

## II-564 - RECUPERAÇÃO DO ÍNDIGO BLUE MEDIANTE USO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

**Luzia Sergina de França Neta<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ. Profª do Departamento de Química - CEFET-MG.

**Míriam Cristina Santos Amaral**

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

**Roberto Bentes de Carvalho**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Pará, Mestre e Doutor em Engenharia Química pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE/UFRJ. Diretor Comercial da PAM Membranas Seletivas Ltda.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Amazonas, 5253, Sala 401. Nova Suíça. Belo Horizonte. MG. 30.421-169. Brasil. Tel. + 55 (31) 3319-7151 - Fax: + 55 (31) 3319-7142 - e-mail: [lsfranca@deii.cefetmg.br](mailto:lsfranca@deii.cefetmg.br).

### RESUMO

Em plantas do processo produtivo têxtil observa-se o uso de uma grande quantidade de água que é utilizada desde o tingimento até para os sistemas de aquecedores que promovem a secagem do material obtido. Diante desse fato ocorre uma significativa geração de efluentes e perdas significativas de pigmentos utilizados em seu processo produtivo. Uma forma de minimizar a quantidade de material lançado no efluente é recuperar o pigmento insolúvel que deixa o processo de tingimento e reutilizá-lo neste mesmo processo. Uma forma de recuperar estes pigmentos é mediante uso dos processos de separação por membranas (PSM) que se apresenta como uma técnica promissora para recuperação desses pigmentos que se encontram em sua forma oxidada e insolúvel na fase líquida que deixa a cuba de tingimento. O pigmento insolúvel é recuperado por meio do uso dos PSMs e a corrente de concentrado desse processo retorna a cuba onde o mesmo é reduzido voltando a sua forma solúvel. Esta ação reduz de forma significativa a quantidade do corante que chega às unidades de tratamento de efluente. Este estudo tem como objetivo utilizar membranas de microfiltração para recuperação do índigo blue na sua forma oxidada reduzindo a presença deste nas correntes de efluente, bem como retornar este pigmento recuperado para o processo de tingimento, reduzindo desta forma os gastos com a matéria-prima e redução da carga que será tratada na unidade de tratamento de efluente. Os resultados obtidos por meio da microfiltração se mostraram promissores tanto com relação às condições operacionais quanto a remoção e concentração do índigo blue.

**PALAVRAS-CHAVE:** microfiltração, módulos pressurizados, recuperação de corante, índigo blue.

### INTRODUÇÃO

Durante o processo para obtenção da fibra tingida em indústrias têxteis observa-se a utilização de uma grande quantidade de água seja para o processo de tingimento propriamente dito ou para processos auxiliares como lavagem, branqueamento, aquecimento e secagem da fibra. O que se pode observar de forma direta é a geração de uma grande quantidade de efluente contendo uma carga de DQO moderada, sólidos suspensos, corantes dissolvidos que causam a cor nestes efluentes que necessitam de um extensivo tratamento visando o reuso e a descarga (UZAL *et al*, 2010).

Dentre os pigmentos utilizados nas indústrias têxteis encontram-se os corantes de cuba. O pigmento índigo blue é um exemplo de corante de cuba que é utilizado no tingimento de fios de algodão que são empregados na manufatura do jeans. O índigo blue é um composto sintético de estrutura química complexa e insolúvel em água (forma oxidada). Para que este pigmento tenha afinidade com a fibra, o mesmo deverá ser reduzido tornando-se assim solúvel em água e apresenta afinidade com a fibra.

O índigo blue em sua forma oxidada se apresenta com uma coloração azul e para que ocorra o processo de adesão na fibra o composto deve ser reduzido para que se torne solúvel no meio aquoso. O índigo blue é

reduzido a sua forma leucoíndico mediante adição do ditonito de sódio em solução alcalina, apresentando dessa forma uma coloração verde. Ao entrar em contato com a fibra, esta é suspensa da cuba de tingimento e em seguida é exposta ao ar para que ocorra a oxidação e fixação do corante que retorna a sua coloração azul. Finalizado o processo de fixação as fibras passam por um processo de lavagem para que ocorra a remoção do pigmento oxidado que não ficou completamente aderido a mesma (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005, SULLINS *et al*, 1978).

