

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS DA INDÚSTRIA QUÍMICA**

LETÍCIA VIEIRA AIMI

JOINVILLE – SC
2023

LETÍCIA VIEIRA AIMI

**DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS DA INDÚSTRIA QUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin

Coorientadora: Profa. Dra. Cintia Marangoni

JOINVILLE – SC

2023

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

A294d Aimi, Letícia Vieira
Destilação por membranas aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria química / Letícia Vieira Aimi; orientadora Dra. Noeli Sellin; coorientadora: Dra. Cintia Marangoni. – Joinville: UNIVILLE, 2023.

96 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Águas residuais - Purificação. 2. Filtração por membranas. 3. Indústria química. I. Sellin, Noeli (orient.). II. Marangoni, Cintia (coorient.). III. Título.

CDD 628.164

Termo de Aprovação

“Destilação por Membranas Aplicada no Tratamento de Águas Residuais de uma Indústria Química”

por

Letícia Vieira Aimi

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

Profa. Dra. Cintia Marangoni
Coorientadora (UFSC)

Profa. Dra. Heloisa Ramlow
(SENAI)

Profa. Dra. Bianca Goulart de Oliveira Maia
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 30 de novembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo que me proporcionou até hoje, renovando minhas forças diariamente e me proporcionando disposição e discernimento nessa etapa tão importante da minha vida.

Aos meus pais, Luis Carlos Aimi e Queila Vieira Aimi, por todo apoio, suporte e amor e por nunca medir esforços para que eu alcançasse os meus sonhos e objetivos. Sem eles, nada seria possível!

À minha amiga Milena de França, pelo ombro amigo nos momentos de insegurança e por dividir comigo os momentos de conquistas.

À indústria química fornecedora das amostras e informações, por apoiar o meu trabalho e contribuir de maneira significativa em todas as etapas.

Especialmente, à minha orientadora professora Dra. Noeli Sellin, por ter acreditado no meu potencial e me guiado com maestria até o resultado alcançado.

À Coorientadora professora Dra. Cintia Marangoni, por todo o auxílio e conhecimento compartilhado no decorrer da realização deste projeto.

Aos colegas Regilene de Souza e Alessandro Rogério Paulazzi, por terem contribuído de maneira significativa durante os ensaios experimentais realizados.

À Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE pelo suporte e concessão de bolsa de estudos, aos professores pelos valiosos ensinamentos e aos meus colegas de curso pela troca de conhecimentos. Expresso também minha gratidão à Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC Campus Florianópolis, pelo auxílio com os experimentos e análises essenciais para este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

RESUMO

DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA QUÍMICA

No presente trabalho foi avaliada a aplicação do processo de destilação por membranas de contato direto (DMCD) no tratamento de águas residuais de uma indústria química e em soluções sintéticas de iodo, de diferentes concentrações, visando a recuperação de contaminantes de interesse e a obtenção de água tratada para reuso. Nos experimentos realizados, em escala laboratorial, a membrana utilizada foi a comercial plana de politetrafluoretileno (PTFE). As condições operacionais (vazões da alimentação e do permeado e temperaturas da alimentação e do permeado) foram definidas com base na literatura. Assim como o permeado, a alimentação e as águas residuais foram caracterizadas por análises físico-químicas após a realização dos experimentos. As membranas utilizadas nos experimentos foram caracterizadas para avaliar alterações na sua espessura e nos grupos funcionais da superfície. Foram avaliados os valores de fluxos de permeado, sendo o mais relevante obtido no Experimento 01 com a água residual da indústria química ($33,85 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Nos permeados obtidos após a realização dos experimentos, os contaminantes iodo, cobalto, surfactante, nitrogênio e sólidos suspensos totais e a condutividade elétrica apresentaram resultados inferiores aos analisados nas águas residuais brutas, demonstrando assim a eficiência do processo de DMCD. As características da membrana de alta porosidade, alta hidrofobicidade e baixo grau de absorção de líquido contribuíram para as importantes eficiências de remoção de contaminantes, com destaque para a remoção dos sólidos suspensos totais (de 100%). Em todos os experimentos, os resultados foram avaliados com base nas legislações vigentes, como a CONAMA nº 430/2011 e a CONSEMA nº 182/2021, que dispõem sobre as condições e padrões dos lançamentos de efluentes. A partir da caracterização das membranas, não foi observada alteração dos grupos químicos funcionais existentes. Nesse trabalho, foi comprovada a potencialidade do processo de DMCD para o tratamento de águas residuais da indústria química.

Palavras-chave: DMCD. Membrana. PTFE. Iodo. Cobalto.

ABSTRACT

MEMBRANE DISTILLATION APPLIED TO WASTEWATER TREATMENT IN THE CHEMICAL INDUSTRY

This study evaluated the application of the direct contact membrane distillation (DCMD) process in the treatment of wastewater from a chemical industry and synthetic iodine solutions of different concentrations, with the aim of recovering contaminants of interest and obtaining treated water for reuse. In the experiments carried out on a laboratory scale, the membrane used was a flat commercial polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane. The operating conditions (feed and permeate flow rates and feed and permeate temperatures) were defined based on the literature. As well as the permeate, the feed and wastewater were characterized by physico-chemical analyses after the experiments had been carried out. The membranes used in the experiments were characterized to assess changes in their thickness and surface functional groups. Permeate flux values were evaluated, with the most relevant obtained for Experiment 01 related to chemical industry wastewater ($33.85 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). In the permeates obtained after the experiments, the contaminants iodine, cobalt, surfactant, nitrogen and total suspended solids and electrical conductivity showed lower results than those analyzed in the raw wastewater, thus demonstrating the efficiency of the DMCD process. The membrane's characteristics of high porosity, high hydrophobicity and low degree of liquid absorption contributed to the significant contaminant removal efficiencies, especially the removal of total suspended solids (100%). In all the experiments, the results obtained were evaluated based on current legislation, such as CONAMA. 430/2011 and CONSEMA 182/2021, which set out the conditions and standards for effluent discharges. Based on the characterization of the membranes, no changes were observed in the existing chemical functional groups. This work proved the potential of the DMCD process for treating wastewater from the chemical industry.

Keywords: DMCD. Membrane. PTFE. Iodine. Cobalt.

RESUMEN

DESTILACIÓN POR MEMBRANA APLICADA AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

En este estudio se evaluó la aplicación del proceso de destilación por membranas de contacto directo (DCMD) en el tratamiento de aguas residuales procedentes de una industria química y de disoluciones sintéticas de yodo de diferentes concentraciones, con el objetivo de recuperar contaminantes de interés y obtener agua tratada para su reutilización. En los experimentos realizados a escala de laboratorio, la membrana utilizada fue una membrana plana comercial de politetrafluoroetileno (PTFE). Las condiciones de operación (caudales de alimentación y permeado y temperaturas de alimentación y permeado) se definieron a partir de la bibliografía. Además del permeado, la alimentación y las aguas residuales se caracterizaron mediante análisis fisicoquímicos tras la realización de los experimentos. Las membranas utilizadas en los experimentos se caracterizaron para evaluar los cambios en su grosor y en los grupos funcionales de su superficie. Se evaluaron los valores de flujo del permeado, siendo el más relevante el obtenido en el experimento 01 con aguas residuales de la industria química ($33,85 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). En los permeados obtenidos tras los experimentos, los contaminantes yodo, cobalto, tensioactivos, nitrógeno y sólidos totales en suspensión y la conductividad eléctrica mostraron resultados inferiores a los analizados en el agua residual bruta, demostrando así la eficacia del proceso DMCD. Las características de la membrana de alta porosidad, alta hidrofobicidad y bajo grado de absorción de líquidos contribuyeron a las importantes eficiencias de eliminación de contaminantes, en particular la eliminación de sólidos suspendidos totales (100%). En todos los experimentos, los resultados se evaluaron en base a la legislación vigente, como la CONAMA 430/2011 y la CONSEMA 182/2021, que establecen las condiciones y normas para los vertidos de efluentes. La caracterización de las membranas no mostró cambios en los grupos funcionales químicos existentes. Este trabajo demostró el potencial del proceso DMCD para el tratamiento de aguas residuales de la industria química.

Palabras clave: DMCD. Membrana. PTFE. Yodo. Cobalto.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de DM.	27
Figura 2 – Esquemas das configurações do processo de DM.	28
Figura 3 – Módulo de membrana de folha plana.	32
Figura 4 – Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.	45
Figura 5 – Esquema experimental do Sistema de DMCD.	48
Figura 6 – Componentes do módulo de DMCD.	49
Figura 7 – Concentração de iodo na água residual da indústria química no período de doze meses.	55
Figura 8 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação, do processo de DMCD aplicados aos experimentos das soluções sintéticas de iodo, com a membrana de PTFE (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).	57
Figura 9 - Eficiência de remoção da DMCD para o parâmetro iodo, nas aplicações as soluções sintéticas.	59
Figura 10 – Espessuras das membranas intactas e após os experimentos de DMCD com as soluções sintéticas de iodo.	60
Figura 11 – Espectro de FTIR-ATR da membrana intacta utilizada nos experimentos de DMCD.	61
Figura 12 – Espectro de FTIR-ATR das membranas utilizadas no Experimentos de DMCD com as soluções sintéticas de iodo.	62
Figura 13 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana de PTFE intacta gerada por MEV ampliadas 3000x.	63
Figura 14 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas em 3000x, sendo (a), (b) e (c) referente aos experimentos com as soluções sintéticas de iodo com concentrações de 200, 600 e 1000 mg/L respectivamente.	63
Figura 15 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação, do processo de DMCD aplicados aos experimentos das águas residuais da indústria química, com a membrana de PTFE (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$).	65
Figura 16 – Eficiência de remoção do parâmetro iodo pelo tratamento por DMCD. .	68

Figura 17 – Eficiência de remoção do parâmetro surfactantes empregando a DMCD.	71
Figura 18 – Redução da condutividade elétrica das águas residuais nos experimentos de DMCD.....	73
Figura 19 – Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais das águas residuais por DMCD.	75
Figura 20 – Espessuras das membranas intactas e após os experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química.	76
Figura 21 – Espectro de FTIR-ATR das membranas utilizadas no Experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química.	77
Figura 22 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas em 3000x, sendo (a), (b), (c) e (d) referentes aos experimentos realizados com as águas residuais da indústria química A, B, C e D, respectivamente.	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais propriedades das membranas comerciais usadas no DM.	31
Quadro 2 – Características recomendadas da membrana para o processo de DM.	32
Quadro 3 – Propriedades das membranas de PTFE.....	46
Quadro 4 – Equipamentos utilizados.....	49
Quadro 5 – Parâmetros e métodos empregados para a caracterização da alimentação e do permeado.	51
Quadro 6 – Experimentos de DMCD realizados.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faturamento líquido por segmento da indústria química.....	22
Tabela 2 – Estado da arte do processo de DM aplicado a águas residuais industriais (continua).	43
Tabela 3 – Concentrações das soluções sintéticas de iodo.	47
Tabela 4 – Características das águas residuais	47
Tabela 5 – Condições operacionais dos experimentos de DMCD.5.	53
Tabela 6 – Concentrações de iodo obtidas nos processos de DMCD, aplicada às soluções sintéticas de iodo.	58
Tabela 7 – Caracterização da água residual da indústria química, com e sem tratamento prévio.	64
Tabela 8 – Concentrações de iodo obtidas nos processos de DMCD aplicada as águas residuais da indústria química.	67
Tabela 9 – Concentrações de cobalto obtidas nos processos de DMCD.....	68
Tabela 10 – Concentrações de nitrogênio obtidas nos processos de DMCD.	69
Tabela 11 – Concentrações de surfactantes obtidas nos processos de DMCD.....	70
Tabela 12 – Condutividade elétrica das águas residuais obtidas nos experimentos de DMCD.....	72
Tabela 13 – Concentrações de sólidos suspensos totais obtidas nos processos de DMCD.....	74

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AC – Ângulo de contato

DM – Destilação por Membrana

DMCD – Destilação por Membrana de contato direto

VMD – Destilação por membrana a vácuo

SGMD – Destilação por membrana com gás de arraste

AGMD - Destilação por membrana por “*air gap*”

PTFE – Politetrafluoroetileno

PP – Polipropileno

SST – Sólidos suspensos totais

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Objetivo geral	20
1.2. Objetivos específicos	20
2.1. Indústria química	21
2.1.1. Efluentes da indústria química	23
2.2. Legislação Ambiental	25
2.3. Processo de destilação por membranas	26
2.3.1. Configurações.....	28
2.3.2. Membranas.....	29
2.3.2.1. Morfologia.....	29
2.3.2.2. Materiais das membranas.....	30
2.3.2.3. Módulos das membranas.....	31
2.3.3. Características das membranas	32
2.3.3.1. Espessura.....	33
2.3.3.2. Porosidade	33
2.3.3.3. Diâmetro médio do poro	34
2.3.3.4. Hidrofobicidade.....	34
2.3.3.5. Grau de absorção do líquido	35
2.3.4. Fenômenos envolvidos na destilação por membranas	36
2.3.4.1. Equilíbrio líquido-vapor.....	36
2.3.4.2. Transferência de calor e massa	36
2.3.5. Aspectos que afetam a destilação por membranas.....	37
2.3.5.1. Polarização por concentração.....	37
2.3.5.2. Polarização por temperatura	38
2.3.5.3. <i>Fouling</i>	38

2.3.6. Condições operacionais	39
2.3.6.1. Temperatura de alimentação e permeação	40
2.3.6.2. Vazão de alimentação e permeação	40
2.3.6.3. Característica da vazão de alimentação	40
2.4. Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais e efluente industriais	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. Materiais.....	45
3.1.1. Membrana.....	45
3.1.2. Soluções sintéticas de iodo	46
3.1.3. Águas residuais da indústria química	47
3.1.4. Unidade experimental.....	48
3.1.5. Equipamentos	49
3.2. Métodos.....	50
3.2.1. Caracterização da membrana	50
3.2.1.1. Espessura.....	50
3.2.1.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior.....	50
3.2.2. Caracterização da alimentação e do permeado	51
3.2.3. Experimentos de DMCD.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. Determinação do principal contaminante da água residual da indústria química	54
4.2. Aplicação de DMCD em soluções sintéticas de iodo	56
4.2.1. Fluxo do permeado	56
4.2.2. Eficiência de remoção de iodo	57
4.2.3.1. Espessura.....	59

4.2.3.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior.....	60
4.3. Aplicação de DMCD em águas residuais da indústria química	64
4.3.1. Fluxo do permeado	65
4.3.2. Remoção dos contaminantes das águas residuais da indústria química	66
4.3.2.1. Iodo.....	66
4.3.2.2. Cobalto.....	68
4.3.2.3. Nitrogênio	69
4.3.2.4. Surfactantes	70
4.3.2.5. Condutividade	72
4.3.2.6. Sólidos suspensos totais.....	74
4.3.3. Caracterização das membranas utilizadas com águas residuais da indústria química.....	76
4.3.3.1. Espessura.....	76
4.3.3.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior.....	77
CONCLUSÃO.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS	84
ANEXO A – Imagens das membranas contaminadas utilizadas no (a) Experimento 01, (b) Experimento 02 e (c) Experimento 03 com as soluções sintéticas de iodo.	96
ANEXO B – Imagens das membranas contaminadas utilizadas no (a) Experimento 01, (b) Experimento 02, (c) Experimento 03 e (d) Experimento 04, com as águas residuais da indústria química	96

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos do planeta estão se esgotando gradativamente e, além da poluição dos rios e dos mananciais, o consumo irresponsável e sem fundamentação sustentável no desenvolvimento econômico, é um fator relevante no processo de redução da água (DETONI e DONDONI, 2007).

A importância da água não está relacionada apenas às suas funções na natureza, mas ao papel que exerce na saúde, economia e qualidade de vida humana (SOUZA *et al.*, 2014).

Neste quadro, a preocupação por manter esse recurso natural vital para o futuro faz parte da rotina das pessoas e das grandes empresas. Para a maioria delas, a água é um dos insumos básicos para as suas operações (CNI, 2017).

Apesar de ser um importante contribuinte para a economia, a indústria química requer elevados volumes de água e diversos produtos químicos auxiliares ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Nos processos, estão incluídas reações químicas que resultam em uma nova substância, separações baseadas na carga iônica dos elementos, em mudanças de fases, além de transformações por aquecimento ou por outros métodos (WILLIAM, 2014).

A partir dos diversos processos são gerados efluentes altamente complexos, que podem conter substâncias comprovadamente tóxicas, como compostos fenólicos, herbicidas, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, entre outros (COSTA *et al.*, 2003), além do fato de muitas vezes apresentarem altas salinidade, temperatura, reatividade e toxicidade (PELEGRINI e MELCHIOR, 2005; LEFEBVRE e MOLLETTA, 2006).

A geração de efluentes e seu respectivo lançamento nos corpos hídricos, ainda causam contaminação e outros impactos negativos ao meio ambiente. Como forma de monitorar e minimizar tais impactos, a Resolução Federal CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 e a Resolução CONSEMA nº 182 de 06 de agosto de 2021, do Estado de Santa Catarina, dispõem sobre as condições e os padrões de lançamento dos efluentes. Desta forma, cada vez mais, torna-se importante, tratar os efluentes e reutilizá-los como água de reúso para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não-potáveis.

Dentre os processos de tratamento de efluentes mais empregados visando destinação adequada e reuso podem ser citados os processos convencionais, como a precipitação química, coagulação, floculação, sedimentação e adsorção em carvão ativado e os processos avançados, como oxidação com ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nano filtração e osmose reversa), eletrólise reversa, troca iônica, destilação, entre outros (MANCUSO e SANTOS, 2003; MIERZWA e HESPANHOL, 2005; METCALF e EDDY, 2003).

Processos de Separação por Membrana (PSM) têm surgido como alternativa aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais químicas devido à evolução desta tecnologia e às vantagens associadas, entre elas, a operação contínua com baixo consumo energético e a facilidade de ser combinado com outros processos de separação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Devido a sua versatilidade, as membranas estão sendo amplamente utilizadas nas indústrias de alimentos, químicas, farmacêuticas, têxteis, tratamento de água e efluente (BALANNEC *et al.*, 2005; BALDASSO *et al.*, 2011).

Em geral, poucas pesquisas aplicadas ao tratamento de águas residuais das indústrias vêm sendo realizadas para um melhor entendimento dos PSM não-isotérmicos se comparado aos PSM isotérmicos, como a ultrafiltração (UF) e a nanofiltração (NF).

Entre os PSM não-isotérmicos, destaca-se o processo de Destilação por Membrana (DM) como um potencial candidato ao tratamento de águas residuais industriais devido a resultados promissores de permeabilidade.

A Destilação por Membrana (DM) é uma tecnologia avançada de separação térmica, em que uma solução aquosa é destilada através de uma membrana hidrofóbica porosa, permitindo a completa rejeição dos componentes não voláteis na alimentação, como sais. O processo pode ser operado a temperaturas relativamente baixas e pode, portanto, utilizar fontes térmicas sustentáveis, como a energia solar, ou mesmo fontes potencialmente livres, como fluxos de calor residual oriundos do processo industrial (HITSOV *et al.*, 2017).

A maioria das publicações acadêmicas sobre o processo de DM está focada no processo de dessalinização para tratamento de água. Segundo Ramlow (2018),

conforme pesquisas na base de dados Web of Science, no período de 2000 a 2017, existem 1455 e 10 trabalhos aplicando o processo de DM, respectivamente, para dessalinização de água do mar e para o tratamento de água residual têxtil. Para o tratamento de águas residuais da indústria química, não foram encontrados trabalhos que aplicaram este processo como tratamento.

Apesar do desenvolvimento importante já alcançado, novas pesquisas são fundamentais para permitir o tratamento de águas residuais químicas pelo processo de DM.

No presente estudo, foi avaliada a aplicação do processo de DMCD ao tratamento de águas residuais de uma indústria química, que produz sais inorgânicos a base de iodo, cobalto e selênio, visando a recuperação de contaminantes de interesse e obtenção de água tratada para reuso. A potencialidade da tecnologia de DM para tratamento e valorização das águas residuais da indústria química foi o aspecto motivador para a realização do presente trabalho. Ainda, as características das águas residuais utilizadas, como a temperatura elevada, também foram incentivadoras a realização deste tema de pesquisa.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Aplicar o processo de Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) ao tratamento de águas residuais de uma indústria química, visando a recuperação dos contaminantes e a obtenção de água para reuso.

