



DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS COM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS EM PARALELO PARA RECUPERAÇÃO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA DE EFLUENTE TÊXTIL

Bianca De Castro Santos¹
Regilene de Sousa Silva²
Heloísa Bremm Madalosso³
Ricardo Antonio Francisco Machado⁴
Cintia Marangoni⁵

Tecnologia Ambiental

Resumo

A escassez e o uso descontrolado da água são problemas que tem como solução a busca por tecnologias sustentáveis para tratamento de efluentes. A Destilação por Membranas de Contato Direto (DMCD) surge como uma alternativa eficiente para esse fim. O emprego desta configuração em Múltiplos Estágios (DMCD-MS) é estudado visando aumento de produtividade e minimização de energia. No presente trabalho foi investigada a utilização da DMCD-MS em paralelo com fluxo contracorrente e concorrente utilizando membrana de PVDF para tratar soluções de corante têxtil preto reativo. Avaliou-se a produção de permeado, a rejeição de cor e a eficiência térmica. A DMCD-MS se mostrou mais eficiente que a DMCD na recuperação de água ao tratar a solução de corante e, a configuração em paralelo contracorrente produziu 1,80 vezes mais permeado e a concorrente 2,37 vezes. A rejeição de cor se manteve acima de 99,9% para ambas as configurações. Ao avaliar a Eficiência Térmica (ET) e o GOR, a DMCD-MS também foi mais eficiente que a DMCD. Dentre as duas configurações DMCD-MS, a configuração paralelo concorrente se mostrou melhor em todos os critérios avaliados. Dessa forma, a DMCD-MS se mostrou promissora para o tratamento de águas residuais têxteis.

Palavras-chave: DMCD-MS; DMCD-MS em paralelo; PVDF; Efluente têxtil; Recuperação de água.

INTRODUÇÃO

¹Aluno do Curso (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, biancakaastro01@gmail.com.

²Aluno do Curso (Doutorado em Engenharia Química), UFSC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, regilenelela@hotmail.com.

³Aluno do Curso (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, heloisa.madalosso@gmail.com.

⁴Prof. Dr. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, ricardo.machado@ufsc.br.

⁵Prof. Dra. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, cintia.marangoni@ufsc.br.

O crescimento desacelerado da população mundial e a degradação de fontes naturais de água têm se tornado uma das principais preocupações atuais. Estima-se que daqui a 10 anos a quantidade necessária de água para suprir as demandas populacionais ultrapasse 4000 bilhões m³/ano e que aproximadamente cinco bilhões de pessoas sofram com a escassez (CHEN *et al.*, 2021). Devido a esse problema, a busca por tratamentos sustentáveis e que não agridam o meio ambiente de águas residuais e salobra está cada vez maior e com isso, diversas técnicas promissoras vêm surgindo.

A Destilação por Membrana (DM) é uma tecnologia que oferece a capacidade de tratar água altamente salina, águas residuais industriais e outros processos. A DM é um processo de separação por membrana com base térmica que opera no princípio da separação via equilíbrio de fases utilizando uma membrana hidrofóbica microporosa (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; LAWSON; LLOYD, 1996).

A força motriz da pressão de vapor em DM é criada por condições variadas aplicadas no lado do permeado da membrana. São quatro configurações principais: Destilação por Membranas de Contato Direto (DMCD), Destilação por Membranas a Vácuo (DMV), Destilação por Membranas de Lacuna de Ar (DMLA) e Destilação por Membranas de Gás de Arraste (DMGA) (KHAYET; MATSUURA, 2011). Para DMCD, a evaporação ocorre na superfície da membrana de alimentação e o vapor é movido para o lado do permeado que é preenchido com água fria e condensado diretamente. Dentre todas as configurações, a DMCD é considerada a mais comumente aplicada devido ao menor custo do equipamento e ao projeto e operação mais simples (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017).

Os principais problemas das operações DM são o alto custo de produção por m³ de água, o alto consumo de energia térmica para aquecer e resfriar as correntes e uma baixa produtividade (ZHAO *et al.*, 2013). No entanto, recentemente, uma melhoria significativa foi observada na produção após a incorporação de vários estágios quando soluções salinas foram estudadas.

