

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM  
MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Ana Paula Stroher

Eng. Química, M.Sc. UEM, 2010

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Coorientador: Prof. Dr<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco

Tese de Doutorado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte dos requisitos necessários à  
obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Química, Área de  
Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ – PR – BRASIL

Fevereiro de 2014.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S921a Ströher, Ana Paula  
Aplicação dos processos de separação com membranas e adsorção no tratamento de efluentes da indústria têxtil / Ana Paula Ströher. -- Maringá, 2014.  
165 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Efluente têxtil - Tratamento - Coagulação. 2. Efluente têxtil - Processo de separação com membranas. 3. Efluente têxtil - Tratamento - Adsorção - Carvão ativado. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22.ed. 660.284235

SOI-002057

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

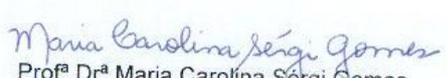
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Ana Paula Ströher perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA

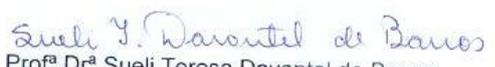
  
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador / Presidente

  
Profª Drª Rosângela Bergamasco  
Coorientadora

  
Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves  
Membro

  
Profª Drª Maria Carolina Sérgio Gomes  
Membro

  
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

  
Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros  
Membro

### **Dedico este trabalho**

Aos meus pais, Edmar e Angela, meus maiores exemplos, que sempre participam das minhas decisões e conquistas, me ajudam e me motivam a perseguir meus sonhos.

Às minhas irmãs, Raquel e Amanda, que sempre estão ao meu lado.

Ao meu amor, Diogo, companheiro em todos os momentos de minha vida.

## **Agradecimentos**

À Deus, por colocar na minha vida pessoas especiais e oportunidades únicas.

Aos professores Nehemias e Rosângela, pelo incentivo, amizade, disponibilidade e confiança demonstrada durante a orientação de mais este trabalho.

Aos acadêmicos Diego, Fernanda e Eloise, pela colaboração durante o projeto.

Aos amigos de pós-graduação Maraísa, Rafael, Paula, Keila, Osório e Franciele, pela amizade, pela troca de experiências e pelos bons momentos vividos ao longo do doutorado.

Aos colegas de laboratório, funcionários e professores do DEQ, pela convivência e companheirismo.

À toda a minha família, pelo incentivo, torcida e confiança.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

E à todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

# **APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

**AUTORA: ANA PAULA STROHER**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

**COORIENTADORA: PROFa. Dra. ROSANGELA BERGAMASCO**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de fevereiro de 2014, 165 p.

## **RESUMO**

A escassez dos recursos naturais tem levado a leis ambientais cada vez mais rígidas, e os custos envolvidos com o uso destes recursos tem se tornado crescente em todos os setores industriais.

No Brasil, o setor têxtil possui uma grande importância na economia nacional e regional. A preocupação deste setor é o grande consumo de água, insumos e corantes e conseqüentemente das quantidades consideráveis de efluentes gerados. Esse tipo de efluente é altamente poluente devido à presença de corantes que não se fixam às fibras e aos produtos auxiliares utilizados ao longo do processamento do tecido.

No intuito de minimizar estes problemas, este estudo apresenta a avaliação de dois processos de tratamento de efluente têxtil, separação por membranas e adsorção, combinados com um pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação, para remoção de poluentes de um efluente de uma lavanderia industrial e possível reutilização da água no processo de lavagem dos tecidos. Para tanto, são necessários altos índices de remoção dos compostos presentes no efluente, principalmente os que se referem aos parâmetros de cor, turbidez e matéria orgânica.

A primeira etapa deste trabalho consistiu em uma avaliação da eficiência do pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação para quatro diferentes coagulantes: policloreto de alumínio (PAC), sulfato de alumínio, moringa e tanino. Primeiramente

determinou-se a dosagem ótima de coagulante e os resultados obtidos desta etapa foram: 0,4 mL/L para o PAC, 400 mg/L para o sulfato de alumínio, 1600 mg/L para a moringa e 100 mg/L para o tanino. A moringa e sulfato de alumínio além de requererem dosagens mais altas no tratamento do efluente em estudo, apresentaram menor eficiência. Os melhores resultados foram obtidos para o PAC e tanino. As reduções de cor, turbidez e DQO foram respectivamente: 92,8%, 96,6% e 70,3% para o PAC e 95,2%, 98,4% e 60,5% para o tanino. O tanino, por se tratar de um coagulante natural, se mostrou uma boa opção alternativa para o tratamento do efluente em estudo.

Posteriormente, foi estudado o desempenho do processo de separação por membranas combinado com cada um dos pré-tratamentos de coagulação/floculação/sedimentação. Foram utilizadas membranas tubulares cerâmicas, com diâmetros de poros de 0,01 e 0,1  $\mu\text{m}$ . As condições de operação usadas no processo com membranas foram: pressão transmembrana de 1,0 e 2,0 bar e temperatura 30°C. Os resultados obtidos desta etapa mostraram que os menores valores de cor, turbidez e DQO foram obtidos para a membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  e 1,0 bar para os pré-tratamentos com PAC e tanino.

A terceira etapa consistiu no estudo do processo de adsorção em carvão ativado. Para o processo em batelada primeiramente avaliou-se a influência do pH e granulometria do adsorvente onde constatou-se que em pH igual a 4 ocorria a maior remoção de cor e a granulometria não influenciou na quantidade adsorvida. Para o processo de adsorção em sistema contínuo fixou-se a altura do leito em 17 cm e variou-se a vazão do sistema em 2,0; 4,0 e 8,0 mL/min. Os resultados mostraram que a vazão de 2,0 mL/min foi a que apresentou os menores valores de altura do leito não utilizado.

O efluente após a combinação dos tratamentos de coagulação/floculação/sedimentação com processo de separação por membranas e adsorção, nas melhores condições estudadas, apresentou altas remoções dos parâmetros estudados, estando a maioria dentro dos padrões de qualidade da água utilizada na lavanderia.

**Palavras-chaves:** efluente têxtil, coagulação, membranas, adsorção.

**APPLICATION OF SEPARATION PROCESSES WITH MEMBRANES AND  
ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON IN THE TREATMENT OF  
WASTEWATER OF TEXTILE INDUSTRY**

**AUTHOR: ANA PAULA STROHER**

**SUPERVISORS: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA  
PROF. Dr. ROSANGELA BERGAMASCO**

Ph.D. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 25, 2014, 165 p.

**ABSTRACT**

The scarcity of natural resources has led to increasingly strict environmental laws, and the costs involved with the use of these resources has become increasing in all industrial sectors .

In Brazil, the textile sector has a great importance in the national and regional economy. The concern of this sector is the major consumer of water, raw materials and dyes and consequently of considerable quantities of waste generated. Such effluent is highly polluting due to the presence of dyes which are not fixed to the fibers and auxiliary products used during the processing of the fabric.

Thus, this study presents an evaluation of two methods of treatment of textile effluent, membrane separation and adsorption, combined with a pre-treatment by coagulation/flocculation/sedimentation for removal of pollutants from effluent of an industrial laundry and possible reuse of water in the wash process of the fabrics. To this end, high rates of removal of compounds present in the effluent, especially those which relate to the parameters of color, turbidity, organic matter are required.

The first step of this work was to evaluate the efficiency of pretreatment by coagulation/flocculation/sedimentation for four different coagulants: aluminum poly (PAC), aluminum sulfate, moringa and tannin. First we determined the optimum dosage of coagulant and the results of this step were 0,4 mL/L for CAP, 400 mg/L aluminum sulfate, 1600 mg/L for the jug and 100 mg/L tannin. Moringa and aluminum sulfate in addition to

require higher dosages in the treatment of effluent study showed lower efficiency. The best results were obtained for the PAC and tannin. Reductions color, turbidity and COD were respectively 92,8%; 96,6% and 70,3% for CAP and 95,2%; 98,4% and 60,5% for tannin. Tannin, because it is a natural coagulant, proved a good alternative option for the treatment of the effluent under study.

Subsequently, the performance of the separation process combined with each of the membranes pretreatment coagulation/flocculation/sedimentation was studied. Tubular ceramic membranes were used with pore diameters of 0,01 to 0,1  $\mu\text{m}$ . The operating conditions used in the process with membranes were: pressure of 1,0 and 2,0 bar and temperature 30 °C. The results of this step showed that the lowest values of color, turbidity and COD were obtained for the membrane of 0,1  $\mu\text{m}$  and 1,0 bar for the pre-treatment with CAP and tannin.

The third step consisted in the study of adsorption on activated carbon. For the first batch process we evaluated the effect of pH and particle size of the adsorbent where it was found that at pH 4 the largest occurring color removal and the particle size did not influence the amount adsorbed. For continuous adsorption system fixed to the bed height 17 cm and the flow rate was varied in the system 2,0; 4,0 and 8,0 mL/min. The results showed that the flow rate of 2,0 mL/min was the one with the lowest values of bed height unused.

The effluent after treatment combination of coagulation/flocculation/sedimentation of membrane separation and adsorption, the best process conditions studied, showed high removals of the parameters studied, with most within the standards of quality of water used in the laundry.

**Keywords:** textile wastewater, coagulation, membranes, adsorption.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xviii</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 A Indústria Têxtil</b> .....	<b>5</b>
<i>2.1.1 Etapas do Processo Produtivo de Materiais Têxteis</i> .....	<i>6</i>
<b>2.2 O Efluente Têxtil</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3 O Reuso de Água</b> .....	<b>13</b>
<i>2.3.1 O Reuso de Água na Indústria</i> .....	<i>15</i>
<b>2.4 Coagulação/Floculação/Sedimentação</b> .....	<b>16</b>
<i>2.4.1 Coagulação</i> .....	<i>17</i>
<i>2.4.1.1 Mecanismo de Coagulação</i> .....	<i>18</i>
<i>2.4.1.2 Fatores que Influenciam a Coagulação</i> .....	<i>19</i>
<i>2.4.1.3 Tipos de Estabilização</i> .....	<i>20</i>
<i>2.4.2 Floculação</i> .....	<i>22</i>
<i>2.4.2.1 Mecanismo de Floculação</i> .....	<i>23</i>
<i>2.4.2.2 Fatores que Influenciam a Floculação</i> .....	<i>23</i>
<i>2.4.3 Sedimentação</i> .....	<i>24</i>
<i>2.4.4 Coagulantes</i> .....	<i>24</i>
<i>2.4.4.1 Coagulantes Químicos</i> .....	<i>25</i>
<i>2.4.4.2 Coagulantes Naturais</i> .....	<i>27</i>
<b>2.5 O Processo de Separação por Membranas</b> .....	<b>36</b>
<i>2.5.1 Fenômenos que Influenciam no Processo de Separação com Membranas</i> .....	<i>41</i>
<i>2.5.2 Modelos de fouling</i> .....	<i>44</i>
<i>2.5.3 Aplicações dos Processos de Separação por Membrana na Indústria Têxtil</i> .....	<i>48</i>
<b>2.6 Adsorção</b> .....	<b>49</b>
<i>2.6.1 Isoterma de Adsorção</i> .....	<i>50</i>
<i>2.6.1.1 Isoterma de Langmuir</i> .....	<i>51</i>

<i>2.6.1.2 Isoterma de Freundlich</i> .....	52
<i>2.6.2 Cinética de Adsorção</i> .....	52
<i>2.6.3 Adsorção em Leito Fixo</i> .....	53
<i>2.6.3.1 Curva de Ruptura</i> .....	54
<i>2.6.4 Adsorvente: o Carvão Ativado</i> .....	55
<i>2.6.4.1 Obtenção do Carvão Ativado</i> .....	56
<i>2.6.5 Caracterização do Carvão Ativado</i> .....	57
<i>2.6.5.1 Caracterização Física</i> .....	58
<i>2.6.5.2 Caracterização Química</i> .....	58
<b>2.7 Aplicações dos Processos Combinados de Adsorção e Separação por Membranas no Tratamento de Efluente da Indústria Têxtil</b> .....	<b>60</b>
<b>2.8 Conclusões da Revisão</b> .....	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>63</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>63</b>
<b>3.1 Efluente Têxtil</b> .....	<b>63</b>
<i>3.1.1 Caracterização do Efluente Têxtil</i> .....	64
<b>3.2 Água Utilizada na Lavagem dos Tecidos</b> .....	<b>64</b>
<b>3.3 Pré-Tratamento por Coagulação/Floculação/Sedimentação</b> .....	<b>64</b>
<i>3.3.1 Coagulantes</i> .....	64
<i>3.3.2 Ensaio em Jar Test</i> .....	67
<b>3.4 Processos de Separação por Membranas</b> .....	<b>68</b>
<i>3.4.1 Membranas</i> .....	69
<i>3.4.2 Módulo de Filtração</i> .....	69
<i>3.4.3 Determinação do Fluxo Permeado e Índice de fouling</i> .....	71
<i>3.4.4 Estudo dos Modelos de fouling</i> .....	73
<b>3.5 Processo de Adsorção em Carvão Ativado</b> .....	<b>74</b>
<i>3.5.1 Adsorvente</i> .....	74
<i>3.5.1.1 Classificação das Amostras</i> .....	74
<i>3.5.1.2 Caracterização do Carvão por Medidas de Adsorção de N<sub>2</sub></i> .....	74
<i>3.5.1.3 Espectroscopia no infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)</i> .....	74
<i>3.5.2 Adsorção em Processo Batelada</i> .....	75
<i>3.5.2.1 Avaliação da Influência do pH e da Granulometria</i> .....	75
<i>3.5.2.2 Determinação do Tempo de Equilíbrio</i> .....	75