Durante esse processo de tingimento e lavagem há uma perda entre 5 e 20% de corante. Caso esta corrente seja descartado diretamente em corpos d'água poderão causar sérios danos ao meio ambiente. Uma forma de minimizar este impacto ambiental é recuperar o corante oxidado do processo de tingimento e lavagem. Esta ação também resultará em economia ao processo produtivo, pois o corante recuperado poderá retornar ao processo de tingimento (SULLINS *et al*, 1978, UZAL *et al*, 2010).

A tecnologia de microfiltração (MF) é um Processo de Separação por Membranas (PSM) que poderá ser utilizada para recuperação do pigmento insolúvel e retorná-lo ao processo de tingimento. O pigmento oxidado é recuperado na corrente de concentrado que deixa o equipamento de MF. Devido a problemas relacionados à incrustação sob a superfície da membrana em virtude da retenção do pigmento, recomenda-se o uso de sistemas que atuem na hidrodinâmica de escoamento para minimizar esse efeito (CHERYAN, 1995).

A MF utiliza uma barreira seletiva (membrana) que sob a ação de uma força motriz, gradiente de pressão entre os lados das membranas, podem promover a separação de determinados componentes de uma solução ou suspensão. Inúmeras vantagens fizeram com que a MF adquirissem "status" de processo comercial, tais como economia de energia, alta seletividade, separação de termolábeis e simplicidade operacional (DAVIS, 1992, HABERT *et al.*, 2003). Dentre os principais motivos para o crescimento deste mercado, deve-se considerar a necessidade do aumento da competitividade por parte das indústrias, levando a substituição de processos convencionais por processos mais eficientes e compactos, assim como o crescente rigor no controle ambiental, levando a redução na emissão de efluentes e na captação de água.

O baixo fluxo permeado foi, a princípio, um fator limitante à conquista desses processos no mercado. Este baixo fluxo deve-se a fatores inerentes como a polarização de concentração e formação de incrustações (DAVIS, 1992). Diversos estudos foram realizados a fim reduzir esses fatores que resultam na resistência ao transporte através da membrana. Outro fator limitante está relacionado ao desconhecimento desta tecnologia que resulta na operação inadequada dos sistemas.

O desconhecimento dos fenômenos da incrustação durante a operação dos equipamentos de membranas ainda é uma limitação ao crescimento do número de aplicações em larga escala destes sistemas, pois esta causa um declínio de fluxo de permeado, requer limpeza e substituição de membranas com frequência, acarretando em uma elevação do custo do processo de tratamento. Assim, é necessária uma melhor compreensão dos fenômenos de incrustação, bem como o estabelecimento de estratégias operacionais para se obter um maior controle operacional desses sistemas minimizando a ação do efeito da incrustação.

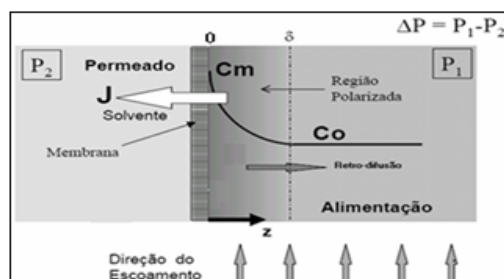
Esses fenômenos de incrustação são minimizados de acordo com o uso adequado dos módulos, manipulando as condições operacionais como a velocidade de escoamento, pressão operacional e a densidade de empacotamento. O controle dessas variáveis permitirá a operação adequada do processo de microfiltração, resultando em valores de fluxos estáveis e economicamente viáveis.