A Destilação por Membranas por Contato Direto com Múltiplos Estágios (DMCD-MS) consiste em uma alternativa para melhorar a produtividade das operações com a adição de *n* módulos em série ou em paralelo, onde as duas configurações possuem diferenças na

forma de entrada da corrente quente e fria no sistema. Na configuração em paralelo, as correntes quente e fria entram em todos os módulos ao mesmo tempo e sob as mesmas condições operacionais. Já em série, uma mesma corrente passa por todos os módulos, sendo que a saída do módulo anterior age como entrada do módulo subsequente. Nessa segunda configuração apenas o primeiro módulo tem as condições operacionais controladas (KHALIFA; ALAWAD; ANTAR, 2017). A configuração em paralelo tem apresentado melhores resultados de produtividade quando aplicada à dessalinização (ALAWAD; KHALIFA, 2021). Esse comportamento é atribuído ao controle das variáveis vazão e temperatura para todas as unidades, o que evita perdas nesses valores como acontece na configuração em série.

Águas residuais têxteis possuem sais em sua composição, mas a presença de corantes pode modificar o comportamento já estudado com dessalinização. Nesse sentido, o objetivo deste estudo é comparar o processo de destilação por membranas e destilação por membranas com múltiplos estágios na recuperação de água de efluente têxtil.

METODOLOGIA

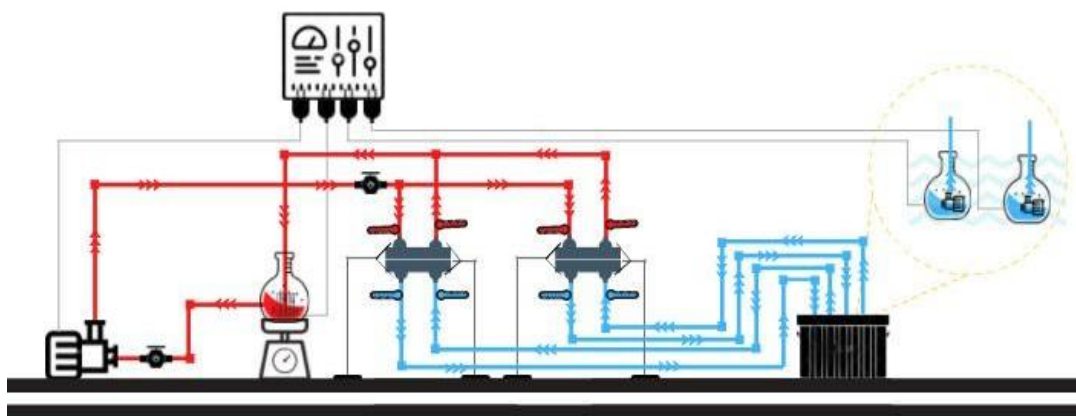
Nos experimentos de DMCD-MS foram utilizados um tanque de alimentação, um tanque de permeado, banho termocriostático, uma resistência, bomba centrífuga na alimentação, bomba submersa no permeado e um módulo de aço inoxidável de folha plana. Para avaliar a comparação entre unidade simples e múltiplas, na DMCD-MS foi adicionado um segundo módulo ao aparato experimental. A área útil de permeação da membrana do primeiro módulo é de 0,001385 m² e do segundo módulo de 0,004183 m².

Nos experimentos DMCD-MS, a configuração em paralelo foi avaliada considerando-se o fluxo das correntes em contracorrente e concorrente. Na montagem em contracorrente os fluxos de alimentação e de permeado entram em lados alternados do módulo. Na montagem concorrente esses fluxos entram do mesmo lado do módulo. Na Figura 1 é mostrado o diagrama esquemático da montagem da DMCD-MS em contracorrente.

Os experimentos foram realizados com água destilada e com solução de 30 mg/L de corante preto reativo (Preto Tiafix RBL, Colorquímica do Brasil) e utilizando uma

membrana de Polivinilidenefluoreto (PVDF) (ISEQ00010, Merck Millipore). Os experimentos tiveram duração de 4 h (SILVA *et al.*, 2020). A vazão de alimentação foi de 1,5 L/min, vazão de permeado de 0,7 L/min, temperatura de alimentação de 60 °C e temperatura de permeado de aproximadamente 20 °C. O permeado foi pesado inicialmente e após as 4 h de experimento permitindo o cálculo da vazão mássica (m).

Figura 1 - Diagrama esquemático da montagem da DMCD-MS.



Fonte: Autor (2021).

