camada uma opção é favorecer o escoamento turbulento (utilizado para minimizar a espessura da camada de polarização por concentração) e trabalhar com pressões menores.

2.4.1 Membranas

As membranas funcionam como uma barreira semi-permeável para “filtração” em escala molecular, “cuja seletividade a passagem do soluto em soluções homogêneas, está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula, ao tamanho do poro da membrana, bem como a difusividade do soluto na matriz (material que constitui a membrana) e as cargas elétricas associadas” (FRIEDLANDER & RICKES, 1996 apud PERES, 1997).

Diversas características contribuem para a determinação de uma membrana conveniente para aplicações de separação. E algumas destas características são resumidas abaixo:

a. Porosidade: Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a sua resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Um aumento na porosidade de uma membrana, não implica necessariamente na redução nos níveis de retenção das moléculas, já que este aumento pode ser atribuído ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros. Logo, o termo porosidade deve ser empregado com cuidado e seguido de maiores informações. A porosidade de uma membrana está relacionada com o todo o processo utilizado na sua preparação ou em seu pós-tratamento, portanto é uma característica controlável (PETRUS, 1997).

b. Morfologia: “Sabe-se que a morfologia de uma membrana é função da composição da solução utilizada em seu preparo e das condições de preparo” (Id.).

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

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

Estas características dependem tanto do material da membrana, quanto da técnica de fabricação utilizada. Por exemplo, uma membrana de estrutura altamente porosa, pode ser sustentada somente se o polímero apresentar força mecânica adequada. Algumas propriedades tais como: resistência a compactação sob pressão, limpeza química, degradação bacteriana, e temperatura são importantes para uso industrial.

Porém as mais importantes propriedades da membrana são obviamente a produtividade da membrana (fluxo permeado) e o nível da separação.

Na prática, a separação alcançada é uma função das propriedades intrínsecas da membrana (permeabilidade e seletividade), condições de operação utilizada durante o processo e da geometria do módulo.

2.4.2 Tipos de membranas

Quanto à estrutura as membranas podem ser homogêneas, assimétricas ou compostas. Podendo ainda ser classificadas como densas ou porosas.

As membranas densas, são praticamente sem poros, sendo consideradas homogêneas, apresentando poros com diâmetros variando de 10 a 50 Å e pequena espessura para viabilizar o processo de separação.

Já as membranas porosas podem ser homogêneas, assimétricas ou compostas. As membranas homogêneas são constituídas por um único material, sendo que estas podem ser densas ou porosas, apresentando uma porosidade uniforme em toda membrana.

As membranas assimétricas possuem uma pele filtrante com espessura entre 0,5 e 3 micras. São suportadas por uma camada de maior porosidade (com diâmetros de poros crescendo em direção ao suporte) a qual confere sustentação mecânica a membrana.

A porosidade de uma membrana é referida na literatura ou por seu fabricante pela sua massa molecular de corte, a qual é geralmente definida como a massa molecular do menor componente que será retido pela membrana com um eficiência de 95% sendo que a unidade comumente usada para a massa molecular de corte é o **Dalton**.

A massa molecular de corte de uma membrana é normalmente determinada através de medidas de rejeição utilizando-se soluções homogêneas de solutos (por exemplo, dextranas) com massa molecular variada e conhecida .

Já com relação a configuração, as membranas mais usadas, são relacionadas a seguir:

- **Planas:** Este tipo de módulo surgiu nos primeiros estágios da aplicação industrial das membranas. Apresenta uma estrutura simples, sendo que as membranas são dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes, como mostrado na Figura 3 formando a configuração “plate and frame” (NÓBREGA et al, 1997).

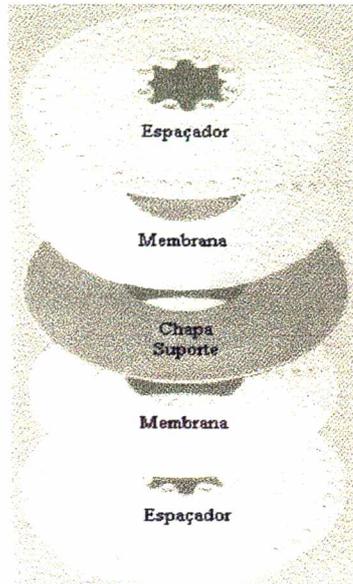


Figura 3 - Módulo comercial “plate and frame” (Matsuura, 1994).

- **Espiral:** No módulo espiral, ilustrado na Figura 4, 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 conjuntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado (material que atravessa a membrana) escoa. O conjunto é selado externamente com resina (Id.).

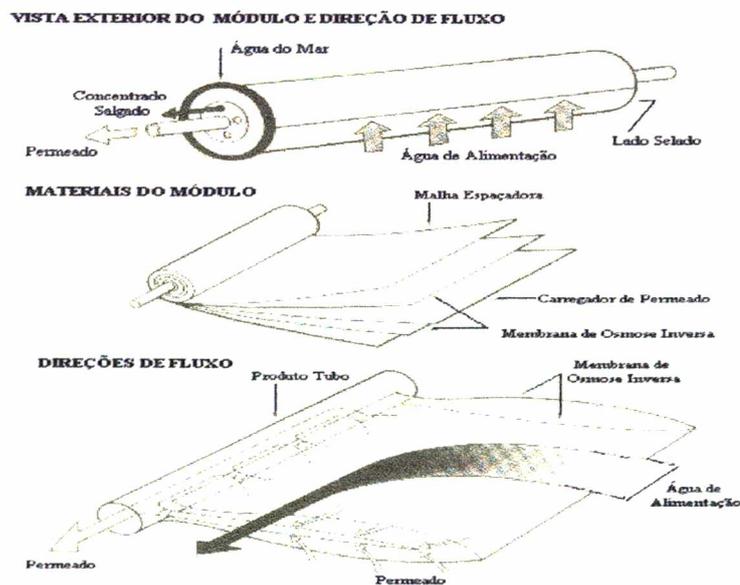


Figura 4- Estrutura de um módulo espiral de bobina tipo toray (Matsuura, 1994).

- **Fibras ocas e tubos capilares:** A divisão entre fibras e capilares é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5mm e capilar quando o diâmetro se situa na faixa de 0,5 a 3mm. São usadas na forma de cartuchos formado por feixes de 45 a 3000 fibras ocas, sendo fabricadas à base de material polimérico.

- **Tubulares:** São constituídas por tubos de material polimérico, cerâmico ou de carbono, os quais são inseridos dentro de módulos com diâmetros variando de 0,5 a 1cm. Na Figura 5, a seguir, é ilustrada a estrutura de um módulo tipo tubular.

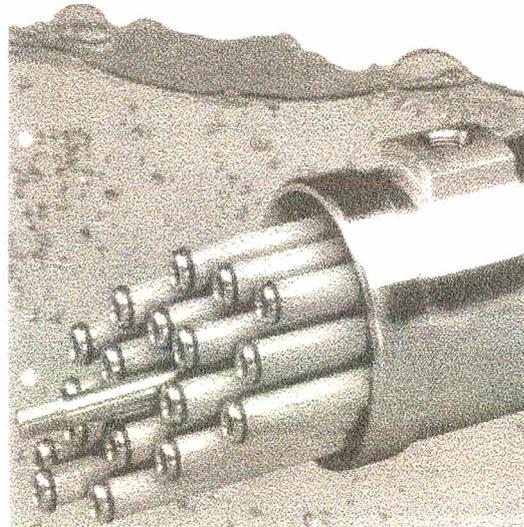


Figura 5- Estrutura de um módulo tipo tubular Nitto-Denko (Matsuura, 1994).

2.4.3 Classificação das Membranas

A evolução e a aplicação dos processos de separação por membrana em nível industrial tornou-se possível a partir do desenvolvimento da primeira membrana assimétrica de acetato de celulose por Loeb e Sourirajan (1963). Estas membranas são muito utilizada em osmose inversa, e são conhecidas como sendo de primeira geração.

Já as membranas de segunda geração são produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, polieterimida e polifluoreto de vinilideno. “São mais resistentes a ação de ácidos e bases fortes e suportam muito bem temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C” (PETRUS, 1997).

Como pode ser visto, a maioria das membranas são preparadas a partir de polímeros, embora, recentemente membranas inorgânicas tornaram-se utilizáveis. Estas membranas são classificadas como sendo de terceira geração, sendo utilizada em sua preparação pós muito finos de zirconia ou alumina(α ou γ), os quais podem ser usados isoladamente ou combinados . As membranas de terceira geração apresentam como características: alta estabilidade mecânica, química e térmica, o que permite a aplicação destas em diversas áreas industriais.

2.5 Processo de nanofiltração

A nanofiltração (NF) é um processo de separação com membranas intermediário a osmose inversa (OI) e a ultrafiltração (UF), cuja força motora responsável pela separação é a diferença de pressão (YOUNSSI, 1995).

O processo de nanofiltração é muito similar a osmose inversa. Contudo, as membranas utilizadas na nanofiltração, ao contrário daquelas usadas na osmose inversa, permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa molecular.

Quanto a ultrafiltração, a pressão de operação usada no processo para se conseguir um fluxo que seja compatível com a realidade industrial, é relativamente baixa, pois os efeitos osmóticos são geralmente, menores do que na osmose inversa e nanofiltração. Porém, as membranas de nanofiltração possuem tamanho de poros menores, na faixa de 5 a 10 Å. “Já a microfiltração (MF) é aplicada a suspensões contendo colóides ou partículas finas com dimensões variando entre 0,02 e 10 μm . Estas partículas são geralmente maiores do que os solutos que são separados, por osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração. Conseqüentemente, a pressão osmótica para microfiltração geralmente pode ser negligenciável, e a pressão transmembrana, neste processo é muito baixa. Por outro lado, o tamanho dos poros da membrana e o fluxo de permeado são maiores para microfiltração do que para os demais processos (OI, NF UF)” (HO & SIRKAR, 1992). A diferença entre estes quatro processos em função das moléculas a serem separadas, é apresentada na Figura 6.

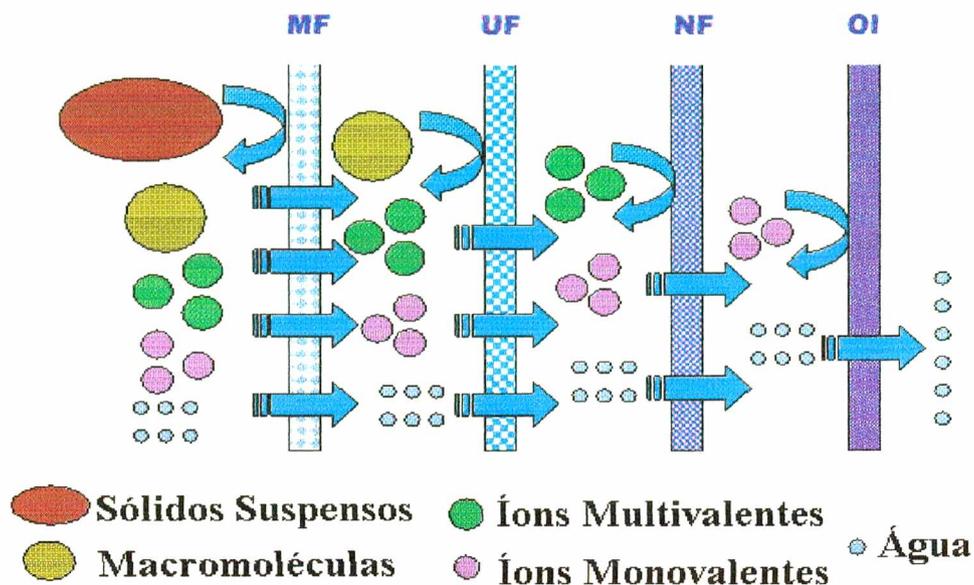


Figura 6 – Tipos de membranas em função das espécies retidas.

O princípio básico da nanofiltração, é semelhante ao dos demais processos com membranas, onde a solução a tratar circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. Sob efeito desta pressão o solvente (geralmente água), juntamente com sais e moléculas de baixa massa molecular, atravessam a membrana, e dão origem ao permeado, enquanto as moléculas de maior massa molecular não permeiam a membrana.

Na Figura 7, é representado de forma simplificada o princípio fundamental da filtração com membranas para o processo de nanofiltração.

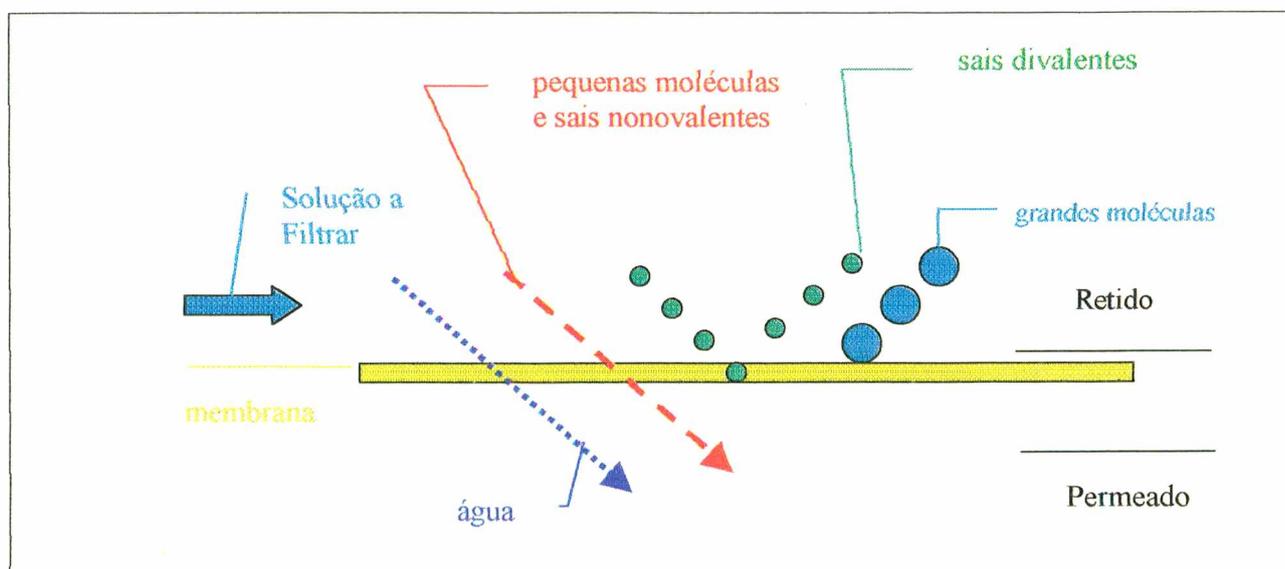


Figura 7 – Princípio do básico de filtração com membranas- Processo de Nanofiltração

2.5.1. Membranas de nanofiltração

As membranas de nanofiltração geralmente apresentam uma estrutura assimétrica consistindo de uma pele filtrante (0,5 – 3µm), sustentada por uma subcamada de alta porosidade (100 – 300µm) de espessura que oferece pouca resistência ao fluxo de solvente.