Uma forma de minimizar os efeitos das incrustações causadas pelo pigmento é operar o sistema em baixo valor de pressão e elevada vazão de escoamento no interior do módulo melhorando a hidrodinâmica. Dessa forma, o uso da MF se apresenta como um processo potencial na recuperação dos pigmentos oxidados no processo de tingimento e lavagem. Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso da microfiltração para recuperação do índigo blue em sua forma oxidada oriunda do processo de tingimento.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

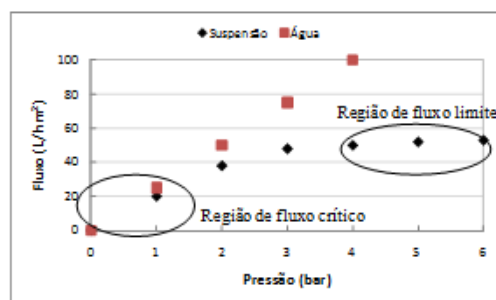
### POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES

Segundo CHERYAN, 1995, os sistemas que deverão ser utilizados para recuperação do índigo blue deverão apresentar uma boa hidrodinâmica para minimizar os efeitos da polarização de concentração e as incrustações. A polarização de concentração ocorre devido ao aumento da concentração dos componentes retidos na interface membrana/solução, é um fenômeno inerente aos PSM. Este efeito ocorre devido à seletividade da membrana ao soluto, resultando no aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana (BAKER, 2004, CHERYAN, 1998, DAVIS, 1992, HABERT *et al.*, 2006, MATSON, 1995). A Figura 1 ilustra a região polarizada próxima à superfície da membrana, representando o perfil de concentração da espécie retida.



**Figura 1: Região polarizada próxima à superfície da membrana. Condição de regime estabelecido no processo de microfiltração.**

Em condições de regime estabelecido, o fluxo convectivo que arrasta os solutos em direção a superfície da membrana é igual ao fluxo difusivo dos solutos da região polarizada para o seio da solução. A polarização de concentração é tida como um processo reversível (BELFORT *et al.*, 1994, DAVIS, 1992). Em virtude do aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, normalmente, observa-se um valor limite para o fluxo permeado com o aumento da pressão de operação do sistema, como representado na Figura 2. Isto ocorre devido à polarização de concentração, que aumenta a resistência ao transporte e compensa o aumento na força motriz (BAKER, 2004).



**Figura 2: Fluxo permeado em função da pressão aplicada. Região de fluxo limite e fluxo crítico.**

Os PSMs devem ser operados a pressões inferiores a que ocasiona o fluxo limite ou, caso contrário, apenas resultará em gastos desnecessários de energia. O valor da pressão no qual ocorre o fluxo limite é dependente do grau de polarização do sistema, da hidrodinâmica, da geometria do módulo e das características da suspensão ou do soluto em questão. De acordo com Field *et al.* (1995) o fluxo crítico para microfiltração é o fluxo abaixo do qual não é observado declínio do fluxo com o tempo e acima do qual ocorre incrustação, e seu valor depende da hidrodinâmica do processo. Alguns autores sugerem que para fluxos inferiores ao fluxo crítico não há incrustação por partículas coloidais e tanto a diferença de pressão através da membrana quanto o fluxo permeado permanecem constantes. Desta forma, o ideal é operar os sistemas com membranas em condições abaixo do fluxo limite e próximo do fluxo crítico.

## METODOLOGIA

Os módulos pressurizados contendo as membranas do tipo fibra oca foram submetidos a ensaios de permeação para determinação da condição limite para módulos contendo densidade de empacotamento distinta. Para cada densidade foi investigado o regime de escoamento ( $Re$ ) em 500, 1.250 e 2.000. Para representação da concentração do pigmento oxidado foi utilizada uma suspensão modelo contendo uma concentração de 2% (m/m) que representa uma perda deste produto no processo de tingimento em cuba de 20%.

## MEMBRANAS NA FORMA DE FIBRA OCA

Para a realização dos testes experimentais foram utilizadas membranas porosa do tipo fibra oca, tendo com base a poli (éter imida)- PEI, com tamanho médio de poros de  $0,5 \mu m$  e camada seletiva externa. As membranas de fibra oca foram fornecidas pela PAM Membranas Seletivas. As membranas de fibra oca foram caracterizadas quanto a sua permeabilidade.