<i>3.5.2.3 Construção das Isotermas e Ajustes aos Modelos Matemáticos</i> .....	76
<i>3.5.3 Adsorção em Processo Contínuo</i> .....	76
<i>3.5.3.1 Preparação da Coluna de Adsorção</i> .....	76
<i>3.5.3.2 Cálculo da Capacidade de Adsorção da Coluna</i> .....	78
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>80</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>80</b>
<b>4.1 Caracterização do Efluente Bruto</b> .....	<b>80</b>
<b>4.2 Caracterização da Água de Lavagem dos Tecidos</b> .....	<b>81</b>
<b>4.3 Tratamento por Coagulação/Floculação/Sedimentação</b> .....	<b>82</b>
<i>4.3.1 Determinação da Concentração Ótima dos Coagulantes</i> .....	82
<i>4.3.2 Otimização dos Tempos de Mistura e Sedimentação</i> .....	87
<i>4.3.3 Caracterização do Efluente Bruto e Tratado por Coagulação/Floculação/Sedimentação</i> .....	90
<b>4.4 Tratamento por Processo de Separação por Membranas</b> .....	<b>96</b>
<i>4.4.1 Microfiltração</i> .....	96
<i>4.4.1.1 Determinação do Fluxo e Caracterização do Permeado</i> .....	96
<i>4.4.1.2 Determinação do Índice de fouling na Membrana</i> .....	98
<i>4.4.2 Ultrafiltração</i> .....	99
<i>4.4.2.1 Determinação do Fluxo e Caracterização do Permeado</i> .....	99
<i>4.4.2.2 Determinação do Índice de fouling na Membrana</i> .....	103
<i>4.4.3 Análise Comparativa entre os Processos de Micro e Ultrafiltração Combinados com os Pré-Tratamentos de Coagulação/Floculação/Sedimentação</i> .....	104
<i>4.4.4 Ajustes dos Modelos de fouling</i> .....	105
<b>4.5 Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado</b> .....	<b>109</b>
<i>4.5.1 Caracterização do Carvão Ativado</i> .....	109
<i>4.5.2 Adsorção em Batelada</i> .....	112
<i>4.5.2.1 Influência do pH do Efluente e da Granulometria do Carvão Ativado</i> .....	112
<i>4.5.2.2 Avaliação do Tempo de Equilíbrio</i> .....	114
<i>4.5.2.3 Isotermas de Adsorção</i> .....	115
<i>4.5.3 Adsorção contínua</i> .....	119
<i>4.5.3.1 Curvas de Ruptura</i> .....	119
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>129</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>129</b>
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>134</b>

<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>134</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>148</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (SAUER, 2002). .....	7
<b>Figura 2:</b> Partículas coloidais suspensas em meio aquoso: (a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão, (b) Partículas “sem cargas”, colidindo e agregando umas às outras .....	17
<b>Figura 3:</b> Mecanismo da Estabilização Eletrostática (RAHAMAN, 2003). .....	21
<b>Figura 4:</b> Mecanismo da estabilização estérica. Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis na suspensão. ....	22
<b>Figura 5:</b> <i>Moringa oleífera</i> Lam. (M. PRITCHARD <i>et al.</i> , 2010). ....	29
<b>Figura 6:</b> Estrutura de glucosinolato presente na semente de Moringa .....	30
<b>Figura 7:</b> Acácia Negra ou Mimo (www.arbolesornamentales.com/Acaciamelanoxylon.htm). ....	33
<b>Figura 8:</b> Estrutura do Tanino (SÁNCHEZ-MARTINZ <i>et al.</i> 2010). ....	34
<b>Figura 9:</b> Esquema básico de funcionamento de uma membrana (HABERT <i>et al.</i> 2006). ....	37
<b>Figura 10:</b> Comparação esquemática entre a filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em escoamento tangencial (HABERT <i>et al.</i> 2006). ....	37
<b>Figura 11:</b> Características dos processos de separação por membranas. ....	38
<b>Figura 12:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT <i>et al.</i> , 2006). ....	42
<b>Figura 13:</b> Mecanismos de <i>fouling</i> em membranas propostos por Hermia (1982): (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial de poros; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poros (BARROS <i>et al.</i> 2003). ....	45
<b>Figura 14:</b> Representação de tipos de isotermas (BRUNAUER, 1938). ....	50
<b>Figura 15:</b> Os quatro passos da adsorção (VALENCIA, 2007). ....	53
<b>Figura 16:</b> Perfil de concentração da adsorção em coluna de leito fixo (BARROS, 2003). ....	54
<b>Figura 17:</b> Perfil de concentração da curva de ruptura na saída do leito (GEANKOPLIS, 1993). ....	54
<b>Figura 18:</b> Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000). ....	56
<b>Figura 19:</b> Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS <i>et al.</i> , 2007). ....	63
<b>Figura 20:</b> Policloreto de Alumínio (PAC). ....	65
<b>Figura 21:</b> Sulfato de Alumínio. ....	65

<b>Figura 22:</b> Sementes de moringa com casca, sem casca e trituradas. ....	66
<b>Figura 23:</b> Tanino vegetal (Tanfloc SG) fornecido pela TANAC.....	66
<b>Figura 24:</b> Equipamento Jar Test simples, Milan – Modelo JT 101/6. ....	67
<b>Figura 25:</b> Membranas tubulares cerâmicas ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ) com diâmetros de poros de 0,01 e 0,1 $\mu$ m. ....	69
<b>Figura 26:</b> Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista frontal). ....	70
<b>Figura 27:</b> Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista lateral). ....	70
<b>Figura 28:</b> Desenho esquemático da unidade piloto de micro e ultrafiltração. ....	71
<b>Figura 29:</b> Desenho esquemático da unidade usada no processo de adsorção em coluna (BORGES, 2006).....	77
<b>Figura 30:</b> Esquema ilustrativo referente à preparação da coluna de adsorção, em que 1: esferas de vidro, 2: tela de metal e 3: leito de carvão ativado (MENDES, 2008). ....	78
<b>Figura 31:</b> Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante PAC. ....	83
<b>Figura 32:</b> Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante sulfato de alumínio. ....	83
<b>Figura 33:</b> Porcentagens de remoção de cor, turbidez utilizando o coagulante moringa. ..	84
<b>Figura 34:</b> Porcentagem de aumento DQO utilizando o coagulante moringa.....	85
<b>Figura 35:</b> Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante tanino. ....	86
<b>Figura 36:</b> Análise de varredura para o efluente bruto. ....	93
<b>Figura 37:</b> Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante PAC. ....	94
<b>Figura 38:</b> Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante sulfato de alumínio. ....	94
<b>Figura 39:</b> Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante moringa. ....	95
<b>Figura 40:</b> Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante tanino. ....	95
<b>Figura 41:</b> Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,1 $\mu$ m; p =1,0 bar. ....	96
<b>Figura 42:</b> Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,1 $\mu$ m; p =2,0 bar. ....	97
<b>Figura 43:</b> Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,01 $\mu$ m; p =1,0 bar. ....	100
<b>Figura 44:</b> Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,01 $\mu$ m; p =2 bar. ....	101

<b>Figura 45:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de <i>fouling</i> , efluente sem pré-tratamento, membrana 0,01 $\mu\text{m}$ , 1,0 bar. ....	107
<b>Figura 46:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de <i>fouling</i> , efluente pré-tratado com PAC, membrana 0,01 $\mu\text{m}$ , 1,0 bar. ....	107
<b>Figura 47:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de <i>fouling</i> , efluente pré-tratado com sulfato de alumínio, membrana 0,01 $\mu\text{m}$ , 1,0 bar. ....	108
<b>Figura 48:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de <i>fouling</i> , efluente pré-tratado com moringa, membrana 0,01 $\mu\text{m}$ , 1,0 bar. ....	108
<b>Figura 49:</b> Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de <i>fouling</i> , efluente pré-tratado com tanino, membrana 0,01 $\mu\text{m}$ , 1,0 bar. ....	109
<b>Figura 50:</b> Isoterma de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ para o carvão ativado de osso. ....	110
<b>Figura 51:</b> Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado. ....	111
<b>Figura 52:</b> Efeito do pH do efluente tratado com PAC/UF e granulometria do adsorvente na redução de cor. ....	113
<b>Figura 53:</b> Efeito do pH do efluente tratado com tanino/UF e granulometria do adsorvente na redução de cor. ....	113
<b>Figura 54:</b> Tempo de equilíbrio para os efluentes tratados com tanino/UF e PAC/UF. ..	114
<b>Figura 55:</b> Isotermas de adsorção para o efluente tratado por PAC/UF nas temperaturas de 25 e 40 $^{\circ}\text{C}$ . ....	115
<b>Figura 56:</b> Isotermas de adsorção para o efluente tratado por tanino/UF nas temperaturas de 25 e 40 $^{\circ}\text{C}$ . ....	115
<b>Figura 57:</b> Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF. Temperatura do efluente de 25 $^{\circ}\text{C}$ . ....	116
<b>Figura 58:</b> Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF. Temperatura do efluente de 40 $^{\circ}\text{C}$ . ....	117
<b>Figura 59:</b> Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF. Temperatura do efluente de 25 $^{\circ}\text{C}$ . ....	118
<b>Figura 60:</b> Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF. Temperatura do efluente de 40 $^{\circ}\text{C}$ . ....	118
<b>Figura 61:</b> Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF. $Q=2$ ml/min, $H=17$ cm. ....	120
<b>Figura 62:</b> Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF. $Q=4$ ml/min, $H=17$ cm. ....	120

<b>Figura 63:</b> Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF. Q=8 ml/min, H=17cm. ....	121
<b>Figura 64:</b> Aspecto visual do efluente na sequência dos tratamentos: a) efluente bruto; b) efluente pré-tratado por PAC; c) efluente tratado por PAC/PSM; d) efluente tratado por PAC/PSM/adsorção. ....	127
<b>Figura 65:</b> Aspecto visual do efluente na sequência dos tratamentos: a) efluente bruto; b) efluente pré-tratado por tanino; c) efluente tratado por tanino/PSM; d) efluente tratado por tanino/PSM/adsorção. ....	128

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Substâncias recalcitrantes presentes nos efluentes. ....	12
<b>Tabela 2:</b> Composição química das sementes de <i>Moringa oleífera</i> Lam. ....	29
<b>Tabela 3:</b> Composição química das sementes de <i>Moringa oleífera</i> Lam. ....	30
<b>Tabela 4:</b> Faixa de absorção das ligações no infravermelho. ....	59
<b>Tabela 5:</b> Tempos de mistura rápida e lenta e tempo de sedimentação para cada ensaio. .	68
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros referentes à cor, turbidez, DQO e pH nos diferentes meses de coleta. .....	80
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros referentes à cor, turbidez e pH para a água utilizada na lavagem das peças na lavanderia. ....	81
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros referentes à DQO e metal ferro para a água utilizada na lavagem das peças na lavanderia. ....	82
<b>Tabela 9:</b> Concentrações ótimas e respectivas porcentagens de redução de cor, turbidez e DQO para os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino no tratamento de efluente da indústria têxtil. ....	86
<b>Tabela 10:</b> Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante PAC. ....	87
<b>Tabela 11:</b> Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante sulfato de alumínio. ....	88
<b>Tabela 12:</b> Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante moringa. ....	89
<b>Tabela 13:</b> Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante tanino. ....	89
<b>Tabela 14:</b> Análises físico-químicas do efluente bruto e do efluente tratado efluente tratado com os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino. ....	90
<b>Tabela 15:</b> Análise de metais para o efluente bruto e para o efluente tratado efluente tratado com os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino. ....	92
<b>Tabela 16:</b> Caracterização físico-química do permeado obtido com a microfiltração. ....	98
<b>Tabela 17:</b> Índice de <i>fouling</i> para a membrana de 0,1 µm e pressão 1 bar. ....	99
<b>Tabela 18:</b> Índice de <i>fouling</i> para a membrana de 0,1 µm e pressão 2 bar. ....	99
<b>Tabela 19:</b> Caracterização físico-química do permeado obtido com a ultrafiltração. ....	102
<b>Tabela 20:</b> Índice de <i>fouling</i> para a membrana de 0,01 µm e pressão 1 bar. ....	103
<b>Tabela 21:</b> Índice de <i>fouling</i> para a membrana de 0,01 µm e pressão 2 bar. ....	103

<b>Tabela 22:</b> Análises físico-químicas do efluente para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF. ....	105
<b>Tabela 23:</b> Análise de metais para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF. ....	105
<b>Tabela 24:</b> Valores de $k_n$ e do desvio dos dados experimentais em relação aos modelos utilizados para as melhores condições estudadas. ....	106
<b>Tabela 25:</b> Caracterização textural do adsorvente. ....	110
<b>Tabela 26:</b> Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir para o efluente tratado por PAC/UF. ....	117
<b>Tabela 27:</b> Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF. ....	117
<b>Tabela 28:</b> Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir para o efluente tratado por tanino/UF. ....	119
<b>Tabela 29:</b> Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF. ....	119
<b>Tabela 30:</b> Características operacionais da coluna para o efluente tratado por PAC/UF.	121
<b>Tabela 31:</b> Características operacionais da coluna para o efluente tratado por tanino/UF. ....	122
<b>Tabela 32:</b> Parâmetros físico-químicos em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com PAC, processo de separação por membranas e adsorção. ....	123
<b>Tabela 33:</b> Análise de metais em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com PAC, processo de separação por membranas e adsorção. ....	123
<b>Tabela 34:</b> Parâmetros físico-químicos em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com tanino, processo de separação por membranas e adsorção. ....	124
<b>Tabela 35:</b> Análise de metais para cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com tanino, processo de separação por membranas e adsorção. ....	125
<b>Tabela 36:</b> Parâmetros físico-químicos para a água de lavagem e para o efluente após o tratamento de coagulação/floculação/sedimentação com processo de separação por membranas e adsorção. ....	126

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial está diretamente relacionado com a poluição ambiental. As indústrias de tintas, têxteis, de papel e plástico usam corantes para tingir seus produtos consumindo em seu processo um volume substancial de água. Como resultado, é gerada uma quantidade considerável de água residuária colorida, resultante do principal contaminante a ser identificado na água e ainda a presença de pequenas quantidades de corante que é altamente visível e indesejável (CRINI, 2005).