Em geral, essas membranas possuem tamanho de poros na faixa de 5 a 10 Å, e são capazes de reter espécies moleculares com massa moleculares variando entre 200 a 1000 Daltons.

As membranas de nanofiltração, geralmente são preparadas a partir de poliamidas aromáticas, polisulfonas e polietersulfonas. Algumas destas membranas, dependendo do tipo de material usado na sua preparação, apresentam-se carregadas positivamente ou negativamente.

O material utilizado na preparação destas membranas tem extrema importância, pois a transferência de espécies carregadas através desta, não depende somente do tamanho dos íons, mas também de sua carga, assim como da carga superficial da membrana.

Segundo YOUNSSI et al (1995), o comportamento das membranas de nanofiltração durante o processamento dependerá das interações elétricas das espécies iônicas, com a carga superficial da membrana

2.5.2 Aplicações tecnológicas:

A evolução nas técnicas de síntese de membranas e o desenvolvimento de novos materiais possibilitaram a adequação destes processos em nível industrial, tornando-os competitivos e abrindo novos campos de aplicação, entre os quais podemos citar:

- a. Separação e concentração de banhos de corantes.

A separação e concentração de banhos de corantes é tecnicamente possível usando nanofiltração. Atualmente, vários autores estão realizando ensaios de laboratório, utilizando membranas de nanofiltração e usando como solução teste, banho residual de corantes de composição não definida. Os resultados apresentados tem demonstrado, que as soluções testadas

podem ser filtradas com bom aproveitamento do permeado que fica praticamente isento de corantes.

A concentração de banhos residuais de corantes por meio de membranas só é feita hoje em duas indústrias têxteis sul-americanas, objetivando a recuperação de água e sal.

b. Processo de amolecimento da água de alimentação.

A água que entra no processo têxtil na maioria dos casos precisa ser tratada ou amolecida, dependendo de sua origem. Este amolecimento ou tratamento varia de região para região, onde a água é muito dura ou apresenta cor e turbidez, os processos com membranas podem ser utilizados.

No estado da Flórida (EUA), plantas de amolecimento usando membranas de nanofiltração, tendo sido testadas visando a produção de água potável (CADOTTE et al, 1988).

Eriksson (1988), verificou que algumas membranas de nanofiltração como a NF 40, XP 45 e NF 70 poderiam ser usadas para separar compostos orgânicos de massa molecular na faixa 300 – 1.000 Daltons, de sais com ânions nonovalentes e na purificação de águas.

Nos estudos realizados para as membranas NF 40, os resultados apresentados se mostram satisfatórios para remoção de sulfato da água do mar, sendo que 97% de remoção total e 75% de conversão da água foram obtidos. Porém, uma baixíssima rejeição de cloreto de sódio foi observada.

Nos testes feitos com as membranas NF 70 em águas do estado da Flórida (EUA), as rejeições de cálcio e magnésio foram de 88%, enquanto que para o estrôncio e o bário estes valores foram de 90 a 100%, respectivamente. Já a rejeição de cloreto, carbonato de cálcio, fluoreto, sulfeto, ferro, silício, fósforo e boro foram 45, 59, 29, 98, 100, 28, 60 e 4%, respectivamente. A alta rejeição de sais pelas membranas NF 70 faz com estas sejam apropriadas para o amolecimento da água.

c. Indústria de polpa e papel

O uso potencial da tecnologia de membranas na indústria de polpa e papel parece ser tão grande quanto o volume de água processado dentro destas indústrias. Contudo as aplicações comerciais ainda são poucas. No entanto, um trabalho amplo de desenvolvimento tem sido

realizado sobre os efluentes das plantas de branqueamento (JÖNSSON & TRÄGARDH, 1990 apud VIEIRA, 1999), visando o tratamento das águas de lavagem, as quais são responsáveis pela maior parte da poluição provocada por estas indústrias (RAMAN et al, 1994).

Em estudos realizados (ROSA et al, 1994) visando avaliar a performance de membranas de ultrafiltração (UF) e de nanofiltração (NF) na redução de matéria organoclorada e cor nos efluentes da primeira extração alcalina de duas seqüências diferentes de branqueamento, uma utilizando cloro/dióxido de cloro e a outra com dióxido de cloro, mostraram que a maior remoção de cor e TOX atingida pela ultrafiltração foi de 72 a 92%, respectivamente. Enquanto que para ambos os efluentes a nanofiltração atingiu uma completa remoção da cor e remoção de COT e TOX maior que 90%.

d. Outras aplicações

Aplicações importantes para a osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração vêm sendo desenvolvidas, criando um novo campo de atuação da engenharia, dentro do setor produtivo. Como exemplo, serão apresentados na Tabela 1, algumas aplicações destes processos.

Tabela 1- Aplicações para Osmose Inversa, Nanofiltração, Ultrafiltração e Microfiltração.

Processo	Aplicações
Osmose Inversa	Dessalinização de águas. Concentração de sucos e proteínas
Nanofiltração	Concentração e dessalinização de Corantes. Concentração e desmineralização do soro de leite. Amolecimento de águas.
Ultrafiltração	Fracionamento e concentração de proteínas. Clarificação de sucos de frutas.
Microfiltração	Clarificação de sucos de frutas. Concentração de células

2.5.3 Parâmetros operacionais do processo

A temperatura e a pressão, juntamente com a viscosidade do produto a ser processado, constituem importantes fatores a serem considerados.

Por exemplo, o aumento da temperatura eleva a taxa de permeação, devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana e da camada de gel. Entretanto, o aumento da temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. Nestes processos temperaturas variando de 30°C a 60°C são geralmente utilizadas.

A pressão é a força motriz promotora da separação e, “sem o efeito da compactação da membrana e para um solvente puro, o fluxo permeado é diretamente proporcional à pressão” (PETRUS, 1997).

No entanto, para soluções complexas, onde os fenômenos como a polarização por concentração, formação da camada de gel e “fouling” estão presentes, têm-se o aparecimento de resistências adicionais como a resistência devido a concentração de polarização (R_{pc}), resistência da camada de gel (R_g) e a resistência devido colmatagem ou “fouling” (R_c), as quais atuam como uma barreira ao fluxo de solvente, causando a sua redução. Todavia, pressões muito elevadas podem provocar a compactação das membranas, levando a uma aumento em sua densidade, com conseqüente redução no diâmetro dos poros e queda acentuada na permeação.

Altas pressões, além do efeito da compressão mecânica (compactação sobre a membrana e a camada de gel), forçam mais as partículas retidas na superfície da membrana, podendo provocar o entupimento gradativo dos poros superficiais, causando a redução do fluxo permeado. “Portanto, além de um certo limite, que é específico para cada processo, o aumento de pressão pode não mais corresponder a um aumento de fluxo e, até mesmo, reduzi-lo, e com conseqüências adversas sobre a integridade física da membrana”(Id.).

Em muitos casos, a escolha e o controle dos parâmetros operacionais são de fundamental importância, não só pelo fato de permitirem que os efeitos causados pelos fenômenos de polarização por concentração, formação da camada de gel e colmatagem sejam amenizados, mas também pelo aspecto econômico.

2.5.4 Parâmetros utilizados na análise do desempenho e eficiência do processo de nanofiltração.

Para avaliar o desempenho e a eficiência do processo de nanofiltração é necessário a utilização de alguns parâmetros, os quais serão definidos a seguir.

a. Fluxo permeado (Jp): O fluxo permeado é definido como a quantidade de permeado, que atravessa a membrana por unidade de tempo em uma determinada área. “O fluxo normalmente é expresso em l/h.m² ou Kg/h.m² sendo sempre conveniente e desejável expressá-lo desta forma, pois permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas” (PETRUS, 1997).

b. Coeficiente de retenção (R): É uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter as moléculas sob determinadas condições de operação. É dado em percentagem.

O Coeficiente de retenção pode ser representado de dois modos:

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

onde:

C_c = Concentração de moléculas de corantes presentes no concentrado;

C_p = Concentração de moléculas de corantes presentes no permeado.

ou então,

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

sendo:

C_i = Concentração inicial;

C_p = Concentração de moléculas de corantes presentes no permeado.

c. Duração do ensaio (h): É o tempo gasto durante o processamento de concentração.

d. Pressão média transmembrana: É o gradiente de pressão entre o lado concentrado e o lado permeado, que geralmente está a pressão atmosférica.

e. Massa molecular média de Corte: É definido como a massa molecular da menor molécula retida pela membrana com um coeficiente de retenção mínimo de 95 % (geralmente entre 90 e 100%). Assim uma membrana de corte 50.000 Daltons deve rejeitar pelo menos 90% das moléculas com esta massa molecular.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos com detalhes os procedimentos experimentais, envolvidos nos processos de concentração de corantes, e os métodos de análises utilizados na avaliação do desempenho das membranas. Também será apresentado nesta parte do trabalho o procedimento usado no cálculo de alguns parâmetros importantes para a avaliação da eficiência do processo.

3.1 Descrição da unidade piloto de nanofiltração

Os experimentos de concentração foram realizados na unidade piloto apresentada na Figura 9, cuja descrição detalhada é realizada abaixo.

A Unidade piloto de Nanofiltração “Berghof” apresenta um tanque de alimentação cilíndrico (3) de 550 litros, em aço inox. Na parte superior do tanque existe um pré-filtro (1) do tipo saco, que tem por objetivo a remoção de partículas grandes. O equipamento possui um sistema de: tubulações por onde circula a solução e válvulas do tipo esfera (11), esfera de três vias (7 e 7’) e agulha (10), que tem a finalidade de manter o escoamento em uma única direção ou sentido, permitir ou não o escoamento do fluido em determinados sentidos ou direções bloqueando o fluxo em determinada direção e para regular a vazão e a pressão, respectivamente.

A unidade piloto é dotada ainda, de 1 bomba de circulação (9), trocador de calor (12), um sistema de cartuchos com membranas (4), medidor de nível (5), rotâmetros (8), sendo que esta apresenta ainda um sistema de aquecimento através de resistências elétricas (6). O ajuste de temperatura é realizado através de uma chave situada no painel de controle (2).

A seguir, um esquema da unidade piloto de Nanofiltração “Berghof”, é mostrado na Figura 8.

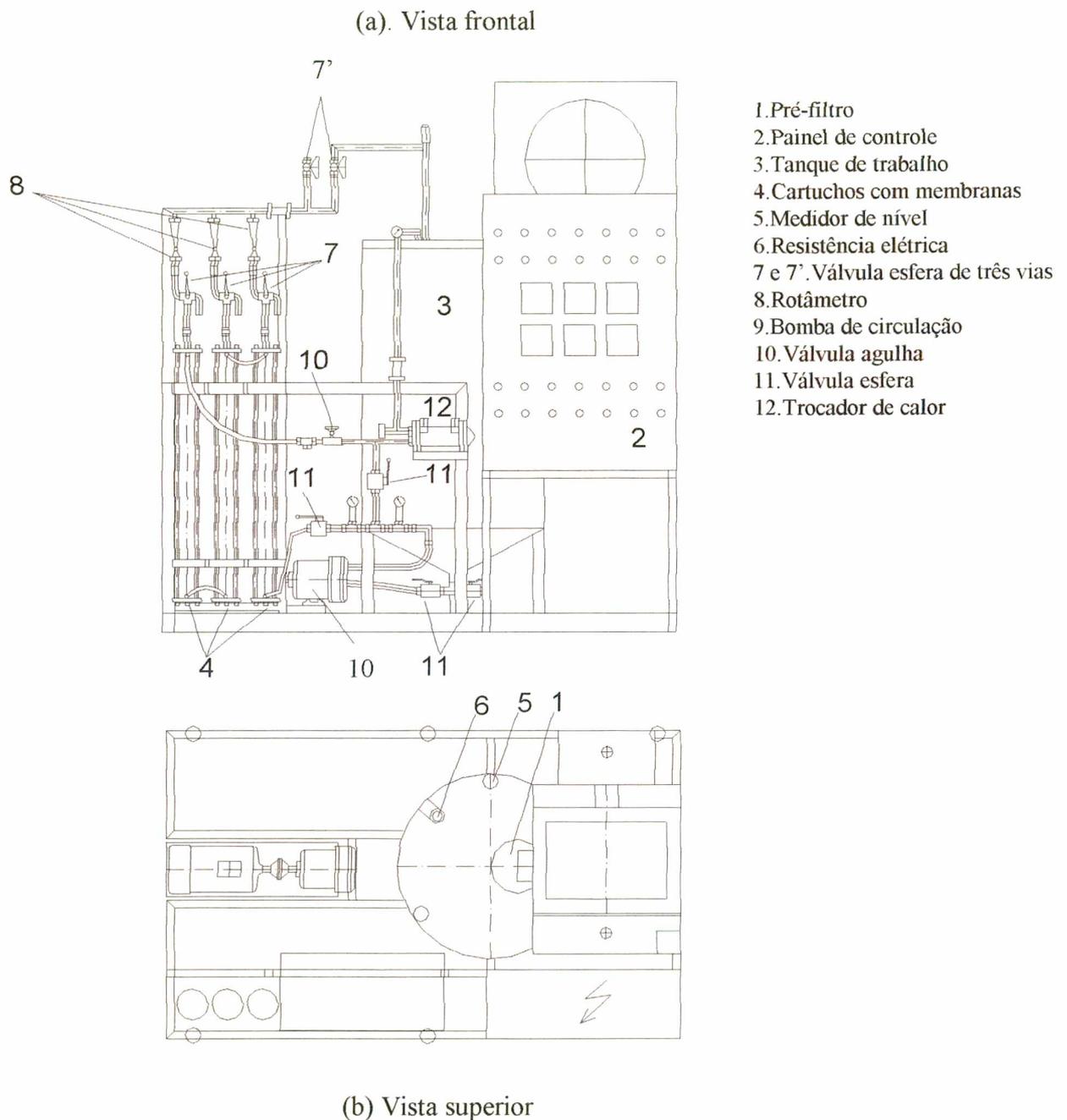


Figura 8 - Esquema da unidade piloto de nanofiltração “Berghof” utilizada neste trabalho.

A Figura 9, apresenta uma fotografia da unidade piloto de Nanofiltração “Berghof”.



Figura 9- Vista geral do equipamento piloto de nanofiltração “Berghof” utilizado na concentração de corantes neste trabalho.

3.2 Efluente

Durante os testes realizados em escala piloto, foram concentrados o banho de corantes residuais oriundos dos equipamentos de tinturaria e dos primeiros banhos de enxague, provenientes do “cotton-flow”, máquina lavadora (Texima e “Pad Bach”). Estes efluentes líquidos

foram utilizados pelo fato dos mesmos apresentarem aproximadamente 90% dos corantes que irão compor o efluente final.