1.2. Objetivos específicos

- a) Avaliar parâmetros físicos e químicos da água residual industrial, assim como do permeado, a fim de qualificar a eficiência do sistema aplicado;
- b) Analisar o concentrado produzido pela tecnologia da DMCD, a fim de quantificar os contaminantes recuperados;
- c) Avaliar a influência da filtração e da utilização de produtos químicos nas águas residuais da indústria antes do processo de tratamento por DMCD, para definir a necessidade de um pré-tratamento;
- d) Caracterizar as membranas em termos de propriedades de superfície, relacionando suas características com a eficiência do tratamento, por DMCD, a fim de verificar se houve interferência nas características iniciais da membrana;
- e) Identificar e aplicar a tecnologia da DMCD em soluções sintéticas do principal contaminante das águas residuais da indústria química, para avaliação e comparação dos resultados obtidos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Indústria química

A origem da indústria química data dos primórdios do século XIX, época em que muitos dos princípios químicos já eram utilizados para a produção de bálsamos, colas, sabões e perfumes (WILLIAM, 2014).

O grande desenvolvimento e o sucesso da indústria química moderna originaram-se do êxito na realização de duas tarefas: a de descobrir novos produtos e materiais por meio de ensaios de laboratório e a de extrapolar esses ensaios para produção em escala industrial. A primeira corresponde basicamente ao campo da química e a segunda ao da engenharia química (WONGTSCHOWSKI, 2002).

Os produtos, por terem diferentes aplicações são base para diversas indústrias, que com seus respectivos mercados comerciais e características, lidam em algum momento com o processo de transformação da matéria a nível químico. Devido a essa abrangência comercial, este setor apresenta-se como área estratégica para o desenvolvimento de um país (DUARTE; BALTAR, 2008).

No Brasil, a Associação Brasileira de Indústria Química (ABIQUIM) segmenta a indústria em função da posição na cadeia de produção – produtos de uso industrial e produtos químicos de uso final.

- i. Os produtos de uso industrial são os inorgânicos, orgânicos, resinas, elastômeros e preparados químicos diversos que serão utilizados por outros processos industriais;
- ii. Os produtos químicos de uso final são os que estão prontos para consumo, se subdividem em produtos farmacêuticos; de higiene pessoal, perfumaria e cosmético; adubos e fertilizantes; sabões, detergentes e produtos de limpeza; pesticidas; tintas, esmaltes e vernizes; entre outros (ABIQUIM, 2007).

Devido a sua alta complexidade conferida pelos processos e produtos, a indústria química está interrelacionada com diversos setores da economia a montante e a jusante, fornecendo insumos e produtos para outras indústrias, agricultura e serviços. Os produtos gerados por este setor são essenciais nas atividades humanas, desde o uso defensivos e fertilizantes na agricultura, de aditivos e conservantes na

produção de alimentos, fármacos na medicina, adesivos e selantes na construção civil, plásticos nas embalagens, dentre outros (BORSCHIVER, 2002; COSTA; SILVA, 2011).

Segundo ABIQUIM, em 2022 o faturamento líquido totalizou o valor de US\$ 187 bilhões. Na Tabela 1 estão indicados os faturamentos líquidos por segmentos da indústria química, sendo os produtos destinados a uso industrial os que registraram o valor mais elevado, alcançando um total de US\$ 88,3 bilhões.

Tabela 1 – Faturamento líquido por segmento da indústria química.

Segmento	Faturamento líquido
Produtos químicos de uso industrial	US\$ 88,3 bilhões
Fertilizantes	US\$ 35 bilhões
Defensivos agrícolas	US\$ 20 bilhões
Produtos farmacêuticos	US\$ 19,7 bilhões
Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos	US\$ 9,5 bilhões
Produtos de limpeza e afins	US\$ 6,1 bilhões
Tintas, esmaltes e vernizes	US\$ 3,9 bilhões
Outros	US\$ 3,4 bilhões
Fibras artificiais e sintéticas	US\$ 1,1 bilhões

Fonte: Adaptado de ABIQUIM (2022).

A indústria química brasileira ocupa a sexta posição no ranking mundial, estando atrás apenas da China, Estados Unidos, Alemanha, Japão e Coreia e à frente da Rússia, Índia e de países que sediam empresas importantes, como a Bélgica, Holanda, Finlândia e Suíça (ABIQUIM, 2022).

Além de todos os benefícios diretos e imediatos de geração de emprego e renda, seja para acionistas ou funcionários, a indústria química é fundamental para diversas outras atividades produtivas. A saúde, as indústrias têxtil, automobilística e de extração mineral e a pecuária, por exemplo, precisam de insumos provenientes do setor químico para suas atividades. Não por acaso todas as grandes economias do mundo têm indústria química forte (TSCHOWSKI, 2002).

2.1.1. Efluentes da indústria química

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos; esgotos sanitários dos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas pelos diversos usos e por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos. Os efluentes gerados pelas unidades industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação química e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea, mas têm como inconveniente a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e de aterros sanitários industriais para disposição do lodo (GIORDANO, 2004).

Durante os processos, a água pode ser contaminada com produtos químicos e subprodutos. Dentre os contaminantes que podem apresentar perigo, caso sejam descartados em rios ou aquíferos subterrâneos, estão os materiais tóxicos, compostos carcinogênicos, sólidos suspensos e substâncias que apresentam uma alta demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO) (FREITAS *et al.*, 2015).

Os efluentes oriundos dos mais diversos seguimentos das indústrias químicas ao redor do mundo apresentam características muito distintas. Podem conter compostos explosivos, como o 2,4,6-trinitrotolueno (RODRIGUES *et al.*, 2007), que além de ser também tóxico e mutagênico, sua alta recalcitrância inviabiliza, pelo menos até onde se conhece, qualquer tipo de tratamento biológico. Efluentes de indústrias produtoras de resinas são caracterizados por elevada matéria orgânica e compostos nitrogenados, sendo o primeiro na forma de formaldeído e o segundo na forma de ureia (EIROA *et al.*, 2006), o que exige para seu completo tratamento a incorporação de diferentes metodologias e tecnologias no processo tradicional de sistemas de lodos ativados (CHENG *et al.*, 1996).

Outro segmento industrial químico que é responsável pela geração de uma quantidade muito grande de resíduos com baixos níveis de degradação e,

consequentemente, dificuldade de tratamento e disposição final, é a indústria têxtil. Os efluentes da indústria têxtil são caracterizados por apresentarem elevados índices de cor, sendo importante ressaltar que atualmente cerca de 8.000 produtos químicos são utilizados como corantes. Estas águas residuais contêm, além de elevada concentração de corantes, outras substâncias utilizadas durante o processo de coloração, tais como gomas, hidróxido de sódio, detergentes, sabões, antiespumantes, cloro, formóis, emulsões, dispersantes, óleos, resinas, etc. (DELLAMATRICE, 2005). Seu pH é altamente alcalino, variando entre 8 e 11, e apresentam elevada carga orgânica, uma vez que o teor de sólidos totais situa-se na faixa entre 1.000 a 1.600 mg.L⁻¹ e o teor de sólidos em suspensão totais entre 30 a 50 mg.L⁻¹ (BRAILE; CAVALCANTI, 2003).

As refinarias de petróleo também representam um segmento industrial de grande relevância do ponto de vista de geração de resíduos sólidos e líquidos. A indústria petroquímica apresenta muita versatilidade de processos, os produtos das refinarias podem ser convertidos em outros de grande valor comercial, como resinas, borrachas sintéticas, agroquímicos e produtos de limpeza (BELLO *et al.*, 2005). Fenóis e seus derivados estão sempre presentes nos efluentes dessas indústrias, juntamente com elevada concentração de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e outros compostos complexos com elevado peso molecular, o que pode tornar esses efluentes altamente recalcitrantes (GABARDO *et al.*, 1998).

Os efluentes gerados pela indústria farmacêutica vem gerando grande preocupação por parte de ambientalistas em virtude da cada vez mais frequente presença de fármacos em efluentes de estações de tratamento de esgoto e águas naturais (BILA; DEZOTTI, 2003). São caracterizados por uma fração orgânica biodegradável e compostos refratários que normalmente não são removidos por processos de tratamento convencionais. Os efluentes da produção de antibióticos, por exemplo, apresentam biodegradabilidade muito baixa, além de serem tóxicos para organismos aquáticos e promoverem o desenvolvimento de cepas bacterianas multirresistentes (ALMEIDA *et al.*, 2004).

O Brasil possui um baixo índice de tratamento das águas residuais, o que resulta em pouca atenção ao lançamento de efluentes, muitas vezes sem o tratamento adequado, em corpos receptores (PINTO *et al.*, 2006). Assim, os problemas

ocasionados pelos efluentes industriais geram cada vez mais exigências ambientais e sanções legais (ARAUJO *et al.*, 1990).

2.2. Legislação Ambiental

A Legislação ambiental brasileira referente aos efluentes é abrangente e tem como objetivo principal proteger o meio ambiente, promover a conservação dos recursos hídricos e prevenir a poluição. A principal lei que regulamenta o tema é a Lei nº 9.605/1998, conhecida como Lei de Crimes Ambientais, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.

No âmbito dos efluentes líquidos, a legislação brasileira estabelece diversos instrumentos normativos e regulamentadores. Destacam-se:

- a) Lei nº 9.433/1997 - Lei das Águas: Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989;
- b) Resolução CONAMA nº 430/2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA;
- c) Resolução CONAMA nº 357/2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências;
- d) Portaria do Ministério do Meio Ambiente nº 2914/2011: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

No estado de Santa Catarina, o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) estabelece através da Resolução nº 182/2021, as diretrizes para os padrões de lançamento de efluentes.

Além dessas normas, existem outras regulamentações específicas que se aplicam a setores industriais, como o Licenciamento Ambiental, que estabelece

requisitos para o controle de efluentes, de acordo com as características de cada empreendimento.

2.3. Processo de destilação por membranas

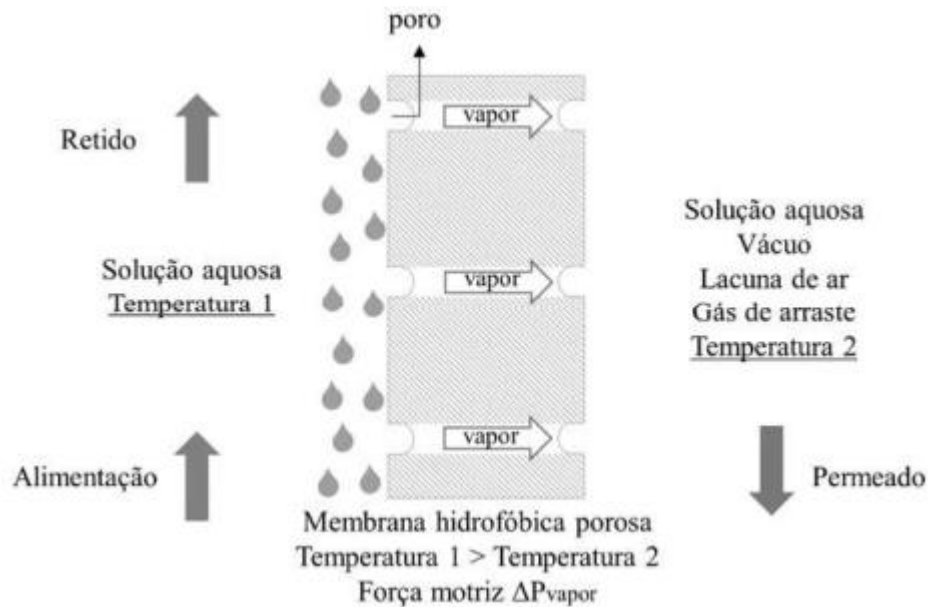
O processo de DM é um processo de separação conduzido termicamente em que apenas moléculas de vapor transferem-se através de uma membrana hidrofóbica porosa do lado de maior temperatura (alimentação/retido) e são recolhidas, após condensação, no lado de menor temperatura (permeação/destilado) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

A diferença de temperatura nas superfícies da membrana induz uma diferença de pressão de vapor (ΔP_{vapor}) em ambos os lados da membrana, resultando em um fluxo de massa e de calor através desta. A natureza da força motriz e o caráter hidrofóbico da membrana rejeitam teoricamente 100% dos solutos não voláteis (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2016), como íons e macromoléculas. Já que as soluções de alimentação e de permeação são separadas por uma fase vapor, a diferença de pressão osmótica entre esses lados não afeta o processo (BUSH; VANNESTE; CATH, 2016).

No lado da alimentação, o líquido escoar tangencialmente em contato direto com a superfície da membrana. A natureza hidrofóbica da membrana evita a penetração da solução nos poros, resultando em uma interface líquido-vapor na entrada de cada poro. Durante o processo de DM, a força motriz de diferença de pressão de vapor força as moléculas de vapor da solução de alimentação a permearem através dos poros da membrana, resultando em um fluxo de permeado. A outra fração da solução de alimentação é denominada fluxo retido e é composta por solutos e solvente retidos pela membrana durante o processo de DM. No lado de permeação podem ser empregados diferentes métodos para a coleta do fluxo de permeado, como solução aquosa, vácuo, lacuna de ar e gás de arraste. O termo DM baseia-se no processo de destilação convencional, uma vez que ambas as tecnologias são baseadas no equilíbrio líquido-vapor para a separação e ambos exigem que calor o latente seja fornecido à solução de alimentação para evaporação,

tomado ao uso de uma membrana hidrofóbica porosa (RAMLOW, 2018). Na Figura 1 é apresentada uma representação esquemática do processo de DM.

Figura 1 - Representação esquemática do processo de DM.



Fonte: Ramlow (2018).

A DM foi patenteada por Bodell em 1963 e os primeiros documentos sobre essa tecnologia foram publicados durante a década de 60 (BODELL, 1963; FINDLEY, 1967; FINDLEY *et al.*, 1969; WEYL, 1967). No entanto, o processo de DM não foi desenvolvido por muitos anos devido a questões econômicas desfavoráveis (ASHOOR *et al.*, 2016).

Um melhor entendimento dos princípios de transferência de massa e de calor e o desenvolvimento de novas membranas e módulos para o processo de DM foram realizados durante a década de 80 (ANDERSON; KJELLANDER; RODESJO, 1985; GORE, 1982; SCHNIEDER; VAN GASSEL, 1984), levando a maiores investigações do processo de DM nas duas últimas décadas (ORFI; LOUSSIF; DAVIES, 2016).

Após mais de 50 anos de desenvolvimento, o processo de DM ainda não é utilizado industrialmente (ANEESH *et al.*, 2016). Apesar disso, em consequência das crescentes atividades de pesquisa realizadas em diversas áreas, o processo de DM tornou-se muito mais atraente devido à disponibilidade de melhores membranas e à possibilidade de utilizar fontes alternativas de energia. Além disso, novos

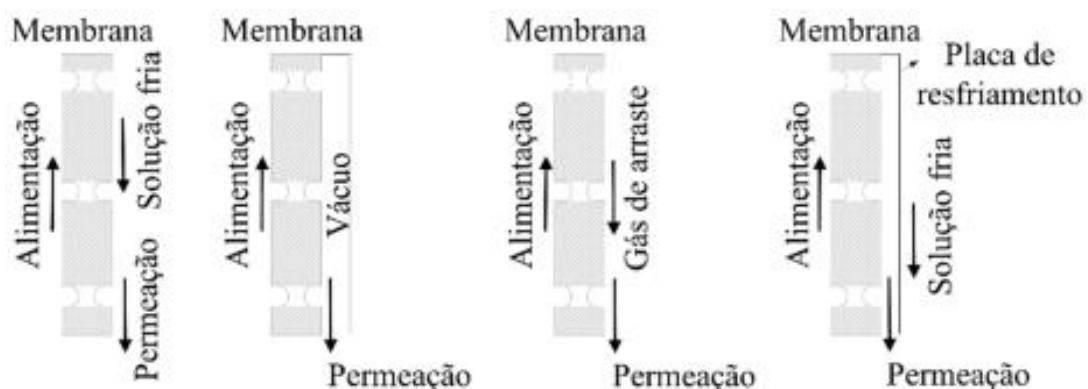
regulamentos relacionados à sustentabilidade ambiental destacam ainda mais a importância de pesquisas do processo de DM (DRIOLI; ALI; MACEDONIO, 2015).

O processo de DM já é investigado para diversas aplicações, como por exemplo, tratamento de efluentes (KIM *et al.*, 2015; KIM; WOO; CHO, 2016; MOKHTAR *et al.*, 2015), recuperação de lítio de soluções aquosas (QUIST-JENSEN *et al.*, 2016a), concentração de suco de laranja (QUIST-JENSEN *et al.*, 2016b), concentração de soro de leite (KEZIA *et al.*, 2015), dessalinização (ADHAM *et al.*, 2013; CHUNG *et al.*, 2016; GRYTA, 2016; WU *et al.*, 2017), tratamento de água contaminada por arsênio (CRISCUOLI; BAFARO; DRIOLI, 2013; MANNA; PAL, 2016) e recuperação de etanol (TOMASZEWSKA; BIAŁOŃCZYK, 2016).

2.3.1. Configurações

Os sistemas de DM podem ser classificados em quatro configurações, de acordo com a estrutura do permeado da membrana. Seriam elas: (a) DM por contato direto (DMCD, do inglês “direct contact membrane distillation”); (b) DM a vácuo (VMD, “vacuum membrane distillation”); (c) DM com gás de arraste (SGMD, do inglês “sweep gas membrane distillation”); (d) DM com “air gap” (AGMD). Na Figura 2 são ilustrados os esquemas citados.

Figura 2 – Esquemas das configurações do processo de DM.



Fonte: Ramlow (2018).

Uma solução aquosa mais fria que a solução de alimentação é mantida em contato direto com o lado do permeado da membrana, dando origem à configuração conhecida como Destilação por Membrana de Contato Direto (DMCD) (KHAYET; MATSUURA, 2011). No VMD, o permeado de vapor é removido continuamente da câmara de vácuo para formar uma diferença de pressão de vapor através da membrana. Teoricamente, essa configuração pode fornecer a maior força motriz na mesma temperatura de alimentação, porque a pressão de vapor no lado frio pode ser reduzida a quase zero. Um condensador externo é necessário se o líquido permeado é o produto (CAMACHO *et al.*, 2013).

Na configuração SGMD, o vapor é extraído a partir da alimentação quente por uma corrente de gás de arraste e, em seguida, condensado externamente. O condensador externo e um ventilador de ar ou ar comprimido são necessários para manter a operação desta configuração, representando aumento nos custos de investimento e com energia (CAMACHO *et al.*, 2013). O AGMD contém um espaço de ar estagnado entre a membrana e uma superfície de condensação onde as moléculas voláteis evaporadas atravessam os poros da membrana e o espaço de ar condensa sobre a superfície fria no módulo da membrana (ASHOOR *et al.*, 2016).

No presente trabalho a configuração estudada é a DMCD, na qual a membrana está em contato direto com as fases líquidas. Esta é a configuração mais simples e mais estudada para a dessalinização como para tratamento de efluentes, com capacidade de produzir um fluxo razoavelmente alto (GARCÍA *et al.*, 2018).

2.3.2. Membranas

Existem membranas biológicas e sintéticas, sendo que as sintéticas são mais usadas na DM e são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e os inorgânicos, como metais e cerâmicos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.3.2.1. Morfologia

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, podem ser classificadas em duas grandes

categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (DIEL, 2010).

As membranas ainda podem ser fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Membranas cilíndricas ainda são divididas em tubular, capilar e de fibra oca. Para permeação de gás e vapores, as mais utilizadas são de fibra oca, cuja principal vantagem é a maior razão entre área de permeação e volume ocupado, permitindo a construção de módulos com alta densidade de empacotamento. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (BRAGA, 2008; SERGINA, 2005).

2.3.2.2. Materiais das membranas

Os materiais mais comuns utilizados para as membranas são poli (tetrafluoroetileno) (PTFE), poli (propileno) (PP) e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). Destes materiais, o PTFE tem a maior hidrofobicidade (maior ângulo de contato com a água), boa estabilidade química e térmica e resistência à oxidação, mas tem a mais alta condutividade que causará maior transferência de calor através das membranas de PTFE. O PVDF tem boa hidrofobicidade, resistência térmica e resistência mecânica e pode ser facilmente preparado em membranas com estruturas versáteis de poros por diferentes métodos. O PP também exibe boa resistência térmica e química (CAMACHO *et al.*, 2013). Membranas com baixa energia superficial, alta porosidade e baixa condutividade térmica são as mais preferidas para aplicações DM. A baixa condutividade térmica da membrana é desejada para evitar a perda de calor através dela (ASHOOR *et al.*, 2016). As características dos materiais poliméricos para aplicações de DM em termos de energia de superfície, condutividade térmica, estabilidade térmica e química estão resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais propriedades das membranas comerciais usadas no DM.

Material	Energia superficial (x 10⁻³ N/m)	Condutividade térmica (W/mK)	Estabilidade térmica	Estabilidade química
PFTE	9-20	0,25	Boa	Boa
PP	30	0,17	Moderada	Boa
PVDF	30,30	0,19	Moderada	Boa

Fonte: Adaptado de Ashoor *et al.* (2016).

As membranas microporosas para DM podem ser preparadas por meio de várias técnicas, incluindo inversão de fase tradicional, alongamento de filmes densos e separação de fases termicamente induzida. Membranas hidrofílicas que foram tratadas para tornar suas superfícies hidrofóbicas também foram aplicadas com sucesso ao DM (LAWSON; LLOYD, 1997).