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Esses efluentes apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente variável, temperatura elevada, grandes concentrações de matéria orgânica, considerável quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO e YOKOYAMA, 2006). Os efluentes destas indústrias, quando não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de água.

Deste modo, métodos de tratamento de efluentes industriais têxteis têm recebido maior atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento destes rejeitos tem sido objetivo de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais (MOTSCHI, 1994). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeitos envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os processos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes são baseados na desestabilização dos colóides por coagulação-floculação, e separação das fases por sedimentação ou flotação (GHANDI, 2005). Nos últimos anos, estudos estão sendo realizados com biopolímeros naturais no tratamento de água e efluentes. Os coagulantes naturais apresentam várias vantagens em relação aos coagulantes químicos por serem biodegradáveis e não-tóxicos, e ainda produzirem lodo em menor quantidade e com menor teor de metais. No entanto, existem alguns compostos que não podem ser totalmente

removidos apenas com o processo de coagulação. Nestes casos, quando o tratamento é insatisfatório, outros processos são necessários.

Portanto, métodos combinados ao tratamento convencional podem suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

A utilização do processo de separação por membranas tem recebido grande atenção na busca de tratamentos para a remoção de corantes têxteis, pois apresenta uma série de vantagens, tais como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e de *scale-up*, além de redução do consumo de produtos químicos. Os processos com membranas podem ser aplicados na remoção de cor e reuso de corantes, redução de carga orgânica, redução e reuso do sal, recuperação do álcool polivinílico (PVA) e outras gomas, recuperação do látex e principalmente para recuperação e reuso da água (SILVA *et al.*, 2004).

O processo de adsorção, que tem sua aplicação em várias indústrias, inclusive no tratamento de resíduos líquidos industriais, apresenta-se como uma excelente alternativa para complementar o tratamento do efluente têxtil com membranas. A eficiência da adsorção está diretamente relacionada com o tipo de adsorvente empregado. A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias mais importantes utilizada para tratamento de efluentes industriais. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (DUAN *et al.*, 2002; GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Atualmente é um fato comprovado que o volume de água doce e limpa está reduzido em todas as regiões do mundo. Esse fato pode ser explicado pelo aumento populacional, industrial e agrícola com conseqüente poluição de corpos hídricos e portanto diminuição de reservas naturais.

Segundo a Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH, o reuso de água constitui-se em prática de racionalização e de conservação de recursos hídricos, conforme princípios estabelecidos na Agenda 21. Tal prática reduz a descarga de poluentes em corpos receptores, conservando os recursos hídricos para o abastecimento público e outros usos mais exigentes quanto à qualidade; reduz os custos associados à poluição e contribui para a proteção do meio ambiente e da saúde pública.

Os objetivos propostos para o desenvolvimento do presente trabalho visam contribuir com uma metodologia para a minimização dos problemas ambientais citados anteriormente, promovendo o estudo do processo de separação por membranas e adsorção

em carvão ativado no tratamento de efluentes têxteis e visando assim, o reuso da água no processo de lavagem dos tecidos. Como pré-tratamento do efluente, estudou-se o processo de coagulação/floculação/sedimentação utilizando coagulantes químicos e naturais. Para tanto os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- Caracterização do efluente têxtil gerado na lavagem de jeans, determinando parâmetros como: pH, cor, turbidez, DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), metais (Zn, Cr, Cu, Ni, Fe, Al, Pb), fenóis e óleos e graxas.

- Estudo em *Jar Test* do pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação. Utilização de coagulantes químicos (policloreto de alumínio e sulfato de alumínio) e naturais (tanino e moringa oleífera Lam). Otimização dos tempos de mistura e das concentrações de coagulantes.

- Estudo do processo de separação por membranas de diferentes porosidades (0,01 e 0,1 $\mu$ m) e pressões transmembrana (1,0 e 2,0 bar). Observação da influência dos parâmetros: diâmetro médio de poros, fluxo de permeado, *fouling*, pressão transmembrana e qualidade do permeado.

- Estudo do processo de adsorção em carvão ativado em leito fixo e em batelada; Caracterização do carvão ativado. Avaliação do efeito do pH do efluente e da granulometria do adsorvente. Análise da cinética de adsorção. Construção das curvas de ruptura para altura do leito de 17 cm e vazões 2,0; 4,0 e 8,0 mL/min.

- Avaliação da eficiência dos três processos combinados nas melhores condições operacionais determinadas nas etapas anteriores, visando à reutilização do efluente tratado na lavagem de roupas.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. No Capítulo I referente à introdução, é apresentado o problema de forma sucinta, bem como as técnicas utilizadas para a sua solução. O Capítulo II trata da revisão bibliográfica, sendo apresentadas as principais informações necessárias para o desenvolvimento do trabalho e se referem à indústria têxtil, ao tratamento por coagulação/floculação/sedimentação, ao processo de separação por membranas e adsorção, bem como à apresentação de alguns trabalhos científicos referentes ao assunto em estudo. O Capítulo III refere-se à etapa de materiais e métodos, sendo descritas as metodologias e técnicas empregadas para a obtenção dos dados experimentais. Os resultados obtidos, bem como as discussões e comparações com outros trabalhos, são apresentados no Capítulo IV. No Capítulo V, são apresentadas as

principais conclusões do trabalho e por fim, no Capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 A Indústria Têxtil

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil. No segmento tecelagem, o Brasil detém vantagem competitiva na fabricação de tecidos pesados, compostos dos tecidos índigo/denim, que são de ampla utilização em calças, jaquetas, camisas, tanto para o segmento masculino como feminino, com destaque para sua utilização na confecção de uniformes profissionais (SOUSA, 2003).

A indústria têxtil se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial brasileira, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), em 2010 e 2011, a indústria têxtil e de vestuário brasileira obteve um faturamento de 60,5 bilhões de dólares. Além disso, no mesmo período, o setor têxtil brasileiro somou 1,7 milhões de empregos diretos.

Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (PERALTA-ZAMORA, 2002).

Neste contexto, o setor têxtil abrange cinco campos distintos: efluentes líquidos, emissões particuladas e gasosas, resíduos sólidos, odores e ruídos. Segundo o Sindicato da Indústria Têxtil, a quantidade de água utilizada neste setor varia de 120 a 190 m<sup>3</sup> por tonelada de produto acabado, pois esta substância serve como meio de transporte para os produtos químicos adicionados aos processos e também na remoção de excesso dos produtos indesejáveis impregnados no fio ou no tecido. Ainda, os efluentes líquidos, possuem uma elevada carga de corantes, vindos principalmente do processo de tingimento. Os corantes têxteis em sua maioria são compostos aromáticos de elevada massa molar, muitas vezes carcinogênicos e mutagênicos e quando presentes em efluentes industriais podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, devido a sua elevada

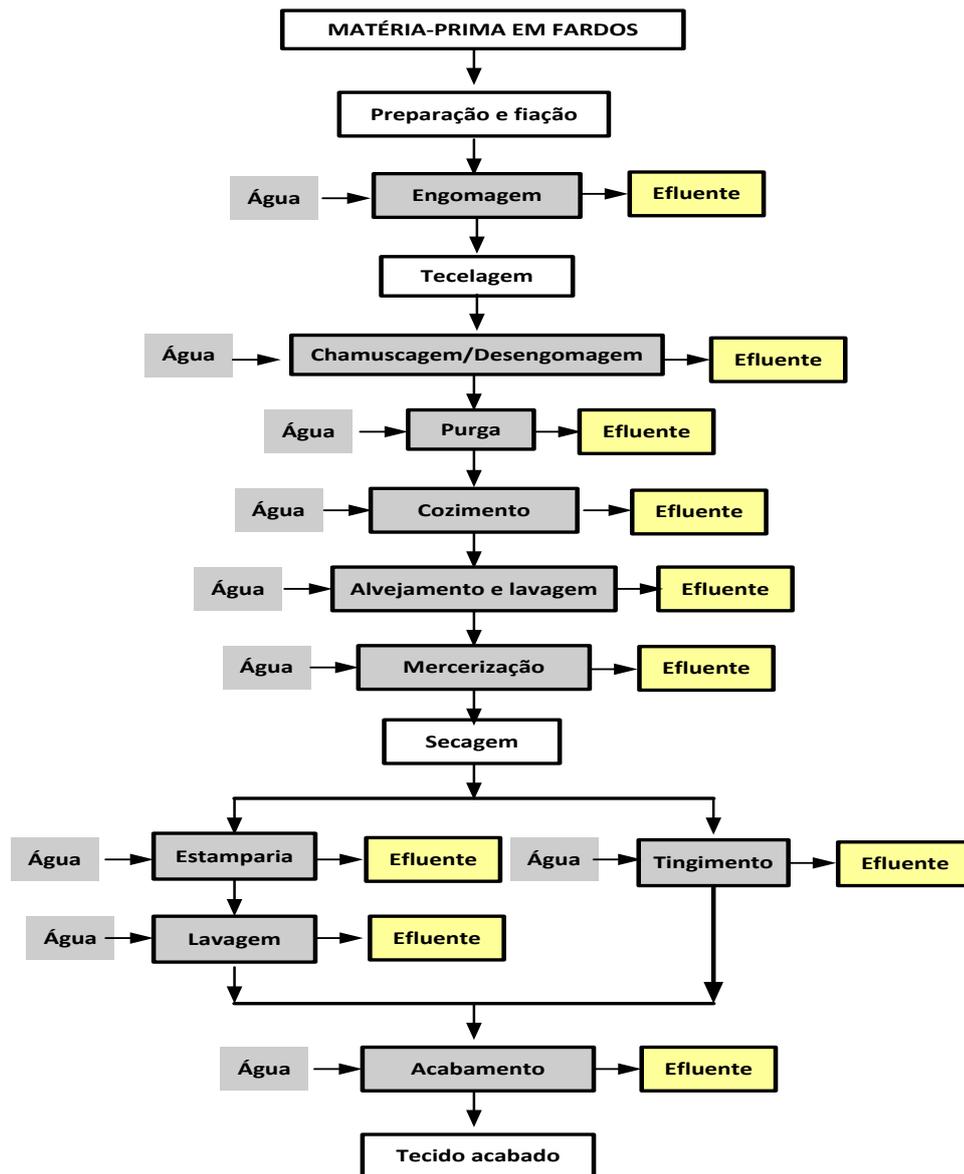
toxicidade. Assim, a remoção desses corantes dos rejeitos é um problema que aflige o setor têxtil.

### ***2.1.1 Etapas do Processo Produtivo de Materiais Têxteis***

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los, a partir dos estados crus, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados. O processo produtivo na indústria têxtil é bastante diversificado podendo conter um conjunto de etapas tais como: fiação, engomagem, tecelagem, chamuscagem, secagem, tingimento, acabamento, etc. A Figura 1, apresenta um fluxograma simplificado das etapas do processo para os tecidos de algodão de uma indústria têxtil, bem como o consumo de água e geração de efluentes. A seguir, são descritas cada uma das etapas:

**Matéria-prima:** as fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glicose) e proteína (fibras sintéticas mais utilizadas comercialmente são a viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI e ZANONI, 2000).

**Engomagem:** é um processo que tem como objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios crus, que chegam às unidades de engomagem em rolos de urdumes, passando por uma solução de goma a quente e vão formar os urdumes engomados para a tecelagem. Os fios a serem aplicados no urdume podem ser engomados com amido, alfarroba, goma de carboximetilcelulose, álcool polivinílico, etc. Os fios são engomados a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, por meio de processos contínuos ou por imersão (EPA, 1997).