## MÓDULOS DE PERMEAÇÃO

Os módulos de permeação foram preparados numa conformação semelhante a um trocador de calor tipo casco e tubo. Os módulos de permeação apresentavam um comprimento de 20 cm e densidade foi variada em 300, 1.000 e 1.500  $m^2/m^3$ . A densidade de empacotamento é a relação entre a área externa das fibras ocas e o volume interno dos módulos de permeação, representado o espaço disponível para escoamento do efluente bruto durante a permeação. As fibras foram fixadas no interior da carcaça de PVC mediante utilização de uma resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico). A resina de vedação também serve como uma barreira que separa a alimentação do permeado, Figura 3.

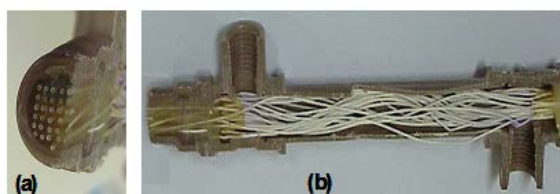


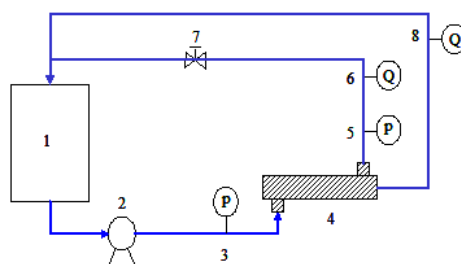
Figura 3: Módulo pressurizado: (a) Seção transversal do módulo de permeação; (b) Fibras dispostas longitudinalmente no interior da carcaça de PVC.

## SISTEMA MODELO

Os testes de permeação foram realizados utilizando uma suspensão contendo o pigmento índigo blue, *Dye Indigo B. Gran*, gentilmente cedido pela Quimanil. A concentração da suspensão foi de 2% (m/m) que representava uma perda deste produto na água de lavagem.

## SISTEMA DE PERMEAÇÃO

O sistema de permeação utilizado para os módulos pressurizados explora o escoamento tangencial da alimentação no interior do módulo de permeação. O escoamento tangencial visa à redução da camada polarizada sobre a superfície da membrana, bem como a redução do acúmulo de material. A Figura 4 apresenta um esquema do sistema de permeação tanto para o módulo pressurizado quanto para o módulo submerso.



**Figura 4: Sistema de microfiltração com escoamento tangencial. (a) 1 - tanque de alimentação, 2 - bomba centrífuga, 3 e 5 - manômetros, 4 - módulo de permeação, 6 - válvula para pressurização, 7 - rotâmetro alimentação e 8 - rotâmetro permeado.**

## VARIÁVEIS INVESTIGADAS

As variáveis investigadas para avaliação das condições operacionais para o sistema de microfiltração foram a densidade de empacotamento em 500, 1.000 e 1.500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e a vazão de alimentação representadas pelo Reynolds. Essas variáveis foram determinadas visando investigar os parâmetros operacionais que minimizem os efeitos inerentes como a polarização de concentração e as incrustações. A concentração da suspensão foi mantida constante em 2% (m/m). O permeado desse processo foi avaliado quanto à turbidez que era indicativa da retenção ou passagem do corante oxidado para o meio.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

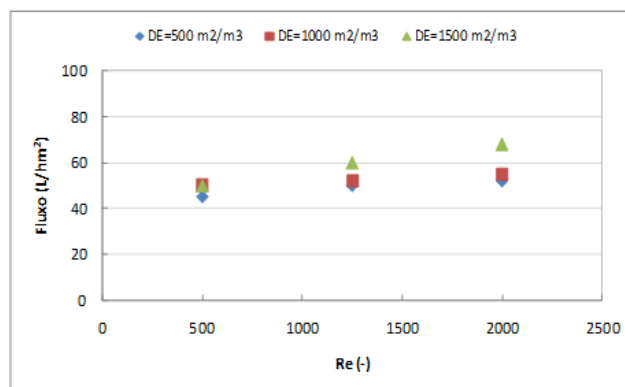
### CARACTERIZAÇÃO DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO

Os módulos de permeação foram caracterizados quanto a sua permeabilidade hidráulica. A permeabilidade ( $L_p$ ) é a razão entre o fluxo e a diferença de pressão através da membrana. Dessa forma, a determinação da permeabilidade de um módulo é realizada medindo a vazão de permeado para cada pressão, em intervalos definidos. Os módulos de membranas utilizados para realização dos testes de recuperação do índigo oxidado apresentaram permeabilidade em torno de 200 L/h.m<sup>2</sup>.bar que é um valor característico de membranas de microfiltração. A permeabilidade também é utilizada como indicativo para determinação da necessidade de limpeza da membrana, ou seja, a redução dos valores da permeabilidade hidráulica de uma membrana pertencente a um sistema de permeação é indicativo da realização de limpeza para retomada dos valores iniciais de permeabilidade.

### INVESTIGAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

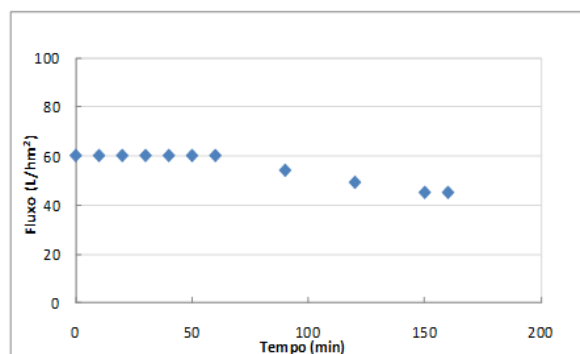
As variáveis investigadas para avaliação do sistema de microfiltração visando à recuperação do corante índigo blue na sua forma oxidada foram a densidade de empacotamento das membranas no interior dos módulos pressurizados em conjunto com o regime de escoamento. A variação na densidade de empacotamento poderá auxiliar na melhoria do escoamento no interior dos módulos, ou seja, as membranas passam a operar como promotores de turbulência no interior dos módulos minimizando dessa forma a espessura da camada polarizada do composto retido pela membrana. Entretanto, há um valor limite para o empacotamento, onde o mesmo poderá atuar como barreiras ao escoamento, surgindo dessa forma caminhos preferenciais (FRANÇA NETA, 2009). O regime de escoamento atua na minimização da espessura da camada devido ação da velocidade tangencial próximo a superfície da membrana elevando os valores de fluxo permeado.

Para a realização dos testes de longa duração foram realizados testes preliminares visando à determinação da condição de fluxo limite (Figura 2) para cada densidade de empacotamento variando o regime de escoamento e a uma concentração constante de 2%. Com a obtenção do fluxo limite, foram selecionados valores de pressão próximos a região de fluxo crítico tendo como objetivo a operação dos testes de longa duração em condições brandas evitando a incrustação do material retido. A Figura 5 apresenta os valores entre a região de fluxo limite e de fluxo crítico, para um valor de pressão de operação de 0,3 bar.



**Figura 5: Comportamento do fluxo em função do regime de escoamento para cada densidade de empacotamento.**

De acordo com os valores apresentados na figura acima, pode-se observar que não foi possível obter uma variação significativa entre os valores de fluxo permeado em função do regime de escoamento e a densidade de empacotamento. Devido a limitações no sistema de permeação não foi possível operá-lo a elevados valores do regime de escoamento e nestas condições o módulo de maior densidade de empacotamento apresentou um desempenho melhor que os de baixa densidade. Esta constatação poderá ser indicativa de uma melhor distribuição da alimentação no interior desses módulos. Em virtude da baixa concentração de sólidos presentes na alimentação optou-se por pela realização dos testes de fluxo permeado em função do tempo com o módulo de densidade de  $1.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  por apresentar um maior fluxo permeado. A Figura 6 apresenta os valores de fluxo em função do tempo para um Reynolds de 2.000 com um intervalo de duração do testes de três horas.