2.3.2.3. Módulos das membranas

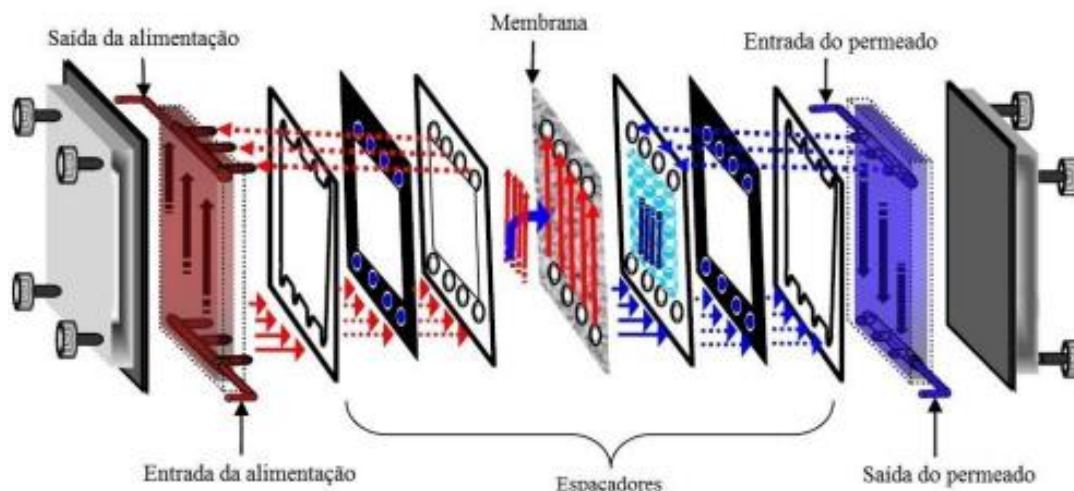
Segundo Barato (2008), as membranas industriais são acomodadas em módulos, cujas estruturas suportam a pressão aplicada sobre o sistema. Os módulos devem apresentar canais para alimentação e para a remoção do permeado. Podem ser preparados tanto na geometria plana (placa-quadro e espiral) quanto cilíndrica (tubular, capilar e fibra oca).

Essas configurações são as estruturas que dão suporte e acondicionam a membrana e devem atender às características de interesse, tais como elevadas áreas de permeação por volume ocupado, baixo custo de produção, facilidade de operação e limpeza, além da possibilidade e facilidade de troca da membrana (CAMELO, 2011).

A maior parte dos módulos, em escala de laboratório, é projetada para uso com membranas de folha plana, porque são versáteis, simples e podem ser facilmente removidas de seus módulos, seja para limpeza, análise ou substituição (VENZKE, 2021).

No módulo de membrana de folha plana, as membranas e os espaçadores são empilhados entre duas placas de extremidade, conforme demonstra a Figura 3.

Figura 3 – Módulo de membrana de folha plana.



Fonte: Winter *et al.* (2012).

2.3.3. Características das membranas

Apesar da membrana atuar apenas como uma barreira física para manter a interface líquido-vapor na entrada dos poros, é importante considerar as suas características para o processo de DM. No Quadro 2 é apresentada uma visão geral das características otimizadas da membrana para o processo de DM.

Quadro 2 – Características recomendadas da membrana para o processo de DM.

Característica da Membrana	Recomendação
Diâmetro médio dos poros	0,1 – 1 μm
Porosidade volumétrica	80 – 90%
Espessura	2 – 700 μm
Pressão de entrada de líquido	>2,5 bar
Ângulo de contato superficial aparente	>90°, o maior possível
Grau de absorção de líquido	O menor possível

Fonte: Adaptado de Eykens *et al.* (2016b).

Além dessas características, outros requisitos que a membrana deve possuir para aplicabilidade no processo de DM são: baixa tortuosidade, baixa condutividade térmica, superfície em contato com a solução de alimentação deve ser altamente resistente à deposição de solutos, boa estabilidade térmica para aplicação a longo prazo, excelente resistência química a várias soluções de alimentação, bem como soluções de limpeza ácidas e básicas e capacidade de proporcionar um desempenho estável do processo de DM com longa vida útil (KHAYET, 2011).

2.3.3.1. Espessura

A espessura da membrana é uma característica significativa no sistema DM. Existe uma relação inversamente proporcional entre a espessura da membrana e o fluxo de permeado. O fluxo de permeado é reduzido à medida que a membrana se torna mais espessa, porque a resistência à transferência de massa aumenta (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Quanto maior a espessura da membrana, menor é a transferência de calor por condução pela mesma, e conseqüentemente menor será a diminuição de força-motriz devido à troca de calor entre as correntes (PANTOJA, 2015). Cuidados devem ser tomados na seleção da espessura da camada ativa, pois uma espessura muito pequena pode permitir a passagem do líquido pelos poros e pode não ser suficiente para resistir ao ataque químico do lado de alimentação durante as operações de longo prazo (ALI, 2016). De acordo com Laganà *et al.*, (2000) a espessura ótima da camada ativa é 30-60 μm .

2.3.3.2. Porosidade

A porosidade da membrana refere-se à fração de volume da membrana (definida como o volume dos poros dividido pelo volume total da membrana) (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). As membranas de maior porosidade têm uma maior área superficial de evaporação. A porosidade da membrana deve ser a mais alta possível, mantendo ao mesmo tempo resistência mecânica suficientemente alta. É geralmente considerado como o parâmetro de membrana mais importante na DM (EYKENS *et al.*, 2017). Geralmente uma membrana com alta porosidade possui maior fluxo de permeado e menor perda de calor condutivo (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

2.3.3.3. Diâmetro médio do poro

A determinação do diâmetro médio dos poros e da sua distribuição é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas. O diâmetro dos poros deve variar de vários nanômetros a alguns micrômetros com uma distribuição estreita e uniforme para que o diâmetro máximo dos poros seja próximo ao diâmetro médio dos poros, evitando assim o risco de molhamento (KHAYET, 2011). Um baixo diâmetro médio dos poros pode diminuir o desempenho do processo de DM devido à baixa permeabilidade (KHAYET *et al.*, 2006).

2.3.3.4. Hidrofobicidade

A hidrofobicidade da membrana é muito importante para o desempenho da DM, pois impede que os líquidos da solução de alimentação permeiem para o lado do permeado. O método convencional para avaliar a hidrofobicidade de uma membrana é a medida do Ângulo de Contato (AC). Um método muito utilizado para determinação do AC é a gota séssil, na qual consiste na medição do ângulo de uma gotícula que se deposita sobre a superfície da membrana seca, este método é realizado utilizando-se um goniômetro. O AC é obtido como o ângulo entre a superfície da membrana molhada e uma linha tangente à face curva da gota no ponto de contato trifásico. O aumento do ângulo de contato está associado à hidrofobicidade da membrana (REZAEI *et al.*, 2018).

Como primeiro descrito por Thomas Young em 1805, o ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida ideal é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais (YUAN; LEE 2013). A Equação (1) é geralmente referida como a equação de Young e θ_Y é o ângulo de contato de Young.

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Sendo γ_{lv} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor ($N \cdot m^{-1}$), γ_{sv} a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido ($N \cdot m^{-1}$) e γ_{sl} a tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($N \cdot m^{-1}$). Caso a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido seja superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$), na equação de Young, $\cos(\theta)$ será

positivo e o ângulo de contato será inferior a 90° . Nesta situação o líquido molha parcialmente o sólido, obtendo-se uma superfície hidrofílica. A situação inversa ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$) origina valores de $\cos(\theta)$ negativos, sendo que o ângulo de contato nesta situação será superior a 90° . Neste caso, o líquido não molha o sólido, obtendo-se uma superfície hidrofóbica (REZZADORI, 2014). Deste modo, o valor do ângulo de contato permite classificar a superfície da membrana quanto à sua molhabilidade. A aplicabilidade da equação de Young a sistemas reais apresenta algumas limitações, devido ao afastamento das condições de equilíbrio e pelo fato de as superfícies sólidas não serem em geral ideais. A medida do ângulo de contato com precisão é difícil, pois o processo de molhamento quando o líquido se espalha em uma superfície é afetado por alguns fatores, como a viscosidade do fluido, a rugosidade e heterogeneidade da superfície, a temperatura do fluido e o substrato, o volume da gota depositada e as interações específicas do fluido e da superfície (REZZADORI *et al.*, 2015).

2.3.3.5. Grau de absorção do líquido

O parâmetro de absorção de líquido é definido como a habilidade do material da membrana absorver o líquido da solução de alimentação e é dependente da temperatura e das interações do líquido com o polímero da membrana. A absorção de líquido pela membrana ocorre devido ao fenômeno de capilaridade. As membranas absorvem o líquido por capilaridade preenchendo os seus poros. O transporte das moléculas líquidas em um material polimérico, imerso em um líquido, induz mudanças em sua massa. O grau de absorção de líquido pode ser determinado pelo método gravimétrico (RAMLOW, 2018).

Além do fenômeno de absorção de líquido, também pode ocorrer o fenômeno de inchamento. O aumento do volume do polímero (expansão da rede polimérica) devido à sorção dos permeantes é denominado inchamento, facilitando o movimento dos permeantes pela matriz polimérica (RANDOVÁ *et al.*, 2017). Esse fenômeno geralmente é avaliado em membranas densas, porém também pode ser avaliado por análise dimensional em membranas porosas.

2.3.4. Fenômenos envolvidos na destilação por membranas

2.3.4.1. Equilíbrio líquido-vapor

A DM depende do equilíbrio líquido-vapor como ponto de partida para a separação. O processo começa quando a solução no lado da alimentação, depois de ser aquecida a uma temperatura desejada, evapora ao longo da camada limite da membrana. O vapor passa através dos poros secos, impulsionado pela diferença de pressão entre os dois lados da membrana mantida pela diferença da temperatura, e se condensa no lado do permeado, proporcionando água com possibilidade de reuso (ELEIWI *et al.*, 2016).

O fluxo de permeado no processo DM depende da pressão do gradiente de vapor entre os dois lados da membrana. A força motriz na DM é uma diferença de pressão de vapor através da membrana, o que pode ser aplicada por uma diferença de temperatura através da membrana, ou por um vácuo ou um gás de varredura ao lado do permeado da membrana (LAWSON; LLOYD, 1997).

O incremento da temperatura de alimentação provoca um aumento exponencial na pressão de vapor de alimentação, assim, a força motriz da pressão de vapor e o fluxo de permeado aumentam (ALCHEIKHHAMDON; DARWISH; HILAL, 2015). Por esta razão, a temperatura de alimentação torna-se uma variável importante na determinação de condições ótimas no processo.

2.3.4.2. Transferência de calor e massa

No processo DMCD, a transferência de calor e massa acontece simultaneamente através da membrana hidrofóbica. A transferência de calor e massa é acoplada em conjunto no DMCD, portanto, nenhum calor é transferido sem a transferência de moléculas voláteis. O calor e a massa são transferidos do lado da alimentação para o lado do permeado (ELEIWI; LALEG-KIRATI, 2014). Existem principalmente duas maneiras de transferência de calor da solução de alimentação de alta temperatura para a solução de permeado de baixa temperatura: transferência de calor convectiva transportada pelo fluxo de água transmembrana e condução de calor através da membrana hidrofóbica porosa. Por esta razão as propriedades da membrana desempenham um papel muito importante no desempenho do processo

DMCD (LONG *et al.*, 2018). A transferência de massa é induzida apenas pela diferença parcial de pressão de vapor dos dois lados da membrana, e começa quando a solução de alimentação atinge o limite de evaporação e o vapor é formado em uma pequena região da camada limite da membrana. O vapor então está pronto para passar os poros secos da membrana em direção ao lado do permeado. A transferência é conduzida pelo gradiente de pressão de vapor entre a solução de alimentação e a solução de permeado. A transferência de massa é diretamente proporcional à permeabilidade da membrana, bem como o gradiente de pressão de vapor através do fluxo de massa do permeado (ELEIWI *et al.*, 2016).

A taxa de transferência de massa através da membrana resulta em um aumento do fluxo no lado de permeação. A proporção desta taxa para a área da membrana é definida como fluxo de permeado. Na Equação 3 é exibido o cálculo do fluxo de permeado, J ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

$$J = \frac{\Delta M}{A \cdot \Delta t} \quad (3)$$

Sendo M a massa de permeado coletado (kg), A a área efetiva da membrana (m^2) e Δt o tempo total do processo (h).

2.3.5. Aspectos que afetam a destilação por membranas

2.3.5.1. Polarização por concentração

A polarização por concentração é definida como o aumento da concentração de soluto na superfície da membrana em relação à concentração volumétrica do soluto (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Durante o processo ocorre acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana por transporte convectivo, sendo parte do solvente removida do fluido, o que ocasiona maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento na concentração de solutos na superfície da membrana é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial comparado com o fluxo de água pura (CHERYAN, 1998). Em outros processos de separação por membrana, a polarização de concentração é geralmente considerada uma das principais causas de declínio de

fluxo. No processo DM, as taxas de fluxo baixas a moderadas e os altos coeficientes de transferência de calor reduzem seu impacto, que é menor do que o efeito de polarização de temperatura (EL-BOURAWI; DING; MA, 2006).

2.3.5.2. Polarização por temperatura

O gradiente de temperatura causado pela camada limite térmica nos domínios de alimentação e de permeado reduz a diferença de temperatura efetiva através da membrana. Este fenômeno é denominado como polarização de temperatura (HAYER; BAKHTIARI; MOHAMMADI, 2015). Vários fatores influenciam a polarização da temperatura, como as condições hidrodinâmicas, a temperatura de entrada da alimentação e a concentração da alimentação. À medida que a concentração de alimentação aumenta, a transferência de calor é reduzida devido ao aumento da viscosidade e densidade da solução, causando polarização de temperatura (THOMAS *et al.*, 2018). Condições operacionais ótimas de DM podem reduzir os efeitos da polarização da concentração e da polarização da temperatura. Foi relatado que o efeito da polarização de concentração pode ser insignificante no processo DM, enquanto a polarização de temperatura foi considerada como um dos principais problemas que podem reduzir o desempenho da DM, pois afeta significativamente a força motriz (LEE *et al.*, 2018).

2.3.5.3. *Fouling*

O *fouling* resulta em uma diminuição da permeabilidade da membrana (fluxo permeado), devido a uma deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas na superfície da membrana e/ou dentro de seus poros. Vários tipos de incrustações podem ocorrer, por exemplo, a inorgânica, partículas e incrustações coloidais, a incrustação orgânica e a biológica (bioincrustação) (GRYTA, 2008). Na maioria dos casos e em operações de DM reais, a obstrução por um único mecanismo não ocorre, mas sim a combinação complexa de diferentes tipos de incrustação. O tipo de incrustação que ocorrerá na superfície da membrana é afetado, principalmente, pela concentração e pela química da solução da água de alimentação, como da interação entre os contaminantes e a superfície da membrana. Assim, as propriedades da membrana podem afetar significativamente o *fouling*. As condições operacionais,

como a temperatura da alimentação e a velocidade do fluxo, também podem afetar a extensão da incrustação (TIJING *et al.*, 2015).

As principais consequências de sua ocorrência são a redução do fluxo de permeado e a elevação da pressão transmembrana. A redução do fluxo provoca um aumento na frequência de reposição da membrana, o que, eleva os custos operacionais e de manutenção, além de gerar um resíduo. Além disso, causa deterioração da qualidade do permeado (MOTTA *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que o *fouling* no processo DM é menos crítico do que nos processos convencionais de separação por membrana, tais como Osmose Reversa (OR) ou Ultrafiltração (UF) (GONZÁLEZ; AMIGO; SUÁREZ, 2017). Tal criticidade, faz com que as membranas utilizadas nestes processos sejam saturadas, e conseqüentemente descartadas, com mais frequência. Paula e Amaral (2017) citam que membranas de OR têm um ciclo de vida limitado e são frequentemente descartadas em aterros sanitários.

Outro processo convencional de separação por membranas e que pode sofrer a interferência do *fouling* é a Osmose Inversa (OI). A OI é uma técnica largamente utilizada na dessalinização de águas e tem vasta aplicabilidade em relação ao reúso de efluentes, uma vez que estes normalmente contêm quantidades consideráveis de sais dissolvidos. Os módulos espirais de membranas de OI têm vida útil relativamente curta (5 a 8 anos) e grandes quantidades desses módulos são descartadas todo ano, gerando um passivo ambiental para as indústrias. Existem pesquisas sendo realizadas com o objetivo de analisar soluções ambientalmente favoráveis para reúso de membranas descartadas, visando aumentar o tempo de vida útil desse resíduo sólido industrial (ZOTTI, 2019).

Para os processos de DM não foram encontradas citações na literatura a respeito da vida útil das membranas, assim como os métodos empregados para o seu descarte.

2.3.6. Condições operacionais

Além do design do módulo e das características da membrana, outros parâmetros de interesse são as condições termodinâmicas do sistema (MULDER,

1996). Para o processo de DMV, o fluxo de permeado aumenta com o aumento da pressão de vácuo no lado de permeação (CHIAM; SARBATLY, 2014).

2.3.6.1. Temperatura de alimentação e permeação

A temperatura de alimentação possui uma grande influência no fluxo de permeado. Entretanto, o aumento da temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e da solução de alimentação. Já o aumento da temperatura no lado de permeação resulta em menor fluxo de permeado devido à diminuição da força motriz através da membrana (RAMLOW, 2018).

2.3.6.2. Vazão de alimentação e permeação

Um aumento da vazão aumenta o coeficiente de transferência de calor no lado de alimentação e de permeação. À medida que o coeficiente de transferência de calor aumenta, a temperatura na superfície da membrana se aproxima da temperatura da solução de alimentação e de permeação e, conseqüentemente, a força motriz aumenta. Ou seja, um regime de escoamento turbulento é indicado para obter uma maior permeabilidade (EL-BOURAWI; DING; MA, 2006).

2.3.6.3. Característica da vazão de alimentação

O aumento da concentração da solução de alimentação diminui o fluxo de permeado, devido à diminuição da pressão de vapor como resultado da diminuição do coeficiente de atividade. Há também um aumento da polarização por concentração. Apesar disso, o processo de DM pode ser aplicado ao tratamento de soluções altamente concentradas com solutos não voláteis sem sofrer grande queda de fluxo de permeado (EL-BOURAWI *et al.*, 2006).

2.4. Estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais e efluente industriais

Diversos trabalhos sobre a aplicação da DM no tratamento de águas residuais e efluentes industriais foram concluídos. Mais recentemente, o processo DM tem sido aplicado em vários setores no tratamento de águas residuais industriais, por exemplo,

águas residuais têxteis, águas residuais contendo antibióticos, águas residuais de lagares de azeite, águas residuais farmacêuticas, águas residuais radioativas e águas residuais contaminadas por amoníaco.

Gunko *et al.*, (2006) utilizaram o DCMD para concentrar suco de maçã a 65%, com melhoria de sabor e cor do produto final. Naidu *et al.*, (2017) justificaram a eficácia do DCMD para alcançar alta recuperação de água para o tratamento de concentrado produzido por membrana de osmose reversa em estações de recuperação de águas residuais. Enormes esforços foram feitos usando a tecnologia DM para remover componentes iônicos de águas residuais radioativas. Liu e Wang (2013) mostraram que o processo de DM poderia separar completamente todos os Cs⁺, Sr²⁺ e Co²⁺ das águas residuais radioativas de baixo nível. Até 99% de eficiência de remoção de Sr²⁺ em águas residuais radioativas foi alcançada por destilação por membrana a vácuo e removeu-se 99,6% dos íons de cobalto, Co²⁺ de águas residuais radioativas simuladas (JIA *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, a destilação por membrana também tem recebido muita atenção para a remoção de compostos voláteis, como a amônia. O processo DM foi aplicado para tratar o digerido produzido por biorreator anaeróbico que trata águas residuais de gado e encontrou mais de 90% de eficiência de remoção de amônia, fosfato e demanda química de oxigênio (DQO) (Kim *et al.*, 2016). Verificou-se também que uma remoção adicional de 97% e 100% poderia ser alcançada para amônia e DQO, respectivamente, pelo processo DM (JACOB *et al.*, 2015).

A maioria das publicações acadêmicas está focada na configuração de DMCD, aplicadas ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Segundo Ramlow (2019), pesquisas na literatura realizadas até o ano de 2017 na base de dados Web of Science e ScienceDirect indicam que para o tratamento de águas residuais têxteis há vinte e três publicações acadêmicas focadas no processo de DMCD (AN *et al.*, 2016, 2017; CALABRO *et al.*, 1990; CALABRO; DRIOLI; MATERA, 1991; DOW *et al.*, 2017; GE *et al.*, 2012; GRZECHULSKA-DAMSZEL; MOZIA; MORAWSKI, 2010; HUO *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2015; MOKHTAR *et al.*, 2015a, 2015b, 2015c, 2016, 2014; MOKHTAR; LAU; ISMAIL, 2014; MOKHTAR; LAU; GOH, 2013; MOZIA *et al.*, 2009a, 2009b, 2010; MOZIA; MORAWSKI, 2006; MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005, 2006, 2007) e apenas três publicações acadêmicas focadas no processo de

DMV (BANAT; AL-ASHEH; QTAISHAT, 2005; CRISCUOLI *et al.*, 2008; QU *et al.*, 2014).