**Figura 1:** Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (SAUER, 2002).

**Teceragem:** processo de construção das tramas do tecido. O conjunto de fios é disposto longitudinalmente e a trama é tecida (EPA, 1997).

**Chamuscagem e desengomagem:** a chamuscagem consiste em um processo a seco em que o tecido passa por chamas com a finalidade de queimar as fibrilas e pequenas sujeiras. Melhora a aparência visual e o toque do tecido pela eliminação de partículas que estão sobre a sua face. A desengomagem é utilizada para remoção da goma aplicada anteriormente para tecelagem. As fibras sintéticas são geralmente engomadas com gomas solúveis em água que são facilmente removidas pela lavagem com água quente ou no processo de cozimento. Dentre os diversos materiais, as fibras naturais tais como o algodão, são muitas vezes engomadas com gomas ou misturas de gomas sendo necessária a

sua remoção antes do cozimento, pois elas podem reagir e causar a mudança de cor quando expostas ao hidróxido de sódio no cozimento (EPA, 1997). Os métodos de desengomagem variam conforme a goma utilizada. Pode ser simplesmente uma lavagem com água quente e detergente, para gomas sintéticas, como pode ser mais complicada, como, por exemplo, uma degradação enzimática para amidos (PERES e ABRAHÃO, 1998).

**Purga:** consiste na limpeza das fibras para a remoção de óleos e gorduras existentes nas fibras naturais e remoção de óleos de encimagem presentes em fibras sintéticas, melhorando a hidrofiliabilidade da fibra e a preparando para a posterior etapa de tingimento (EPA, 1997).

**Cozimento (pré-alveijamento):** processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido através da lavagem. Normalmente são utilizadas soluções alcalinas para o cozimento, porém em alguns casos soluções solventes também podem ser usadas. O procedimento de cozimento específico, adição de produtos químicos, temperatura e tempo de processo variam com o tipo de fibra, fio e estrutura do tecido. As impurezas podem incluir lubrificantes, sujeira e outros materiais naturais, gomas solúveis em água, agentes antiestáticos e tintas residuais usadas para identificação do fio (EPA, 1997).

**Alveijamento:** remove a coloração amarelada natural das fibras do algodão aumentando a sua brancura. Essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras. É um processo de oxidação geralmente utilizado com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio. Substâncias auxiliares, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes, são usados durante o processo e no enxágue final, contribuindo com a carga poluidora. (PERES e ABRAHÃO, 1998).

**Mercerização:** é um processo químico que tem como objetivo conferir brilho e aumentar a absorção de corantes e a resistência do tecido. É realizada exclusivamente em tecidos de algodão, que são tratados por um banho de soda cáustica concentrado sob estiramento, seguido por uma lavagem ácida para neutralizar o pH (CORREIA *et al.*, 1999).

**Tingimento:** confere cor aos fios ou tecidos e aumenta o valor do produto final. Os materiais têxteis são tingidos usando uma ampla gama de corantes, técnicas e equipamentos. Os corantes são em sua maioria sintéticos, tipicamente derivados do alcatrão e derivados do petróleo (EPA, 1997).

**Estamparia:** os tecidos são muitas vezes estampados com cores e estampas usando uma variedade de técnicas e equipamentos. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a

estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física. E para os tecidos, que receberão estampas em toda sua extensão, são usados rolos gravados que alcançam toda a peça. Das numerosas técnicas de estampar, a mais comum é a tela rotativa (rolos). São usados pigmentos, cerca de 80% do total das operações de estampagem, e não são necessárias etapas de lavagem. Comparados aos corantes, os pigmentos são tipicamente insolúveis e não tem afinidade pelas fibras. Resinas ligantes são usadas para aderir os pigmentos aos substratos. Solventes são usados como veículos para transportar a mistura pigmento e resina para o material têxtil. Após a evaporação dos solventes permanece a camada de resina e de pigmento fixa (EPA, 1997).

**Acabamento:** é realizado por tratamento mecânico ou químico para melhorar no tecido algumas propriedades como aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade, repelência à sujeira, à água e ao fogo. (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

Grande parte da geração de efluentes têxteis se deve aos processos de tingimento, limpeza, estampagem e acabamento, pois cada etapa dessa requer lavagens sucessivas. Em média 60 a 90% do consumo de água total é gasto na lavagem (PENG e FAN, 2005).

A recirculação do efluente gerado, com a recuperação dos produtos químicos e subprodutos presentes bem como a reutilização da água, constituem os maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil (MELO, 2005). A reutilização da água no processo representa, além de ganho econômico, conformidade com a lei federal nº 9.433/97 (ANA – Agência Nacional de Águas, 2002) que estabelece a cobrança pelo uso da água.

## 2.2 O Efluente Têxtil

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil é considerada uma atividade potencialmente poluidora decorrente do processo e do descarte dos efluentes líquidos gerados (MELO, 2005 e ROBINSON *et al.*, 2000).

Com intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxicidade aguda e crônica nos ecossistemas. Alguns destes corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos, tais como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos. A presença de produtos químicos, como sulfitos e enxofre no efluente, causa a rápida redução de oxigênio dissolvido, afetando assim, a vida aquática. As contaminações de rios e lagos com estes compostos provocam além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora.

Como se observou na Figura 1, várias são as etapas do processo têxtil que produzem efluentes líquidos, dentre elas destacam-se: a engomagem, a tecelagem, a desengomagem, o cozimento, o alvejamento e as etapas de estamparia e tingimento, sendo esta última objeto deste estudo. As etapas citadas representam a geração de efluentes com a maior quantidade de produtos auxiliares e corantes do processo.

As composições dos efluentes líquidos, em cada processo, variam em função das inúmeras técnicas, equipamentos, corantes, auxiliares químicos e matérias-primas utilizadas. Os efluentes líquidos da indústria têxtil, são tóxicos e geralmente não biodegradáveis. A não biodegradabilidade se deve ao alto conteúdo de corantes não fixados à fibra, cerca de 20%, aos surfactantes e aditivos que, geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas (DALLAGO *et al.*, 2005, SIVARAJ *et al.*, 2001).

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento do projeto e da operação de uma planta de tratamento. Além disso, em caso de descarte em corpo receptor, o efluente tratado deve estar de acordo com os limites permitidos pela legislação ambiental vigente (BELTRAME, 2000).

Braile e Cavalcanti (1993) apresentam os resíduos provenientes da composição dos despejos das seções de beneficiamento como sendo predominantemente dos seguintes compostos:

- orgânicos: amido, dextrinas, gomas glucose, graxas, pectina, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes;

- inorgânicos: hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto.

Pode-se afirmar que a carga poluidora do efluente têxtil seja basicamente de natureza orgânica. Indústrias que utilizam pigmentos em processos de tingimento e estamparia podem apresentar também carga inorgânica (NIETO, 1993).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg, encontraram um valor médio de DQO e DBO igual a 1700 mg O<sub>2</sub>/L e 550 mg O<sub>2</sub>/L, respectivamente (Estes valores são três vezes superiores ao proveniente de águas residuárias comuns) (SANIN, 1997).

Devido à sua não biodegradabilidade ou toxicidade, muitas substâncias utilizadas no processamento têxtil geram altos valores de DQO (demanda química de oxigênio) e problemas em sistemas de tratamento biológico de efluentes (PERES e ABRAHÃO, 1998).

Quanto aos detergentes, os mais usados são do tipo ABS (alquil benzeno sulfonatos), nos quais as moléculas se caracterizam por ligações químicas do tipo

sulfônico, em que o enxofre se encontra diretamente ligado a um carbono da cadeia orgânica, altamente resistente à ação química ou biológica. Mesmo os detergentes biodegradáveis apresentam o inconveniente de possuírem fósforo na sua composição, o que favorece o processo de eutrofização (DUZZI, 1991).

Substâncias auxiliares são usadas no processo como, por exemplo, detergentes para lavagem, emulsificadores, agentes umidificantes, agentes de correção no tingimento e agentes para aumentar a lisura e maciez do tecido. Muitas delas não são biodegradáveis. Os agentes tensoativos (detergentes, emulsionantes e dispersantes) podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis e, portanto, a necessidade de um critério rigoroso na escolha dos mesmos. Aminas quaternárias usadas, por exemplo, em processos de amaciamento, são muito tóxicas e devem ser evitadas sempre que possível (CPRH, 2001).

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que apresentam a finalidade de conferir cor a uma determinada fibra. Os corantes mais utilizados são: os ácidos, básicos, dispersos, azos, diazos, baseados em antraquinona e corantes de metais complexos (PERUZZO, 2003).

Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores de DQO e DBO nos efluentes. Assim, a caracterização destes efluentes depende também dos corantes utilizados, da fibra e do método de tingimento (BELTRAME, 2000).

Quanto aos metais pesados presentes no efluente têxtil os principais ligados a corantes são o cobre (Cu), cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni) em quantidades compreendidas entre 2 a 5% (SANIN, 1997). Estes podem ser provenientes da própria molécula do corante, como o cromo no caso de corantes ácidos ou cobre nos corantes diretos, ou serem originários de outros materiais utilizados no processo de tingimento, como o mercúrio presente em vários reagentes químicos ou o cromo proveniente do dicromato de potássio utilizado na oxidação de corantes. Além disso, podem fazer parte constitutiva de produtos como os bronzes metálicos utilizados em estamparias que são derivados de cobre e zinco ou ainda se apresentarem como impurezas dos dióxidos de titânio ( $TiO_2$ ) utilizados em pigmentos (KERMER, 1995).

Os metais são analisados de forma elementar no tratamento de efluente. Os que apresentam toxicidade são os seguintes: alumínio, cobre, cromo, chumbo, estanho, níquel, mercúrio, vanádio e zinco. A toxicidade dos metais é função também de seus números de oxidação (cromo trivalente e hexavalente). Outros metais tais como o sódio, cálcio,

magnésio e potássio são analisados principalmente em casos de reuso de águas ou em casos nos quais a salinidade do efluente influencie significativamente em processos de corrosão, incrustação e osmose (GIORDANO, 2004). Além disso, os metais são bioacumulativos, ou seja, podem ser acumulados nos organismos independente do nível trófico. O processo de bioacumulação pode ocorrer de forma direta, efetuada diretamente a partir do meio ambiente, ou indiretamente, quando ocorre por meio de alimentação, frequentemente de forma simultânea, em especial em ambientes aquáticos. A exposição de um ser vivo aquático à água contaminada por metais pesados pode provocar a absorção pelo organismo, entrando assim nos seus tecidos, e posteriormente, ao servir de alimento a seres de um nível trófico mais elevado o contaminante subirá na cadeia alimentar.

A composição das substâncias recalcitrantes presentes nas etapas de beneficiamento (tingimento e estamparia) pode ser analisada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Substâncias recalcitrantes presentes nos efluentes.

<b>Etapas de Beneficiamento</b>	<b>Produtos Utilizados</b>
Tingimento	-Corantes. -Produtos de condensação do ácido $\beta$ -naftalenosulfônico e formaldeído e também ligninosulfonatos como dispersantes, basicamente em corantes à cuba e dispersos.
Estamparia	-Corantes. -m-nitrobenzenosulfonato e a correspondente amina. -Aminas aromáticas com grupos de ácidos sulfônicos provenientes da decomposição redutiva de corantes azóicos em estamparia por corrosão.

Fonte: AGUIAR e SCHONBERGER (1995).

O fenol é utilizado na indústria têxtil como preservativo de corantes. Cargas superiores a 200 mg/L podem matar as bactérias dos lodos ativados e filtros biológicos e em concentrações de 1 a 10 mg/L é tóxico para os peixes (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

A indústria têxtil brasileira, a partir do final dos anos 90, iniciou um processo de mudança de atitude em relação às questões ambientais. Passou de ações tímidas, em sua

maioria, condicionadas ao atendimento de exigências impostas por legislação, para a implementação formal de sistemas de gestão ambiental baseados em normas internacionais. A possibilidade de redução de custos, por meio de um gerenciamento mais eficiente, além, da demanda principalmente dos clientes internacionais, por produtos ecologicamente corretos, está fazendo com que, a indústria têxtil demonstre que é ambientalmente responsável na realização de suas atividades (FIORENTIN, 2009).

### **2.3 O Reuso de Água**

A legislação é a primeira condicionante para um projeto de uma estação de tratamento de efluentes industriais. É importante ressaltar que as diferenças das legislações muitas vezes inviabilizam a reprodução de uma estação de tratamento que apresente sucesso em um Estado para outro. Uma estação de tratamento pode ser suficiente para atender a legislação de um Estado, mas não atender a todos os limites estabelecidos por outro Estado (GIORDANO, 2004).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357/2005, efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

O Art. 16 desta resolução determina as condições de lançamento de efluentes, dentre elas limites de pH, temperatura, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, DBO, entre outros. Maiores detalhes e limites de todos os parâmetros são apresentados no Anexo 1.

Hoje é um fato comprovado que o volume de água doce e limpa está se reduzindo em todas as regiões do mundo. A exploração das reservas naturais de água por causa do alto crescimento populacional está sendo maior do que a natureza pode oferecer e, além disso, a poluição decorrente da ação do homem está contaminando e diminuindo a disponibilidade dessas reservas para o consumo humano.