3.3 Membranas utilizadas

Para avaliar o comportamento dos vários tipos de membranas, a fim de se obterem dados referentes a viabilidade técnica do processo, foram testadas as membranas apresentadas na Tabela 1. Elas foram adquiridas através de um convênio entre o Institut für Textil- und Verfahrenstechnik (ITV) e as empresas têxteis do estado de Santa Catarina.

Tabela 2 – Membranas avaliadas na concentração dos corantes.

Configurações das Membranas	Nome Comercial	Área Filtrante Útil (m ²)	Fabricante
Tipo Espiral	MPS – 31	1,6	Membrana Products Kiryat Weizmann (Israel)
	Filmtec NF - 45	2,4	DOW
	Desal DK 1073	1,7 7	Desalination Systems (EUA)

Deve-se mencionar que não foram fornecidas pelo fabricante informações à respeito do material constituinte das membranas, porosidade e massa molecular de corte.

3.4 Condições dos ensaios

Os ensaios de nanofiltração foram realizados sob as seguintes condições operacionais:

- Pressão Transmembrana= 25 bar,
- Vazão de efluente = 925 (±10) L/h
- Temperatura = 60 °C
- pH = Variável conforme a amostra
- Tempo de estabilização do fluxo permeado= 2,5h

As condições de temperatura e a pressão foram escolhidas com o objetivo de se conseguir um bom desempenho das membranas, visto que o aumento da temperatura e pressão favorecem o aumento do fluxo permeado. Estes parâmetros foram estabelecidos, também, em função da resistência da membrana e também visando contemplar aspectos econômicos inerentes ao consumo de energia.

Optou-se por trabalhar no pH do próprio efluente, o que eliminaria uma etapa de ajuste. Esta opção visou tornar o processo mais rápido além, é claro, de reduzir o gasto com reagentes.

3.5 Procedimento experimental

3.5.1 Experimentos de permeação com água

Inicialmente, preencheu-se o tanque de alimentação com aproximadamente 250 litros de água da rede local sem nenhum tratamento prévio. A seguir, aqueceu-se a água a temperatura de 60°C e ajustou-se a pressão para 25 bar. Feito isto, procedeu-se as medidas de fluxo permeado a intervalos de tempos variados (conforme apresentado nas Tabelas A30 e A31 anexo I.7) com o

auxílio de uma proveta (1000 ml) e um cronômetro. Este procedimento foi realizado no início e no final dos experimentos, ou seja, antes e após a concentração dos corantes.

3.5.2 Experimento de permeação com água a diferentes temperaturas

As medidas de fluxo permeado, utilizando-se água (250 litros), foram realizadas entre 30°C à 60°C, a intervalos de tempo variados.

3.5.3. Ensaio de nanofiltração

Os experimentos de nanofiltração foram realizados em escala piloto (Figura 9), sob as condições operacionais descritas no item 3.4.

Inicialmente, cerca de 500 litros de resíduos líquidos provenientes do processo de tingimento, foram bombeados através de uma bomba de pé, passando pelo pré-filtro (1), para o tanque de alimentação, onde foi aquecido a 60°C por meio de resistências elétricas (6).

Quando o volume no tanque atingiu 500 litros, ligou-se a bomba de circulação (9), e a válvula (11) que controla a entrada de efluente nas membranas foi totalmente aberta, só então, ajustou-se a pressão do sistema para 25 bar abrindo-se lentamente a válvula (10).

Após, o ajuste da pressão, as membranas foram condicionadas durante 150 minutos com total recirculação de permeado e concentrado para o tanque, a fim de evitar-se a concentração da solução.

Cumprido o tempo de estabilização e condicionamento, procedeu-se então, às medidas de fluxo de permeado para as três membranas (MPS – 31, DESAL DK 1073, FILMTEC NF 45) abrindo-se as válvulas (7). As medidas de fluxo permeado foram realizadas a intervalos de tempos variados, com o auxílio de uma proveta (1000ml) e um cronômetro.

No decorrer de cada experimento, foram coletadas amostras de permeado e concentrado, sendo que a primeira amostragem foi realizada para o volume de 500 litros, antes de proceder-se a concentração do banho (tempo 0 de filtração).

Feito isto, realizou-se a concentração do banho residual de corantes abrindo-se a válvula (7') que permite a saída de permeado do sistema, enquanto o concentrado retornava ao tanque de alimentação.

A cada redução no nível de enchimento do tanque correspondente a 50 litros, a válvula (7') era fechada e novas medidas de vazão e amostragens eram realizadas. O procedimento acima foi executado até que o volume de solução no tanque se reduzisse a 100 litros.

Após a realização de cada ensaio, as membranas foram submetidas a um processo de limpeza, visando a recuperação das suas capacidades de permeação, conforme detalhado a seguir.

3.6. Limpeza das membranas

Para a unidade piloto de nanofiltração foi utilizado um ciclo de limpeza, constituído das seguintes etapas:

- Lavagem do pré-filtro com água, até não se observar mais a saída de corantes;
- Retirada do corante depositado sobre a membrana e contido nas tubulações através da circulação de água à temperatura de 25°C e à pressão de 15 bar. Todo o corante era eliminado do sistema através de uma tubulação conectada à saída do concentrado;
- Circulação por 30 minutos de uma solução de limpeza a base de hidróxido de sódio, a 40 °C e 15 bar;
- Lavagem da unidade com água a 25°C e a 15 bar, até se atingir um valor de pH neutro no permeado.

3.7. Parâmetros de análise

As análises realizadas com as amostras de permeado e concentrado tiveram como objetivo avaliar:

- Valor do pH
- Condutividade (mS/cm): Esta técnica foi utilizada com objetivo de verificar a presença dos auxiliares utilizados no processo de tingimento (por exemplo, sais) nas amostras.
- DQO (mg/l): Esta análise foi realizada com a finalidade de determinar-se a da quantidade de oxigênio necessário para a oxidação completa da amostra.
- Cor [$\lambda = 436, 525$ e 620 nm]: Este método de análise foi utilizado porque permite relacionar a concentração de corante na amostra através da leitura espectrofotométrica em determinados comprimentos de onda.

3.8 Equipamentos usados nas análises das amostras

- pHmetro DIGIMED, modelo DMPH2
- Espectrofotômetro Hach Modelo DR-2.000
- Condutímetro marca Wiffenschaftlich Technifche Werkstätten GnbH, modelo LF 325 eletrodo tetracom 325.

3.9. Análise das amostras

A Companhia Têxtil Karsten foi responsável pela realização das análises (executadas em seus laboratórios), conforme estabelecido no acordo de cooperação firmado com o Institut für Textil- und Verfahrenstechnik (ITV).

3.9.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

Inicialmente, em cada frasco de digestão, colocou-se 2ml de amostra a ser analisada.

A seguir, realizou-se a digestão da amostra por duas horas à temperatura de 150°C em um bloco digestor.

Após o período de digestão, os frascos contendo as amostras digeridas, foram resfriados a temperatura ambiente.

Quando estes encontravam-se completamente frios, procedeu-se então a determinação da DQO, utilizando-se um espectrofotômetro (marca Hach, modelo DR-2000).

Nos testes realizados para a determinação da DQO das amostras, foram usados Kits de DQO da Hach.

3.9.2 Determinação da cor

A determinação da cor das amostras foi realizada por espectrofotometria, em um aparelho da marca Hack modelo DR 2000. Durante as análises foram utilizados os comprimentos de onda,

de 436, 525 e 620 nm, e em algumas casos se fez necessário realizar a diluição das amostras. Nestes casos, diluições na faixa 1:10 a 1:50 foram feitas.

A concentração das amostras de permeado e concentrado foram determinadas a partir de curvas padrão (absorbância \times concentração). O método utilizado se consistiu na construção de curvas de calibração usando soluções padrões que tenham uma composição similar a da amostra.

Essas soluções apresentavam concentrações conhecidas, sendo que determinação da absorbância das mesmas foi realizada, conforme descrito anteriormente.

A partir dos resultados de absorbância foram calculados os valores de DFZ (unidade de medida de cor alemã) através da equação (5), apresentada no item 3.10.4.

3.9.3 Determinação do pH

O pH das amostras foi medido a 25°C utilizando-se um pHmetro DIGIMED, modelo DM PH2.

3.9.4 Determinação da condutividade elétrica

A condutividade foi medida à 25°C com um condutivímetro marca Wiffenschaftlich Technifche Werkstätten GnbH, modelo LF 325 eletrodo tetracom 325.

3.10 Cálculo dos parâmetros usados para a análise do desempenho e eficiência do processo de nanofiltração

3.10.1 Fluxo permeado (Jp)

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m}, (l/h.m^2) \quad (3)$$

Onde:

Q_p = vazão de permeado, em l/h (determinada experimentalmente, conforme descrito no item 3.5.3)

A_m = área de permeação da membrana, em m^2 (Tabela 2, item 3.3)

3.10.2 Coeficiente de retenção dado em percentagem (%)

O coeficiente de retenção é dado pela equação (1) citada no item (2.4.4), que está

apresentada abaixo:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_c} \right) \times 100$$

Onde:

C_p = concentrações de corantes presentes no concentrado para cada uma das amostragens.

C_c = concentrações de corantes presentes no permeado para cada uma das amostragens.

Esta equação foi usada para o cálculo de R (coeficiente de retenção) nos testes realizados na unidade piloto de nanofiltração, onde pôde ser feita também a amostragem do concentrado.

3.10.3 Determinação dos raios médios dos poros das membranas

Os raios médios foram determinados através da equação (4):

$$R = 100 \times \left(\frac{a}{r} \right) \quad (4)$$

Onde:

a = raio médio do soluto; (Å)

r = raio médio dos poros da membrana; (Å)

R = Coeficiente de retenção; (%)

3.10.4 Cálculo de DFZ

Os valores de DFZ foram calculados a partir da equação (5):

$$DFZ = 40 \times ABS \quad (5)$$

Onde:

ABS = Absorbância; (unidade adimensional)

DFZ = Unidade de medida de cor alemã, (m^{-1})

Capítulo IV

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos durante os processamentos de concentração de corantes, realizados na unidade piloto de nanofiltração, utilizando-se os resíduos provenientes dos processos de tingimentos.

4.1 Experimentos de permeação com água para as diferentes membranas utilizadas

4.1.1 Permeabilidade à água antes dos ensaios de nanofiltração.

Na Figura 10, são apresentadas as variações de fluxo permeado, J_p , em função do tempo de nanofiltração (t) no início dos experimentos para as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, utilizando-se água à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar.

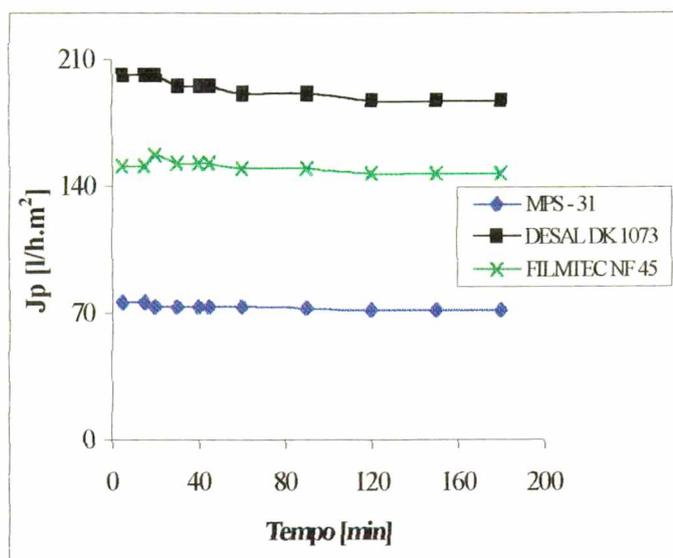


Figura 10 - Variação do fluxo permeado, J_p , em função do tempo de nanofiltração, t , para as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, no início dos experimentos realizados à 60°C e à 25 bar utilizando-se água.

Observa-se uma diferença importante no fluxo de água através dos diferentes tipos de membranas utilizadas, que pode ser explicada devido a maior ou menor hidrofiliçidade apresentada pela membrana ou por uma diferença no diâmetro médio de seus poros. Quanto maior a hidrofiliçidade do material utilizado na preparação da membrana mais “molhável” ela se torna e mais favorecido pode ser o transporte de solvente e, conseqüentemente, maior é o fluxo permeado.

Ainda em relação a Figura 10, verifica-se uma rápida estabilização dos fluxos permeado para as membranas DESAL DK 1073, FILMTEC NF 45 e MPS – 31 em 187,1 l/h.m², 147 l/h.m² e 72 l/h.m² respectivamente, após 120 minutos de processo. Tal comportamento pode estar associado ao fato destas membranas apresentaram um baixo ponto de corte. Além disso, assumindo-se que a água utilizada neste experimento era pura inexistia, então, neste caso, os fenômenos da polarização por concentração, formação camada de gel e conseqüentemente colmatagem. Portanto, qualquer redução de fluxo permeado no intervalo entre 5 a 120 minutos pode ser atribuído tão somente a compactação das membranas que pode ter provocado uma maior resistência ao fluxo de massa provavelmente devido a um aumento em sua densidade, com conseqüente redução em sua porosidade global. No entanto, podemos considerar uma compactação muito pequena das membranas, quando as comparamos com membranas de micro

e ultrafiltração, muito mais porosas e normalmente apresentando grandes cavidades em sua subestrutura, portanto mais sujeitas a compactação sob efeito da pressão.

a Figura 11 são apresentados os resultados obtidos para o fluxo permeado, J_p , em função da temperatura (T) para os experimentos de permeação com água, utilizando-se as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 e a pressão de 25 bar.

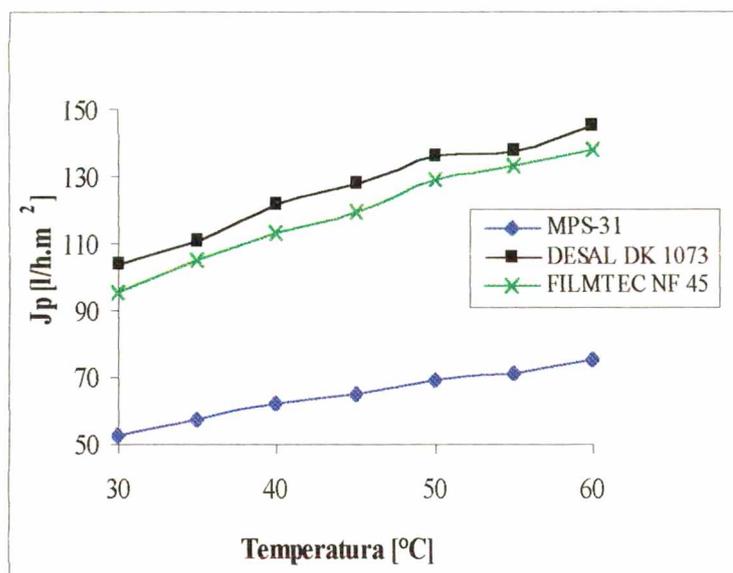


Figura 11 - Variação do fluxo permeado, J_p , em função da variação de temperatura para os experimentos de permeação com água, realizados a pressão de 25, bar utilizando-se as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45.