Na Tabela 2 é apresentada uma visão geral do estado da arte do processo de DM aplicado ao tratamento de águas residuais e efluentes industriais. São apresentados os melhores resultados do fluxo de permeado de cada estudo, assim como a configuração aplicada e o material da membrana utilizada.

Tabela 2 – Estado da arte do processo de DM aplicado a águas residuais industriais (continua).

Material da membrana	Configuração	Solução de alimentação	Fluxo do permeado (kg·h⁻¹·m⁻²)	Referência
PTFE	DMCD	Água residual da indústria de lagar de azeite	32,10	Azzam <i>et. al</i> (2022)
PVDF	DMCD	Água residual da indústria de óleo de palma	2,50	Muhamad <i>et. al</i> (2022)
PP	DCMD	Efluente petroquímico	1,30	Osman <i>et. al</i> (2019)
PTFE	DMCD	Água residual da indústria de mineração de ouro	10,00	Silva <i>et. al</i> (2019)
PTFE	DMCD	Água residual da indústria têxtil	40,40	Silva (2019)
PA, PP, PTFE	DMCD e DMV	Efluente têxtil	37,40	Ramlow (2018)
PVDF	DMCD	Água residual da indústria de antibióticos	16,45	Guo <i>et. al</i> (2018)
PTFE	DCMD	Efluente da indústria de carnes	5,60	Mostafá <i>et. al</i> (2016)
PVDF	DMCD	Efluente da indústria de borracha	7,19	Mokhtar, Lau e Ismail (2015)
PTFE	DCMD	Efluente da indústria de laticínios	18,00	Kezia <i>et. al</i> (2015)
PTFE	DCMD	Efluente da indústria de laticínios	18,00	Kezia <i>et. al</i> (2015)
PVDF	DMCD	Água residual da indústria têxtil	9,80	Mokhtar, Lau e Ismail (2015)
PVDF	DMCD	Água residual da indústria têxtil	12,40	Mokhtar <i>et. al</i> (2015b)
PTFE	DCMD	Efluente da indústria de cloroálcalis	8,57	Madhumala <i>et. al</i> (2014)

Fonte: Autor (2023).

Tabela 2 – Estado da arte do processo de DM aplicado a águas residuais industriais (conclusão).

Material da membrana	Configuração	Solução de alimentação	Fluxo do permeado (kg·h⁻¹·m⁻²)	Referência
PP	DMCD	Água residual da indústria têxtil	14,00	Mozia <i>et al.</i> (2009b)
PTFE	DMV	Água residual contendo amônia	-	Bourawi <i>et. al</i> (2006)
PVDF	DMCD	Água residual da indústria de maçã	9,00	Gunko <i>et al.</i> (2006)
PP	DMCD	Efluente ácido da indústria de minérios	60,00	Tomaszewska (2001)

Fonte: Autor (2023).

Para as configurações de DMCD e DMV, a maioria das publicações utilizou membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE) e polipropileno (PP). Na maioria das publicações foram utilizadas soluções sintéticas no lado da alimentação.

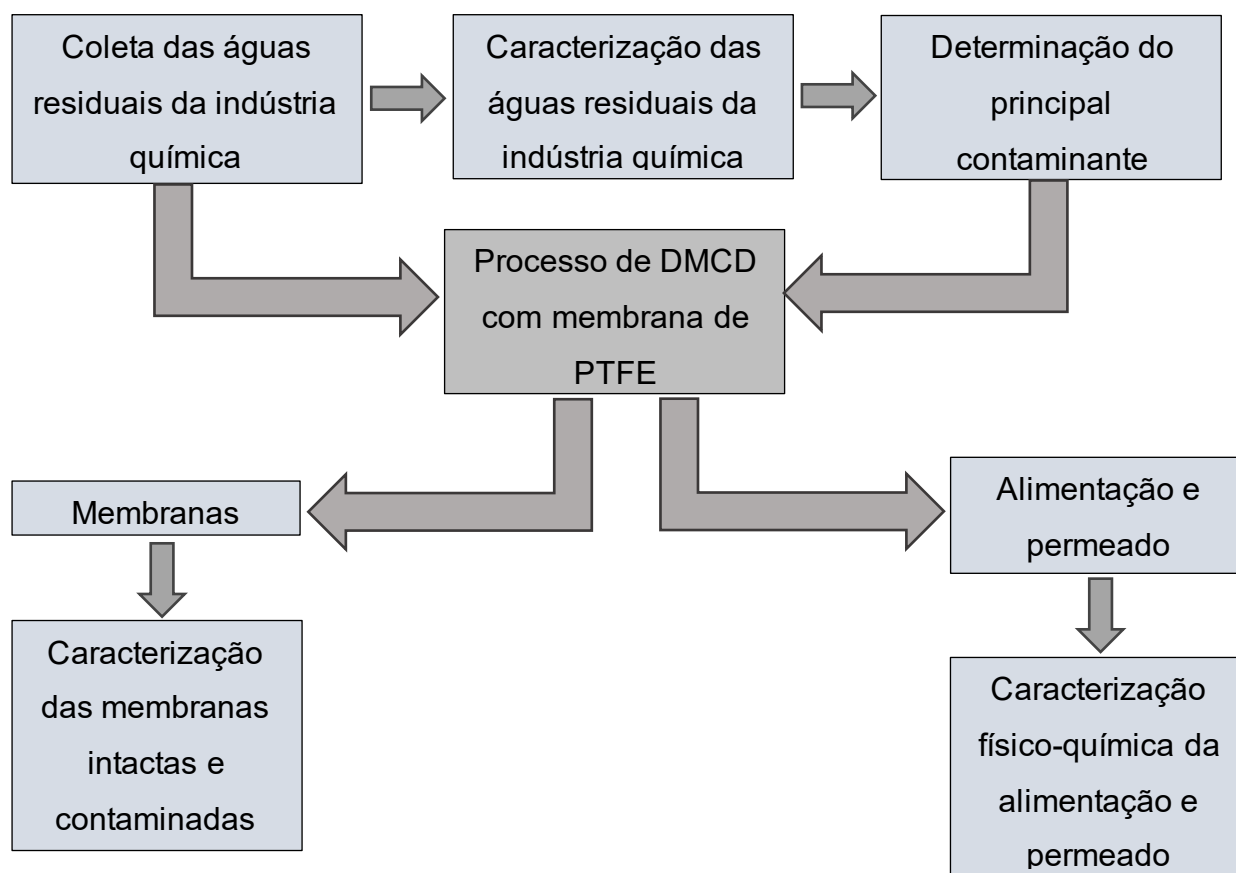
As vazões e as temperaturas de alimentação e de permeação variaram, assim como o diâmetro médio dos poros, a porosidade e o ângulo de contato da membrana.

Durante os estudos realizados, foram obtidos diferentes fluxos de permeado, sendo o maior valor encontrado na aplicação de DCMD, com membrana de PP, em efluente ácido da indústria de minério (TOMASZEWSKA, 2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados nos experimentos para aplicar o processo de DMCD ao tratamento de águas residuais de uma indústria química. Na Figura 4 é apresentado um fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.

Figura 4 – Fluxograma dos métodos empregados no presente trabalho.



Fonte: Autor (2023).

3.1. Materiais

3.1.1. Membrana

Os experimentos de DMCD foram conduzidos utilizando-se membranas planas comerciais de PTFE (PTFE023001 Sterlitech Corporation). O material em questão foi

selecionado com base na literatura, disponibilidade, fornecedor, módulo e principalmente ao custo relacionado. No Quadro 3 são apresentadas as propriedades da membrana, conforme informações dos fornecedores.

Quadro 3 – Propriedades das membranas de PTFE.

Parâmetro	Membrana de PTFE
Material da camada ativa	Politetrafluoretileno
Material suporte	Polipropileno
Tamanho do poro da camada ativa (μm)	0,20
Porosidade (%)	65,00- 85,00

Fonte: Autor (2023).

A membrana de PTFE é heterogênea, simétrica (camada ativa) e possui um suporte macroporoso de PP. Os suportes possuem poros na escala macro que proporcionam grandes áreas para a transferência de vapor d'água para o lado de permeação (RAMLOW, 2018).

Em cada experimento foi utilizada uma membrana nova e intacta, totalizando ao final do trabalho sete membranas, que posteriormente foram submetidas às análises para caracterização.

3.1.2. Soluções sintéticas de iodo

A partir das análises químicas realizadas nas águas residuais da indústria química, identificou-se o iodo como o principal contaminante.

Para avaliação do comportamento deste contaminante em relação à tecnologia DMCD, foram preparadas soluções sintéticas, a partir do sal iodeto de potássio, as quais foram submetidas aos experimentos em condições operacionais conforme os realizados com as águas residuais da indústria química.

Na Tabela 3 apresenta-se as concentrações das soluções sintéticas de iodo, utilizadas nos experimentos de DMCD.

Tabela 3 – Concentrações das soluções sintéticas de iodo.

Solução sintética de iodo	Concentração de iodo (mg/L)
Solução sintética 01	200
Solução sintética 02	600
Solução sintética 03	1000

Fonte: Autor (2023).

As soluções foram preparadas em concentrações de 200, 600 e 1000 mg/L, com o objetivo de se assemelharem às concentrações de iodo identificadas nas águas residuais da Indústria Química identificadas como A, B e C, respectivamente.

3.1.3. Águas residuais da indústria química

A indústria química fornecedora das amostras, localizada na região norte de Joinville, recebe por processo de batelada as águas residuais originadas nos processos produtivos dos sais de iodo, cobalto e selênio, assim como as águas das purgas dos lavadores de gases e bacias de contenção em tanques de 50 e 100m³.

Devido à variação dos parâmetros físico-químicos em cada recebimento, foram testadas três águas residuais, com características distintas, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características das águas residuais

Parâmetro	Água residual A (sem filtração)	Água residual A	Água residual B	Água residual C
Iodo (mg/L)	170	254	622	1006
Cobalto (mg/L)	23	23	<1	5,32
Nitrogênio (mg/L)	1400	160	260	300
Surfactantes (mg/L)	100	0,73	10,4	20
Condutividade (µs/cm)	1,23	15230	34600	36000
SST (mg/L)	5352	386	4680	8390

Fonte: Autor (2023).

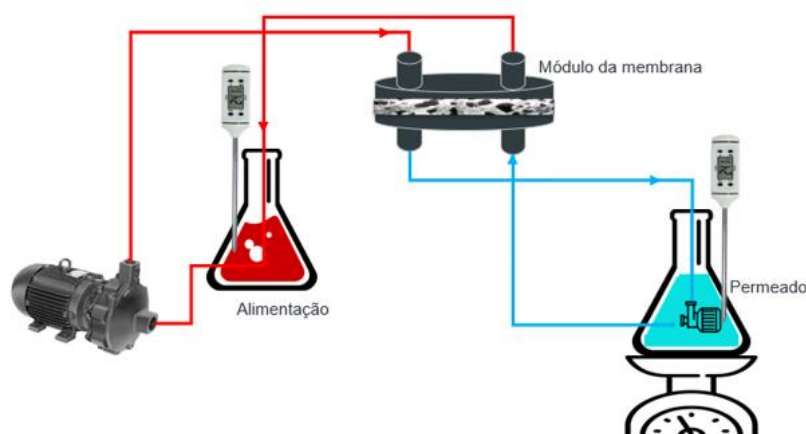
As amostras foram retiradas nos dias 06, 07 e 08 de março de 2023 e cada água residual foi coletada em frasco de 5 L, limpo e identificado, que permaneceu refrigerado até o momento dos experimentos.

3.1.4. Unidade experimental

A unidade experimental de DMCD, utilizada no estudo, está localizada no laboratório de Engenharia Química e Alimentos da UFSC, campus Florianópolis (parceira no projeto) e é composta pelo módulo de folha plana, um reservatório de alimentação, um reservatório de permeado, uma bomba peristáltica (marca MS Tecnopon modelo LDP-201-3), um banho termostático digital (marca MQBTC Microquímica, modelo MQBTC 99- 20) e um banho ultratermostático (marca Quimis, modelo Q214S).

Apresenta em um lado a alimentação (quente) e no lado oposto o permeado (frio), sendo ambos mantidos em circulação durante toda a operação, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema experimental do Sistema de DMCD



Fonte: Autor (2023).

O módulo de permeação foi produzido por Hidrix Soluções Sustentáveis e é composto por aço inoxidável. Na Figura 6 são apresentados os componentes do módulo de permeação.

Figura 6 – Componentes do módulo de DMCD.



Fonte: Autor (2023).

A membrana é inserida entre as células do módulo, sobre um suporte macroporoso de aço inoxidável com uma espessura de aproximadamente 1 mm. Dois anéis de PTFE, com uma espessura de aproximadamente 4 mm auxiliam na vedação das laterais do módulo durante os experimentos.

3.1.5. Equipamentos

No Quadro 4 são apresentados os equipamentos e *softwares*, com suas respectivas marcas e modelos, utilizados nas análises e experimentos de DMCD.

Quadro 4 – Equipamentos utilizados

Equipamento	Marca/Modelo
Balança eletrônica de precisão	Marte/AS200D
pHmetro digital	Digimed/DM-23
Condutivímetro	Alfakit/AT230
Condutivímetro	Gehaka/CG2000
Micrômetro digital	Mitutoyo/MDC-25P
Espectrofotômetro visível	Hanna/IRIS HI801
Espectrofotômetro de Infravermelho	Frontier
Microscópio de varredura convencional	Hitachi/ TM3000

Fonte: Autor (2023).

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização da membrana

3.2.1.1. Espessura

A espessura das membranas foi determinada por meio de um micrômetro digital (marca Mitutoyo, modelo MDC-25P). Foram realizadas 10 leituras aleatórias nas amostras de cada membrana e os resultados são apresentados como valor médio \pm desvio padrão.

3.2.1.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia e a deposição de soluto na superfície superior das membranas intactas e contaminadas. Nesta técnica, a área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida e, quando captadas corretamente, fornecem informações da superfície das membranas. As análises nas membranas contaminadas foram realizadas no Laboratório Metalab, com microscópio de varredura convencional (marca Hitachi e modelo TM3000) e filamento de tungstênio. A membrana intacta inicialmente foi recoberta com cerca de 300 Å de ouro durante 80 segundos (Leica EM SCD500), para melhor visualização das fotomicrografias e em seguida analisou-se a morfologia da superfície superior (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Foi utilizado o microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio (marca JEOL modelo JSM-6390LV) e software Jeol Scanning Electron Microscope.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite avaliar os compostos presentes na estrutura de polímeros e as suas interações a partir da medição do nível vibracional das moléculas presentes nas amostras. Na caracterização da membrana, a técnica pode fornecer informações sobre sua composição, materiais adsorvidos durante o processo de DMCD e alterações ocorridas em sua composição por meio da

comparação das ligações químicas nas membranas intactas e contaminadas. Esta técnica envolve o contato das amostras com um cristal com alto índice de refração (acessório de Refletância Atenuada Total, ATR – do inglês Attenuated Total Reflectance) e baixa absorção na região do infravermelho.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Instrumentais da Univille, utilizando um espectrômetro da marca ParkinElmer, modelo MIR+SP10 STD. Os espectros de infravermelho (de 600 a 4000 cm^{-1}) de cada membrana foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizadas ao total 32 leituras de cada amostra.

3.2.2. Caracterização da alimentação e do permeado

Após finalizados os experimentos, os volumes retidos nos reservatórios de alimentação e permeado foram enviados para análises para determinação dos parâmetros físicos e químicos no laboratório interno da indústria química fornecedora das águas residuais. Os parâmetros analisados e os respectivos métodos utilizados estão descritos no Quadro 5.

Quadro 5 – Parâmetros e métodos empregados para a caracterização da alimentação e do permeado.

Parâmetro	Método
Iodo (mg/L)	Titulometria de oxiredução
Cobalto (mg/L)	Espectofotômetro
Nitrogênio (mg/L)	Espectofotômetro
Surfactantes (mg/L)	Espectofotômetro
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Condutivímetro
SST (mg/L)	Secagem em estufa

Fonte: Autor (2023).

Para avaliação dos fluxos dos permeados obtidos em cada experimento realizado, aplicou-se o cálculo apresentado na Equação 03.

3.2.3. Experimentos de DMCD

Ao total foram realizados dez experimentos de DMCD, com as águas residuais da indústria química e as soluções sintéticas de iodo, conforme apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 – Experimentos de DMCD realizados.

Efluente utilizado		Número do experimento
Solução sintética de iodo	Solução sintética de iodo 01	1
	Solução sintética de iodo 02	2
	Solução sintética de iodo 03	3
Água residual da indústria química	Água residual A (sem filtração) da Indústria Química	1
	Água residual A da Indústria Química	2
	Água residual B da Indústria Química	3
	Água residual C da Indústria Química	4

Fonte: Autor (2023).

As águas residuais utilizadas nos experimentos 2, 3 e 4 foram submetidas a uma filtração, antes de serem utilizadas na tecnologia de DMCD. O pré-tratamento foi estabelecido visto que durante a coleta das amostras, identificou-se a sedimentação de sólidos. Para a avaliação da interferência deste pré-tratamento nos resultados finais, o experimento de número 1 foi realizado com a água residual A sem a pré-filtração.

As condições operacionais dos experimentos foram pré-estabelecidas, com base nas literaturas (RAMLOW, 2018; SILVA, 2019) e estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições operacionais dos experimentos de DMCD.5.

Condição operacional	Valor estabelecido
Temperatura da alimentação (°C)	60,0
Temperatura de permeado (°C)	20,0
Vazão da alimentação (L/min)	1,50
Vazão do permeado (L/min)	0,70

Fonte: Autor (2023).

Para o ajuste e cálculo das vazões de alimentação e permeado, utilizou-se um frasco graduado de 1000mL e cronometrou-se o tempo necessário para completar esse mesmo volume com água.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

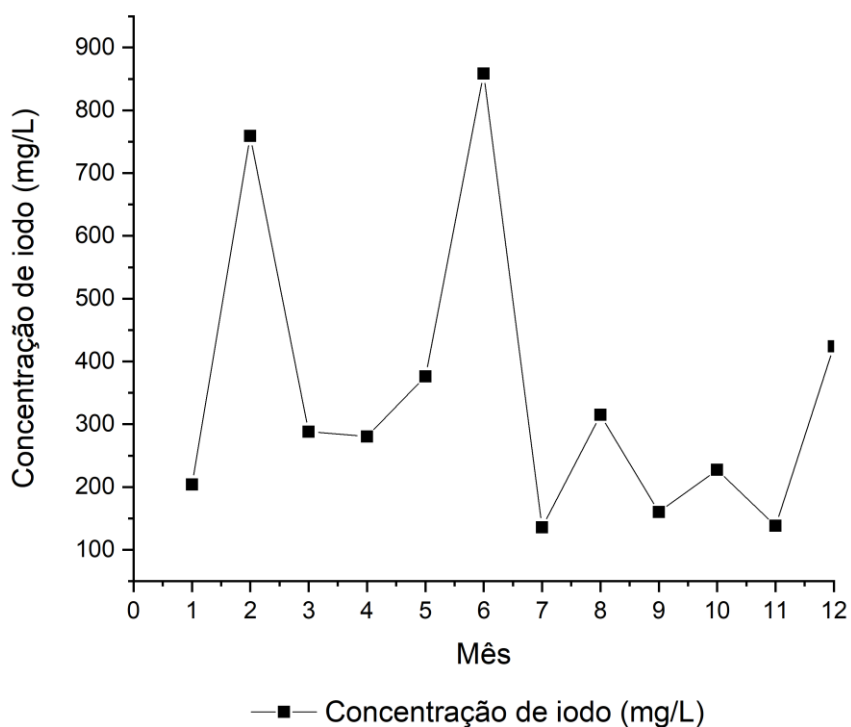
4.1. Determinação do principal contaminante da água residual da indústria química

Atualmente, a indústria química em questão envia suas águas residuais para tanques de 50 e 100m³ e após homogeneização mecânica, realiza um pré-tratamento, com auxílio de produtos químicos, a fim de flocular e decantar os possíveis sólidos existentes.

Para o monitoramento da qualidade das águas residuais, após o pré-tratamento, semanalmente são realizadas análises de parâmetros químicos, incluindo o iodo, cobalto, surfactantes, nitrogênio, sólidos suspensos totais e condutividade.