Amostras do permeado e da alimentação foram coletadas no início e no fim do experimento para o cálculo da rejeição de cor (Equação 1). As amostras foram analisadas em um Espectrofotômetro UV-Vis (U-1900, Hitachi Corporation), e para o cálculo foi considerado o efeito de diluição do permeado, conforme mostrado na Equação 2.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) * 100 \quad (1)$$

$$C_p = \frac{C_{final} * m_{final} - C_{inicial} * m_{inicial}}{m_{final} - m_{inicial}} \quad (2)$$

onde $m_{inicial}$ e m_{final} são as massas inicial e final do permeado, respectivamente e $C_{inicial}$ e C_{final} são as concentrações final e inicial de corante no permeado, C_p e C_a são as concentrações de corante no permeado e na alimentação, nessa ordem.

A eficiência energética do processo pode ser avaliada seguindo dois critérios, a Eficiência Térmica (ET) e o *Gained Output Ratio* (GOR). A ET foi calculada pelas Equações 3, 4 e 5.

$$ET (\%) = \frac{J_p A \Delta H_{\text{água}}}{Q_m} * 100 \quad (3)$$

$$Q_m = \dot{m}_a C_p (T_{a,in} - T_{a,out}) \quad (4)$$

$$J_p = \frac{m_{p,final} - m_{p,incial}}{A * t} \quad (5)$$

onde A é a área efetiva da membrana (m²), ΔH é a entalpia de vaporização da água (kJ/kg), Q_m é o fluxo de calor total que passa pela membrana (Equação 4), J_p é o fluxo de permeado que passa através da membrana (kg/m².s) (Equação 5), ṁ_a é vazão mássica da alimentação (kg/s), C_p é o calor específico da água da alimentação (kJ/kg.°C) e T_f são as temperaturas da alimentação de entrada e saída (ELMARGHANY *et al.*, 2019). O GOR pode ser calculado de acordo com a Equação 6.

$$GOR = \frac{V_p A \Delta H_{\text{água}}}{Q_m} \quad (6)$$

sendo que V_p é a vazão de entrada do permeado (kg/s).

As membranas foram caracterizadas em termos de espessura e hidrofobicidade. A espessura das membranas (intacta e após experimentos) foi medida com o auxílio de um Paquímetro digital (MTX, 316119). Foram realizadas 10 medidas aleatórias nas membranas para o cálculo da média deste parâmetro. A hidrofobicidade da membrana intacta com água e com os corantes foi determinada com a medição do ângulo de contato superficial por um Goniômetro (Krüss, DSA25E) equipado com um software de processamento de imagens (DROPimage). Foram realizadas 3 medições para cada solução com um tamanho de gota de aproximadamente 5 µL.

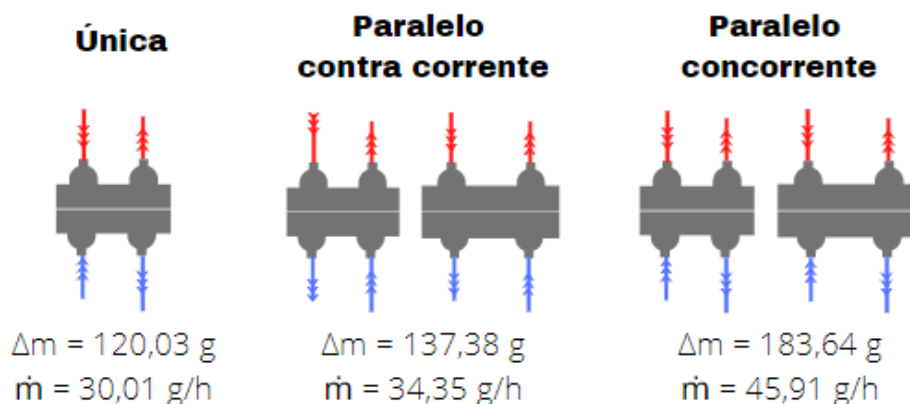
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados experimentos utilizando água e corante preto reativo para as configurações única, paralelo contracorrente e paralelo concorrente.. As mesmas variáveis operacionais foram utilizadas para todos os experimentos. Os resultados são apresentados a seguir.

1) Água

Na Figura 2 é apresentado os resultados de massa total de produto (Δm) e vazão mássica (massa de produto obtida por hora de experimento, \dot{m}) para os experimentos realizados. É possível observar que os dois experimentos DMCD-MS tiveram um aumento na massa de produto final obtido, esse aumento foi de 1,15 e 1,50 vezes para paralelo contracorrente e paralelo concorrente, nessa ordem, quando comparados com a unidade única.