Segundo a UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância), menos da metade da população mundial tem acesso à água potável. A irrigação corresponde à 73% do consumo de água, 21% à indústria e apenas 6% destina-se ao consumo doméstico.

A escassez de água no mundo é agravada em virtude da desigualdade social e da falta de manejo e usos sustentáveis dos recursos naturais. Neste panorama, tem-se procurado conscientizar a população desses problemas e, para tanto, muito se discute sobre

o reuso de água. A reutilização, o reuso de água ou o uso de águas residuárias não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos. Existem relatos de sua prática na Grécia Antiga, com a disposição de esgotos e sua utilização na irrigação. No entanto, a demanda crescente por água tem feito do reuso planejado da água um tema atual e de grande importância (CETESB, 2010).

O reuso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Essa prática, atualmente muito discutida, posta em evidência e já utilizada em alguns países é baseada no conceito de substituição de mananciais. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para um uso específico. Dessa forma, grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reuso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade.

Em função dessas características, o reuso vem sendo difundido de forma crescente no Brasil, impulsionado pelos reflexos financeiros associados aos instrumentos trazidos pela Lei 9.433 de 1997, que visa à implantação da Política Nacional de Recursos Hídricos: outorga e a cobrança pelo uso dos recursos hídricos (RODRIGUES, 2005).

O reaproveitamento ou reuso da água é o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para o mesmo ou outros fins menos nobres, tais como lavagem de vias e pátios industriais, irrigação de jardins e pomares, nas descargas dos banheiros etc. Essa reutilização pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não.

Vale ressaltar que se deve considerar o reuso de água como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios, e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

### **Reuso indireto não planejado da água:**

Ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Caminhando até o ponto de captação para o novo usuário, a mesma está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição, autodepuração).

### **Reuso indireto planejado da água:**

Ocorre quando os efluentes depois de tratados são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizadas à jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico.

O reuso indireto planejado da água pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam aos requisitos de qualidade do reuso objetivado.

### **Reuso direto planejado da água:**

Ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reuso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso de maior ocorrência na indústria e na irrigação.

#### ***2.3.1 O Reuso de Água na Indústria***

As atividades industriais no Brasil respondem por aproximadamente 20% do consumo de água, sendo que, pelo menos 10% é extraída diretamente de corpos d'água e mais da metade é tratada de forma inadequada ou não recebe nenhuma forma de tratamento.

Face à sistemática de outorga e cobrança pelo uso da água, que vem sendo implementada pela Agência Nacional das Águas - ANA, a indústria será duplamente penalizada, tanto em termos de captação de água como em relação ao lançamento de efluentes. O reuso e reciclagem na indústria passam a se constituir, portanto, ferramentas de gestão fundamentais para a sustentabilidade da produção industrial. A prática de reuso industrial pode ser estendida na produção de água para caldeiras, em sistemas de resfriamento como água de reposição, em lavadores de gases e como água de processos.

O reuso de água para indústria traz muitos benefícios, como os destacados a seguir:

#### **Benefícios Ambientais:**

-redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d'água, possibilitando melhorar a qualidade das águas interiores das regiões mais industrializadas;

-redução da captação de águas superficiais e subterrâneas, possibilitando uma situação ecológica mais equilibrada;

-aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes, como abastecimento público, hospitalar, etc.

#### **Benefícios Econômicos:**

-conformidade ambiental em relação a padrões e normas ambientais estabelecidos, possibilitando melhor inserção dos produtos brasileiros nos mercados internacionais;

-mudanças nos padrões de produção e consumo;

-redução dos custos de produção;

-aumento da competitividade do setor;

-habilitação para receber incentivos e coeficientes redutores dos fatores da cobrança pelo uso da água.

#### **Benefícios Sociais:**

-ampliação da oportunidade de negócios para as empresas fornecedoras de serviços e equipamentos, e em toda a cadeia produtiva;

-ampliação na geração de empregos diretos e indiretos;

-melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade, com reconhecimento de empresas.

## **2.4 Coagulação/Floculação/Sedimentação**

O processo de coagulação/floculação/sedimentação tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento como etapa de tratamento terciário.

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para agregarem colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e em seguida removidos (LICKSKÓ, 1997; KAWAMURA, 1996).

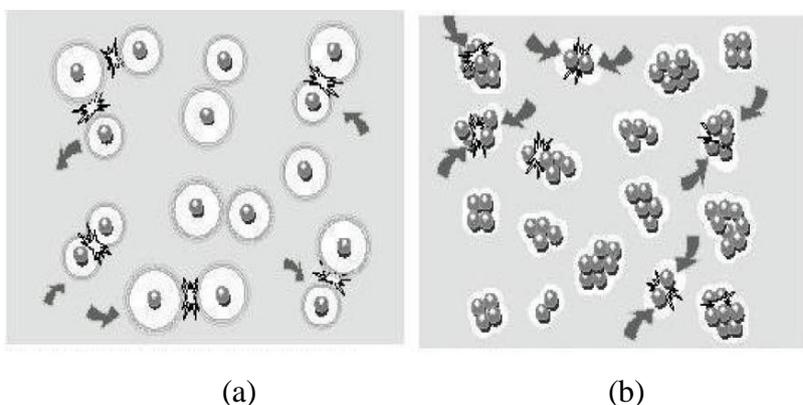
As partículas coloidais que conferem turbidez e cor são carregadas negativamente. A desestabilização por meio da adição de produtos químicos adequados no meio provoca a aglomeração das partículas para posterior remoção por meio de sedimentação, flotação ou filtração (CARDOSO, 2003).

A chave para uma eficiente coagulação/floculação é entender como os colóides interagem entre si. Partículas que provocam turbidez têm seu tamanho variando de 0,01 a

100 micrômetros aproximadamente, sendo que as frações maiores possuem mais facilidade para sedimentar ou serem filtradas (RAVINA, 1993).

O comportamento dos coloides na água é fortemente influenciado pela sua carga superficial. Cada partícula coloidal possui uma carga, geralmente negativa, que faz com que as adjacentes sejam repelidas, impedindo assim que se aglomerem. As partículas então tendem a ficar dispersas e suspensas no meio, conforme ilustra a Figura 2 (a) (RAVINA, 1993).

Entretanto, se a carga for reduzida significativamente ou eliminada, a aglomeração poderá ocorrer, primeiramente em pequenos grupos, depois agregados maiores e finalmente em flocos de partículas ilustrados na Figura 2 (b), visíveis que sedimentam com rapidez e podem ser filtradas com facilidade (RAVINA, 1993).



**Figura 2:** Partículas coloidais suspensas em meio aquoso: (a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão, (b) Partículas “sem cargas”, colidindo e agregando umas às outras (RAVINA, 1993).

#### 2.4.1 Coagulação

O termo coagulação é originário do latim *coagulare*, que significa “manter-se junto”. O processo de coagulação descreve o efeito produzido pela adição de um produto químico ou natural sobre uma dispersão coloidal, resultando na desestabilização das partículas por meio da redução das forças que tendem a manter as mesmas afastadas. O efluente bruto contém suspensões e sistemas coloidais responsáveis respectivamente pela turbidez e cor. Torna-se necessário remover esses coloides, devendo-se, portanto desestabilizá-los pela adição de coagulantes e eventualmente produto auxiliar floculante (BAUMANN, 1971).

#### 2.4.1.1 Mecanismo de Coagulação

O fenômeno da coagulação caracteriza-se pela alteração da força iônica do meio. A literatura apresenta quatro principais formas de desestabilização de partículas coloidais: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura, adsorção e formação de pontes, descritas a seguir (CUBAS, 1999; HASSEMER, 2000 e FURLAN, 2008):

##### **Compressão da Camada Difusa:**

Concentrações elevadas de íons positivos e negativos acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa que é resultado da atração de íons positivos, da repulsão eletrostática de íons negativos e da difusão térmica. E para mantê-la eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de tal modo que as forças de Van der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.

Dois aspectos são importantes nesse mecanismo de coagulação: para haver a coagulação, a quantidade de eletrólitos é praticamente independente da concentração de coloides na água; para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos, é impossível causar a reestabilização das partículas coloidais, ou seja, a reversão da sua carga, que passa a ser positiva (DI BERNARDO, 1993).

##### **Adsorção e Neutralização de Cargas:**

Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-coloide e coloide-solvente. Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas, isto é, unidas à superfície das partículas coloidais. Se essas espécies possuem carga contrária à da superfície dos coloides, haverá desestabilização dos mesmos causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às da dupla camada (MENDES, 1989).

A atração entre a superfície e a espécie adsorvida resulta, provavelmente, de interações como ligações de hidrogênio, reações de coordenação, ligações covalentes e reações de troca iônica (DI BERNARDO, 1993).

Existem três diferenças principais relacionadas com o mecanismo de compressão da camada difusa e o de adsorção e neutralização de carga: a desestabilização dos coloides ocorre com dosagens de coagulantes bem inferiores; existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes

por adsorção e é possível a reversão de carga superficial das partículas coloidais pela superdosagem de espécies absorvíveis (DI BERNARDO, 2000).

#### **Varredura:**

A formação de precipitados como  $\text{Al(OH)}_3$  ou  $\text{Fe(OH)}_3$  poderá ocorrer dependendo da quantidade adicionada destes sais, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água. As partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo não depende da neutralização da carga dos coloides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta.

O mecanismo de varredura é intensamente utilizado nas estações de tratamento, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente maiores do que os dos flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização.

#### **Adsorção e Formação de Pontes:**

Este mecanismo ocorre por intermédio da utilização de compostos orgânicos sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes. Pode apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas grandes cadeias moleculares, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros.

É possível ainda a desestabilização de coloides (com cargas negativas) tanto como polímeros catiônicos como aniônicos. Desta maneira, tanto o mecanismo da compressão da camada difusa como o de adsorção e neutralização de cargas, não podem caracterizar o mecanismo de adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO, 1993).

#### 2.4.1.2 Fatores que Influenciam a Coagulação

A coagulação é influenciada por fatores que devem ser pré-analisados segundo cada processo (AMIRTHARAJAH, 1990):

-espécie de coagulante: vários produtos podem desempenhar o papel de coagulante, destacando-se sais de ferro, alumínio e outros metais, polímeros, proteínas e substâncias naturais como quitosana, tanino vegetal, moringa, entre outros.

-quantidade de coagulante: está diretamente relacionada com a quantidade de material que se deseja remover presente em suspensão ou em forma coloidal no meio. Com ensaios realizados em *Jar Test* encontra-se a quantidade exata das dosagens de coagulantes

possíveis para realizar a remoção deste material presente. Esta remoção é caracterizada com medidas de parâmetros: cor, turbidez e teor bacteriológico.

-teor e tipo da cor e turbidez: a cor e a turbidez podem ser caracterizadas por uma maior ou menor quantidade de coloides, maior ou menor quantidade de emulsificantes, e também pela presença de substâncias coloridas diversas. Estes diferentes materiais respondem de forma diferente à ação dos agentes coagulantes.

-pH do meio: o pH tem uma influência determinante na ação dos agentes coagulantes, sendo que alguns têm ação mais acentuada ou nenhuma ação em diferentes valores de pH. Existe, portanto um ótimo de floculação de acordo com o pH, o qual deve ser determinado experimentalmente para cada agente e meio que se deseja tratar.

-tempo de agitação/mistura: utiliza-se inicialmente um período de mistura rápida, quando o coagulante é adicionado. Neste período objetiva-se a imediata distribuição do coagulante de maneira uniforme. Em seguida tem-se um tempo de mistura lenta, para promover a coagulação e o crescimento de partículas coaguladas formando os flocos (floculação). A mistura deve ser lenta (pouco vigorosa) neste período, para que os flocos já formados não se rompam com os gradientes de velocidade.

-temperatura: a coagulação ocorre de forma melhor em temperaturas mais altas e, portanto o uso de temperaturas mais baixas durante a coagulação aumenta o consumo de coagulante.

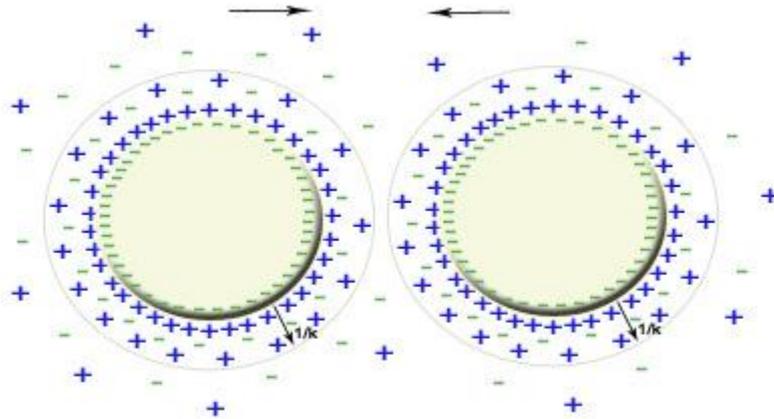
-outras características químicas do meio: a alcalinidade; teor de ferro e presença de intensa matéria orgânica ou inorgânica são características que influenciam muito na coagulação.