A indústria química forneceu os resultados médios obtidos durante doze meses de análises e após avaliação, constatou-se que o principal contaminante das águas residuais era o iodo. Assim, este contaminante foi definido como foco principal deste estudo, a partir do qual foram determinadas as concentrações de estudo. Na Figura 7 estão dispostos os resultados obtidos para este parâmetro.

Figura 7 – Concentração de iodo na água residual da indústria química no período de doze meses.



Fonte: Autor (2023).

Nota-se que durante os doze meses houve variações nas concentrações do parâmetro iodo, entre 135 e 858 mg/L, e tal comportamento é justificado devido à variabilidade dos processos produtivos envolvidos. Na cadeia produtiva da indústria química em questão, estão inseridos os processos de produção de diversos sais de iodo, que conseqüentemente acabam gerando águas residuais com concentrações distintas de iodo.

Devido à variação observada em relação às concentrações, para a avaliação da aplicação do sistema de DMCD em relação ao principal contaminante, primeiramente foram preparadas soluções sintéticas de iodo, com concentrações distintas, apresentadas anteriormente na Tabela 3.

4.2. Aplicação de DMCD em soluções sintéticas de iodo

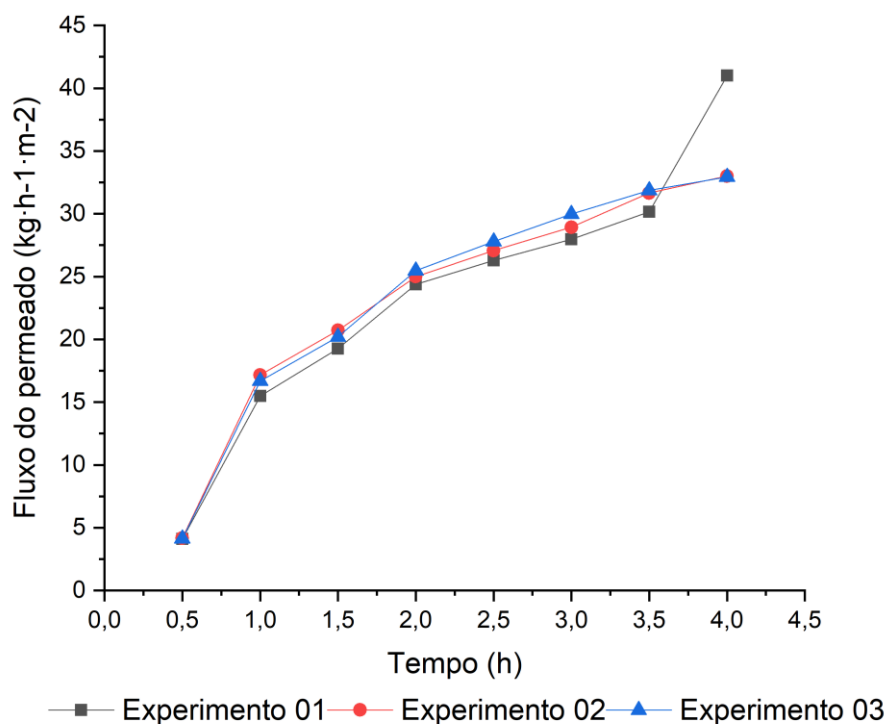
4.2.1. Fluxo do permeado

Os fluxos de permeado foram determinados para todos os experimentos e estão apresentados na Figura 8. Verifica-se o aumento do fluxo de permeado com o aumento do tempo de tratamento por DMCD. O maior fluxo de permeado foi obtido ao final das 4 h de tratamento para a solução sintética do Experimento 01, com concentração de iodo igual a 200 mg/L ($33,01 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), ou seja, o menor valor estudado. Este comportamento está de acordo com o obtido com outras soluções, onde observa-se que o incremento da concentração de contaminante na solução de alimentação reduz o fluxo de permeado. Por fim, acrescenta-se que Zuo *et al.* (2016) relatam que as membranas de PTFE demonstram potencial para atingir altos fluxos de permeado em DM, justamente por apresentarem alta hidrofobicidade.

Nota-se que os fluxos de permeados obtidos com as soluções sintéticas de iodo apresentam estabilidade durante todos os experimentos. Nos primeiros momentos, o calor presente na solução de alimentação é utilizado para aquecer a unidade experimental. Após o aquecimento da unidade, o calor é fornecido preferencialmente para a evaporação da água presente na solução de alimentação, resultando em um fluxo mais estável ao longo do tempo (RAMLOW, 2018).

Destaca-se que diferente do observado em outros trabalhos com soluções diferentes de alimentação, para o caso específico estudado, não houve decréscimo do fluxo nos instantes iniciais, tendo sido observado um comportamento crescente ao longo do tempo. Atribui-se este comportamento às características da solução de alimentação.

Figura 8 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação, do processo de DMCD aplicados aos experimentos das soluções sintéticas de iodo, com a membrana de PTFE (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autor (2023).

Destaca-se que ao final de todos os experimentos os fluxos de permeados finais foram todos crescentes e que, portanto, não ocorreu nenhuma modificação prejudicial à membrana ou perda de eficiência na operação (MARAFIGA, 2022).

4.2.2. Eficiência de remoção de iodo

As concentrações de iodo obtidas nos experimentos de DMCD, aplicada nas soluções sintéticas de iodo estão dispostas na Tabela 6 e a eficiência de remoção é visualizada na Figura 9.

Tabela 6 – Concentrações de iodo obtidas nos processos de DMCD, aplicada às soluções sintéticas de iodo.

Experimento	Concentração de iodo (mg/L)		
	Solução sintética	Retido	Permeado
Experimento 01	200,00	191,11	25,48
Experimento 02	600,00	488,39	38,22
Experimento 03	1000,00	772,94	33,97

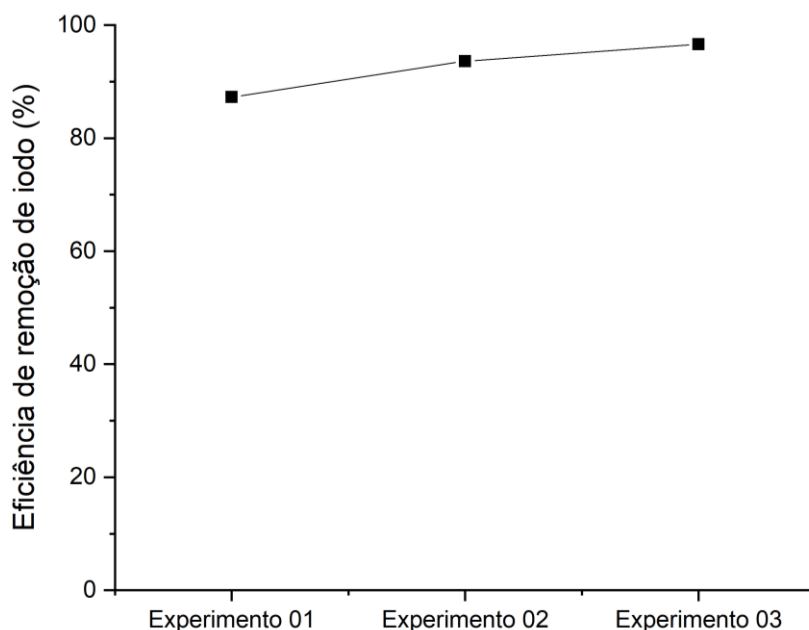
Fonte: Autor (2023).

Observa-se que em todos os experimentos realizados, as concentrações de iodo no permeado foram inferiores aos analisados no retido, sendo o menor valor encontrado no permeado de 25,48 mg/L e o maior valor encontrado no retido de 772,94 mg/L, no Experimento 03.

Atualmente, o processo de destilação por membrana raramente é empregado na recuperação de contaminantes presentes em águas residuais, uma vez que as altas concentrações de orgânicos e nutrientes existentes promovem o umedecimento da membrana. Contudo, pesquisas estão sendo realizadas para obter-se a concentração de determinados contaminantes no lado da alimentação a fim de recuperá-los. Tibi *et al.* (2021) aplicou o processo de DMCD em águas residuais e obteve o acúmulo significativo de fosfato na solução de alimentação, produzindo uma oportunidade para recuperação de fósforo. Tibi *et al.* (2019) testaram o processo DCMD como pós-tratamento para biorreator anaeróbico de membrana de leite fluidizado (AFMBR) e observaram uma eficiência de remoção de 76–94% e 83–99% de TN e DQO, respectivamente. Yan *et al.* (2019) estudaram o efeito do pH da alimentação ao tratar um efluente de digestão anaeróbica usando o processo DCMD e registraram uma remoção de 99,8% de todos os orgânicos, fosfato e íons, independentemente do pH.

Observa-se que caso os experimentos fossem realizados em um tempo de operação superior a 04 horas, os valores obtidos de concentração de iodo no permeado ainda poderiam ser menores, porém, destaca-se a eficiência de remoção obtida no processo.

Figura 9 - Eficiência de remoção da DMCD para o parâmetro iodo, nas aplicações as soluções sintéticas.



Fonte: Autor (2023).

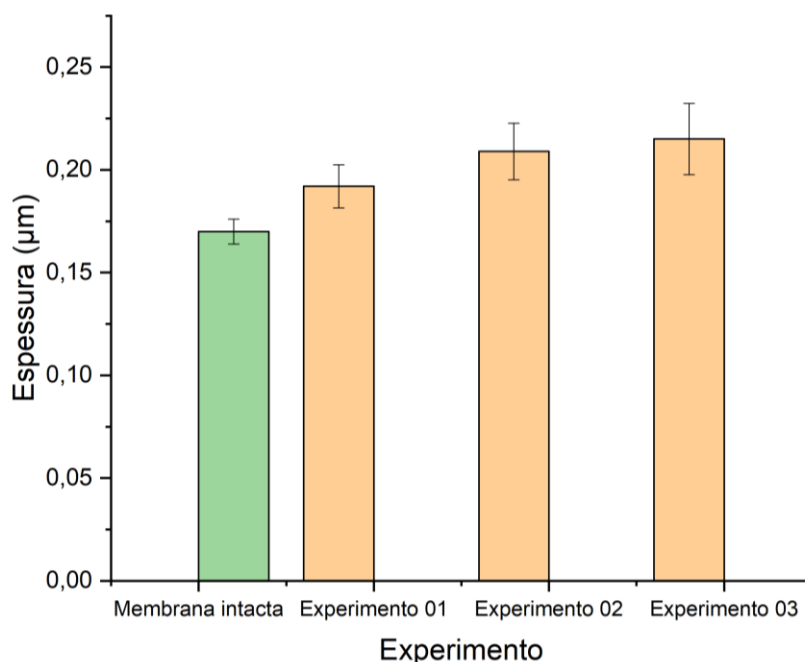
Para lançamento em corpos receptores, as resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 182/2021 não estabelecem limites máximos para este contaminante. Entretanto, as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ indicam ser um elemento muito tóxico para os organismos aquáticos, sendo a sua dose e a sua concentração para matar 50% de ratos testados de 14000 mg/kg e 0,44 mg/L, respectivamente (LABSYNTH, 2012). Além disso, ressalta-se que o consumo de grandes quantidades de iodo pode causar paladar metálico, salivação aumentada, irritação gastrintestinal e lesões acneiformes na pele (JOHNSON, 2021).

4.2.3. Caracterização das membranas utilizadas com soluções sintéticas

4.2.3.1. Espessura

Na Figura 10 são apresentados os valores médios de espessura das membranas intactas e após a realização dos experimentos com as soluções sintéticas de iodo.

Figura 10 – Espessuras das membranas intactas e após os experimentos de DMCD com as soluções sintéticas de iodo.



Fonte: Autor (2023).

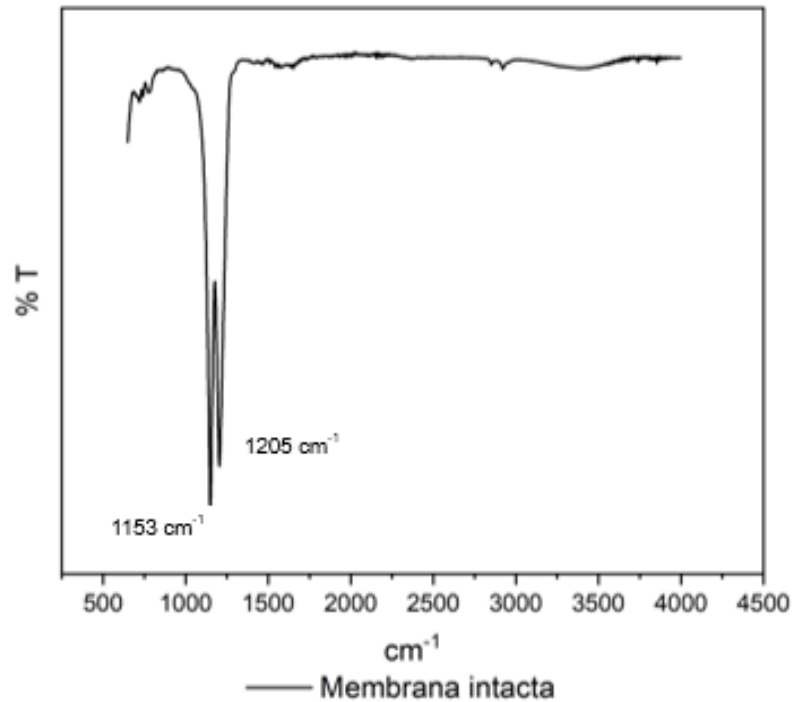
Observa-se que a membrana intacta apresentou espessura média de $0,170 \pm 0,011 \mu\text{m}$, enquanto que as membranas após DMCD exibiram valores distintos de espessuras médias variando entre $0,179$ e $0,243 \mu\text{m}$. Nota-se que entre os três experimentos realizados, a variação das espessuras obtidas não foi significativa. O aumento observado nas espessuras médias das membranas após o tratamento por DMCD pode ser justificado devido ao acúmulo do sal iodeto de potássio, utilizado no preparo das soluções sintéticas de iodo. Nota-se que o aumento mais relevante na espessura foi evidenciada no Experimento 03, no qual utilizou-se a solução sintética de iodo de maior concentração (1000 mg/L), conforme esperado.

4.2.3.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior

Na Figura 11 está apresentado o espectro de FTIR-ATR da membrana intacta, utilizada em todos os experimentos de DMCD. Foram identificados no espectro os números de onda em 1205 e 1153 cm^{-1} , indicando a presença do grupo químico

organofluorado, que contém ligações carbono-flúor, característico da membrana de PTFE.

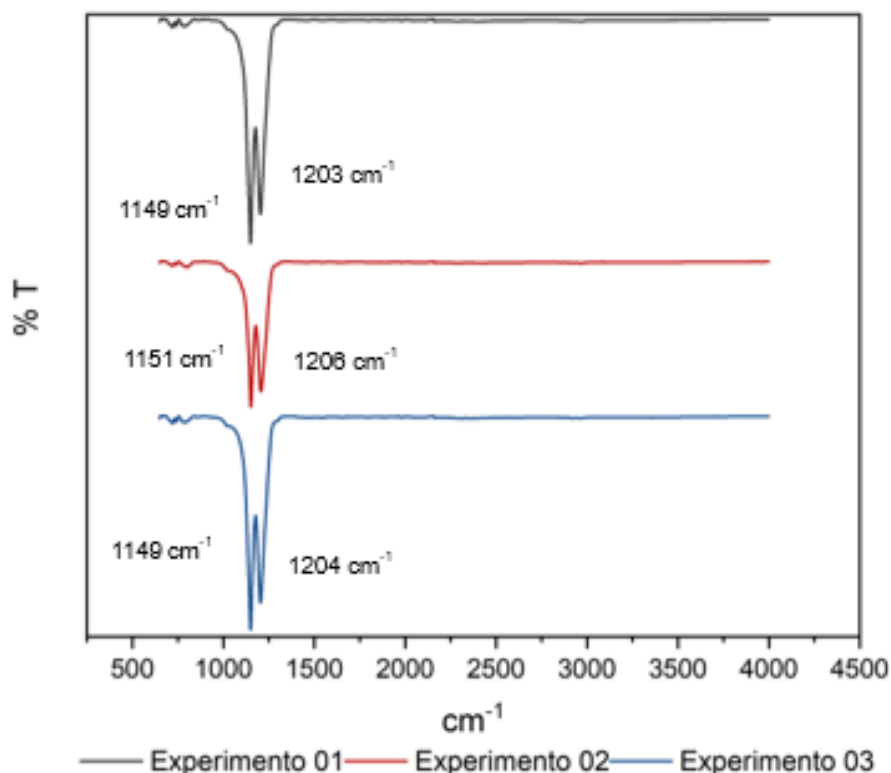
Figura 11 – Espectro de FTIR-ATR da membrana intacta utilizada nos experimentos de DMCD.



Fonte: Autor (2023).

Na Figura 12 são apresentados os espectros de FTIR-ATR das membranas contaminadas, ou seja, utilizadas nos experimentos de DMCD com as diferentes soluções sintéticas de iodo.

Figura 12 – Espectro de FTIR-ATR das membranas utilizadas no Experimentos de DMCD com as soluções sintéticas de iodo.



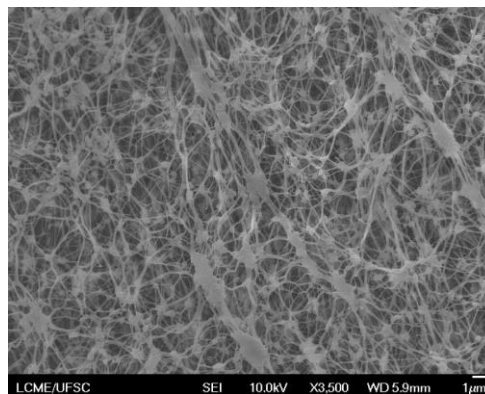
Fonte: Autor (2023).

Com base nos resultados dos espectros FTIR-ATR, pode-se afirmar que não houve alterações dos grupos químicos característicos do material da membrana intacta, visto que as membranas contaminadas apresentaram picos entre 1149 e 1206 cm^{-1} , correspondentes a grupos funcionais com ligações carbono-flúor.

Desta forma, a membrana de PTFE não teve as suas estruturas superficiais alteradas pela deposição dos contaminantes das águas residuais, o que é satisfatório, uma vez que isto prolonga a vida útil da membrana e preserva os seus grupos funcionais (RAMLOW, 2018).

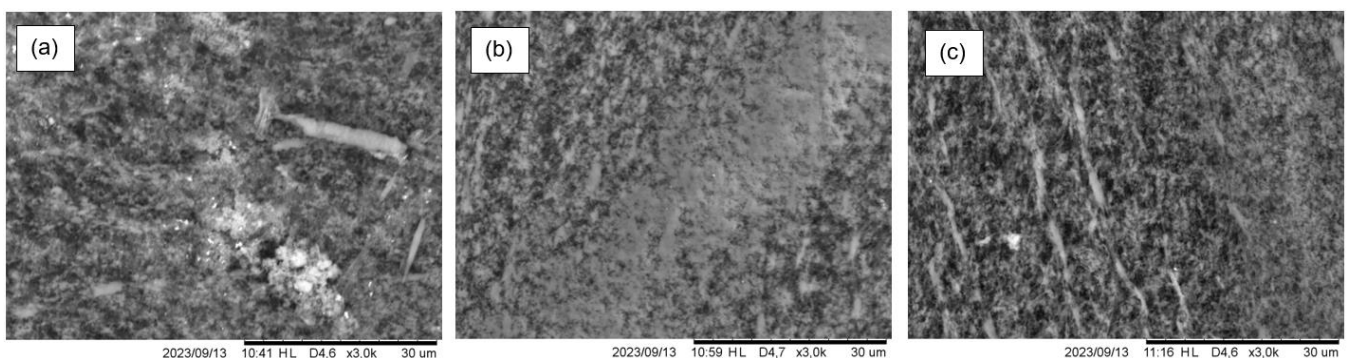
O aspecto morfológico da superfície das membranas foi verificado por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 13 é exibida a fotomicrografia da membrana de PTFE intacta e na Figura 14 são visualizadas as fotomicrografias das superfícies superiores das membranas de PTFE contaminadas.

Figura 13 - Fotomicrografia da superfície superior da membrana de PTFE intacta gerada por MEV ampliadas 3000x.



Fonte: Autor (2023).

Figura 14 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas em 3000x, sendo (a), (b) e (c) referente aos experimentos com as soluções sintéticas de iodo com concentrações de 200, 600 e 1000 mg/L respectivamente.



Fonte: Autor (2023).

Comparando-se as membranas contaminadas com a de PTFE intacta, nota-se que ao longo do processo de DMCD, moléculas das soluções sintéticas se agregam dentro dos poros e na superfície das membranas, originando a deposição de soluto, podendo originar o fenômeno de *fouling* em uma operação de longa duração.

A camada adicional de soluto sobre a membrana pode reduzir a área de poros abertos disponíveis para transferência de massa e calor, resultando assim no declínio de fluxo de permeado. No entanto, para os experimentos realizados não foi observado um declínio imediato do fluxo de permeado, devido ao baixo tempo de operação.