Figura 2 - Valores de Δm e \dot{m} para os experimentos feitos com água.



Fonte: Autor (2021).

Ao adicionar mais uma unidade, era esperado que a quantidade de produto final, e consequentemente da vazão mássica, fosse aumentada. Em trabalhos publicados na literatura, Alawad; Khalifa (2021); Khalifa; Alawad; Antar (2017), utilizaram a DM por lacuna de ar aplicada à dessalinização e obtiveram um aumento na quantidade final de produto quando utilizaram a montagem em paralelo. Os autores encontraram

experimentalmente um aumento de três vezes quando comparada a montagem em paralelo com três unidades em relação à montagem com apenas uma unidade.

As duas montagens em paralelo se mostraram eficientes para o que era proposto, ou seja, aumentar a quantidade de produto final da operação DMCD quando comparada à apenas uma unidade. Mesmo que as duas formas de montagem tenham se mostrado eficientes, a montagem concorrente obteve um maior valor de fluxo, sendo 1,33 vezes maior que o valor obtido no experimento em paralelo contracorrente. Esse resultado pode ser explicado com base no trabalho escrito por Okabe (2021). O autor utilizou uma série de mini módulos de membranas de fibra oca e concluiu que o fluxo em concorrente é recuperado mais rápido que o fluxo em contracorrente. Isso ocorreu porque quando montado em concorrente, a mesma quantidade de fluxo atravessava o módulo da membrana em um menor comprimento que o fluxo em contracorrente. Embora concorrente fosse mais eficiente inicialmente, o fluxo de produto decaiu mais rápido que concorrente devido à maior queda da diferença de pressão.

Neste trabalho, como os dois módulos utilizados foram pequenos, pode ser que houve uma recuperação maior no fluxo concorrente justamente por ser um tamanho menor, sem haver grande influência da queda de diferença de pressão.

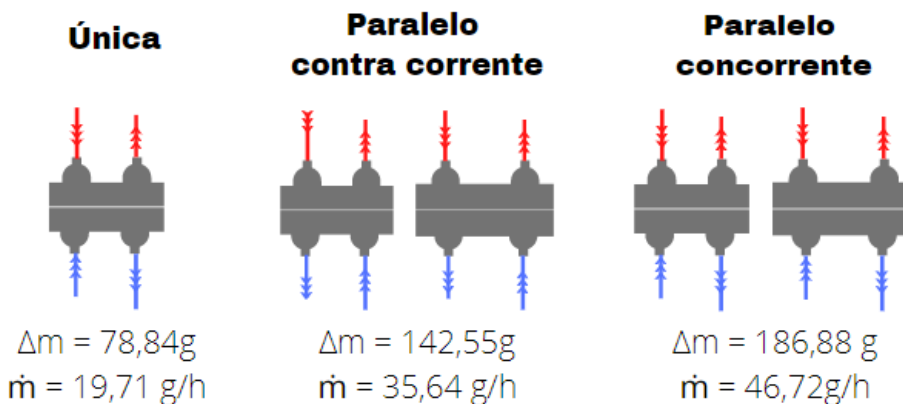
2) Corante Preto Reativo

Da mesma forma que para a água, foram realizados experimentos utilizando o corante preto reativo para uma unidade e nas montagens em paralelo contracorrente e concorrente, utilizando as mesmas variáveis operacionais. Os valores de Δm e \dot{m} para cada configuração estão mostrados na Figura 3.

Para o experimento com uma unidade, houve uma queda de aproximadamente 35% no valor quando comparado com água. Esse fato pode ser explicado pela adição de solutos, o aumento da concentração de sólidos pode diminuir a pressão de vapor entre os lados da membrana (KIM *et al.*, 2018).



Figura 3 - Valores de Δm e \dot{m} para os experimentos feitos com corante preto reativo.



Fonte: Autor (2021).

Uma outra explicação para essa redução está nos fenômenos de deposição que estão ligados à dupla camada elétrica e ao potencial zeta. O potencial zeta pode ser descrito como o potencial experimentalmente medido que ocorre no plano de cisalhamento entre os solutos e a solução quando esses estão em um movimento na presença de um campo elétrico. O potencial zeta é o potencial que é possível medir na dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica é formada por uma camada de íons que são adsorvidos na superfície da membrana por adsorção específica ou eletrostática e por uma camada de íons de carga oposta à superfície que se mantém espalhados pelo efeito da agitação térmica (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2010).