Os dados apresentados na Figura 11 revelam, para todas as membranas testadas, que o fluxo permeado aumentou linearmente com a temperatura. Como mencionado anteriormente, (item 2.5.3) o aumento da temperatura causa a elevação da permeação devido à redução da viscosidade da água, além de promover uma maior difusividade das espécies através da membrana. Entretanto, a altas temperaturas pode ocorrer, também, uma maior flexibilidade do polímero constituinte da membrana, diminuindo a rigidez dos poros, facilitando a passagem das moléculas de água.

Além disso, deve-se registrar ainda, que o estudo da permeabilidade de membranas em diferentes condições operacionais nos fornece informações importantes. Sua determinação é rápida, de fácil realização não destrutiva e fundamental na caracterização de membranas, pois

permite avaliar sua porosidade, além de fornecer informações sobre suas propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas, (PETRUS,1997).

4.1.2 Fluxo permeado durante a nanofiltração dos efluentes.

A Figura 12, mostra a variação do fluxo permeado, J_p , em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, durante a nanofiltração de resíduos provenientes dos processos de tingimento, realizados à temperatura de 60°C e pressão de 25 bar utilizando-se as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45.

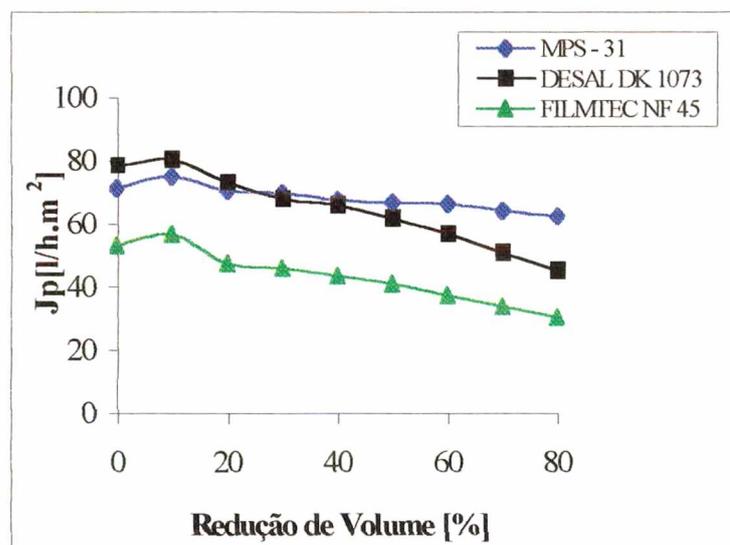


Figura 12 – Variação do Fluxo permeado, J_p , em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração (experimento n° 03), realizados à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.

Como pode ser notado na Figura 12, observa-se uma queda no fluxo permeado com a redução de volume de efluente no tanque de alimentação. Este comportamento do fluxo permeado com a redução do volume pode ser atribuído a polarização por concentração e a uma série de outros fenômenos, como formação da camada de gel e o “fouling”.

Como a membrana é seletiva, parte dos solutos irão permeá-la enquanto outros serão discriminados por ela e retidos. Como resultado, haverá um acúmulo de moléculas na interface membrana/solução, resultando em uma região altamente concentrada próxima a membrana que

oferecerá uma resistência adicional ao transporte de massa, conhecida como resistência devido à polarização por concentração (R_{pc}).

Por outro lado, pode ocorrer adsorção de moléculas na superfície da membrana assim como dentro de seus poros levando ao seu bloqueamento total ou parcial, causando a redução em seu diâmetro interno levando a uma queda no fluxo permeado. Esta resistência é representada por R_c (resistência devido a colmatagem). Novamente, a consequência será um aumento na resistência ao transporte, de solvente e também de soluto através da membrana.

Quando a concentração de moléculas de soluto acumuladas próximo a superfície torna-se muito alta, uma camada de gel pode se formar por precipitação de moléculas sobre a membrana, o que acarreta uma resistência adicional R_g (resistência da camada de gel). Esta camada de gel, freqüentemente é denominada de “membrana dinâmica” que passa a funcionar como uma segunda e verdadeira membrana aderida à primeira.

Wadley et al (1995) investigou a recuperação de cloreto de sódio da água proveniente da regeneração de resinas de troca aniônica utilizando o processo de nanofiltração. O efluente utilizado nos testes apresentava uma concentração de 50g/l de NaCl e 5g/l de corantes orgânicos. Os resultados mostraram um decréscimo no fluxo permeado possivelmente devido a formação de uma camada dinâmica decorrente da retenção de material orgânico pela membrana causando o aumento da resistência hidráulica a permeação.

Outro fator que pode estar ocorrendo e contribuindo com a queda do fluxo permeado é a presença de moléculas pequenas a altas concentrações junto à superfície filtrante, resultando em uma pressão osmótica importante que reduz parcialmente o efeito da pressão mecânica, causando uma redução no fluxo permeado.

Já com relação as membranas testadas observa-se, que menores fluxos permeados foram obtidos para a membrana FILMTEC NF 45, provavelmente devido a seu menor ponto de corte (segundo informações do fabricante ela retém 95% do M_gSO_4). Deve-se ressaltar que membranas com baixo ponto de corte praticamente garantem a rejeição total, já que estas quase sempre apresentam baixa permeabilidade. Vale a pena observar na Figura 12, que para a redução de volume de efluente correspondente à 10% verifica-se um pequeno acréscimo no fluxo permeado para as três membranas testadas nos primeiros instantes de filtração, que pode estar relacionado a alguma possível oscilação de temperatura e pressão durante o processamento. É importante

mencionar, que não se pode fazer uma correlação direta entre as membranas utilizadas com relação ao fluxo de água e de efluente. Isto, porque, uma membrana com um alto fluxo para a água pode apresentar um baixo fluxo permeado para soluções que apresentam em sua composição espécies com diferentes massas moleculares, que tornam o meio bastante complexo, devido ao aparecimento de uma resistência adicional (da camada de polarização (R_p) camada de gel (R_g) e das incrustações ou “fouling”).

Nas Figuras 13 à 15 pode-se observar que a membrana de nanofiltração MPS – 31 apresentou, de uma maneira geral, os melhores resultados em termos de fluxo permeado para todos os corantes testados, seguidas as membranas DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45. Sendo que esta última deve apresentar um ponto de corte (retém 95% para $MgSO_4$) adequado para a retenção de corantes. Normalmente, nos processos de separação com membranas, observa-se que um menor fluxo permeado pode estar também, muitas vezes, associado a um maior coeficiente de retenção, como verificado neste experimento (Vide Figura 20). Para todas as membranas testadas, os fluxos permeados apresentaram valores dentro de uma faixa normalmente aceitável para membranas de nanofiltração (40 – 70 l/ h.m²).

Todavia, é interessante comentar que o aumento do fluxo permeado é desejado, desde que se mantenha um nível de retenção satisfatório, visto que um maior fluxo permeado implica na necessidade de menores áreas filtrantes, reduzindo o custo com equipamentos e levando a um menor consumo de energia e economia de espaço.

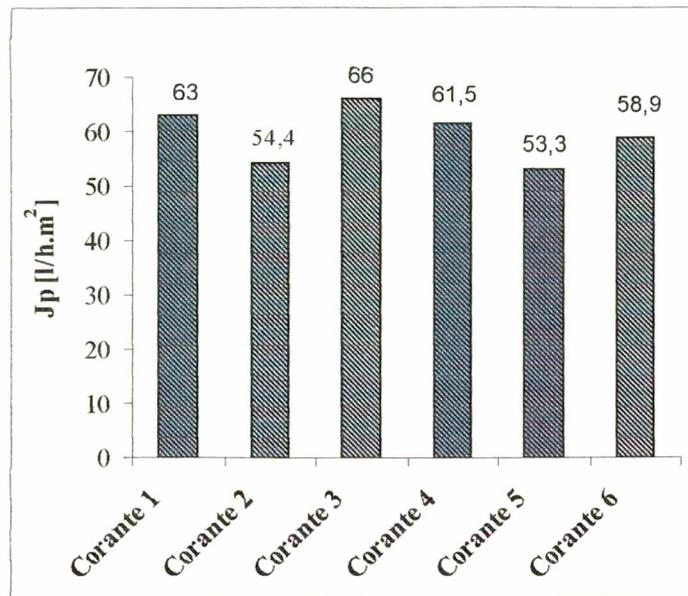


Figura 13 - Fluxo permeado, J_p , para a membrana MPS – 31 em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes dos processos de tingimento.

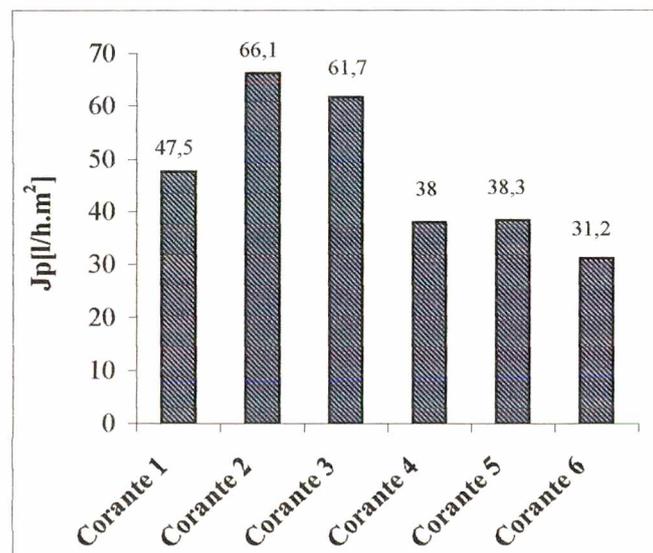


Figura 14 - Fluxo permeado, J_p , para a membrana DESAL DK 1073, em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes dos processos de tingimento.

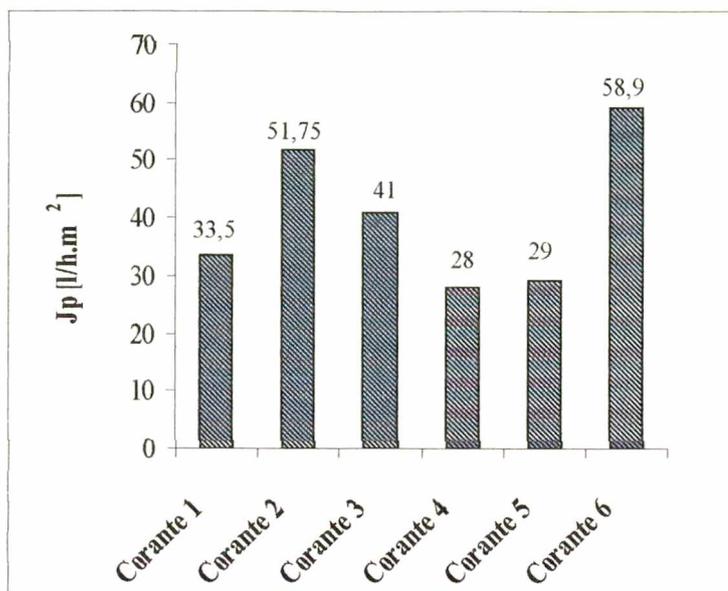


Figura 15 – Fluxo permeado, J_p , para a membrana FILMTEC NF 45 em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração de corantes, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar.

4.1.3 Permeabilidade à água após os ensaios de nanofiltração:

Observa-se pela Figura 16, uma queda do fluxo permeado para as 3 membranas estudadas, em comparação à Figura 10. Como pode ser visualizado na Figura 16, a estabilização do fluxo de água no início da filtração, evidencia pouco ou nenhum efeito da compactação das membranas utilizando-se pressões da ordem de 25 bar. Portanto, a redução no fluxo permeado pode ser atribuída ao “fouling” que ocorre nas membranas (Figura 17), devido à fenômenos de adsorção de moléculas de corantes na superfície das mesmas ou no interior dos seus poros. A ocorrência do “fouling” ou colmatagem constitui-se em um dos principais problemas que se enfrenta em processos de separação envolvendo membranas, sendo este em grande parte responsável pela redução da transferência de massa através das membranas, refletindo na queda do fluxo permeado e muitas vezes reduzindo artificialmente o ponto de corte destas membranas.

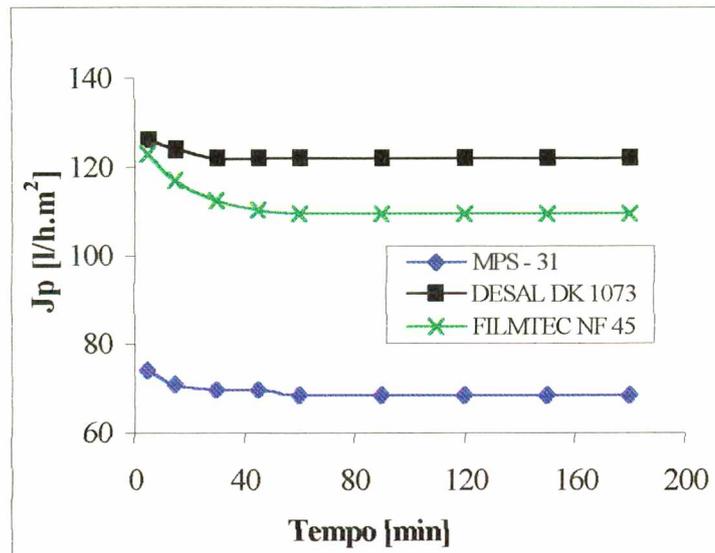


Figura 16 – Variação do fluxo permeado J_p , em função do tempo de nanofiltração, t , no final dos experimentos, realizados à 60°C e à 25 bar com as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 utilizando-se água.

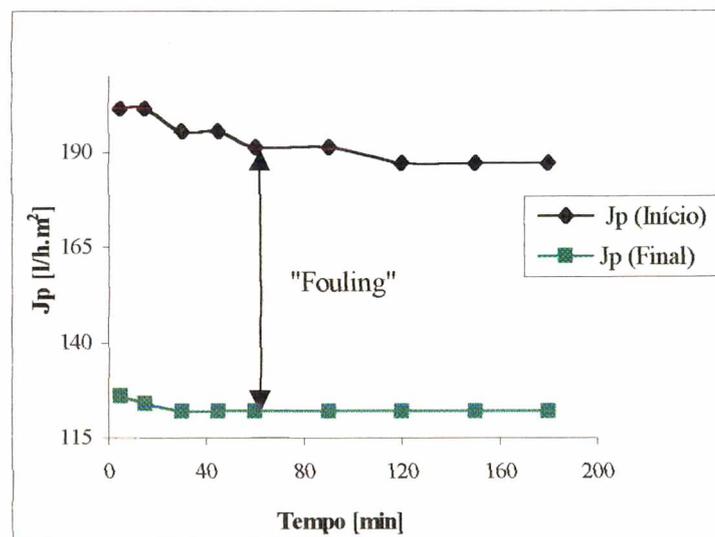


Figura 17 - Curva comparativa entre os fluxos permeados (J_p) no início e final dos experimentos de permeação com água, realizados à temperatura 60°C e à pressão de 25 bar para membrana DESAL DK 1073.