#### 2.4.1.3 Tipos de Estabilização

##### **Estabilização eletrostática:**

A estabilidade eletrostática é característica de partículas e moléculas húmicas carregadas negativamente. A estabilidade é função de três fenômenos: grupos presentes na superfície sólida que reagem com a água podendo doar ou receber prótons; grupos superficiais que podem reagir na água com outros solutos além de prótons; imperfeições na estrutura da partícula (substituição isomórfica) são responsáveis por parcela substancial da carga das argilas minerais. Dois aspectos importantes sobre este mecanismo podem ser destacados: a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é independente da concentração de coloides na água; e para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos é

impossível reestabilizar as partículas coloidais, ou seja, a reversão de cargas das mesmas (DI BERNADO e DANTAS, 2005). A Figura 3 mostra a estabilização eletrostática.

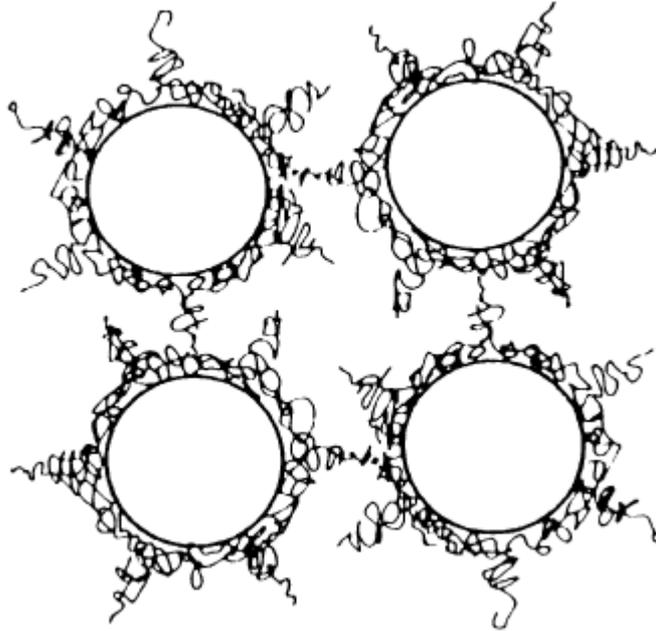


**Figura 3:** Mecanismo da Estabilização Eletrostática (RAHAMAN, 2003).

A estabilização eletrostática mostrada na Figura 3 é decorrente da formação de cargas elétricas na superfície das partículas. No caso dos óxidos, a formação de cargas superficiais ocorre pela reação dos grupos ( $\text{OH}^-$ ) superficiais com os íons hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) do meio líquido. Esse processo depende do pH da suspensão. Para valores de pH em meio aquoso, as cargas das partículas são positivas para valores ácidos, e para valores básicos, negativas. Assim, o aparecimento de cargas na superfície das partículas resulta numa diferença de potencial elétrico. Para que ocorra dispersão no sistema, as forças repulsivas devem se sobrepôr às atrativas, mantendo-se as partículas distantes umas das outras reduzindo assim, a atuação das forças de atração (LEWIS, 2000).

### **Estabilização estérica**

A estabilização estérica é típica dos polieletrólitos naturais ou sintéticos. Estes são formados por grandes cadeias moleculares que apresentam pontos positivos ou negativos. Os polieletrólitos catiônicos, quando adicionados à água como coagulantes, são adsorvidos e formam espécies hidrolisadas com cargas positivas, que por atração eletrostática são neutralizadas com as partículas das impurezas da água que apresentam cargas negativas formando flocos que tendem a decantar, no fundo do recipiente que os contém (DI BERNADO, 1993). A Figura 4 mostra a estabilização estérica.



**Figura 4:** Mecanismo da estabilização estérica. Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis na suspensão.

Os polieletrólitos são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotadas de sítios (pontos) com cargas positivas ou negativas. O mecanismo de coagulação/floculação das águas naturais ou residuais com esses polímeros independe da acidez ou alcalinidade, e ocorre por atrações eletrostáticas entre as partículas das impurezas e os sítios desequilibrados eletricamente. Há formação de agregados (flocos) com ligações químicas do tipo pontes de hidrogênio ou similar, provocando a estabilidade de todas as partículas que estão dispersas (estabilização estérica) (BORBA, 2001).

#### **2.4.2 Floculação**

É um processo no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica. Na floculação, procura-se o maior número possível de encontros e a formação de agregados maiores e mais densos (microflocos), que sejam eficientemente removidos por sedimentação ou filtração, ocorrendo em condições de agitação lenta (FURLAN, 2008).

#### 2.4.2.1 Mecanismo de Flocculação

A representação do mecanismo da flocculação tem sido baseada considerando o processo em duas etapas: transporte e atração. O transporte que leva à colisão das partículas é realizado devido à variação da velocidade do fluido/partícula resultante dos fatores descritos a seguir (CUBAS, 1999; HASSEMER, 2000 e FURLAN, 2008):

- movimento Browniano das partículas (flocculação pericinética);
- gradientes de velocidade devido à agitação (flocculação ortocinética);
- diferenças na velocidade de sedimentação/flotação das partículas individualmente (sedimentação diferencial).

A atração é então parte de um número de pequenas forças variáveis geralmente pertencentes à natureza da superfície da própria partícula. Os dois preceitos são sucintamente expressos como uma taxa de colisões entre partículas de diferentes tamanhos. Os tamanhos das partículas envolvidas na colisão têm um efeito importante nos valores de várias taxas de flocculação (THOMAS *et al.*, 1999).

De forma elementar, a flocculação consiste nas colisões de partículas desestabilizadas (mecanismo de adsorção-neutralização), ou por meio de colisões entre colóides e partículas flocculentas, formada pela presença de hidróxidos devido à adição de coagulantes inorgânicos (mecanismo de varredura) (BORBA, 2001).

#### 2.4.2.2 Fatores que Influenciam a Flocculação

O fenômeno da flocculação é afetado por fatores, tais como (ERNEST *et al.*, 1995; AYOUB, 1996; MCCONHACHIE *et al.*, 1999):

- valores de pH entre 6 e 7 estão em uma faixa efetiva para flocculação com sais de alumínio, porém, sais de ferro (cloreto férrico e sulfato férrico) fornecem uma variação maior de pH para a formação dos flocos;
- concentração do coagulante, temperatura, alcalinidade, tipo e concentração de íons no meio líquido;
- heterogeneidade de uma suspensão em relação ao tipo, tamanho e fração de volume de partículas;
- tipo de reator incluindo o grau de mistura e a variação na escala e intensidade da turbulência.

### **2.4.3 Sedimentação**

O processo de sedimentação consiste na deposição das partículas por gravidade. Para que isso ocorra, as partículas devem ser mais pesadas do que a água para então serem coletadas na forma de lodo concentrado.

Quando se pretende separar os sólidos por sedimentação, a coagulação e floculação deverão ser realizadas em decantadores. Estes devem ser projetados de acordo com a vazão da água a tratar, a quantidade de matéria em suspensão, o volume do precipitado e a densidade do floco obtido (LAGUNAS e LIS, 1998).

A sedimentação pode ser aplicada apenas em efluentes com altas concentrações de sólidos em suspensão. Nestas condições, é largamente utilizada devido à simplicidade e economia dos aspectos operacionais e de manutenção, sem necessidade de energia adicional (HALLER, 1993).

### **2.4.4 Coagulantes**

A determinação do melhor coagulante a ser utilizado e sua aplicação são muito importantes no tratamento de efluentes industriais. Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio. Não há uma regra geral de qual coagulante é mais eficaz para um tipo de efluente, cada caso deve ser estudado e para isto faz-se o ensaio de jarros (*Jar Test*), nos quais se verifica a eficácia de cada um dos produtos.

As fases de ensaio do *Jar Test* correspondem na prática às três etapas do processo citadas anteriormente: coagulação, floculação e sedimentação. A quantidade exata de coagulante a ser determinada e o pH ótimo para que ocorra esta sedimentação serão determinados pela adição de quantidades crescentes do coagulante, num pH pré-determinado (AZEVEDO NETTO, 1976).

Korbutowicz-Kabsch (2006) e Shi *et al.* (2007) analisaram o desempenho de diferentes tipos de coagulantes e concluíram que a eficiência do processo estava diretamente relacionada à faixa de pH e dosagem de coagulante utilizada.

#### 2.4.4.1 Coagulantes Químicos

A escolha do coagulante frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados à adequabilidade do efluente, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores. Ao longo das últimas décadas diversos sais têm sido utilizados como coagulantes, basicamente sais de ferro e de alumínio, e, mais raramente, os polímeros orgânicos são também empregados como coagulantes primários (MORAES, 2004).

A coagulação e floculação, quando realizadas com sais de alumínio e ferro, resultam em dois fenômenos. O primeiro, que é essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com o efluente, formando espécies hidrolisadas com carga positiva. Este processo depende da concentração do metal presente, da temperatura, da quantidade de impurezas e do pH final da mistura. O segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte dessas espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água (DI BERNARDO, 1993).

Os coagulantes clássicos ou convencionais, tais como sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e cloreto férrico, devido à grande eletropositividade dos elementos químicos que os compõem, quando são dissolvidos na água, geralmente, formam compostos gelatinosos de cargas positivas. Esses só terão eficiência se o efluente possuir alcalinidade natural ou adicionada, caso contrário não ocorrerá a coagulação/floculação, devido à grande quantidade de prótons liberada pelo coagulante (BORBA, 2001).

Dentre os coagulantes químicos disponíveis, neste trabalho foram escolhidos o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio (PAC), descritos a seguir.

#### **Sulfato de Alumínio**

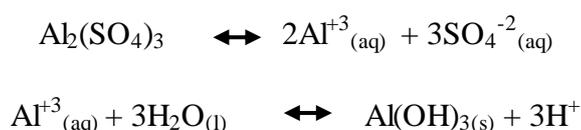
O Sulfato de Alumínio é a substância química mais amplamente utilizada para coagulação dos suprimentos públicos de água, devido à excelente formação do floco, ao baixo custo, à facilidade de transporte e de manuseio. O pH utilizado no processo de coagulação com sulfato de alumínio é de 5,0 a 8,0 (CORBITT, 1998).

A espécie química do Sulfato de Alumínio possui fórmula química  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , em que “n” representa aproximadamente 14 a 18 moléculas de água de cristalização. Quando anidro tem peso molecular igual a 342,16, e decompõe-se à temperatura de 6000 °C com desprendimento de anidrido sulfúrico. O produto com 14 moléculas de água de cristalização é em torno de 12% mais duro que o de 18 moléculas.

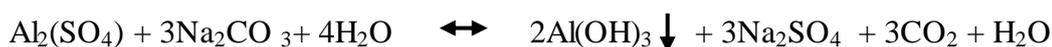
O sal de metal hidrolizante alumínio é amplamente usado como coagulante para promover a formação de agregados em efluentes e reduzir a concentração de corantes e outros compostos orgânicos dissolvidos.

No momento em que um sal de alumínio é adicionado no meio aquoso, ocorre inicialmente sua dissociação, seguida pela reação com a água, permitindo a formação de espécies mononucleares e polinucleares. A seguir são mostradas algumas reações deste coagulante (FURLAN, 2008):

Formação de Produtos de Hidrólise: hidrolização do sulfato de alumínio, formando hidróxido de alumínio:



Formação de Hidróxido Insolúvel: o sulfato de alumínio reage com o carbonato de sódio:



Utilizando-se o sulfato de alumínio como coagulante, em um efluente que possuir cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor, entre 5,0 e 6,0. Por outro lado, no caso de efluente com turbidez alta, o pH de coagulação ideal fica em torno de 7,0 a 8,2. (CAMPOS *et al.*, 2005).

### **Policloreto de Alumínio (PAC)**

O policloreto de alumínio (*poly aluminium chloride*, PAC) ou também conhecido como hidroxipolicloreto de alumínio, na maioria dos casos revela-se como coagulante superior ao sulfato de alumínio. Para a eliminação de substâncias coloidais, sua eficácia, em média, é 2,5 vezes superior em igualdade de dosagem do íon  $\text{Al}^{3+}$  de outros sais de alumínio habitualmente utilizados (SRIVASTAVA *et al.* 2005).

O hidroxipolicloreto de alumínio é um sal de alumínio prepolimerizado, de fórmula bruta  $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$  na qual a relação  $m/3n \cdot 100$  representa a basicidade do produto. Em função dessa basicidade, esse coagulante, durante a hidrólise, libera, em igualdade de dosagem de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do cloreto de alumínio dos coagulantes tradicionais como sulfato de alumínio e cloreto férrico. Isso provoca uma menor variação do pH do meio tratado ou um menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor original (PAVANELLI, 2001)

Devido ao seu estado prepolimerizado e à característica de sua estrutura molecular condensada com pontes de oxigênio entre os átomos de alumínio, o PAC apresenta vantagens na floculação em relação aos demais coagulantes inorgânicos não prepolimerizados, principalmente pela maior concentração do elemento ativo ( $Al_2O_3$ ) (FURLAN, 2008).