Visualmente foi observado que a membrana de PTFE possuiu uma tendência de deposição que não ocupa a sua superfície por inteira. Porém, destaca-se que maior deposição é encontrada a medida que a concentração de iodo na solução de alimentação é incrementada. No Anexo A são apresentadas as membranas contaminadas, utilizadas nos Experimentos com as soluções sintéticas de iodo.

4.3. Aplicação de DMCD em águas residuais da indústria química

Conforme mencionado anteriormente, atualmente a indústria química fornecedora das amostras realiza um pré-tratamento em suas águas residuais, a partir da utilização de produtos químicos. A fim de se avaliar a real necessidade de realizar o tratamento em questão, anteriormente à aplicação do sistema DMCD, analisou-se alguns parâmetros nas amostras da mesma água residual, com e sem a utilização destes produtos químicos.

Na Tabela 7 exibe-se os resultados obtidos para os contaminantes analisados nas amostras da água residual da indústria química.

Tabela 7 – Caracterização da água residual da indústria química, com e sem tratamento prévio.

Contaminante	Água residual sem tratamento prévio	Água residual com tratamento prévio
Iodo (mg/L)	667,96	595,63
Cobalto (mg/L)	<0,19	<0,19
Surfactantes (mg/L)	0,60	0,71
Condutividade (µs/cm)	2980	2980
Nitrogênio (mg/L)	220	360

Fonte: Autor (2023).

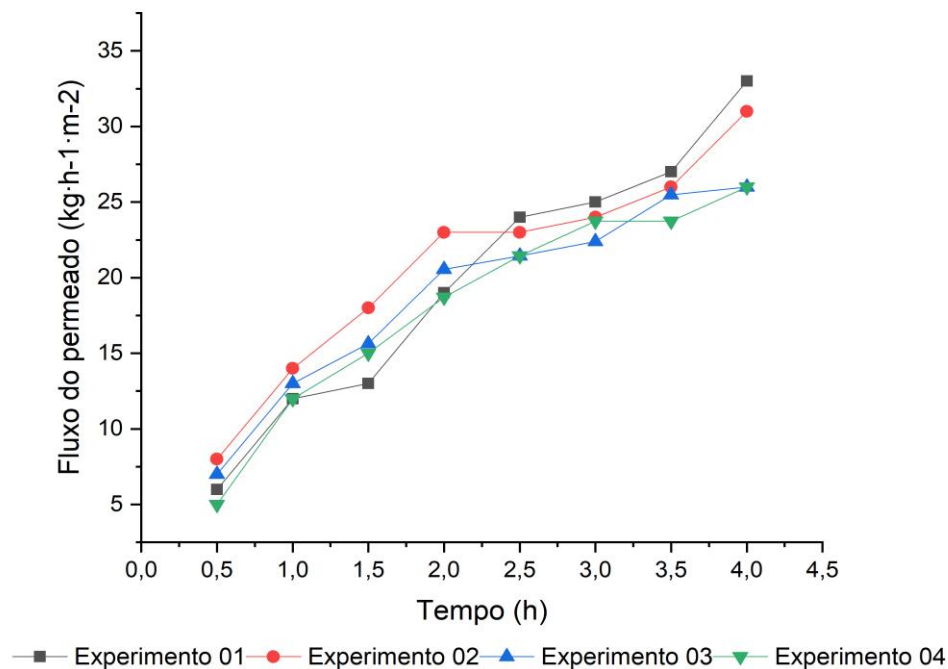
Nota-se que a utilização de produtos químicos, como forma de tratamento prévio para as águas residuais, não interfere de forma relevante na redução dos contaminantes.

Desta maneira, definiu-se que para os experimentos de aplicação do sistema DMCD, que seriam utilizadas as águas residuais da indústria química sem a adição de produtos químicos. No entanto, foi realizado a filtração da alimentação, conforme a descrição apresentada na Tabela 4.

4.3.1. Fluxo do permeado

Na Figura 15 é apresentado o fluxo de permeado em função do tempo de operação do processo de DMCD aplicado ao tratamento das águas residuais da indústria química, com a membrana de PTFE.

Figura 15 – Fluxo de permeado em função do tempo de operação, do processo de DMCD aplicados aos experimentos das águas residuais da indústria química, com a membrana de PTFE (condições operacionais: $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v_a = 1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_p = 20\text{ }^\circ\text{C}$ e $v_p = 0,5\text{ L}\cdot\text{m}$



Fonte: Autor (2023).

Verifica-se aumento no fluxo de permeado com o aumento do tempo de tratamento por DMCD para todas as amostras de águas residuais testadas, sendo os maiores fluxos de permeado obtidos no tratamento da água residual A sem filtração do Experimento 1 (de 33,85 kg.h⁻¹.m⁻²) e da água residual A do Experimento 2 com filtração (de 31 kg.h⁻¹.m⁻²). Observa-se que, apesar das variações, os fluxos finais dos Experimentos 1 e 2 apresentaram pouca diferença, indicando que a filtração prévia emerge como uma opção interessante, permitindo a redução de *fouling* da membrana.

Nota-se que nos Experimentos 2, 3 e 4, os padrões dos fluxos de permeado assemelham-se aos obtidos nos experimentos utilizando as soluções sintéticas de iodo. Em ambos os casos, destaca-se a diminuição do fluxo conforme ocorre o aumento da concentração de iodo.

Nos experimentos conduzidos com as águas residuais da indústria química, os fluxos de permeado apresentaram valores inferiores, aproximadamente 19%, em comparação com os obtidos nos experimentos utilizando soluções sintéticas de iodo. Tal comportamento é justificado pela presença dos outros componentes presentes nas águas residuais, como por exemplo os sólidos totais.

A variação do fluxo de permeado verificada nos experimentos realizados com as águas residuais, também pode ser explicada devido à estabilização do sistema às condições operacionais. O mesmo foi observado e relatado por Mokhtar *et al.* (2016), durante a recuperação de efluentes têxteis.

4.3.2. Remoção dos contaminantes das águas residuais da indústria química

4.3.2.1. Iodo

As concentrações de iodo obtidas nos experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações de iodo obtidas nos processos de DMCD aplicada as águas residuais da indústria química.

Experimento	Concentração de iodo (mg/L)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	169,8	276,1	29,73
Experimento 02	254,8	186,9	25,48
Experimento 03	622,0	789,1	213,3
Experimento 04	1006,7	840,3	51,19

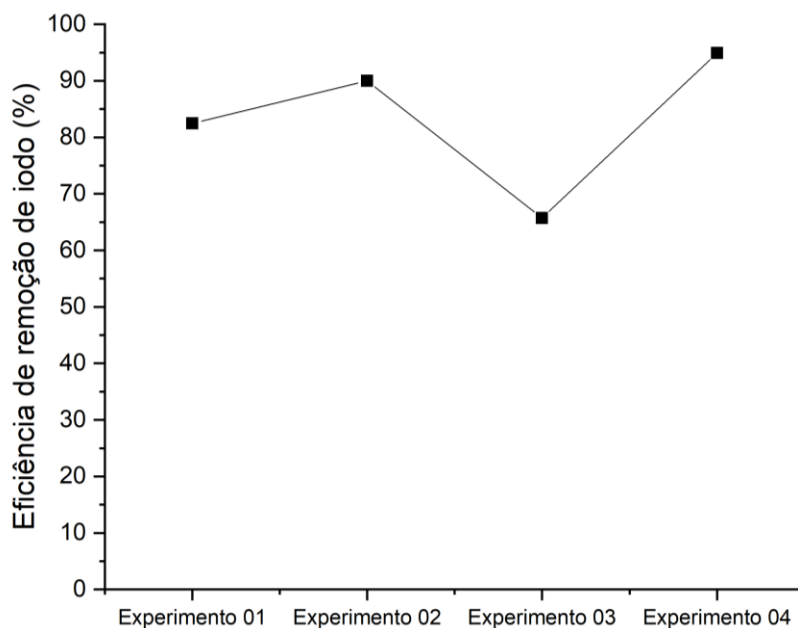
Fonte: Autor (2023).

Observa-se que em todos os experimentos realizados, as concentrações de iodo no permeado foram inferiores à alimentação (analisados nas amostras das águas residuais da indústria química), sendo o menor valor encontrado (de 25,48 mg/L) no Experimento 02, no qual utilizou-se a água residual A, previamente filtrada. Este resultado reforça a indicação de realizar uma filtração antes do processo de membranas.

Nota-se que tanto nos permeados gerados nos experimentos, quanto nas águas residuais, os valores de iodo são elevados e isso se deve ao fato da empresa possuir como um dos principais produtos os sais de iodo.

A Figura 16 apresenta as eficiências de remoção de iodo empregando o tratamento por DMCD, em cada ensaio realizado, sendo os maiores valores encontrados de 95% no Experimento 01 referente às águas residuais e de 97% no Experimento 04 referente às soluções sintéticas, sendo estas com maiores concentrações de iodo antes do tratamento por DMCD.

Figura 16 – Eficiência de remoção do parâmetro iodo pelo tratamento por DMCD.



Fonte: Autor (2023).

Ao avaliar os Experimentos 01 e 02, nos quais utilizou-se a mesma água residual, porém sem a filtração prévia no primeiro, verifica-se que a diferença de eficiência de remoção para o iodo foi de apenas 2,87%.

4.3.2.2. Cobalto

Na Tabela 9 estão dispostas as concentrações de cobalto obtidas nos experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química.

Tabela 9 – Concentrações de cobalto obtidas nos processos de DMCD.

Experimento	Concentração de cobalto (mg/L)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	23,2	6,45	<1
Experimento 02	21,9	24,1	<1
Experimento 03	<1	<1	<1
Experimento 04	5,32	5,38	<1

Fonte: Autor (2023).

Observa-se que em todos os experimentos realizados, as concentrações de cobalto no permeado foram menores que 1,00 mg/L.

Ressalta-se que as resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 182/2021 também não estabelecem limites máximos para este contaminante, em relação ao lançamento de efluentes, no entanto o limite de cobalto nos rios de acordo com a resolução CONAMA 357/2005 de classe 3 é de 0,2 mg/L. No estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, a resolução SEMA nº 419/2020, que estabelece os critérios para água de reuso para fins agrícolas e florestais, apresenta o limite de 0,05 mg/L para este parâmetro.

Devido ao equipamento utilizado para a determinação deste parâmetro possuir limite mínimo de detecção de 1,00 mg/L, resultados abaixo deste valor não foram detectados. Por este motivo, não foi possível calcular a eficiência de remoção

4.3.2.3. Nitrogênio

As concentrações de nitrogênio obtidas nos experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química estão dispostas na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações de nitrogênio obtidas nos processos de DMCD.

Experimento	Concentração de nitrogênio (mg/L)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	100	190	<10
Experimento 02	160	420	<10
Experimento 03	260	260	16
Experimento 04	300	900	17

Fonte: Autor (2023).

Observa-se que os melhores resultados foram obtidos nos Experimentos 01 e 02, nos quais utilizou-se a mesma água residual, porém sem a filtração prévia no primeiro.

O equipamento utilizado para a determinação deste parâmetro possui limite mínimo de detecção de 10,00 mg/L. Desta forma, resultados abaixo deste valor não

serão detectados. Por este motivo, não foi possível calcular a eficiência de remoção para as águas residuais dos Experimentos 01 e 02.

Para remoção de nitrogênio em efluentes, comumente são utilizadas a nitrificação e a desnitrificação por meio de processos biológicos aeróbicos e anaeróbicos. Zoppas (2012) aplicou estes processos em soluções sintéticas e obteve remoção média de nitrogênio de 96,6%, valor próximo aos encontrados nos Experimentos 03 e 04, nos quais foram obtidas eficiências de 93,8 e 94,3% respectivamente.

Atualmente, o parâmetro nitrogênio não é limitado pelas resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 182/2021 quanto ao seu lançamento em efluentes, entretanto, o parâmetro nitrogênio amoniacal deve atender o limite de 20 mg/L conforme exigido pela resolução CONAMA nº 430/2011.

4.3.2.4. Surfactantes

Na Tabela 11 estão dispostas as concentrações de surfactantes obtidas nos experimentos de DMCD com as águas residuais.

Tabela 11 – Concentrações de surfactantes obtidas nos processos de DMCD.

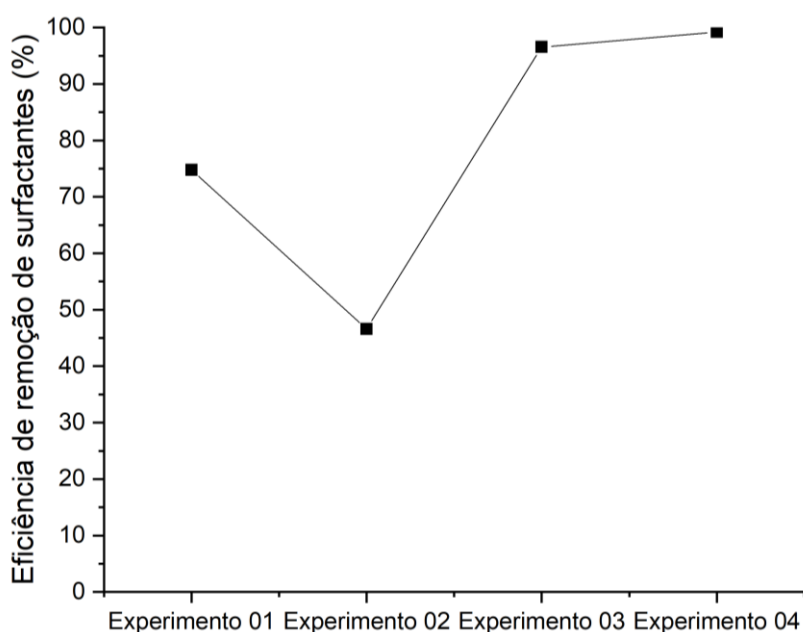
Experimento	Concentração de surfactantes (mg/L)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	1,23	3,50	0,31
Experimento 02	0,73	3,02	0,39
Experimento 03	10,4	49,6	0,36
Experimento 04	20,4	14,8	0,16

Fonte: Autor (2023).

Observa-se que em todos os experimentos realizados, os valores de surfactantes no permeado atenderam à legislação estadual, visto que a resolução CONSEMA nº 182/2021 limita este contaminante em 2,00 mg/L, sendo o menor valor identificado no Experimento 04 (0,16 mg/L). A resolução CONAMA nº 430/2011 não limita o parâmetro em questão, quanto ao seu lançamento em efluentes.

Na Figura 17 estão dispostas as eficiências de remoção de surfactante obtidas nos experimentos de DMCD aplicada às águas residuais da indústria química, sendo os maiores percentuais de remoção observados para as águas residuais do Experimento 03, de 97%, e do Experimento 04, de 99%. Estas águas residuais apresentavam os maiores teores de surfactantes antes do tratamento por DMCD.

Figura 17 – Eficiência de remoção do parâmetro surfactantes empregando a DMCD.



Fonte: Autor (2023).

Importante ressaltar que a maioria dos compostos incrustantes, como componentes orgânicos, são removidos da superfície da membrana por limpeza física e/ou química adequada, mas alguns compostos, como por exemplo surfactantes, podem se unir quimicamente à superfície da membrana de maneira que não possam ser facilmente removidos (RAMLOW, 2018). Desta forma, caso a membrana esteja incrustada, o processo de DMCD pode ter resultados comprometidos, como a redução do fluxo de permeado e o saturamento precoce das membranas.

Com isso, pré-tratamentos específicos para remoção de surfactantes, como coagulação e precipitação, podem ser necessários para possibilitar a recuperação de água pelo processo de DMCD.

4.3.2.5. Condutividade

As condutividades elétricas obtidas nos experimentos de DMCD aplicada às águas residuais da indústria química estão dispostas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condutividade elétrica das águas residuais obtidas nos experimentos de DMCD.

Experimento	Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	15240	1673	18,30
Experimento 02	15230	17000	18,27
Experimento 03	34600	38000	24,70
Experimento 04	36000	40100	20,00

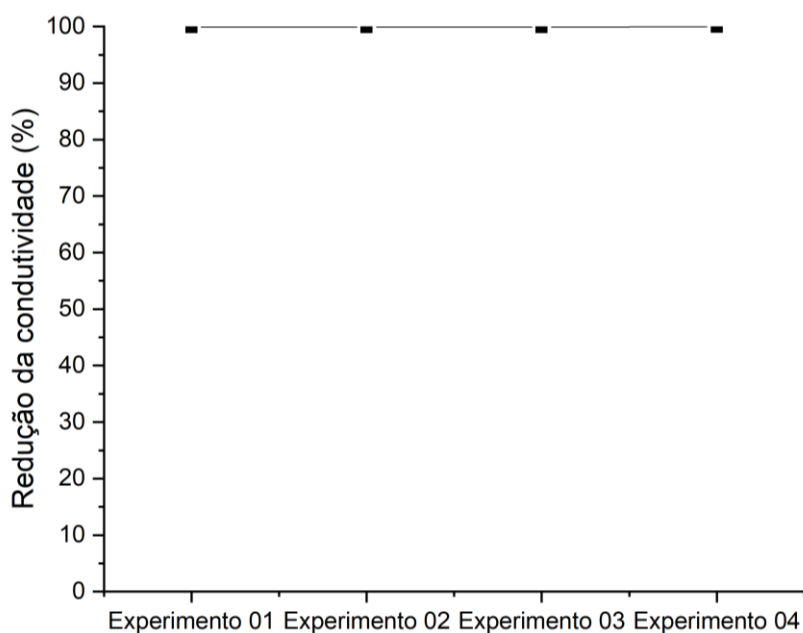
Fonte: Autor (2023).

Devido aos processos produtivos da indústria química e os produtos gerados, as águas residuais muitas vezes são consideravelmente salinas e possuem, conseqüentemente, valores altos de condutividade elétrica, conforme observado na Tabela 12.

Nos permeados, o menor valor de condutividade elétrica obtido foi para o Experimento 02 (de 18,27 $\mu\text{s}/\text{cm}$), no qual utilizou-se a água residual A, previamente filtrada. No Experimento 01, em que utilizou-se a mesma água residual, sem o tratamento prévio por filtração, o valor foi semelhante (de 18,30 $\mu\text{s}/\text{cm}$). Os valores de condutividade elétrica iniciais dessas águas residuais foram muito próximos, indicando que a filtração não influenciou neste parâmetro, o que ocorreu devido à água residual da indústria química ser constituída, principalmente, de sólidos solúveis dissolvidos.

Na Figura 18 estão apresentadas as reduções da condutividade elétrica das águas residuais, nos experimentos de DMCD.

Figura 18 – Redução da condutividade elétrica das águas residuais nos experimentos de DMCD



Fonte: Autor (2023).

Verifica-se que a DMCD ocasionou reduções de condutividade elétrica superiores a 99%, para todos os experimentos realizados. Desta maneira, conclui-se que este parâmetro não sofre interferência caso a água residual não seja previamente filtrada antes do processo de DMCD.

Altos valores de condutividade no permeado estão associados à passagem de soluções salinas através da membrana e isso pode ser explicado pela redução de sua hidrofobicidade, devido à cristalização na sua superfície e no interior de seus poros (QTAISHAT; MATSUURA, 2015).

Ressalta-se que as resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 182/2021 também não estabelecem limites máximos para este parâmetro, em relação ao lançamento de efluentes. Entretanto, a NBR 16783/2019, que trata a respeito de fontes alternativas de água não potável em edificações, estabelece o limite de 3200 $\mu\text{s}/\text{cm}$ para este parâmetro. Além disso, a Deliberação Normativa nº 65/2018, do Estado de Minas Gerais, cita que para o reuso de efluentes tratados na modalidade agrossilvipastoril, a condutividade elétrica deve atender o limite máximo de 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Desta forma, em todos os experimentos realizados, os permeados apresentaram

valores aceitáveis para o uso em atividades como lavagem de veículos, irrigação para fins paisagísticos, sistema de resfriamento de telhado e descarga de bacias de sanitários/mictórios.

4.3.2.6. Sólidos suspensos totais

As concentrações de sólidos suspensos totais obtidas nos experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química estão dispostas na Tabela 13.

Tabela 13 – Concentrações de sólidos suspensos totais obtidas nos processos de DMCD.