Vale a pena observar através das Figuras 10 e 16, que a intensidade do “fouling” para a membrana MPS-31 mesmo apresentando um menor fluxo permeado inicial, foi inferior ao verificado para as demais membranas (DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45). Este comportamento observado para membrana MPS-31, pode ser resultado de uma menor interação entre o material constituinte da membrana e as espécies moleculares presentes no efluente. Portanto, podemos concluir que a extensão do fenômeno do “fouling” é dependente do tipo de membrana, soluto e das condições operacionais. Segundo NÓBREGA et al (1997), a operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas (alto número de Reynolds) provoca uma diminuição da espessura da camada de polarização, pois ocorre um arrastamento contínuo do material não permeável, como consequência há diminuição da concentração de moléculas na interface membrana/solução. No entanto, altas velocidades tangenciais devem ser evitadas, pois exigem bombas de alta potência, levando a um alto consumo de energia. Já a operação a baixa pressão, diminui o fluxo permeado, reduzindo o aporte de soluto em direção à superfície da membrana. Assim a membrana fica menos polarizada. Em condições menos polarizada o “fouling” é bem menor. A ocorrência deste fenômeno resultará, entre outros, em aumento do custo de limpeza, aumento no gasto de energia, além de diminuir a vida útil das membranas.

4.2 Retenção de cor:

Nas Figuras 18, 19 e 20, são apresentados os resultados obtidos para retenção de cor (%) através de leituras espectrofotométricas de amostras dos permeados, no comprimento de onda ($\lambda = 436 \text{ nm}$) para $V_f = 50\% V_i$, em função dos corantes testados, para os processamentos de nanofiltração de resíduos dos processos de tingimento, utilizando-se as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45.

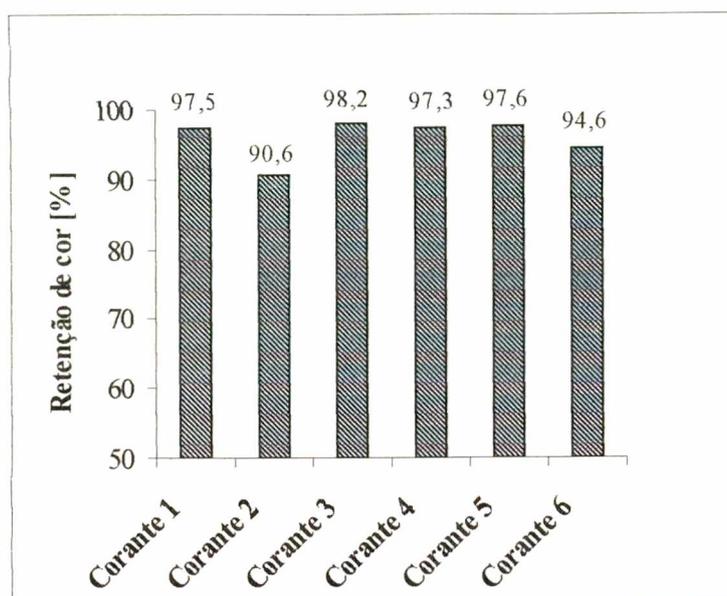


Figura 18 - Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para a membrana MPS-31, em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração realizados à $T = 60^\circ\text{C}$ e a $P = 25$ bar.

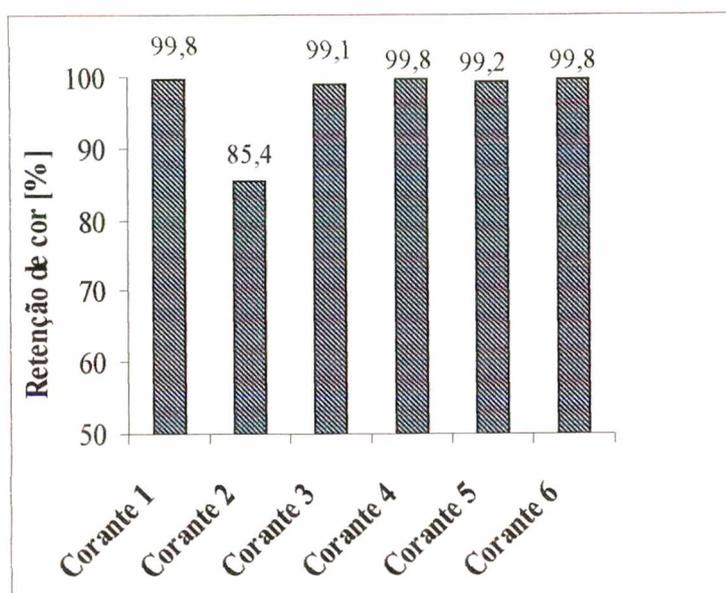


Figura 19 - Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para a membrana DESAL DK 1073 em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração, realizados $T = 60^\circ\text{C}$ e à $P = 25$ bar.

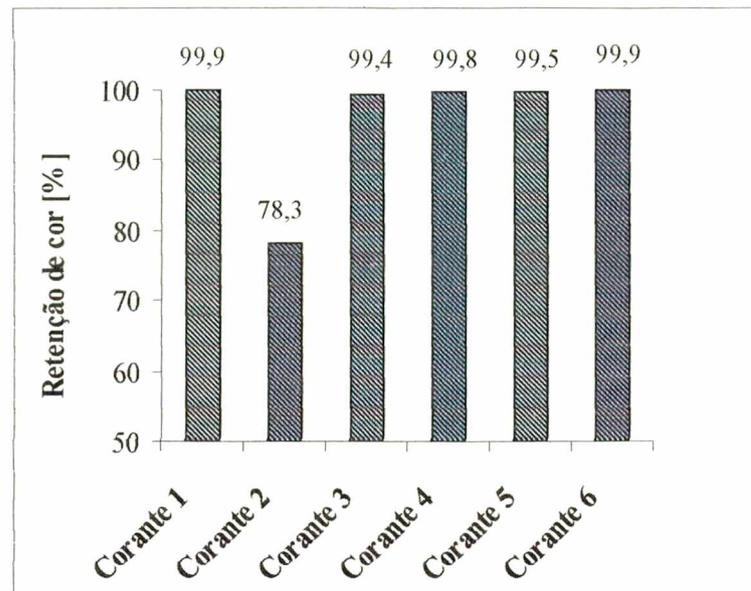


Figura 20 - Retenção de cor (%) obtida no comprimento de onda (λ) correspondente a 436 (nm) para a membrana FILMTEC NF 4, em função dos corantes testados, durante os processamentos de concentração, realizados à $T = 60^\circ\text{C}$ e à $P = 25$ bar.

Como pode ser observado, todas as membranas apresentaram, de uma maneira geral, um nível de retenção de cor ($\lambda = 436\text{nm}$) satisfatório, entre 78,3 à 99 %, com exceção do corante 2 membrana FILMTEC NF 45 onde obteve-se 78,3%. Esta variação nos valores de retenção obtidos para o corante 2 em função da membrana utilizada pode ser atribuído ao fato destas apresentarem valores de ponto de corte distintos e/ou curvas de corte distintas ou ainda ser uma consequência das interações entre o corante/material constituinte da membrana. Em estudos realizados (LEDAKOWICZ et al, 1998) visando o tratamento de efluentes do processo de tingimento têxtil, utilizando-se membranas de nanofiltração de configuração espiral, verificou-se que mais do que 98% do corante poderia ser removido. Portanto, os valores obtidos de retenção estão dentro da faixa esperada para o processo de nanofiltração, conforme descrito na literatura.

Entretanto, mesmo havendo uma alta retenção para alguns corantes, isso não significou a obtenção de um permeado límpido. No caso da membrana MPS – 31 observou-se a presença de uma leve coloração no permeado. Para a membrana DESAL DK 1073 isto não foi verificado, conforme mostrado na Figura 21, sendo que o mesmo comportamento foi observado para a membrana FILMTEC NF 45. Possíveis explicações para este comportamento podem estar relacionadas a uma maior afinidade apresentada pelo corante e a membrana DESAL DK 1073, ou a uma discriminação maior deste corante pela membrana em função do diâmetro médio de

seus poros. Outra possível explicação para esta maior remoção de cor, pode estar ligada ao aumento do efeito das resistências adicionais mencionadas anteriormente (item 4.1.2), o que conduziria a um acréscimo na resistência à passagem de fluxo permeado através da membrana, podendo reter algumas partículas que conferem cor ao efluente.

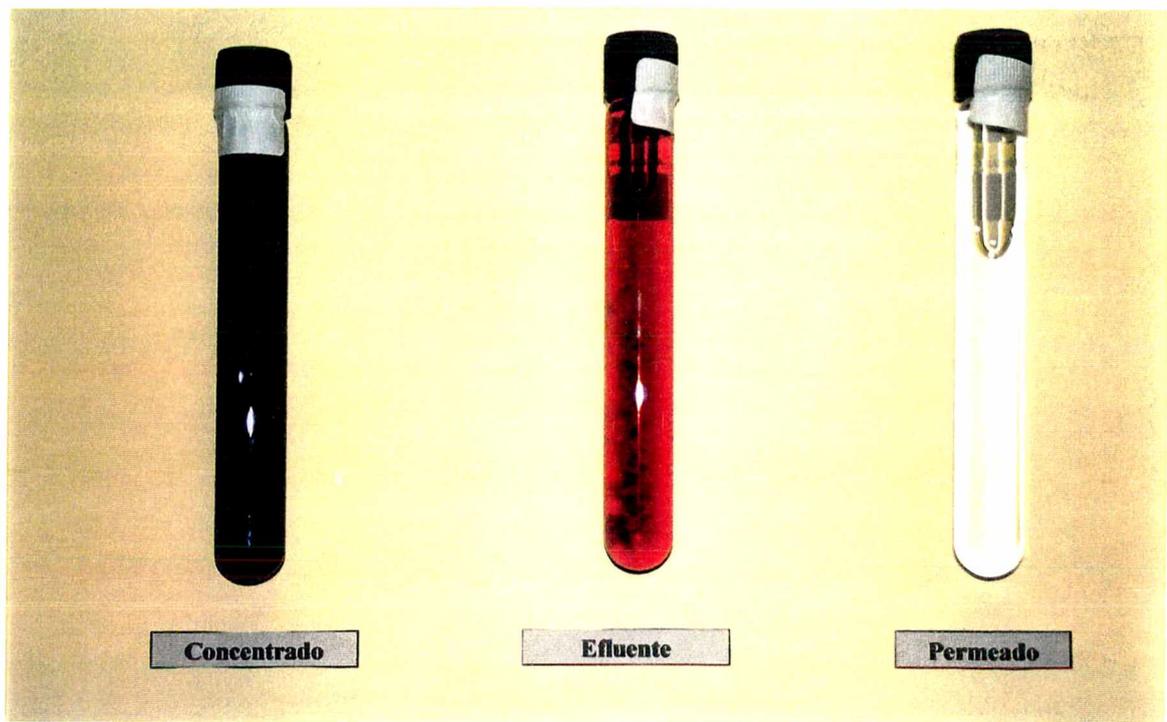


Figura 21 – Amostragem realizada durante os ensaios de nanofiltração para a membrana DESAL DK 1073.

Na Figura 22, são apresentados os resultados obtidos de DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume no tanque de alimentação nos seguintes comprimentos de onda (λ): 436, 525 e 620 (nm), para o processamento de concentração, realizado utilizando-se resíduos dos processos de tingimento.

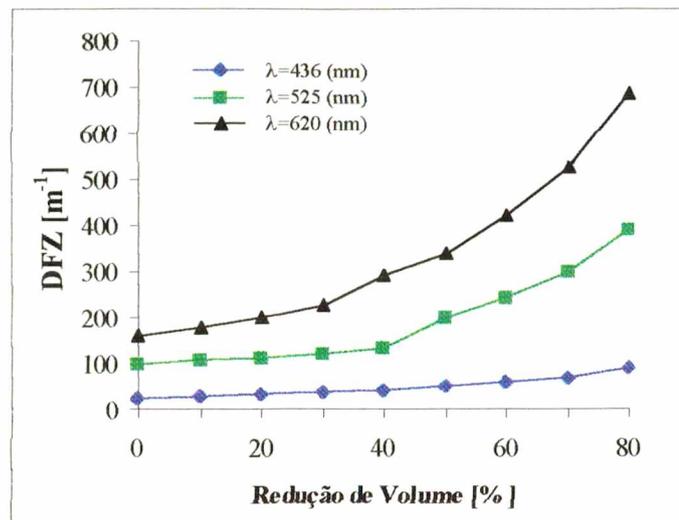


Figura 22 – DFZ (m⁻¹) para o concentrado nos comprimentos de onda (λ): 436, 525 e 620 (nm), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração (experimento n°02), realizado em escala piloto, utilizando-se resíduos do processo de tingimento, T=60°C e P=25bar.

Verifica-se, para os comprimentos de onda ($\lambda = 436, 525$ e 620 nm), um aumento de DFZ para o concentrado, devido ao aumento na concentração de corantes presentes no efluente.

4.3 Determinação dos raios médios dos poros das membranas

Através da retenção de cor (experimento n° 02 para $\lambda = 436$ nm), foram calculados os raios médios dos poros de cada membrana, de acordo com a **equação 4**. Os resultados são apresentados na Figura 23.

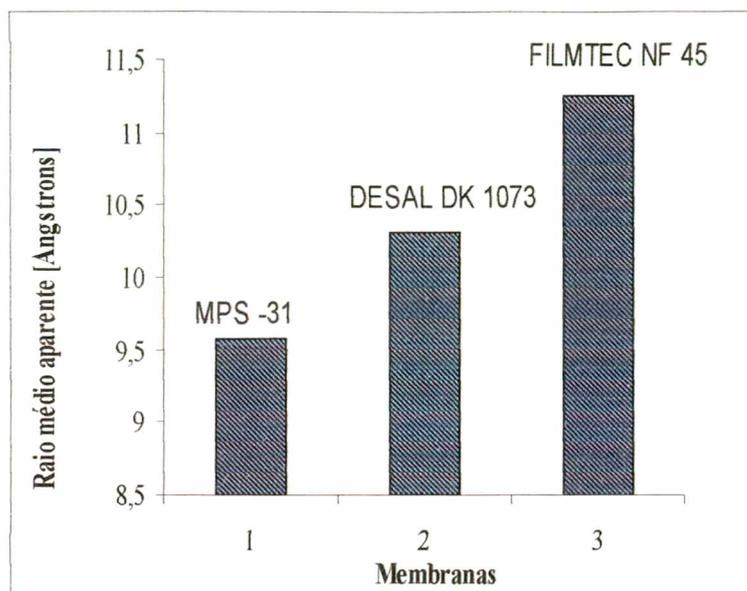


Figura 23 – Raio médio dos poros das membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45.