#### 2.4.4.2 Coagulantes Naturais

Os coagulantes de origem orgânica naturais, conhecidos universalmente como polieletrólitos, são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001). Porém, apenas os polieletrólitos catiônicos, ou seja, que apresentam cargas positivas podem ser utilizados sem a aplicação do coagulante primário (SPINELLI, 2001).

Por outro lado, a presença de um polieletrólito orgânico natural na água, pode aumentar o teor de matéria orgânica e causar o aparecimento de sabores e odores indesejáveis caso não seja eliminada nas etapas posteriores de tratamento (SILVA, 2005).

Como auxiliares de coagulação/floculação, os polímeros naturais apresentam vantagens em uma estação de tratamento de água (ETA), tais como: melhoria da qualidade da água decantada e filtrada, redução do consumo do coagulante primário, redução dos gastos com produtos químicos, redução no volume do lodo no decantador, aumento da eficiência da desinfecção como consequência da redução da concentração de sólidos suspensos na água filtrada, diminuição da ocorrência da deposição de lodo na rede e nos reservatórios de distribuição (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O uso de biopolímeros extraídos de vegetais no processo de coagulação tem várias vantagens em comparação com os sais químicos: a natureza da alcalinidade da água não é consumida durante o processo de tratamento; o lodo gerado após tratamento apresenta tanto um menor volume como se encontra livre de metais pesados quando comparado com o lodo gerado com o uso de constituintes químicos e, além disso, estes biopolímeros podem ser originários de plantas locais com fácil processamento dando um caráter potencial de baixos custos operacionais quando comparados com reagentes químicos muitas vezes importados (SILVA *et al.*, 2004).

Alguns biopolímeros estão sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da moringa oleífera e da quitosana (MORAES *et al.*, 2005). Em geral os estudos são aplicados ao tratamento de águas para fins potáveis. Assim, há lacunas sobre o

conhecimento acerca da aplicação de biopolímeros, em especial os de origem vegetal, no tratamento de diferentes águas residuárias industriais (SILVA, 1999).

Embora o custo unitário dos polímeros catiônicos seja cerca de 10 a 15 vezes maior que o custo do sulfato de alumínio, as reduzidas dosagens requeridas reduz seu custo, próximos aos dos coagulantes químicos (PAVANELLI, 2001).

Dentre os coagulantes naturais disponíveis, neste trabalho foram escolhidos a *Moringa Oleífera* Lam e o tanino descritos a seguir.

### **Moringa Oleífera Lam**

A moringa (*Moringa oleífera* Lam.) é uma espécie perene da família *Moringaceae*, originária do nordeste indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Pasquidão, Singapura, Jamaica e Nigéria (PIO, 1984). É uma planta que cresce em regiões desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas. É tolerante à seca, florescendo e produzindo frutos (DUKE, 1978). Adapta-se a uma ampla faixa de solos, porém se desenvolve melhor em terra preta bem drenada ou em terra preta argilosa, preferindo um solo neutro a levemente ácido (DALLA ROSA, 1993).

Trata-se de uma planta de múltiplo uso. Quase todas as partes da moringa são ditas como sendo de valor alimentar (folhas, frutos verdes, flores e sementes) ou medicinal (todas as partes da planta) (MAKKAR, 1997). Suas sementes possuem importância industrial, já que produzem um óleo usado para lubrificar relógios e outras maquinarias delicadas. É também usada na fabricação de perfumes e no tratamento químico da água (MORTON, 1991).

No Brasil, a moringa é conhecida no Estado do Maranhão desde 1950 (AMAYA *et al.*, 1992). Atualmente, sua cultura vem sendo difundida em todo o semiárido nordestino, devido a sua utilização no tratamento de água para uso doméstico.

Segundo Ndabigengere e Narasiah (1998), as sementes de moringa são uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio, que são utilizados no tratamento de água e efluentes em todo o mundo. Além disso, ao contrário destes sais, essas sementes não alteram significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão.

Outras vantagens da utilização deste coagulante natural quando comparadas aos coagulantes químicos convencionais são: não necessitar de ajustes de pH e alcalinidade,

ser de fácil acesso e produzir um baixo volume de lodo que possui a vantagem de ser biodegradável (GHEBREMICHAEL, 2005).

A Figura 5 mostra a árvore, vagens e sementes da *Moringa oleífera* Lam.



**Figura 5:** *Moringa oleífera* Lam. (M. PRITCHARD *et al.*, 2010).

Gallão *et al.* (2006) determinaram a composição química das sementes de moringa, e verificaram que elas possuem 19% de lipídeos e 39% de proteínas. A composição das sementes de acordo com este estudo é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição química das sementes de *Moringa oleífera* Lam.

COMPOSIÇÃO	SEMENTE
Umidade (%)	6,30
Açúcares solúveis (g/100g)	3,14
Oligossacarídeos (g/100g)	3,31
Amido (g/100g)	6,02
Proteínas (g/100g)	39,30
Lipídeos (g/100g)	18,80

Fonte: GALLÃO *et al.* (2006).

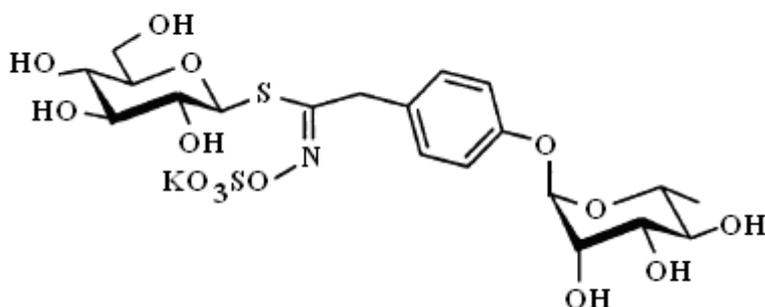
No entanto, no estudo de Oliveira *et al.* (2009), a composição centesimal das sementes de moringa (Tabela 3), apresentou diferenças significativas quando comparado ao estudo realizado por Gallão *et al.* (2006), mostrado na Tabela 2. Este fato é justificado principalmente pela diferença climática e qualidade do solo em que a planta é cultivada.

**Tabela 3:** Composição química das sementes de *Moringa oleífera* Lam.

COMPOSIÇÃO	SEMENTE
Umidade (%)	3,27
Cinzas (g/100g)	3,09
Carboidratos (g/100g)	17,50
Fibras (g/100g)	28,83
Proteínas (g/100g)	25,14
Lipídeos (g/100g)	22,17

Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2009).

As sementes de moringa contêm entre 8 e 10% de glucosinatos, que são uma classe homogênea de combinações de tiosacarídeos naturais. Estes podem ser hidrolisados por meio da mirosinase (glucohidrolase de tioglucosida) e produzir D-glicose, particularmente isotiocianatos. A Figura 6 mostra a estrutura do glucosinolato.



**Figura 6:** Estrutura de glucosinolato presente na semente de Moringa (GUEYRARD *et al.* 2000).

O agente ativo da *Moringa oleifera* Lam na coagulação é uma proteína catiônica dimérica com peso molecular entre 12 – 14 kDa (quilodaltons) e um ponto isoeletrico (pI) entre 10 e 11 (NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998). A capacidade de coagular e flocular coloides em águas naturais que apresentam cor e turbidez é atribuída a uma proteína floculante isolada, com massa molecular da ordem de 150.000 unidades (GASSENSCHIMIDIT *et al.*, 1995). Apesar da existência de 6% de amido na *Moringa oleifera* Lam, nenhum trabalho foi encontrado a respeito da possível contribuição deste componente na coagulação.

Acredita-se que o mau estado de conservação das sementes de *Moringa oleifera* Lam é responsável pela degradação de sua proteína coagulante, sendo ideal utilizar sementes colhidas recentemente para o tratamento de água (BORBA, 2001).

Em estudos realizados por Ndabigengesere e Narasiah (1998) pôde-se concluir que a coagulação utilizando sementes de *Moringa oleifera* não afetou a qualidade da água tratada. No entanto, a concentração de matéria orgânica na água tratada aumentou consideravelmente. Também é sugerido que estas sementes sejam utilizadas como coagulante na água e no tratamento das águas usadas, somente após uma adequada purificação das proteínas ativas.

Quando o tratamento por coagulação e floculação é realizado por polieletrólitos, não há reações de neutralização entre o coagulante e o meio para formar complexos gelatinosos, como no caso dos coagulantes derivados de sais de alumínio e ferro. Isso ocorre porque esses polieletrólitos são constituídos de complexos de grandes cadeias moleculares, que apresentam sítios com cargas positivas ou negativas, com grande capacidade de adsorção de partículas ao seu redor. Assim, esse tipo de tratamento praticamente independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de valores de pH, entre 4,0 e 12,0 (BORBA, 2001).

Em estudos realizados por Silveira Neto *et al.* (2001), concluiu-se que a *Moringa oleifera* Lam é uma alternativa promissora para o tratamento físico-químico de efluentes de indústria têxtil, podendo ser empregado com auxiliar em tratamento primários, elevando a eficiência dos decantadores.

Silva *et al.* (2007) utilizaram o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam no tratamento de águas residuárias proveniente de reatores anaeróbios. Os autores reportaram que, comparativamente ao cloreto de ferro, e particularmente para as condições estudadas, a aplicação do coagulante natural como pós-tratamento físico-químico de efluentes

anaeróbios não se apresenta como uma alternativa viável, tanto em relação à praticidade, quanto ao desempenho.

Santos *et al.* (2007) comprovaram a desvantagem do incremento de carga orgânica ao efluente tratado com coagulante *Moringa oleífera* Lam, o que exige maior esforço em etapas posteriores às etapas de coagulação e floculação. Todavia, as cascas da semente podem ser usadas na geração de carvão ativado a ser empregado como adsorvente capaz de remover parte da carga orgânica conferida ao efluente. Além disso, a geração de extratos purificados da moringa pode praticamente anular esse efeito de acréscimo de carga orgânica ao efluente.

Bhuptawat *et al.* (2007) estudaram uma sequência de tratamento de águas residuais por meio de coagulação/floculação e decantação seguidos de filtração, e alcançaram remoção de 64% de DQO. Embora a maioria da remoção é evidenciada durante a fase de filtração, esse resultado foi obtido com a combinação de 100 mg/L de moringa com 10 mg/L de sulfato de alumínio.

Até o momento, nenhuma evidência de que estas sementes possam causar algum efeito maléfico nos seres humanos foi encontrada, especialmente com as doses necessárias para o tratamento de água (SCHWARZ, 2000). Dessa forma, pode-se afirmar que o tratamento da água com a *Moringa oleífera* Lam não apresenta risco à saúde, já que além de atuar como agente clarificante de águas turvas e coloridas, essas sementes também possuem uso na alimentação humana.

## **Tanino**

São considerados taninos, os compostos fenólicos que precipitam proteínas, que podem ser encontrados na forma de monômeros, oligômeros e até polímeros de elevado peso molecular (TANAC, 2008).

Nos últimos vinte e cinco anos, a indústria nacional interessou-se não só pela ideia como efetivamente investiu-se na pesquisa e desenvolvimento de produtos coagulantes/floculantes orgânicos biodegradáveis de origem vegetal. Alguns destes produtos orgânicos biodegradáveis de origem vegetal, a base de tanino, são industrializados e comercializados para a clarificação de água com resultados comprovadamente eficientes tanto como floculante primário tanto como auxiliar de floculação (BARRADAS, 2004). Estes coagulantes, à base de tanino, são extraídos da casca da acácia negra ou mimosa, como mostra a Figura 7, planta que foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1918 e os plantios

comerciais desenvolveram-se a partir de 1930. A primeira empresa de extração industrial do tanino iniciou-se em 1941.



**Figura 7:** Acácia Negra ou Mimo

([www.arbolesornamentales.com/AcaciameLANOXylon.htm](http://www.arbolesornamentales.com/AcaciameLANOXylon.htm)).

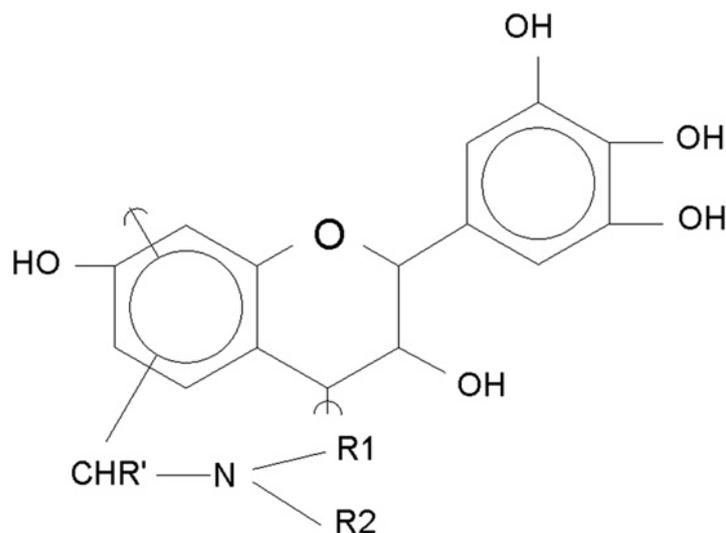
O tanino é um coagulante vegetal efetivo em uma ampla faixa de pH. O seu uso elimina o uso de alcalinizantes (como soda ou cal), não acrescenta metais ao processo e proporciona uma redução no volume de lodo a ser descartado. Ainda, devido à sua composição orgânica, pode ser biologicamente degradado ou eliminado termicamente (ÖZACAR e SENGIL, 2003; TANAC, 2003).