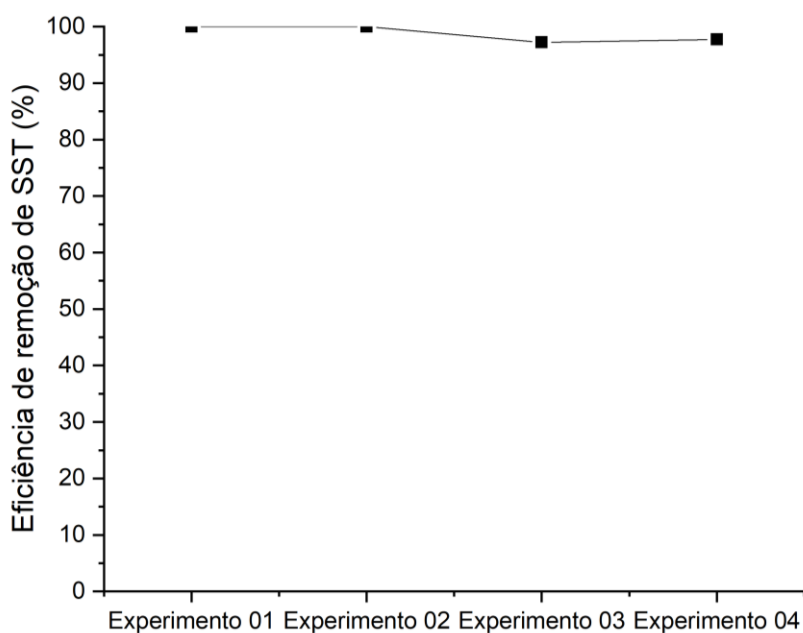
Experimento	Concentração de sólidos suspensos totais (mg/L)		
	Água residual	Retido	Permeado
Experimento 01	5352	2316	0
Experimento 02	386	868	0
Experimento 03	4680	4010	130
Experimento 04	8390	4390	190

Fonte: Autor (2023).

Observa-se que em todos os experimentos realizados houve a redução na concentração de sólidos suspensos totais, sendo que nos Experimentos 01 e 02, nos quais utilizou-se a mesma água residual, sem e com filtração prévia, respectivamente, não foram identificados sólidos suspensos totais no permeado.

Na Figura 19 estão dispostas as eficiências de remoção de sólidos suspensos totais obtidas para os experimentos, sendo os valores máximos de remoção de 100% identificados nos Experimentos 01 e 02.

Figura 19 – Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais das águas residuais por DMCD.



Fonte: Autor (2023).

Weschenfelder (2015) fez a aplicação de membranas cerâmicas no tratamento de águas produzidas em unidades marítimas de produção de petróleo e também obteve redução no parâmetro sólidos suspensos totais.

A remoção dos sólidos suspensos totais previne fatores que possam interferir, de maneira negativa no processo DMCD. De acordo com Dunham e Kronmiller (1995), existem quatro agentes causadores de *fouling*: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos de origem biológica e não biológica.

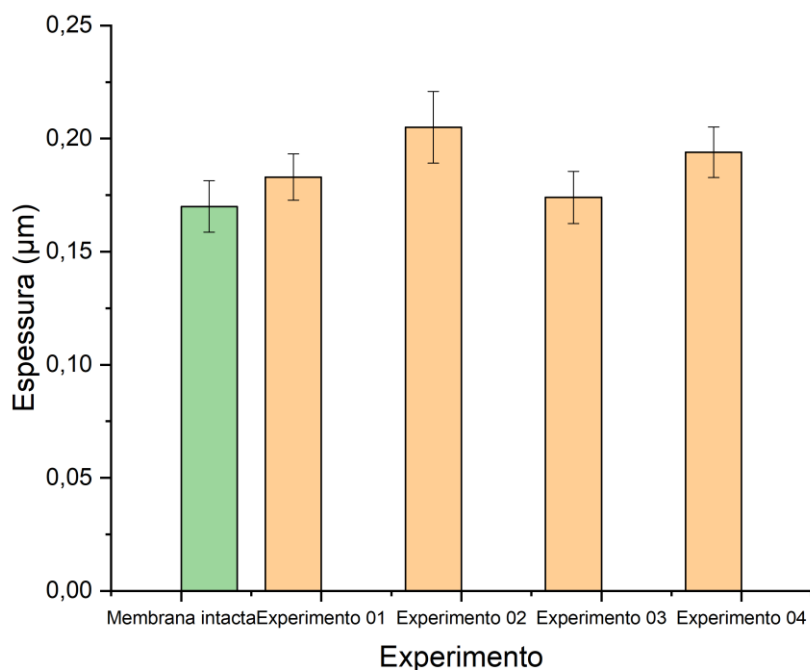
Para os sólidos suspensos totais, as resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 182/2021 não estabelecem limites máximos, em relação ao lançamento de efluentes.

4.3.3. Caracterização das membranas utilizadas com águas residuais da indústria química

4.3.3.1. Espessura

Na Figura 20 são apresentados os valores médios de espessura das membranas intactas e após a realização dos experimentos com as águas residuais da indústria química.

Figura 20 – Espessuras das membranas intactas e após os experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química.



Fonte: Autor (2023).

Assim como nos experimentos realizados com as soluções sintéticas de iodo, a membrana intacta apresentou espessura média de $0,170 \pm 0,011 \mu\text{m}$. As membranas após DMCD exibiram valores distintos de espessuras médias, variando entre $0,1724$ e $0,205 \mu\text{m}$. O aumento observado nas espessuras médias das membranas após o tratamento das águas residuais por DMCD pode ser justificado

devido ao acúmulo de compostos químicos e sólidos presentes nas águas residuais, evidenciados nas análises físico-químicas realizadas.

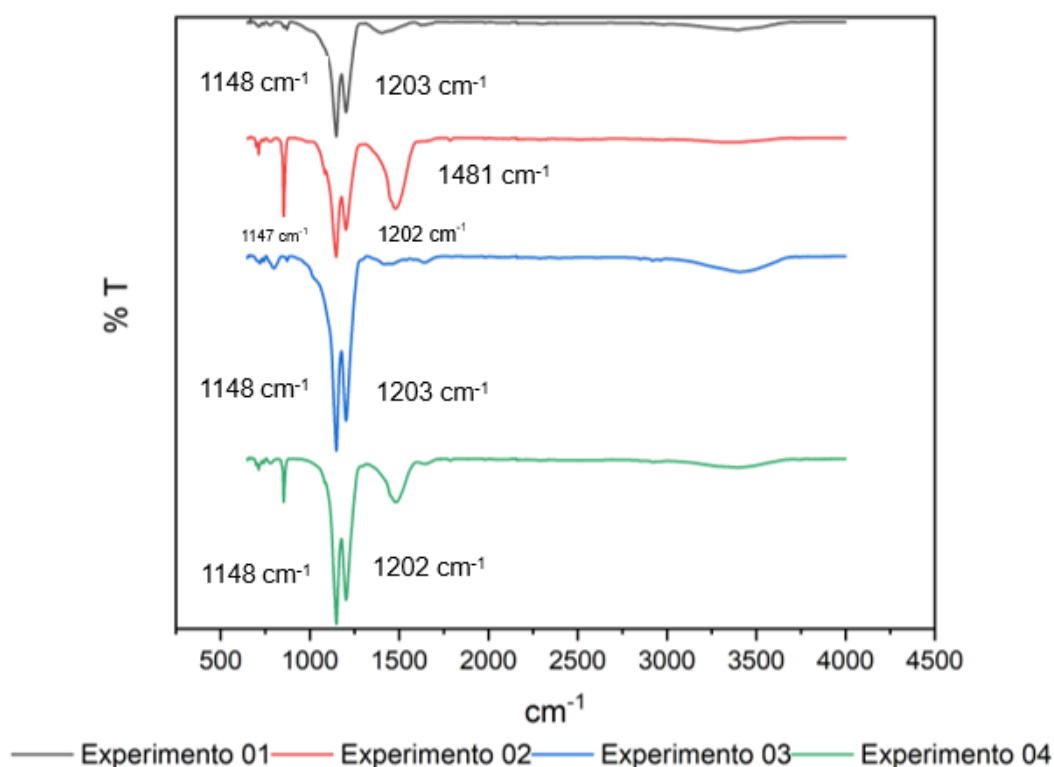
Importante destacar que não foram obtidos desvios padrões relevantes quanto à espessura das membranas, o que pode ser concluído devido aos baixos desvios associados às medidas realizadas (MARAFIGA, 2022).

4.3.3.2. Grupos funcionais e morfologia da superfície superior

Conforme apresentado na Figura 11, foram identificados no espectro da membrana intacta os números de onda em 1205 e 1153 cm^{-1} , indicando a presença do grupo químico organofluorado, que contém ligações carbono-flúor, características da membrana de PTFE.

Na Figura 21 são apresentados os espectros de FTIR-ATR das membranas contaminadas, ou seja, utilizadas nos experimentos de DMCD com as diferentes amostras de águas residuais da indústria química, filtrada e não filtradas.

Figura 21 – Espectro de FTIR-ATR das membranas utilizadas no Experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química.



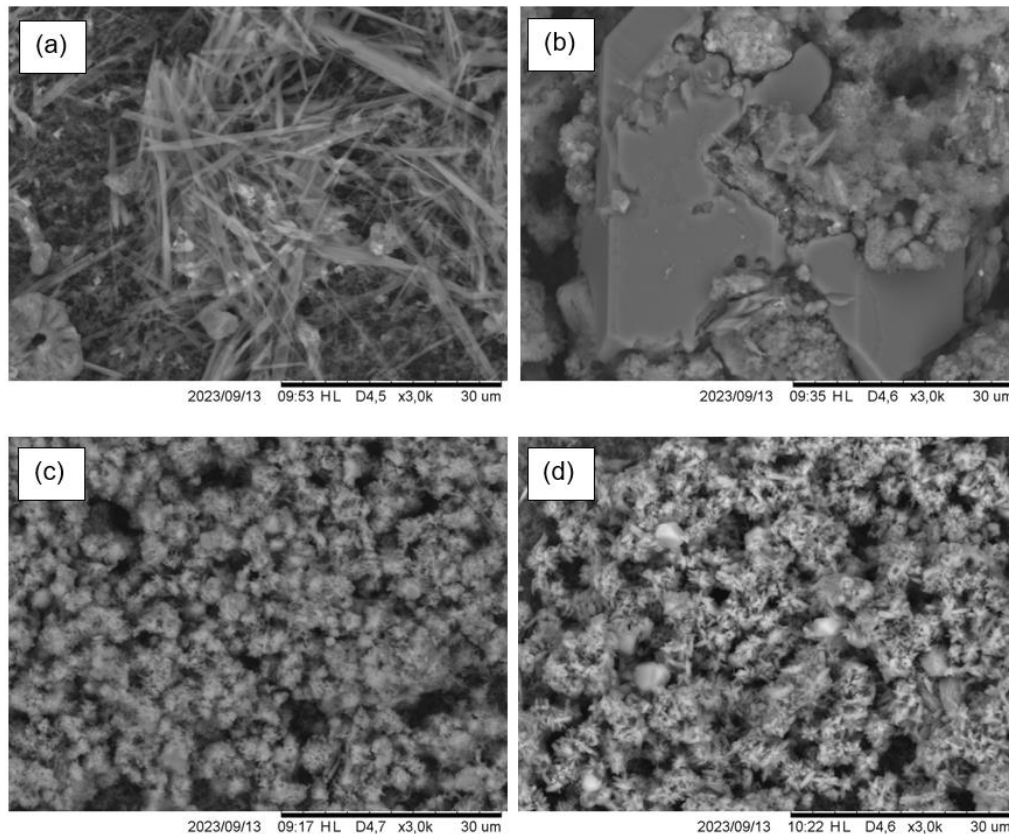
Fonte: Autor (2023).

Com base nos resultados dos espectros FTIR-ATR, pode-se afirmar que não foram identificadas alterações significativas dos grupos químicos característicos do material da membrana intacta, visto que as membranas contaminadas apresentaram picos em 1147 e 1203 cm^{-1} , correspondentes a grupos funcionais com ligações carbono-flúor.

Foram identificadas bandas de 1481 cm^{-1} , o que corresponde a grupos alcanos (CH_2 e $-\text{CH}_3$) (FONTES *et al.*, 2009; DOMINGUEZ; MENENDEZ, 2006), indicando assim a possível presença de derivados de óleo na membrana. Nos processos da indústria química não são utilizados derivados de óleo, entretanto, durante as atividades de manutenção são utilizados óleos hidráulicos. Gryta e Karakulski (1999) sugerem a combinação da tecnologia DM com um sistema de separação de óleo, a fim de evitar a permeação deste contaminante no permeado.

As imagens obtidas pela análise de MEV, com ampliação de 3000x, para os experimentos de DMCD aplicada as águas residuais da indústria química são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Fotomicrografias da superfície superior da membrana de PTFE geradas por MEV ampliadas em 3000x, sendo (a), (b), (c) e (d) referentes aos experimentos realizados com as águas residuais da indústria química A, B, C e D, respectivamente.



Fonte: Autor (2023).

Comparando-se as fotomicrografias das membranas contaminadas com a fotomicrografia da membrana intacta, apresentada na Figura 13, nota-se um acúmulo relevante de partículas sobre as membranas de PTFE após a aplicação do processo de DMCD com as águas residuais da indústria química. Este fenômeno pode ser justificado devido às substâncias presentes nas águas residuais, evidenciadas a partir das análises realizadas, como iodo, cobalto e os sólidos suspensos totais.

Diferente do observado nos experimentos realizados com as soluções sintéticas de iodo, as membranas contaminadas nos experimentos de DMCD com as águas residuais da indústria química apresentaram maior tendência de deposição de substâncias sobre toda a sua superfície.

Visualmente, foi possível observar compostos depositados apenas na membrana utilizada no Experimento 01, com a água residual da indústria química sem

filtração prévia. Nas demais membranas, incluindo as utilizadas nos experimentos com a solução sintética de iodo, não visualizou-se a deposição de compostos. No Anexo B são apresentadas as membranas contaminadas, utilizadas nos Experimentos com as águas residuais da indústria química.

CONCLUSÃO

No presente trabalho foi comprovada a potencialidade da aplicação do processo de DMCD ao tratamento de soluções sintéticas e águas residuais reais da indústria química, com a remoção e recuperação de compostos de interesse, como o iodo, cobalto, nitrogênio, surfactantes e sólidos suspensos totais, e a obtenção de água residual tratada, para possível reuso.

A partir da utilização de membranas planas comerciais de PTFE, no lado do permeado, os contaminantes apresentaram reduções, sendo obtidas eficiências de remoção superiores a 40%. No lado de alimentação, uma água com alta rejeição de contaminantes e concentração de compostos químicos foi obtida.

Devido ao adequado diâmetro médio dos poros, alta porosidade volumétrica, alta hidrofobicidade, baixo grau de absorção de líquido e morfologia superficial uniforme, os experimentos realizados com a membrana de PTFE, aplicadas ao tratamento das águas residuais e as soluções sintéticas de sais de iodo, apresentaram excelentes resultados de remoção dos contaminantes. Apesar das variações observadas, a filtração prévia das águas residuais surge como uma opção interessante, permitindo a redução do fenômeno *fouling nas membranas*.

As águas residuais assim como as soluções sintéticas apresentaram diferentes desempenhos de fluxo de permeado ao longo do tempo e isso ocorreu devido às diferentes concentrações de produtos químicos existentes em cada uma delas e a filtração prévia aplicada a partir do segundo experimento.

Após 04 horas, as membranas contaminadas dos experimentos realizados foram caracterizadas e observou-se que a deposição de contaminantes sobre a superfície foi mínima, mostrando que a tecnologia aplicada é válida para este tempo de operação.

Embora haja atualmente diversos estudos na literatura sobre as membranas utilizadas no processo de DM, sua disponibilidade no mercado ainda é limitada, devido principalmente à escassez de membranas altamente eficientes e prontamente disponíveis para comercialização. Atualmente, estão sendo desenvolvidas membranas específicas para o processo DMCD, entretanto as mesmas não são amplamente comercializadas.

Além dos avanços feitos no desenvolvimento de membranas em laboratório, a exploração das membranas comerciais pode proporcionar uma nova visão sobre a utilização e aplicação no processo de DM. São necessários progressos significativos, em termos de custos e aceitação de novas tecnologias pela indústria, para que o processo de DM se torne mais competitivo, alcançando assim maior crescimento no mercado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora o processo de DCMD apresente resultados promissores no tratamento de águas residuais da indústria química, mais pesquisas devem ser realizadas para viabilizar sua implementação. Ainda existe uma ampla área de pesquisa e algumas sugestões de temas futuros são descritas a seguir.

- i. Avaliar a influência de diferentes concentrações dos contaminantes na corrente de alimentação;
- ii. Avaliar diferentes condições operacionais para os fluxos de permeado e alimentação;
- iii. Desenvolver membranas ou promover modificações nas comerciais para suportarem diferentes temperaturas e efeitos dos auxiliares químicos presentes nas águas residuais das indústrias;
- iv. Avaliação de membranas omnifóbicas para utilização em águas residuais contendo derivados de óleo;
- v. Analisar a viabilidade econômica do processo de DMCD aplicado à indústria química.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM. O desempenho da Indústria Química Brasileira. [S.l.: s.n.], 2022.
- ADHAM, S. et al. Application of Membrane Distillation for desalting brines from thermal desalination plants. *Desalination*, v. 314, p. 101-108, 2013.
- ALCHEIKHHAMDON, A. A.; DARWISH, N. A.; HILAL, N. Statistical analysis of air-gap membrane desalination experimental data: Hypothesis testing. *Desalination*, [s. l.], v. 362, p. 117–125, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.003>.
- ALI, A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E. Optimization of module length for continuous direct contact membrane distillation process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v. 110, p. 188-200, 2016.
- ALI, A.; MACEDONIO, F.; DRIOLI, E.; ALJLIL, S.; ALHARBI, O. A. Experimental and theoretical evaluation of temperature polarization phenomenon in direct contact membrane distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 91, n. 10, p. 1966–1977, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.030>.
- ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, v. 287, p. 2-18, 2012.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ANDERSON, S. I.; KJELLANDER, N.; RODESJO, B. Design and field testes of a new membrane distillation desalination process. *Desalination*, v. 56, p. 345-354, 1985.
- ANDRADE, Laura Handam. Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso. Orientador: Miriam Cristina Santos Amaral, 2011. 214 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- ANEESH, V. et al. Distillation technology and need of simultaneous design and control: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 104, p. 19-242, 2016.
- ARAUJO, R. P.; BERTOLETTI, E.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; ZAGATTO, P. A. Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes

líquidos. São Paulo: Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, 1990.

ASHOOR, B. B. et al. Principles and applications of direct contact membrane distillation (DMCD): A comprehensive review. *Desalination*, v. 398, p. 222-246, 2016.

AZZAM, Mohammed OJ; AL-GHARABLI, Samer I.; ALRAWASH, Fadi F. Destilação por membrana air gap aplicada a águas residuais de lagares de azeite. *Revista de Engenharia Química Ambiental*, v. 5, pág. 108465, 2022.

BALANNEC, B; VOURCH, M; RABILLER-BAUDRY, M; CHAUFER, B. Estudo comparativo de diferentes membranas de nanofiltração e osmose reversa para tratamento de efluentes lácteos por filtração sem saída. *Set Purif Techno*; v. 42, p. 195–200, 2005.

BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and Purification of Whey Proteins by Ultrafiltration. *Desalination*, v. 278, p. 381–386, 2011.

BARATO, N.C, 2008. Clarificação de Suco de Caju Através de Separação por Membranas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2008.

BELLO, O. O.; OJUMU, T. V.; SOLONOM, B. O.; SONIBARE, J. A. Evaluation of microbial systems for bioremediation of petroleum refinery effluents in Nigeria *African Journal of Biotechnology*, v. 4, p. 31-35, 2005.

BERNARDIN, J. D. et al. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 40, n. 5, p. 1017-1033, 1997.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRAGA W. J. Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis. Defesa de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

BODELL, B. R. Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation. United States Patent Serial No. 285.032, 1963.

BORSCHIVER, S. Estudo do Impacto da Indústria Química na Economia através do Sistema de Contas Nacionais. Tese de Doutorado, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 2003.

BUSH, J. A.; VANNESTE, J.; CATH, T. Y. Membrane distillation for concentration of hypersaline brines from the Great Salt Lake: Effects of scaling and fouling on performance, efficiency and salt rejection. *Separation and Purification Technology*, v. 170, p. 78-91, 2016.

CAMACHO, L. M. et al. Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications. *Water*, v. 5, p. 94-196, 2013.

CAMELO, C. Reutilização das águas de tingimento utilizando a Nanofiltração. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Outubro de 2011. <http://hdl.handle.net/10400.22/2532>.

CHENG, S.; CHEN, S.; LYN, Y. Enhanced biodegradation of organic nitrogenous compounds in resin manufacturing wastewater by anoxic denitrification and oxic nitrification process. *Water Science and Technology*, v. 34, p. 35-41, 2006.

CHERYAN, M. (Ed.) Ultrafiltration and microfiltration handbook. Lancaster: Technomic Publ. 526 p, 1998.

CHUNG, H. W. et al. Multistage vacuum membrane distillation (MSVMD) systems for high salinity applications. *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 128-141, 2016.

CHIAM, C; SARBATLY, R.; Avaliação da energia geotérmica na dessalinização por destilação por membrana a vácuo. *Appl. Energy*. v. 12, p. 737–746, 2014.