O potencial zeta pode explicar o comportamento da membrana quando na presença de corantes. A membrana de PVDF possui um potencial zeta negativo quando em contato com uma solução com pH semelhante ao da solução de corante preto reativo, isso faz com que as moléculas do corante estabeleçam interações físicas e químicas com a superfície da membrana. Essas interações podem bloquear os poros da membrana e conseqüentemente diminuir a produtividade de fluxo da mesma (LAQBAQBI *et al.*, 2019).

O fenômeno de deposição dos corantes pode ser visto na espessura das membranas. A membrana intacta possui uma certa espessura e as membranas que foram usadas, tanto com água quanto com corante, possuem uma espessura maior. Esse aumento ocorre por dois fatores, pelo inchamento da membrana com a presença de líquido em seus poros e pela deposição de partículas na superfície. Na Tabela 1 estão mostrados os valores de espessura

das membranas intacta e usadas. Foram realizadas medidas nas membranas utilizadas na configuração única e nas duas membranas das configurações DMCD-MS e foi concluído que a configuração não altera a espessura das membranas usadas, apenas a solução.

O preenchimento dos poros e da deposição de partículas na superfície impedem que o vapor permeie através da membrana, o que conseqüentemente diminui a quantidade final de produto. Esse pode ser um dos motivos pelo qual o fluxo com água foi maior que o fluxo com o corante preto reativo. Na Figura 3 pode-se observar que as duas configurações DMCD-MS mostraram aumento na quantidade final de produto quando comparado a uma unidade, na contracorrente esse aumento foi de 1,80 vezes e na concorrente foi 2,37 vezes. Esses valores estão próximos dos que Khalifa; Alawad; Antar (2017) encontraram em seu trabalho, onde uma operação com 3 unidades em paralelo para DM por lacuna de ar obteve um aumento de 3 vezes em relação à unidade única. Para os experimentos com o corante preto reativo a configuração em paralelo concorrente foi mais eficiente que contracorrente, tendo uma massa final de produto 1,31 vezes maior.

Tabela 1 - Valores de espessura da membrana de PVDF.

Membrana	Solução	Espessura (μm)
PVDF	Intacta	$92 \pm 7,5$
	Água	$189 \pm 10,4$
	Corante preto reativo	$193 \pm 4,6$

Um fator que é importante analisar ao avaliar a eficiência das operações DM é a rejeição de corante. O ideal é que a rejeição assuma um valor mais próximo possível de 100%, o que significaria que nenhuma partícula de corante passou através da membrana.

Utilizando a unidade única a rejeição foi de 99,97%, para a configuração paralelo contracorrente foi 99,97% e para concorrente foi igual a 99,80%. Esses três valores mostram que a DM tanto com uma unidade quanto com múltiplos estágios é eficiente para recuperar água de efluentes têxteis.

A alta rejeição do corante pode ser justificada pela hidrofobicidade da membrana, a membrana intacta de PVDF possui um caráter hidrofóbico com um ângulo de contato de

108,5° para a água, para o corante preto reativo, o ângulo de contato é de 121,03°. O alto ângulo de contato representa uma alta repulsão da superfície da membrana com as gotas da solução de corantes. Essa alta repulsão minimiza o contato das partículas de corante com a superfície e resulta em uma alta rejeição.

A DMCD-MS é eficiente em produzir mais permeado e maior rejeição de cor, porém é importante avaliar se termicamente essa eficiência se mantém ou se nesse quesito usar apenas um estágio é mais vantajoso.

3) Análise de eficiência térmica

A Eficiência Térmica (ET) é a razão entre o calor de vaporização e o calor total, alguns fatores podem ajudar a melhorar a ET, como aumentar a temperatura de alimentação, aumentar a vazão da alimentação, diminuir a espessura da membrana e reduzir a concentração de solutos na alimentação (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Na DMCD as perdas de calor são consideráveis, o que leva essa configuração a ser menos eficiente termicamente que as outras (ELMARGHANY *et al.*, 2019). Outra forma de avaliar a eficiência do processo é por meio do cálculo do GOR, que representa a razão entre o calor equivalente da água produzida e a quantidade de calor fornecida ao sistema (LEE *et al.*, 2011). Os valores de ET e GOR estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de ET e GOR para os experimentos com água e corante preto reativo.