Na Figura 23, observa-se uma variação no raio dos poros em função do tipo de membrana. Esta diferença observada pode ser uma consequência da técnica e das condições utilizadas no preparo da membrana, que são fundamentais no estabelecimento de suas características morfológicas e de suas propriedades funcionais.

A porosidade final da membrana e o tamanho médio aparente de seus poros podem ser alterados em função da variação de alguns parâmetros durante o seu preparo, como por exemplo a temperatura de coagulação do polímero, a composição do banho de coagulação e a própria composição da solução polimérica.

Quando se alteram, também, as condições operacionais durante o processo de filtração com membrana, como a temperatura e especialmente a pressão, normalmente ocorre uma maior ou menor permeação de um determinado soluto e modifica-se o tamanho médio aparente de seus poros. Desta forma, deve-se sempre especificar em quais condições foi determinado o ponto de corte de uma membrana.

4.4 DQO

A Figura 24, apresenta os valores de DQO no concentrado (mg/l), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração por nanofiltração de resíduos provenientes do processo de tingimento, realizados à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar.

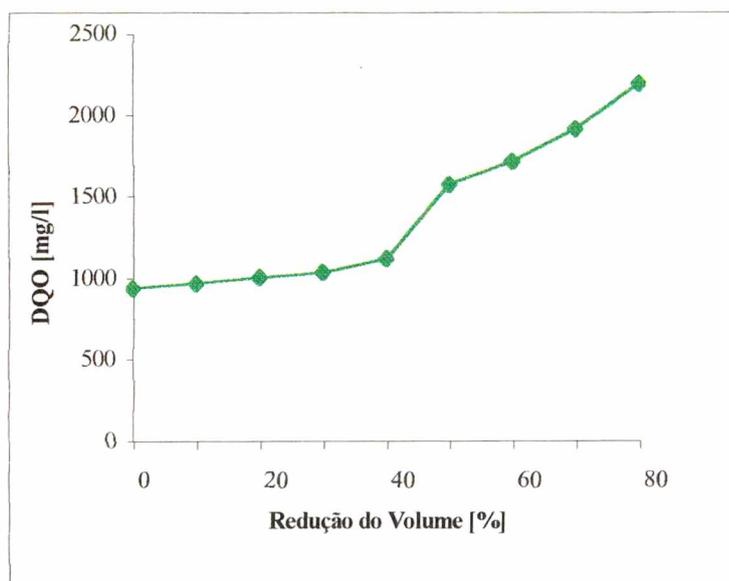


Figura 24 – DQO no concentrado (mg/l), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração à temperatura de 60°C e à pressão 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento (experimento n°05).

Na Figura 24, verifica-se um aumento da DQO no concentrado, que está relacionado com o aumento na remoção de partículas que conferem DQO ao efluente. Este aumento na remoção de DQO pode ser consequência, também, de alguma possível interação entre o material constituinte da membrana e as moléculas presentes no efluente.

Outra hipótese, estaria relacionada com um possível aumento do efeito da polarização por concentração com o decorrer do tempo, o que causaria um aumento da concentração de partículas sobre a superfície da membrana. Paralelamente o aumento das resistências que compõem o fenômeno “fouling” também deve ocorrer. Conseqüentemente, haverá um acréscimo

da resistência à passagem de partículas através da membrana. Pode-se notar através das tabelas em anexo, que as concentrações de DQO no concentrado variaram de ensaio para ensaio, situando-se entre 700 a 5380 mg/l.

Nas Figuras 25 à 27, são apresentados os resultados obtidos para retenção de DQO (%) quando o volume de efluente no tanque de alimentação correspondia à 50% V_i , em função dos corantes testados, para os processamentos de nanofiltração de resíduos dos processos de tingimento, utilizando-se as membranas MPS-31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45.

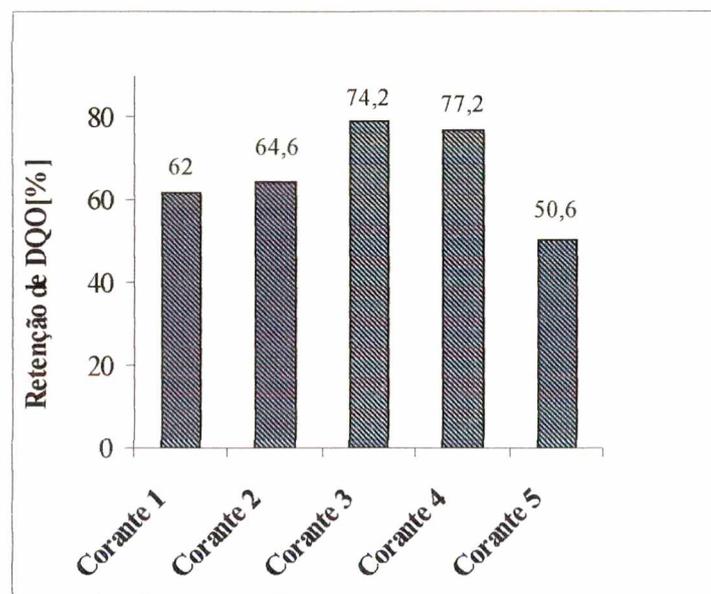


Figura 25 – Retenção de DQO (%) para a membrana MPS – 31 quando o volume de efluente no tanque alimentação correspondia a 50 % de V_i , em função dos diferentes tipos de corantes, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar utilizando-se resíduos dos processos de tingimento.

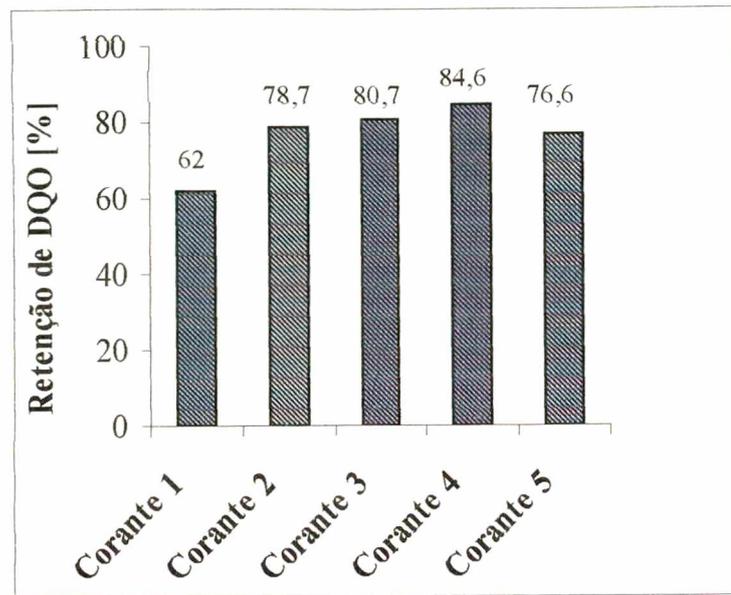


Figura 26 – Retenção de DQO (%) para a membrana DESAL DK 1073 quando o volume de efluente no tanque alimentação correspondia a 50 % de V_i , em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar.

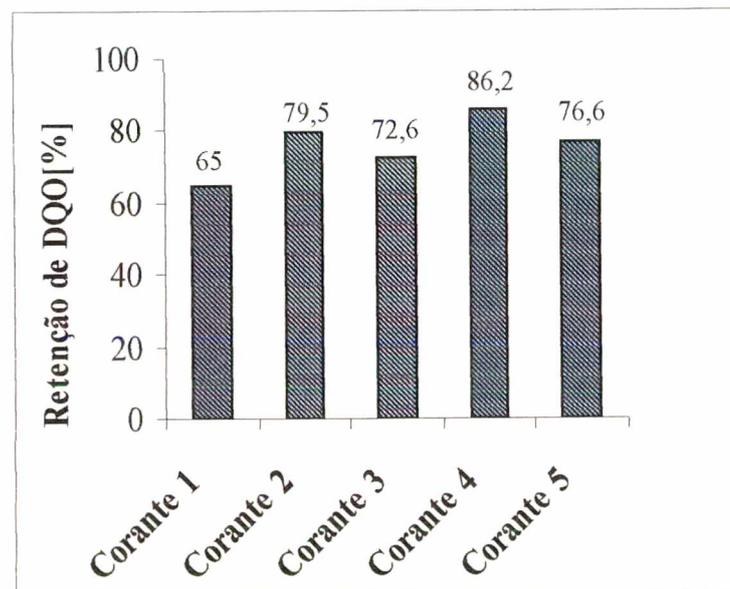


Figura 27 – Retenção de DQO (%) para a membrana FILMTEC NF 45 quando o volume de efluente no tanque alimentação corresponde a 50 % de V_i , em função dos corantes testados, para os processamentos de concentração, realizados à 60°C e à 25 bar.

Observam-se, para as três membranas testadas uma eficiência de retenção de DQO na faixa de 50,6% a 86,2% quando o volume de efluente no tanque de alimentação correspondia a 50 % do volume inicial. Comparando-se os valores de retenção representados nas Figuras 25, 26 e 27, onde a diferença está apenas na membrana utilizada, têm-se uma maior remoção de DQO da ordem de 86,2 % para a membrana FILMTEC NF 45. Sendo que a diferença observada entre os resultados obtidos para retenção de DQO para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 pode estar associada a menor ou maior afinidade ou rejeição entre o material utilizado na preparação da membrana e as moléculas ou partículas presentes no efluente, ou pode estar ligada ao diâmetro médio de seus poros. LEDAKOWICZ et al (1998) em estudos realizados utilizando efluentes oriundos do processo de tingimento, obtiveram reduções de DQO da ordem de 54 e 63,3% para as membranas de nanofiltração DK e DL. Segundo CHEN et al (1997), a retenção de DQO pode ser influenciada pelas condições operacionais assim como pela contribuição dos compostos que conferem DQO ao efluente.

A Figura 28 mostra a retenção de DQO (%) com a redução de volume de efluente para as três membranas testadas.

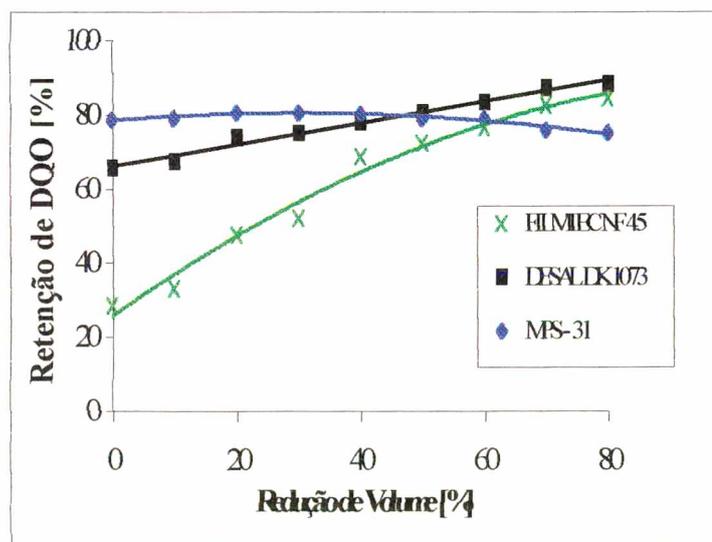


Figura 28 – Retenção de DQO (%), em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, utilizando resíduos do processo de tingimento (experimento n° 03), $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P=25\text{ bar}$.

Por meio da Figura 28 pode-se observar, que ocorreu uma remoção significativa da DQO, que pode ser atribuída aos fenômenos mencionados anteriormente (polarização por concentração, “fouling” e formação da camada de gel) responsáveis pelo aumento da resistência à passagem de soluto através das membranas. Embora os valores de retenção obtidos sejam relativamente próximos, deve-se observar que o “fouling” para a membrana FILMTEC NF 45 é mais acentuado a medida que ocorre a redução de volume de efluente no tanque. Uma possível explicação para este comportamento pode estar associado à natureza da superfície da membrana, BHAVE (1991), a qual pode apresentar características hidrofílicas, hidrofóbicas ou ainda carga superficial.

4.5 Condutividade elétrica

A Figura 29 apresenta a condutividade para o concentrado, em função da redução de volume de efluente (%), para o processamento de nanofiltração realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar, utilizando resíduos dos processos de tingimento.

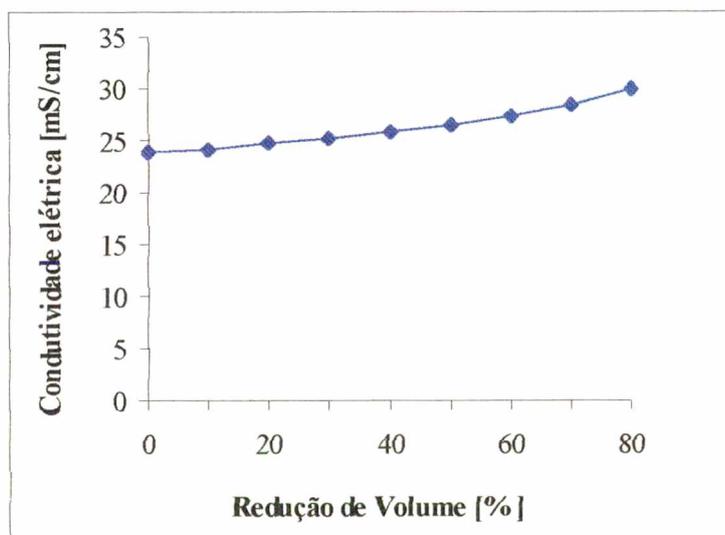


Figura 29 – Condutividade elétrica no concentrado (mS/cm) para experimento n° 05, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração, à 60°C e à 25 bar.

Observa-se aumento na condutividade do concentrado com a diminuição do volume no tanque de alimentação, por possivelmente, ter ocorrido uma retenção de sais pela membrana.

Como as membranas de nanofiltração são normalmente, preparadas a partir de polímeros que apresentam cargas elétricas, a retenção de sais (íons) pela mesma não ocorrerá somente em função de seus tamanhos moleculares, mas também dependerá das interações elétricas entre os íons com a carga superficial da membrana. Segundo MATSUURA(1994), quanto maior a valência do cátion ou ânion mais imóvel este se torna na membrana, provavelmente devido a existência de forças eletrostáticas intensas, entre as cargas positivas e negativas. Outra explicação possível se deve a ocorrência do efeito de exclusão Donnan, onde tem-se a redução na concentração de íons móveis no interior da membrana devido a presença de íons fixados de mesmo sinal.