**Figura 5: Comportamento do fluxo em função do regime de escoamento para cada densidade de empacotamento.**

Com o teste de fluxo permeado em função do tempo pode-se observar que a redução do fluxo permeado foi de 25% com relação ao valor de fluxo obtido no início do teste de permeação. O comportamento da redução do fluxo permeado com o tempo indica que o processo da polarização de concentração na fase inicial do processo de separação não se apresenta de forma intensa resultando em uma redução brusca do fluxo permeado, isso se deve a baixa concentração presente no início da filtração. Ao longo do processo de separação ocorreu em batelada e o permeado era coletado e a concentração aumentava no interior do tanque de alimentação. Com o aumento da concentração do índigo blue no interior do tanque de alimentação não foi possível observar uma redução significativa do fluxo permeado com o tempo, implicando que a condição da hidrodinâmica no interior do módulo atua na redução da espessura da camada depositada sobre a superfície da membrana sem interferir diretamente na redução do fluxo permeado.

O uso da microfiltração na recuperação e concentração do índigo oxidado apresentou-se viável e o permeado obtido apresentou uma turbidez inferior a 0,1 NTU. A Figura 6 apresenta as amostras coletadas na alimentação, permeado e concentrado após o teste de fluxo em função do tempo.





**Figura 6:** Amostras da suspensão de índigo blue na alimentação e concentrado e amostra do permeado.

De acordo com a figura observada pode-se observar que o processo de microfiltração mostrou-se viável na remoção do índigo blue oxidado durante o processo de tingimento em cuba e a corrente de concentrado poderá retornar ao processo, reduzindo de forma significativa os custos com a matéria-prima e com relação ao impacto ambiental devido ao não envio deste corante para as unidades de tratamento de efluentes. Em todos os módulos testados foi possível a total recuperação da permeabilidade hidráulica inicial após a limpeza dos mesmos com solução aquosa contendo hipoclorito a uma concentração de 1000 mg/L.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para mediante os testes de microfiltração do corante índigo blue em sua forma oxidada oriundo da lavagem da fibra após a sua fixação. Em termos operacionais, o sistema de microfiltração apresentou-se viável para separação deste composto onde o concentrado poderá retornar a cuba de tingimento dando continuidade ao processo. Os fluxos de permeado poderão ser maximizados mediante a investigação de novas configurações que atuem diretamente na redução da espessura da camada polarizada próxima a superfície da membrana.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. Second Edition. John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0-470-85445-6.
2. BELFORT, G., DAVIS, R. H., ZYDNEY, A. L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. J. Memb. Sci., n. 96, p. 1-58, 1994.
3. CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Pennsylvania, Technomic, 1995.
4. DAVIS, R.H. Microfiltration. In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K., REINHOLD V.N.. (Ed). Membrane Handbook, chapter 8. New York. 1992.
5. FIELD, R.W., WU, D., HOWELL, J.A., GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. J. Membr. Sci., n.100, p.259–272, 1995.
6. FRANÇA NETA, L.S., 2009. Análise de técnicas de caracterização da transferência de massa em módulos de microfiltração. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
7. HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, Processos de Separação por Membrana – Série Escola Piloto em Engenharia Química- COPPE/UFRJ. 1ª ed. Rio de Janeiro, e-papers. ISBN 85-7650-085-X.
8. MATSON, S.L. Membrane bioseparation. In: NOBLE, R.D., STERN, S. A. (Ed). Membrane Separations Technology. Principles and Applications, chapter 8. Elsevier Science. 1995.
9. PASCHOAL, F.M.M and TREMILOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrocoagulação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. Química Nova., n. 28, p. 766-772, 2005.
10. SULLINS, J.K and KINGSPORT, T. Method of recovering oxidized dye from dye wash water. United States Patent. Nº 4.092.105, 1978.
11. UZAL, N., YILMAZ, L., YETIS, U. Nanofiltration and reverse osmosis for reuse of indigo dye rinsing waters. Separation Science and Technology, n. 45, p.331-338, 2010.