Solução	Configuração	ET (%)	GOR
Água	Única	12,27	0,23
	Contracorrente	19,73	1,31
	Concorrente	42,00	2,18
Corante preto reativo	Única	3,01	0,09
	Contracorrente	13,83	0,87
	Concorrente	52,87	2,62

Com os valores de ET obtidos é possível concluir que as configurações com múltiplos estágios são mais eficientes termicamente que a configuração única. Da mesma

forma que para a quantidade de produto, paralelo concorrente se mostrou mais eficaz.

Quanto ao GOR, um valor mais alto é melhor, porque significa que mais quantidade do calor que entra no sistema está se transformando em calor da água produzida, dessa forma as configurações da DMCD-MS se mostraram mais eficientes tanto para a água, quanto para o corante preto reativo. Em todos os critérios analisados, a DMCD-MS, em ambas as configurações, foi melhor que a DM com um único estágio.

CONCLUSÕES

Foi avaliado no presente trabalho, a eficiência de experimentos DMCD-MS utilizando membrana porosa hidrofóbica de PVDF para recuperação de água de efluentes têxteis. Duas configurações foram testadas para solução de corante preto reativo e ambas se mostraram mais competentes que a DMCD.

A adição de mais unidades aumenta a quantidade de produto final com uma alta taxa de rejeição (> 99,9%), melhor ET e maior GOR. A DMCD-MS é mais eficiente porque a mesma energia, tempo de operação e equipamentos, com exceção da adição de uma segunda bomba submersa, são empregados para operações com uma ou com duas unidades e isso melhora fatores como ET e GOR. A taxa de rejeição se mantém alta porque a membrana de PVDF possui um alto caráter hidrofóbico.

É importante ressaltar que não há conhecimento de artigos publicados na literatura sobre DMCD-MS aplicada à efluentes têxteis. Essa técnica pode ser promissora para recuperação e reaproveitamento de água advinda desses efluentes, embora se faz necessários mais estudos sobre o tema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001 e UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) pelo apoio financeiro e suporte técnico fornecidos para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALAWAD, S. M.; KHALIFA, A. E. Performance and energy evaluation of compact multistage air gap membrane distillation system: An experimental investigation. *Separation and Purification Technology*, v. 268, n. November 2020, p. 118594, 2021.
- ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, v. 287, p. 2–18, 2012.
- CHAVES, A. P.; FILHO, L. DE S. L.; BRAGA, P. F. A. *Tratamento de Minérios*. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- CHEN, Q. *et al.* A zero liquid discharge system integrating multi-effect distillation and evaporative crystallization for desalination brine treatment. *Desalination*, v. 502, p. 114928, 2021.
- ELMARGHANY, M. R. *et al.* Thermal analysis evaluation of direct contact membrane distillation system. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 13, n. November 2018, p. 100377, 2019.
- KHALIFA, A. E.; ALAWAD, S. M.; ANTAR, M. A. Parallel and series multistage air gap membrane distillation. *Desalination*, v. 417, p. 69–76, 2017.
- KHAYET, M.; MATSUURA, T. Chapter 1 - Introduction to Membrane Distillation. In: KHAYET, M.; MATSUURA, T. B. T.-M. D. (Org.). Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 1–16.
- KIM, S. *et al.* Flux model for the membrane distillation process to treat wastewater: Effect of solids concentration. *Journal of Membrane Science*, v. 566, n. June, p. 396–405, 2018.
- LAQBAQBI, M. *et al.* Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study. *Separation and Purification Technology*, v. 209, p. 815–825, 2019.
- LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation. II. Direct contact MD. *Journal of Membrane Science*, v. 120, n. 1, p. 123–133, 1996.
- LEE, H. *et al.* Desalination with a Cascade of Cross-Flow Hollow Fiber Membrane Distillation Devices Integrated with a Heat Exchanger. *AIChE Journal*, v. 57, n. 7, p. 1780–1795, 2011.
- OKABE, K. Experimental simulation of membrane module performance in direct contact membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 172, 2021.
- RAMLOW, H.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: A state of the art review. *Water Science and Technology*, v. 76, n. 10, p. 2565–2579, 2017.
- SILVA, R. DE S. *et al.* Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 230, n. May 2019, p. 115892, 2020.
- ZHAO, K. *et al.* Experimental study of the memsys vacuum-multi-effect-membrane-distillation (V-MEMD) module. *Desalination*, v. 323, p. 150–160, 2013.