Os dados experimentais detalhados, obtidos para cada um dos processamentos realizados, estão apresentados em tabelas – Tabelas A1 à Tabela A32, em anexo.

Capítulo V

Conclusões

De um modo geral, por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo de nanofiltração mostrou-se eficiente para concentração de corantes têxteis. A seguir, algumas conclusões específicas serão apresentadas:

- Para os experimentos de permeação com água melhores resultados foram obtidos para a membrana DESAL DK 1073, possivelmente devido às características mais hidrofílicas desta membrana;
- O uso de pressão da ordem de 25 bar não permitiu evidenciar uma compactação significativa das membranas;
- A variação de temperatura durante a nanofiltração foi significativa sobre a permeabilidade à água, decorrente da redução da viscosidade e devido ao aumento da difusividade das espécies químicas através das membranas;
- A membrana MPS-31, apresentou melhor desempenho em termos de fluxo permeado para a concentração de corantes. Tal comportamento pode estar associado a uma menor incrustação (“fouling”) da membrana ou ainda ser uma consequência das interações entre membrana/corante. Entretanto, para água obtiveram-se fluxos permeados baixos em relação às demais membranas;
- Durante a concentração de corantes verificou-se a redução no fluxo permeado, possivelmente devido à polarização por concentração, à formação da camada de gel e ao “fouling”;
- A obtenção de bons resultados para retenção de cor, em torno de 99% para as membranas DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45, demonstra a possibilidade de se utilizar estas membranas para a concentração de corantes pelo processo de nanofiltração;

- Utilizando-se as membranas DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 obteve-se um permeado límpido;
- Observou-se no concentrado o aumento da DQO, DFZ e condutividade elétrica para os processamentos de concentração por nanofiltração, indicando que ocorreu retenção de corantes e sais pelas membranas, fato este que pode estar associado ao aumento do efeito das resistências adicionais ou a existência de possíveis interações eletrostáticas entre os íons presentes em solução com as membranas testadas;
- As membranas DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 apresentaram melhores desempenhos em relação à retenção de sais, possivelmente por estas membranas apresentarem uma maior afinidade entre íon/membrana (em termos de carga) ou um menor ponto de corte.

Capítulo VI

Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Estudar a retenção de sais nos efluentes na ausência de corantes;
- Fazer um estudo mais aprofundado do “fouling” afim de caracterizar os elementos causadores de incrustações ou entupimento nas membranas de nanofiltração;
- Avaliar a influência da velocidade tangencial no fluxo permeado.

Referências Bibliográficas

BHAVE, R. R., **Inorganic membranes – Synthesis, Characteristics and Applications**. New York, Ed. Chapman & Hall, 1991.

CADOTTE, J.; FORESTER, R.; KIM, M.; PETERSEN, R.; STOCKER, T. **Nanofiltration membrane broaden the use of membrane separation technology**. *Desalination*, v.70, p.77-88. 1988

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Tecnologia de controle da indústria têxtil**. Nota técnica: NT - 22, São Paulo, jun., 1991.

CHEN, G., CHAI, X.; YUE, P. L.; MI, Y.. **Treatment of textile desizing wastewater by pilot scale nanofiltration membrane separation**. *Journal of Membrane Science*, v. 127, p. 93-99. 1997.

ERIKSON, P. **Nanofiltration: What it is and applications**. 6th Annu Conference Technology/planning Conference Cambrige, Nov., 1988.

FATMA – Fundação do Meio Ambiente - **Legislação Ambiental Básica do Estado de Santa Catarina** – Secretária do Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente (S D M) – Florianópolis, jun, 1998.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. Setor Econômico- Estatístico. **Boletim da FIESC**. Florianópolis, 1996.

HO, W.S.W.; SIRKAR, K.K. **Membrane handbook**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.

LEDAKOWICZ, J.S.; KOPROWSKI, T.; MACHNOWSKI, W.; KNUDSEN, H. H. **Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse**. *Desalination*, v. 119, p. 1-10. 1998.

MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation process**. 1994.

MENDES, M.R. **Desenvolvimento de agregados leves a partir do lodo de estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil**. Florianópolis, 1998. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

NÓBREGA, R.; BORGES, C.; HABERT, A.. **Apostila do curso de processos de separação com membranas**. Maringá, setembro, 1997.

PERES, L. **Estudo da ultrafiltração por membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente**. Campinas, 1997. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

PERUCH, M. G. B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Florianópolis, 1997. Dissertação de Mestrado - curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

PETRUS, J.C.C. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de sucos de fruta. Campinas, 1997. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

PETRUS, J.C.C; PASSOS, M. H. C. R. Concentração do soro lácteo por ultrafiltração tangencial- Princípios da operação e valorização dos produtos obtidos. Campinas, 1993. Monografia – Faculdade de engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RAMAN, L. P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Consider nanofiltration for membrane separations. Chemical Engineering Progress, p. 68-74, march. 1994.

ROSA, M. J.; PINHO, M. N. The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents. Journal of Membrane Science, v. 102, p.155-161. 1995.

SILVA, H. S.da. Princípios de tratamento de efluentes líquidos. Tecnologia Meio Ambiente, p.56-65, 1991.

SOARES, J.L. Remoção de corante têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Florianópolis, 1998. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

VIEIRA, M. F. Aplicação de um processo de complexação/ ultrafiltração para remoção de poluentes do branqueamento TCF (Totaly Chorine Free). Maringá, 1999. Dissertação de mestrado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.

WADLEY, S.; BROUCKAERT, C. J.; BADDOCK, L. A. D.; BUCKLEY, C. A. **Modelling of nanofiltration applied to the recovery of salt from waste brine at a sugar decolourisation plant.** *Journal of Membrane Science*, v.102, p. 163-175. 1995.

YOUNSSI, S. A.; LARBOT, A.; PERSIN, M.; SARRAZIN, J.; COT, L. **Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane application to environmental process.** *Journal of Membrane Science*, v. 102, p. 123-129. 1995.

Anexos

Anexos I – Tabelas com os resultados obtidos para os processamento de concentração

A seguir, são apresentadas as tabelas com os resultados obtidos, para os processamentos de concentração por nanofiltração, realizados à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se como solução teste resíduos provenientes dos processos de tingimento.

Nas tabelas A1, A6, A11, A16, A21, A26, são apresentadas as condições operacionais em que foram realizados os processamentos de concentração por nanofiltração, tais como: temperatura (°C), pH, pressão (bar), tempo de estabilização (h), vazão do efluente (l/h), assim como o tipo de corante, sua procedência e os corantes utilizados na preparação da receita.

Constam das tabelas A2 à A5, A7 à A10, A12 à 15, A17 à A22 à A25 e A27 à 29, abaixo, os resultados obtidos para: o fluxo permeado (J_p), retenção de cor (%), DFZ (m^{-1}), retenção de DQO (%), DQO (mg/l) e condutividade elétrica (mS/cm). Dados estes que foram obtidos através de análises químicas realizadas a partir das amostras de permeado e concentrado recolhidas no decorrer dos processamentos. As análises realizadas encontram-se descritas no item 3.9.

Anexo I.1 Experimento 01 (Corante 1)

Tabela A1: Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração "Berghof", utilizando-se resíduos do processo de tingimento

Condições Operacionais					Tipo de Corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)			
60	25	11,7	929	2,5	Reativo	Cotton-Flow	Amarelo Remazol 3RS Vermelho BTE Remazol 3BS

Onde:

P = Pressão

Q = Vazão do Efluente

T = Temperatura

t – tempo de estabilização

As tabelas A2 à A5, mostram um resumo dos resultados obtidos para o processamento de concentração por nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento proveniente do "cotton-flow".

Tabela A2: Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando resíduos dos processos de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS - 31	DESAI DK 1073	FIMTEC NF 45
0	68,6	56,4	41,25
10	66,8	54,2	39
20	66,8	52,9	38
30	66,1	52,9	37,5
40	64,8	50,2	35,5
50	63	47,5	33,5
60	62,3	45,1	32
70	60,8	42,7	30
80	59,3	40,0	28,5

Tabela A3: Retenção de cor (%) para as três membranas testadas nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, de resíduos do processo de tingimento

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS - 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m^{-1})		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)			436	525	620
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	97,1	98,2	94,8	99,8	99,9	100	99,9	99,9	100	300	627,2	33,6
10												
20	97,5	98,4	96,0	99,8	99,9	100	99,9	99,9	100	433,8	909	50,4
30	97,6	98,4	96,2	99,8	99,9	100	99,9	99,9	100	480,6	1006,2	52,2
40	97,9	98,6	96,8	99,8	99,9	100	99,9	99,9	100	611,2	1283	63
50	97,5	98,4	97,4	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	100	621	1314	80
60	97,9	98,5	97,5	99,8	99,9	99,8	99,9	99,9	100	803,2	1686	86,4
70	98,2	98,6	97,6	99,8	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9	955	2015	105,6
80	97,8	98,3	97,9	99,7	99,8	99,8	99,8	99,9	99,7	1040	2221	120

Tabela A4: Retenção de DQO (%) e DQO (mg/l), para as membranas MPS - 32, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 e para o concentrado respectivamente, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração realizado à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos dos processos de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de DQO (%)			Concentrado
	MPS - 31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	DQO (mg/l)
0	46,2	46,2	59,7	1860
10				
20	49,5	49,5	62,0	2080
30	50,9	50,9	56,4	2200
40	57,3	57,3	60,8	2600
50	62,0	62,0	65,0	3000
60	65,6	65,6	68,8	3520
70	71,4	71,4	74,2	4300
80	75,5	75,5	76,0	5380

Tabela A5: Condutividade (mS/cm) no permeado e concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, utilizando – se resíduos provenientes dos processos de tingimento, à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	50,8	47,6	48,4	53,9
10				
20	51,8	48,3	49,1	54,6
30	52,3	48,8	49,5	55
40	52,7	49,4	49,8	55,7
50	53,5	49,9	50,4	56,5
60	54,2	50,4	51	57,2
70	55,3	51,5	52	58,3
80	56,6	52,7	53	59,7

Anexo I.2 Experimento 02 (Corante 2)

Tabela A6: Características do processamento de concentração realizado na unidade piloto de Nanofiltração “Berghof”, utilizando-se resíduos do processo de tingimento

Condições Operacionais					Tipo de corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)	Reativo	Cotton-flow	Azul BTE Remazol RN ESP. Vermelho BTE Remazol 3BS
60	25	4,6	931	2,5			

Onde:

P = Pressão

T = Temperatura

t – tempo de estabilização

Q = Vazão do Efluente

As tabelas A7 à A10, apresentam os resultados obtidos para o processamento de concentração por nanofiltração, utilizando-se resíduos do processo de tingimento proveniente do “cotton-flow”.

Tabela A7: Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45
0	59,3	80,3	64,5
10	57,8	77,3	61,125
20	57,8	75,8	59,625
30	57,4	72,7	57
40	56,3	70,7	55,125
50	54,4	66,1	51,75
60	54,0	64,6	49,875
70	53,6	61,0	48
80	52,1	58,5	45

Tabela A8: Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m⁻¹) para o concentrado, em função da redução de volume no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando-se do resíduos do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS – 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m ⁻¹)		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)					
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	83,6	92,9	97,6	77,6	90,8	98,2	71,1	88,2	96,9	26,4	98,4	160,8
10	85,8	93,3	97,7	79,5	91,3	98,4	69,4	86,4	96,6	31,2	109,6	180
20	86,3	93,4	97,8	80,4	91,7	98,5	70,0	87,1	96,9	32,8	115,2	201,6
30	88,3	93,7	98,0	82,5	92,1	98,6	74,3	87,7	97,1	38,4	122,4	224,8
40	88,2	94,0	98,3	82,6	92,1	98,9	74,1	88,1	97,8	41,4	135,2	289,8
50	90,6	95,8	98,5	85,4	94,5	99,0	78,3	91,5	98,1	52,2	199,8	338,4
60	91,2	96,4	98,7	86,5	95,2	99,2	80,1	92,9	98,4	59,4	244,8	423
70	91,7	96,6	97,7	86,8	95,6	99,3	80,8	93,4	98,7	70,4	300,8	528
80	92,6	97,1	98,9	88,8	96,3	99,4	83,0	94,4	99,0	89,6	390,4	684,8

Tabela A9: Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar empregando-se resíduos do processo de tingimento.

Redução de volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção (%) de DQO			Concentrado
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	DQO (mg/L)
0	49,3	70,3	70,3	1480
10	51,9	71,5	71,5	1580
20	49,4	73,3	72,7	1720
30	58,5	77,4	77,4	2120
40	62,1	78,9	78,9	2320
50	64,6	78,7	79,5	2540
60	66,3	80,9	78,0	2820
70	67,1	80,1	78,1	2920
80	71,9	82,0	79,8	3560

Tabela A10: Condutividade (mS/cm) no permeado (para as três membranas testadas) e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	7,22	5,82	6,34	9,96
10	7,44	6,01	6,7	10,18
20	7,6	6,17	6,87	10,57
30	7,78	6,33	6,97	
40	8,09	6,55	7,21	11,08
50	8,42	6,79	7,45	11,6
60	8,73	7,07	7,72	12,21
70	9,33	7,59	8,21	13,07
80	10,03	8,11	8,8	13,98

Anexo I.3 Experimento 03 (Corante 3)

Tabela A11: Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de Nanofiltração, utilizando-se resíduos do processo de tingimento

Condições Operacionais					Tipo de Corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)	Reativo	Máquina Lavadora (Texima)	Preto Remazol B. Vermelho BTE Remazol BS
60	25	10,8	921	2,5			

Onde:

P = Pressão

Q = Vazão do Efluente

T = Temperatura

t – tempo de estabilização

As tabelas A12 à A16, apresentam os dados obtidos para os processamentos de concentração por nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento proveniente da máquina lavadora (Texima).

Tabela A12: Fluxo permeado (J_p) para as 3 membranas testadas em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, realizado na unidade piloto de nanofiltração, à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar utilizando-se resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima).

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL. DK 1073	FILMTEC NF 45
0	71,3	78,3	53,25
10	75,0	80,3	56,625
20	70,5	72,7	47,5
30	69,8	67,8	46
40	67,5	65,8	43,5
50	66,8	61,7	41
60	66,4	56,6	37,5
70	64,1	50,8	34
80	62,3	45,1	30,5

Tabela A13: Retenção de cor (%) para as três membranas testadas nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, de resíduos dos provenientes da máquina lavadora (Texima).