CNI. O uso racional da água no setor industrial. [S.l: s.n.], 2017.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 201 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina. Resolução nº 182, de 06 de agosto de 2021. Estabelece as diretrizes para os padrões de lançamento de esgotos domésticos de sistemas de tratamento públicos e privados.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul. Resolução nº 419, de 13 de fevereiro de 2020. Estabelece critérios e procedimentos para a utilização de água de reúso para fins urbanos, industriais, agrícolas e florestais.

COSTA, L. M; SILVA, M. A Indústria Química e o Setor de Fertilizantes. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2011.

https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2025/1/A%20ind%C3%BAstria%20qu%C3%ADmica%20e%20o%20setor%20de%20fertilizantes_P_A

COSTA, F.C., CAMPOS, J. C., DEZOTTI, M. FONTOURA, G. A. T., RODRIGUES, F. A, M., SANT'ANNA, G. L. J. Tratamento de efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 8, n. 4, p 274-284, 2003.

CRISCUOLI, A.; BAFARO, P.; DRIOLI, E. Vacuum membrane distillation for purifying waters containing arsenic. *Desalination*, v. 323, p. 17-21, 2013.

DELLAMATRICE, P. M. Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP. 136 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DETONI, Terezinha; DONDONI, Paulo; PADILHA, Eder Antonio Padilha. A escassez da água: um olhar global sobre a sustentabilidade e a consciência acadêmica. XXVI Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2007.

DIEL, J. L. Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DOMINGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; PIS, P.P. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.77, p.127-132, 2006.

DRIOLI, E.; ALI, A.; MACEDONIO, F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, v. 356, p. 56-84, 2015.

DUARTE, A. A. B. G.; BALTAR, R. A INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL. 2008.

DUNHAM, S.R. & KRONMILLER, D.L. (1995) Membrane cleaning under the microscope: successful cleaning means knowing the foulant. Disponível em: <<http://www.pwtchemicals.com/science.shtml>>. Acesso em: 20, ago. 2023.

EIROA, M.; KENNES, C. VEIGA, M. C. Biological treatment of industrial wastewater containing formaldehyde and formic acid. *Water S.A.*, v. 32, n. 1, p. 115-118, 2006.

EL-BOURAWI, M. S. et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, v. 285, p. 4-29, 2006.

ELEIWI, F. et al. Dynamic modeling and experimental validation for direct contact membrane distillation (DMCD) process. *Desalination*, v. 384, p. 1- 11, 2016.

ELEIWI, F; LALEG-KIRATI, T M. Dynamic modeling and optimization in membrane distillation system. *Ifac Proceedings Volumes*, [s.l.], v. 47, n. 3, p.3327-3332, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.3182/20140824-6-za-1003.02475>. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.048>

EYKENS, L. et al. How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, p. 9333-9343, 2016b.

EYKENS, L. et al. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 182, p. 36-51, 2017.

FINDLEY, M. E. Vaporization through porous membranes. *Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development*, v. 6, p. 226- 230, 1967.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M.B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 85, p.184-191, 2009.

FREITAS, G. P.. et al. Identificação de impactos ambientais em empreendimento ou atividade de indústria química. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 10, n. 5, p. 66, 2015.

FURTADO, M. Reuso de Água - Tarifas em alta incentivam os primeiros projetos na indústria, 2000. <http://www.quimica.com.br/revista/qd444/reuso1.html>.

GABARDO, I. T.; MARTINS, M. D. M.; VITAL, R. L.; URURAHY, A. F. P. Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. *Revista de Microbiologia*, v. 29, n. 4, 1998.

GALEMBECK, F. et al. Indústria química: evolução recente, problemas e oportunidades Fernando Galembeck*, Ádamo César Mastrângelo dos Santos, Heloisa Cajon Schumacher, Márcia Maria Rippel e Renato Rosseto. v. 30, n. 6, p. 1413–1419, 2007.

GARCÍA, J. V.; DOW, N.; MILNE, N.; ZHANG, J.; NAIDOO, L.; GRAY, S.; DUKE, M. Membrane distillation trial on textile wastewater containing surfactants using hydrophobic and hydrophilic-coated polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes. *Membranes*, [s. l.], v. 8, n. 2, 2018.

GUO, Jiaxin et al. Comportamento de incrustação de membrana de PVDF carregada negativamente na destilação por membrana para remoção de antibióticos de águas residuais. *Journal of Membrane Science*, v. 12-19, 2018.

GIORDANO, G.. Tratamento e controle de efluentes industriais, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES*, v. ,1, n. 76 jan, 2004, p.1-84.

GORE, D. W. Gore-Tex membrane distillation. In: *PROCEEDINGS OF THE 10TH ANNUAL CONVENTION ON THE WATER SUPPLY IMPROVEMENT ASSOCIATION*, Honolulu, 1982. Anais...Honolulu, 1982.

GONZÁLEZ, D; AMIGO, J; SUÁREZ, F. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 80, p.238-259, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>

GRYTA, M. The study of performance of polyethylene chlorinetrifluoroethylene membranes used for brine desalination by membrane distillation. *Desalination*, v. 398, p. 52-63, 2016.

GRYTA, M. Fouling in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, [s. l.], v. 325, n. 1, p. 383–394, 2008.Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.001>.

GRYTA, M.; KARAKULSKI, K. The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions. *Desalination*, v. 121, n. 1, p. 23-29, 1999.

GUNKO, Sergey et al. Concentração de suco de maçã por destilação por membrana de contato direto. *Dessalinização*, v. 190, n. 1-3, pág. 117-124, 2006.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 180 p, 2006.

HAYER, H; BAKHTIARI, O; MOHAMMADI, T. Simulation of momentum, heat and mass transfer in direct contact membrane distillation: A computational fluid dynamics approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 21, p.1379-1382, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.009>.

HITSOV, I.; EYKENS, L.; SCHEPPER, W. De; SITTER, K. De; DOTREMONT, C.; NOPENS, I. Full-scale direct contact membrane distillation (DMCD) model including membrane compaction effects. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 524, p.245-256, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.044>.

KEZIA, K. et al. Direct contact membrane distillation for the concentration of saline dairy effluent. *Water Research*, v. 81, p. 167-177, 2015.

KHAYET, M. et al. Design of novel direct contact membrane distillation membranes. *Desalination*, v. 192, n. 192, p. 105-111, 2006.

KHAYET, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, n. 1-2, p. 56-88, 2011.

KIM, H.-C. et al. Membrane distillation combined with an anaerobic moving bed biofilm reactor for treating municipal wastewater. *Water Research*, v. 71, p. 97-106, 2015.

KIM, S.; WOO, D.; CHO, J. Application of direct contact membrane distillation process to treat anaerobic digestate. *Journal of Membrane Science*, v. 511, p. 20-28, 2016.

JACOB, Paulo et al. Destilação por membrana de contato direto para tratamento anaeróbico de efluentes. *Journal of Membrane Science*, v. 330-339, 2015.

JIA, F et al. Remoção de íons de estrôncio de águas residuais radioativas simuladas por destilação por membrana a vácuo. *Anais da energia nuclear*, v. 103, p. 363-368, 2017.

LAGANÀ, F; BARBIERI, G; DRIOLI, E. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science*, [s.l.], v. 166, n. 1, p.1-11, 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(99\)00234-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(99)00234-3).

LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 124, n. 1, p. 1-25, 1997.

LEE, J. G.; JEONG, S.; ALSAADI, A. S.; GHAFFOR, N. Influence of high range of mass transfer coefficient and convection heat transfer on direct contact membrane distillation performance. *Desalination*, [s. l.], 107 v. 426, p. 127–134, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.034>

LEFEBVRE, O. MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review, v. 40, p. 3671-3682, dec. 2006. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135406005082>.

LIU, Haiyang; WANG, Jian Long. Tratamento de águas residuais radioativas por meio de destilação por membrana de contato direto. *Revista de materiais perigosos* , v. 261, p. 307-315, 2013.

LONG, R.; LAI, X.; LIU, Z.; LIU, W. Direct contact membrane distillation system for waste heat recovery: Modelling and multiobjective optimization. *Energy*, [s.l.], v. 148, p.1060-1068, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.027>.

MADHUMALA, M et. al. Recuperação de ácido clorídrico e glicerol de soluções aquosas em indústrias de cloro-álcalis e processos químicos por técnica de destilação por membrana . *J. Taiwan Inst. Química. Eng . Instituto de Engenheiros Químicos de Taiwan*; 2014

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F., Reúso de Água. NISAM – USP, Barueri, SP, 579 p, 2003.

MANNA, A. K.; PAL, P. Solar-driven flash vaporization membrane distillation for arsenic removal from groundwater: Experimental investigation and analysis of performance parameters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 99, p. 51-57, 2016.

MARAFIGA, A.; MARANGONI, C. Desenvolvimento de Membranas de Poli(fluoreto de Vinilideno/Poli(etilenoglicol) com Carvão Ativado e Grafeno para a Recuperação de Água de Efluente Têxtil via Destilação por Membranas. 2022. 144 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

MARTINS, Alex. O planeta está sedento. *Folha Universal*, São Paulo, p. 2A, 16 nov. 2003.

METCALF; EDDY. *Wastewater engineering : treatment, disposal, *AND* reuse*. 3. ed. New York : McGraw-Hill, 1991.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Programa para gerenciamento de águas e efluentes nas indústrias, visando ao uso racional e á reutilização, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES*, v.4, n.1, jan, , p.11-15, 2000.

MOKHTAR, N. M. et al. The potential of direct contact membrane distillation for industrial textile wastewater treatment using PVDF-Cloisite 15A nanocomposite membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 111, p. 284-293, 2016.

MOKHTAR, N. M. et al. Preparation and characterization of PVDF membranes incorporated with different additives for dyeing solution treatment using membrane distillation. *Desalination Water Treatment*, v. 56, p. 1999-2012, 2015.

MORAES, D.S. de L.; JORDAO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. Rev. Saúde Pública [online]. Vol.36, n.3, pp. 370-374. ISSN 0034-8910. 2002.

MOSTAFA, MG et al. Destilação por membrana de efluente da indústria cárnica com membranas hidrofílicas de politetrafluoretileno revestidas com poliuretano. Membranas , v. 7, n. 4, pág. 55, 2017.

MOTTA, A. R. P.; MORAIS, J. T. G.; OLIVEIRA-ESQUERRE, K. P.; KIPERSTOK, A. O fouling no tratamento de águas e efluentes através de processos de membranas: o estado-da-arte em estudos do fenômeno e tecnologias e estratégias para superação do problema. I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental - I COBESA, [s. l.], p. 5, 2010.

MUHAMAD, NAS et al. Estudos de incrustação em membrana hidrofóbica de fibra oca de PVDF-bentonita durante destilação por membrana de efluente de fábrica de óleo de palma. Journal of Water Process Engineering , v. 102969, 2022.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 564 p, 1996.

NAIDU, G. et al. Comparação experimental de configurações de destilação por membrana submersa para tratamento de salmoura concentrada. Dessalinização, v. 420, pág. 54-62, 2017.

ORFI, J.; LOUSSIF, N.; DAVIES, P. A. Heat and mass transfer in membrane distillation used for desalination with slip flow. Desalination, v. 381, p. 135-142, 2016.

OSMAN, Muhammad S.; MASINDI, Vhahangwele; ABU-MAHFOUZ, Adnan M. Estudo computacional e experimental para dessalinização de efluentes industriais petroquímicos utilizando destilação por membrana de contato direto. Ciência Aplicada da Água , v. 1-13, 2019.

PANTOJA, C E. Cristalização assistida por destilação por membranas aplicada ao reuso de água: comparação com outros métodos de reuso, análise do processo e projeto hierárquico de processo. 2015. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

PELEGRINI, R.; MELCHIOR, Samuel Chaves. Influência do Ambiente Químico na Microbiota nos Processos de Tratamento Biológicos. In: V Fórum de Estudos Contábeis, 2005, João Pessoa. V Fórum de Estudos Contábeis, 2005.

PINTO, M.A.T.; FORESTI, E.; JÚNIOR, J.M. Reúso das Águas Residuárias. Uma Análise Crítica. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

QTAISHAT, M.R; MATSUURA, T. Modelling of pore wetting in membrane distillation compared with oevaporation. In: (ed) Pervaporatio, Vapour Permeation and Membrana Destillation, United Kingdom: Elsevier, 2015. Cap. 13, p.385-413. . ISBN 978-1-78242-246-4.

QUIST-JENSEN, C. A. et al. A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions. Journal of Membrane Science, v. 505, p. 167-173, 2016a.

QUIST-JENSEN, C. A. et al. Direct contact membrane distillation for the concentration of clarified orange juice. Journal of Food Engineering, v. 187, p. 37-43, 2016b.

RÁCZ, G. et al. Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, v. 58, n. 2, p. 81-91, 2014.

RAMLOW, H. Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria. 2018. 145 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

RANDOVÁ, A. et al. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid + polymer membrane systems. Separation and Purification Technology, v. 179, p. 475-485, 2017.

REZZADORI, K. Caracterização de membranas de nanofiltração e osmose inversa submetidas à permeação de n-hexano e CO₂ denso, 2014. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

RODRIGUES, M. B.; PAIVA, T. C. B.; SILVA, F. T. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1623-1627, 2007.

SEMA -

SILVA, R.; MARANGONI, C. Condições ótimas para tratamento de efluente têxtil usando destilação por membrana por contato direto. 2019. 117 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SOUZA, J. et al. A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA, Fortaleza, v. 8, n. 1, abr. 2014. ISSN 1982-5528. Disponível em: <<http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/217>>.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. 4. ed. Nova York: McGrawHill, 2003.

VENZKE, C. Destilação por membranas para o tratamento do Concentrado da osmose reversa da indústria petroquímica, 2021. Tese (Doutorado em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em minas, metalúrgica e de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

REZZADORI, K. et al. Effect of dense CO₂ on polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes and permeation of mixtures of macauba oil (*Acrocomia aculeata*) and CO₂. *Journal of Membrane Science*, v. 481, p. 195-206, 2015.

REZAEI, M.; WARSINGER, D. M.; LIENHARD V, J. H.; DUKE, M. C.; MATSUURA, T.; SAMHABER, W. M. Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. *Water Research*, [s. l.], v. 139, p. 329–352, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.058>.

SERGINA, L., Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração. Tese (Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SCHNIEDER, K.; VAN GASSEL, T. J. Membrane distillation. *Chemical Engineering & Technology*, v. 56, p. 514-521, 1984.

THOMAS, N.; SREEDHAR, N.; AL-KETAN, O.; ROWSHAN, R.; ABU AL-RUB, R. K.; ARAFAT, H. 3D printed triply periodic minimal surfaces as spacers for enhanced heat and mass transfer in membrane distillation. *Desalination*, [s. l.], v. 443, n. May, p. 256–271, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.06.009>

TIJING, L. D. et al. Fouling and its control in membrane distillation - A review. *Journal of Membrane Science*, v. 475, p. 215-244, 2015.

TOMASZEWSKA, M.; BIAŁOŃCZYK, L. Ethanol production from whey in a bioreactor coupled with direct contact membrane distillation. *Catalysis Today*, v. 268, p. 156-163, 2016.

WENZEL, H.; KNUDSEN, H. Water savings *AND* reuse in the textile industry. In: OMELCHENKO, A.; PIVOVAROV, A. A.; SWINDALL, W. J. (Ed.). Modern tools *AND* methods of water treatment for improving living standards. Amsterdam: Springer Netherlands, p. 169-189, 2005.

WESCHENFELDER, S. Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo. Rio de Janeiro, 2015. 247 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

WEYL, P. K. Recovery of demineralized water from saline waters. United States Patent Serial No. 3.340.186, 1967.

WILLIAM, F. A indústria química e o seu desenvolvimento no âmbito da engenharia. Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 30, p. 1–36, 2014. Disponível em: <https://www.abeq.org.br/comunicacao/rebeq/REBEQ_30_1_2014/Completo/REBEQ_v30n1.pdf>.

WINTER, D.; KOSCHIKOWSKI, J.; RIPPERGER, S. Desalination using membrane distillation: flux enhancement by feed water desaeration on spiral-wound modules. Journal of Membrane Science, v. 423-424, p. 215–224, 2012.

WONGTSCHOWSKI, P. Indústria Química: Riscos e Oportunidades. 2 ed. rev. e amp. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2002

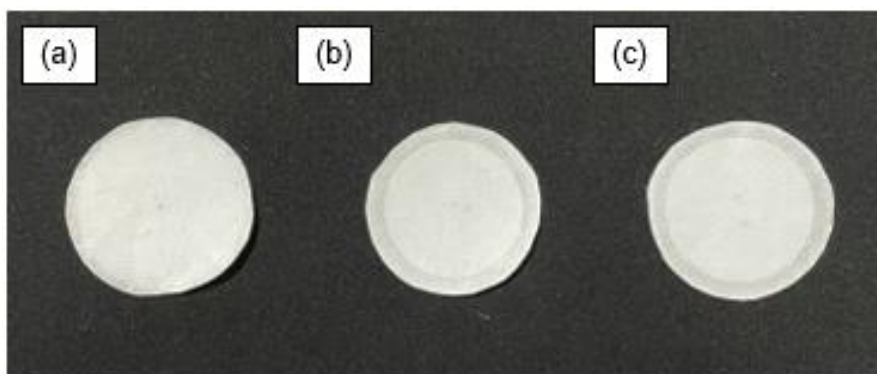
WU, J. et al. Photothermal nanocomposite membranes for direct solar membrane distillation. Journal of Materials Chemistry A, v. 5, p. 23712- 23719, 2017.

YUAN Y., LEE T.R. Contact Angle and Wetting Properties. Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences, vol 51. p. 3–34. Springer, Berlin, 2013.

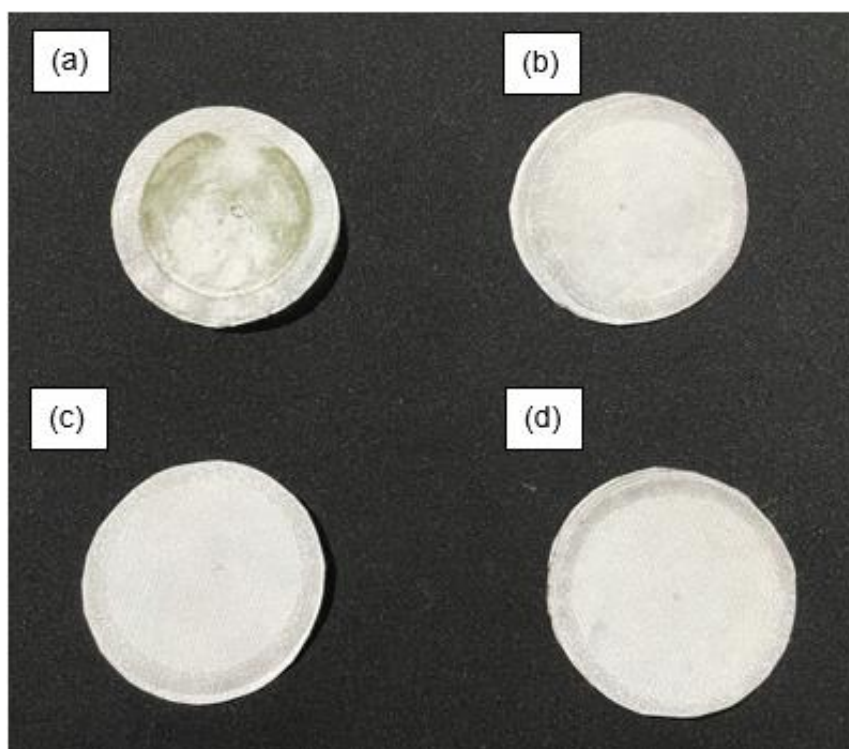
ZOTTI, J. Utilização de membranas de osmose inversa descartadas no reúso de efluente final da ETE de uma industria, 2019 2021. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

ZUO, J.; BONYADI, S.; CHUNG, TAI-SHUNG. Exploring the potential of comercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. Journal of Membrane Science, v. 497, p. 239-247, 2016.

ANEXO A – Imagens das membranas contaminadas utilizadas no (a) Experimento 01, (b) Experimento 02 e (c) Experimento 03 com as soluções sintéticas de iodo



ANEXO B – Imagens das membranas contaminadas utilizadas no (a) Experimento 01, (b) Experimento 02, (c) Experimento 03 e (d) Experimento 04, com as águas residuais da indústria química



Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 27/02/2024.

1. Identificação do material bibliográfico: () Tese (X) Dissertação () Relatório Técnico

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Letícia Vieira Aimi

Orientador: Noeli Sellin

Coorientador: Cintia Marangoni

Data de Defesa: 30/11/2023

Título: Destilação por Membranas aplicada ao tratamento de águas residuais da Indústria Química

Instituição de Defesa: Univille

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral (X) Sim () Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.



Assinatura do autor

Joinville, 27 de fevereiro de 2024

Local/Data