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS - 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m^{-1})		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)					
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	98,0	99,4	99,2	99,0	99,9	99,8	99,5	99,9	99,9	45,2	111,2	77,6
10	97,8	99,3	99,1	98,9	99,8	99,7	99,4	99,9	99,8	48	114,4	79,2
20	97,9	99,2	99,0	98,9	99,7	99,7	99,4	99,8	99,7	52	125,2	87,2
30	98,1	99,3	99,2	99,1	99,7	99,7	99,4	99,8	99,7	63,2	156,8	110
40	98,3	99,3	99,2	99,1	99,8	99,8	99,5	99,9	99,8	76,4	189,2	133,6
50	98,2	99,2	99,1	99,1	99,8	99,7	99,4	99,8	99,8	84,4	210,8	148
60	98,4	99,2	99,1	99,2	99,8	99,8	99,5	99,9	99,8	110,4	278	149,8
70	98,3	99,1	99,0	99,4	99,8	99,8	99,5	99,9	99,8	141,6	352	244,8
80	98,3	98,9	98,8	9,3	99,8	99,8	99,5	99,8	99,7	183,2	454,4	315,2

Tabela A14: Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração realizado à 60°C e à 25 bar utilizando-se como solução teste resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima).

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de DQO (%)			Concentrado
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	DQO (mg/L)
0	78,6	65,7	28,6	700
10	79,2	67,4	33,3	720
20	80,7	73,9	47,7	880
30	80,7	75,0	52,3	880
40	80,2	78,1	68,8	960
50	79,2	80,7	72,6	1060
60	79,2	83,3	76,7	1200
70	75,9	87,3	82,9	1580
80	75,3	88,2	84,7	1700

Tabela A15: Condutividade (mS/cm) no permeado (para as três membranas testadas) e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes da máquina lavadora (Texima).

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	0,977	0,513	0,554	2,44
10	1,037	0,538	0,578	2,53
20	1,116	0,558	0,579	2,72
30	1,17	0,606	0,614	3,01
40	1,303	0,65	0,655	3,28
50	1,432	0,714	0,712	3,61
60	1,626	0,801	0,784	4,09
70	1,938	0,939	0,901	4,8
80	2,34	1,14	1,071	5,8

Anexo I.4 Experimento 04 (Corante 4)

Tabela A16: Características do processamento de concentração realizado na unidade piloto de Nanofiltração "Berghof", utilizando-se resíduos do processo de tingimento de fios.

Condições Operacionais					Tipo de Corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)	Reativo	Tinturaria de Fios	Preto Cibacrone W-E
60	25	11,7	926	2,5			

Onde:

P = Pressão

Q = Vazão do Efluente

T = Temperatura

t – tempo de estabilização

Nas tabelas de A17 à A20, são apresentados dos resultados obtidos para os processamentos de concentração por nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento proveniente da tinturaria de fios.

Tabela A17: Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e a pressão de 25 bar, empregando-se resíduos provenientes do processo de tingimento fios.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL-DK 1073	FILMTEC NF 45
0	66,0	56,3	42,5
10	66,0	51,5	38
20	63,8	47,5	35
30	63,8	44,1	32,5
40	63,0	40,7	30
50	61,5	38,0	28
60	60,0	34,6	25
70	58,5	32,9	24
80	57,0	30,2	22,5

Tabela A18: Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ) = 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m⁻¹) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e a 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento de fios.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS – 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m ⁻¹)		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)					
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	97,9	96,8	95,6	99,7	99,7	99,7	99,8	99,8	99,8	520	556,8	496
10	98,3	97,4	96,0	99,8	99,8	99,7	99,9	99,9	99,9	705,6	753,6	618
20	98,2	97,3	96,1	99,8	99,8	99,7	99,9	99,9	99,8	739,2	792	640
30	97,9	97,1	95,8	99,8	99,8	99,7	99,9	99,9	99,8	765	852,8	676,8
40	97,6	96,5	95,2	99,8	99,8	99,7	99,8	99,9	99,8	798,4	867,5	712
50	97,3	96,1	94,6	99,8	99,8	99,7	99,8	99,8	99,8	835	902,5	724,8
60	97,5	96,3	93,3	99,8	99,8	99,6	99,8	99,9	99,7	1143	1216	755,2
70	96,4	94,8	91,6	99,8	99,7	99,6	99,8	99,8	99,7	1137	1220	858
80	96,1	94,0	88,6	99,8	99,7	99,4	99,8	99,8	99,6	1400	1490	880,8

Tabela 19: Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração por nanofiltração realizado à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de DQO (%)			Concentrado
	MPS - 31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	DQO (mg/l)
0	79,3	82,3	84,1	1640
10	82,0	84,0	85,6	1940
20	80,8	83,8	84,8	1980
30	79,0	82,5	84,0	2000
40	75,5	83,2	84,5	2200
50	77,2	84,6	86,2	2540
60	79,1	86,5	87,8	2960
70	77,7	86,8	87,7	3180
80	83,1	90,8	91,0	4780

Tabela A20: Condutividade (mS/cm) no permeado e concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento de fios.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	22,3	18,98	19,59	25,6
10	22,8	19,39	19,69	25,9
20	23,2	19,6	19,8	26,5
30	23,8	19,86	20,1	26,9
40	24,4	20,1	20,4	27,6
50	25,2	20,7	20,8	28,4
60	26	21,6	21,5	29,3
70	27,5	22,3	22,5	30,7
80	28,8	23,4	23,5	32,1

Anexo I.5 Experimento 05 (Corante 5)

Tabela A21: Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de Nanofiltração, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.

Condições Operacionais					Tipo de Corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)	Reativo	Cotton-flow	Amarelo Remazol 3RS Vermelho BTE Remazol 3BS Azul BTE Remazol RN Esp.
60	25	10,1	930	2,5			

Onde:

P = Pressão

T = Temperatura

t – tempo de estabilização

Q = Vazão do Efluente

Nas tabelas de A22 à A25, são apresentados dos dados experimentais detalhados, obtidos para os processamentos de concentração por nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento provenientes do “cotton-flow”.

Tabela A22: Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, empregando-se resíduos provenientes dos processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45
0	56,3	47,1	35
10	54,8	45,4	34,5
20	54,8	44,1	33,25
30	54,0	41,7	32,25
40	54,0	40,7	31
50	53,3	38,3	29
60	53,3	36,9	28
70	53,3	35,3	26,5
80	53,3	34,2	25

Tabela A23: Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 nos comprimentos de onda (λ)= 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m^{-1}) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para o processamento de concentração, por nanofiltração, realizado à 60°C e a 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do “cotton-flow”.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS – 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m^{-1})		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)					
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	97,4	95,9	92,9	99,0	97,8	97,1	99,5	99,0	98,6	36,4	16,4	5,6
10	97,3	95,9	91,4	99,0	98,0	97,1	99,4	98,9	98,6	39,2	17,6	5,6
20	97,5	95,7	90,0	99,0	97,8	96,4	99,3	98,7	97,9	42	18,4	5,6
30	97,5	96,0	90,0	99,1	97,9	96,0	99,3	98,9	98,0	48,4	21,2	6
40	97,7	96,0	91,1	99,1	98,2	96,7	99,4	98,8	97,8	55,6	24	7,2
50	97,6	96,4	91,7	99,2	98,4	97,4	99,5	99,1	98,3	67,2	29,6	9,2
60	97,9	96,6	91,8	99,3	98,7	97,5	99,6	99,1	98,6	87,2	37,6	11,2
70	97,8	96,7	92,2	99,4	98,8	97,3	99,7	99,3	98,6	110,8	48,8	14,8
80	98,2	97,1	92,8	99,5	99,1	97,8	99,8	99,5	98,9	171,6	74	21,6

Tabela 24: Retenção de DQO (%) para as três membranas e DQO (mg/l) no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%) para o processamento de concentração realizado na unidade piloto de nanofiltração, utilizando-se resíduos provenientes do “cotton-flow”, temperatura de 60°C e pressão de 25 bar.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de DQO (%)			Concentrado
	MPS - 31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	DQO (mg/l)
0	39,4	70,2	71,3	940
10	40,2	70,1	71,1	970
20	40,6	70,3	71,3	1010
30	40,4	70,2	71,2	1040
40	41,1	71,4	72,3	1120
50	50,6	76,6	76,6	1580
60	51,7	76,7	77,9	1720
70	54,7	77,1	78,1	1920
80	58,6	77,7	78,6	2200

Tabela A25: Condutividade (mS/cm) no permeado e no concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, por nanofiltração, realizados à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do "cotton-flow".

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	21,3	18,98	18,28	23,9
10	21,7	19,27	18,46	24,2
20	22	19,74	18,77	24,8
30	22,5	19,99	19,04	25,2
40	23	20,4	19,41	25,8
50	23,7	20,8	19,86	26,5
60	24,5	21,4	20,4	27,3
70	25,7	22,2	21,3	28,4
80	27	23,2	22,3	30,1

Anexo I.6 Experimento 06 (Corante 6)

Tabela A26: Características dos processamentos de concentração realizados na unidade piloto de nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento.

Condições Operacionais					Tipo de Corante	Procedência	Corantes Utilizados
T (°C)	P (bar)	PH	Q (l/h)	t (h)	Reativo	Máquina de Lavar("Pad-Batch")	Amarelo Remazol 3RS Vermelho BTE Remazol BS Azul BTE Remazol RN Esp.
60	25	10,6	928	2,5			

Onde:

P = Pressão

T = Temperatura

t - tempo de estabilização

Q = Vazão do Efluente

Nas tabelas de A27 à A30, são apresentados dos dados experimentais detalhados, obtidos para os processamentos de concentração por nanofiltração, utilizando resíduos do processo de tingimento provenientes da máquina de lavar ("Pad-Batch").

Tabela A27: Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração por nanofiltração, realizado à 60°C e à 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL-DK 1073	FILMTEC NF 45
0	64,5	43,1	30,5
10	63,8	42,0	29,8
20	63,4	40,3	28,5
30	62,3	37,6	26,5
40	61,5	34,6	24,5
50	58,9	31,2	22,5
60	57,0	28,1	20,5
70	55,9	25,1	18,5
80	53,6	23,4	17,3

Tabela A28: Retenção de cor (%) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 para os comprimentos de onda (λ) = 436, 525 e 620 (nm) e DFZ (m⁻¹) para o concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação (%), para o processamento de concentração, por nanofiltração, realizado à 60°C e a 25 bar, utilizando-se resíduos provenientes do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Retenção de Cor (%)									Concentrado		
	MPS – 31			DESAL DK 1073			FILMTEC NF 45			DFZ (m ⁻¹)		
	λ (nm)			λ (nm)			λ (nm)					
	436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
0	94,8	96,1	97,1	99,7	99,8	98,5	100	100	99,2	168,4	194,6	5,2
10	94,6	96,0	97,4	99,7	99,8	98,7	100	100	99,3	180,4	209,6	6,1
20	94,6	96,1	97,5	99,7	99,8	98,9	100	100	99,4	206,4	236,0	7,2
30	94,6	96,0	97,5	99,8	99,8	99,0	99,9	100	99,0	232,6	268,7	8,1
40	94,8	96,0	97,4	99,8	99,8	99,1	100	100	99,6	278,2	314,2	9,2
50	94,6	96,0	96,9	99,8	99,9	99,6	99,9	100	99,2	315,2	365,6	10,4
60	95,0	96,3	96,8	99,8	99,9	99,4	99,9	100	99,4	385,4	448,6	13,1
70	94,8	96,4	96,5	99,8	99,9	99,8	99,9	100	99,5	462,0	537,6	16,8
80	95,1	96,4	96,5	99,8	99,9	99,6	99,9	99,9	99,6	633,6	730,8	19,2

Tabela A29: Condutividade (mS/cm) no permeado e concentrado, em função da redução de volume de efluente no tanque de alimentação, para a concentração de corantes, por nanofiltração, realizado à temperatura de 60°C e à pressão de 25 bar, utilizando-se resíduos do processo de tingimento.

Redução de Volume de Efluente no Tanque de Alimentação (%)	Condutividade (mS/cm)			
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45	Concentrado
0	15,85	12,06	12,03	18,63
10	16,28	12,21	12,31	18,73
20	16,59	12,55	12,63	19,41
30	17,22	12,84	12,94	19,96
40	17,76	13,17	13,33	20,5
50	18,42	13,68	13,94	21,3
60	19,35	14,37	14,69	22,2
70	20,6	15,31	15,66	23,5
80	21,9	16,28	16,66	24,9

Anexo I.7 Experimento 07

Nas tabelas A30 e A31, são apresentados os dados experimentais detalhados para fluxo permeado utilizando-se como fluido filtrante água (no início e no final dos experimentos) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45. Os experimentos de permeação foram realizados em intervalos de tempo definidos conforme mostrado nas tabelas A30 e A31, utilizando-se à temperatura 60°C e à pressão de 25 bar.

Tabela A30: Fluxo permeado (J_p , no início dos experimentos) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função do tempo de nanofiltração, utilizando-se como fluido filtrante água, à temperatura de 60°C e pressão de 25 bar.

Tempo (min)	J_p (l/h.m ²) (início dos experimentos)		
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45
5	76,5	201,4	151,5
15			
20	76,5	201,4	157,5
30	73,8	195,3	153
40			
45			
60	73,8	191,2	150
90	72,9	191,2	150
120	72	187,1	147
150			
180	72	187,1	147

Tabela A31: Fluxo permeado (J_p , no final dos experimentos) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função do tempo de nanofiltração, utilizando-se como fluido filtrante água, temperatura de 60°C e pressão de 25 bar.

Tempo (min)	J_p (l/h.m ²) (final dos experimentos)		
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45
5	74,3	126,1	123
15	70,9	124,1	117
30	69,8	122,0	112,5
45	69,8	122,0	110,4
60	68,6	122,0	109,5
90	68,6	122,0	109,5
120	68,6	122,0	109,5
150	68,6	122,0	109,5
180	68,6	122,0	109,5

Anexo I.8 Experimento 08

Na tabela A32, são apresentados os resultados para fluxo permeado para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 utilizando-se como fluido filtrante água. Os experimentos de permeação foram realizados na faixa de temperatura apresentada na tabela A32 e na pressão de 25 bar.

O experimentos de permeação a diferentes temperaturas foi realizados conforme descrito no item 3.5.2.

Tabela A32: Fluxo permeado (J_p) para as membranas MPS – 31, DESAL DK 1073 e FILMTEC NF 45 em função da variação de temperatura, utilizando como fluido filtrante água e a pressão de 25 bar.

Temperatura (°C)	J_p (l/h.m ²)		
	MPS-31	DESAL DK 1073	FILMTEC NF 45
30	52,9	103,7	95,3
35	57,4	110,8	105,0
40	62,4	122,0	113,3
45	65,3	128,1	120,0
50	69,2	136,3	129,0
55	71,4	137,5	133,5
60	75,4	145,4	138,0