A classificação dos taninos está baseada nas características estruturais e propriedades químicas (KHANBABAEE e REE, 2001) e dividem-se em dois grupos principais (BHAT *et al.*, 1998): taninos hidrolisáveis, formados por éster de ácido gálico e seus derivados (galotaninos, elagitaninos) e os taninos condensados (proantocianidinas poliméricas ou oligoméricas com diferentes acoplamentos de unidades flavônicas).

Segundo Lamb *et al.* (2003), pela diferente natureza das unidades constituídas e dos tipos de ligações formadas entre monômeros, os do tipo hidrolisáveis e condensáveis tratam-se de substâncias quimicamente diferentes.

O método de extração em laboratório é diferente daqueles empregados em indústrias. Em laboratório, a extração é à base de precipitação das proteínas, utilizando sais metálicos e pelo método denominado de Lowental, sendo que a oxidação dos polifenóis é realizada pelo oxidante  $\text{KMnO}_4$  em solução ácida diluída. Nas indústrias geralmente a extração é por percolação, em bateladas de grandes autoclaves cilíndricas construídas de cobre ou aço inoxidável. O objetivo é obter um produto em estado coloidal contendo uma concentração elevada de taninos, havendo ainda presença de polissacarídeos e gomas de hidróxido coloidal nos extratos (MATOS, 2005).

As estruturas dos taninos vegetais, utilizados para coagulação, ainda não foram totalmente determinadas. Porém, indicam a presença de uma amina terciária, como fonte de cargas catiônicas, e uma natureza anfótera, como consequência dos grupos fenólicos. Os polímeros a base de tanino (PBT), apresentam alta massa molar média, aproximadamente 600.000 g/mol, com aproximadamente 1000 a 2000 unidades de repetição e uma distribuição estreita de massa molar (GRAHAM *et al.*, 2008). O esquema básico da molécula de tanino é apresentado na Figura 8.



**Figura 8:** Estrutura do Tanino (SÁNCHEZ-MARTINZ *et al.* 2010).

Assim, em pH igual a 6 os PBT apresentam-se com uma moderada ou elevada massa molar média, como um polieletrólito catiônico solúvel, sendo capaz de desestabilizar suspensões de caolinita por neutralização de cargas. Em condições de  $\text{pH} > 6$ , um aumento do grau de precipitação ocorre levando a uma perda das cargas positivas, uma diminuição da concentração do polímero solúvel e provavelmente, alterações na configuração (GRAHAM *et al.*, 2008).

Estudos realizados por Özacar e Sengil (2003) mostram o efeito de coagulação do sulfato de alumínio com o auxílio do tanino vegetal. O uso do polieletrólito como auxiliar formou flocos grandes, com fácil sedimentação e não foi detectado no clarificado nenhum vestígio auxiliar do coagulante.

A TANAC S.A., empresa sediada em Montenegro, no Estado do Rio Grande do Sul, também relata experiências com sucesso do uso do tanino no tratamento de águas, esgoto doméstico e efluentes industriais (TANAC, 2003). Como principais vantagens do uso do coagulante natural, pode-se citar: eliminação do consumo de sulfato de alumínio, eliminação do consumo de alcalinizante (cal hidratada), redução de 50% do consumo de cloro gasoso em relação ao tratamento convencional, geração de lodo quase isento de alumínio, melhoria na eficiência de coagulação/floculação, operação simplificada, dosagem de um único produto, eliminação de mão de obra na preparação de insumos e redução de consumo de energia elétrica.

A aplicação de coagulante vegetal tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial foi estudada por Cruz (2004). Comparações entre o coagulante tanino e sulfato de alumínio levaram à conclusão de que a remoção da turbidez é mais eficiente com o tanino, pois se utilizou uma menor quantidade deste em relação ao sulfato de alumínio (166 mg/L para tanino, e mínimo de 400 mg/L para sulfato de alumínio em pH igual a 7). O autor ressalta também que, o coagulante vegetal a base de tanino, pode ajudar a eliminar o odor desagradável em

estações de tratamento de efluentes, originado pela ação de microrganismos associados à grande quantidade de sulfato adicionada na etapa de coagulação. O sulfato, originário do coagulante tradicional sulfato de alumínio, é reduzido a sulfeto, provocando o mau cheiro.

Estudos realizados por Machado (2004) apontam para as vantagens da coagulação/floculação empregando-se o coagulante tanino na remoção de cor de um efluente têxtil. Observa-se que o tanino obteve uma melhor remoção da cor, e uma menor produção de lodo a ser destinado a um aterro sanitário controlado.

Moraes *et al.* (2007) estudaram a avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez em água final produzida, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais. Ensaios foram realizados em aparelho *Jar Test*, com águas superficiais de cor e turbidez relativamente altas, variando-se o pH do meio e a concentração de coagulante. Os resultados obtidos permitiram concluir que as melhores remoções dos parâmetros estudados (cor e turbidez) ocorreram para a faixa de pH entre 6,0 e 9,0. Os melhores

resultados encontrados, para o coagulante Tanfloc® SL, ocorreram considerando os valores de pH mais baixos, em concentrações baixas (até 22 mg/L). Para valores de pH mais altos, melhores resultados foram obtidos em concentrações de coagulantes também mais altas, acima de 30 mg/L.

A caracterização do lodo dos decantadores de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino foi estudado por Vanacôr e Gehling (2007). A substituição do sulfato de alumínio pelo coagulante orgânico gerou redução na concentração de alumínio no efluente dos decantadores da ETA. A baixa relação entre DBO/DQO e o alto valor de DQO mostrou que, embora o lodo seja pouco biodegradável, ele é prontamente oxidável. A massa específica dos sólidos totais do lodo produzido na ETA com o coagulante orgânico foi 10% menor que a massa específica indicada na literatura para lodos de ETAs que utilizam sais de ferro ou alumínio na coagulação. A justificativa mais provável para este fato é a redução no teor de metais.

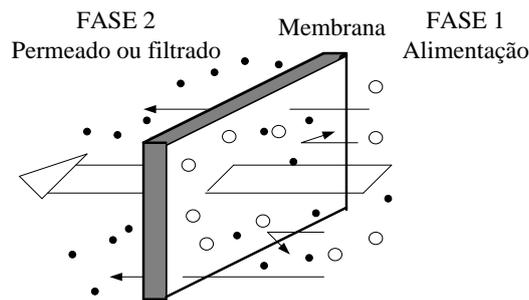
## **2.5 O Processo de Separação por Membranas**

Os processos de separação por membranas (PSM) iniciaram a sua consolidação no início da década de 70 em adição aos processos clássicos de separação, como: destilação, filtração, absorção, dentre outros, sendo utilizados para separação, purificação, fracionamento e concentração, em uma ampla variedade de indústrias químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (BASSETI, 2002).

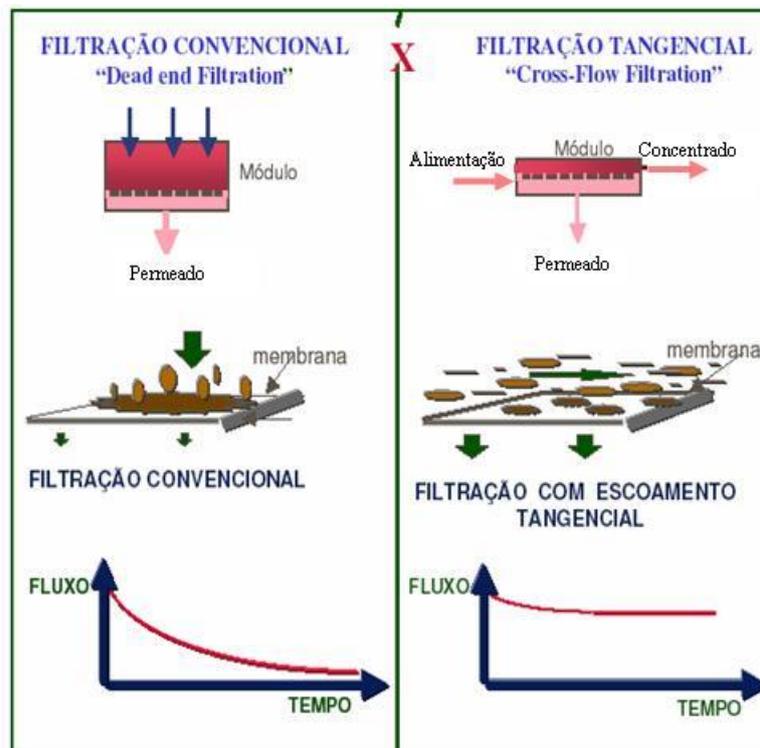
A membrana é definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, quando aplicada algum tipo de força externa (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001, HABERT *et al.*, 2006), como mostra a Figura 9.

A seletividade da membrana é variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes das membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Uma das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados em escoamento tangencial, além da operação clássica do tipo filtração frontal. Na Figura 10 é ilustrada a variação do fluxo permeado ao longo do tempo nos dois tipos de filtração.



**Figura 9:** Esquema básico de funcionamento de uma membrana (HABERT *et al.* 2006).



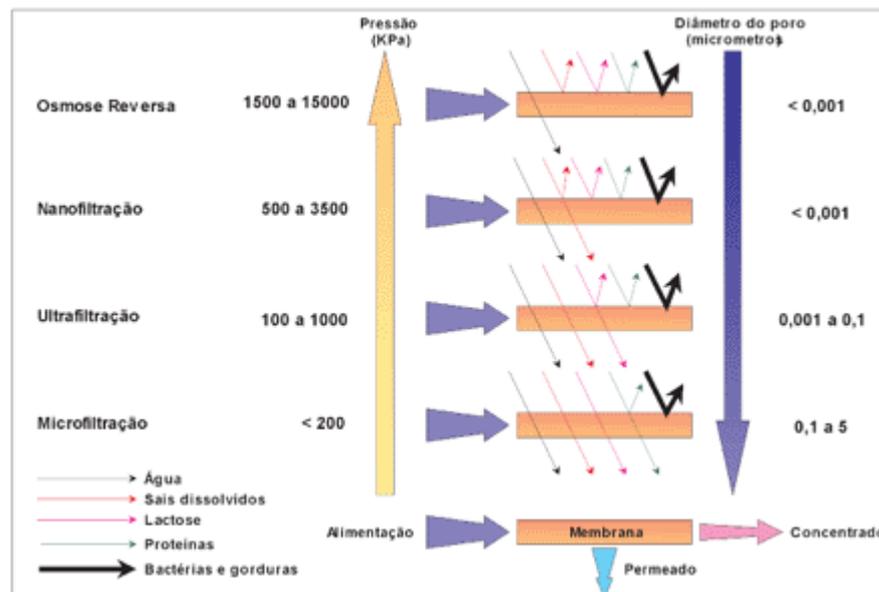
**Figura 10:** Comparação esquemática entre a filtração convencional (filtração frontal) e a filtração em escoamento tangencial (HABERT *et al.* 2006).

Quando uma solução ou suspensão é processada no modo de filtração frontal, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Este modo de operação é fundamentalmente transiente, já que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo. Na filtração de escoamento tangencial a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. O escoamento paralelo à membrana limita o acúmulo do

material retido sobre a sua superfície, tornando possível uma operação do sistema em condições de regime estabelecido de transferência de massa (HABERT *et al.*, 2006).

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias, sendo classificadas como densas ou 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. As membranas porosas são caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. No caso de membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz, que pode ser um gradiente de pressão ou de concentração. Em processos que utilizam membranas porosas, tais como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana e o fluxo é fundamentalmente convectivo (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 11 são representadas as faixas de tamanho de poros das membranas utilizadas nos processos de MF, UF, NF e osmose inversa (OI), bem como a retenção de algumas espécies típicas presentes em correntes industriais.



**Figura 11:** Características dos processos de separação por membranas.

Adaptado de HABERT *et al.* (2006).

Os processos de MF, UF, NF e OI são técnicas similares a processos de filtração comum, nos quais, uma solução contendo sólidos solúveis e/ou suspensão, é forçada através de uma membrana filtrante, por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retendo assim, total ou parcialmente os solutos. De acordo com a Figura 11, as diferenças observadas entre os processos estão basicamente no diâmetro dos poros da membrana e, portanto, na necessidade de uma maior ou menor pressão. A pressão de trabalho da OI é muito superior, pois a membrana praticamente não apresenta poros.

O tamanho do poro define, em princípio, a capacidade seletiva da membrana. A literatura utiliza o termo “peso molecular de corte” de uma membrana (*Cut off*) como sendo, o valor de peso molecular a partir do qual a membrana rejeita 95% ou integralmente este soluto (HABERT *et al.*, 2006).

Os PSM apresentam vantagens consistentes em relação aos processos clássicos de separação, proporcionam redução no consumo de energia, redução no número de etapas de um processamento, maior eficiência na remoção e alta qualidade do produto final (HABERT *et al.*, 2006).

Na indústria, a utilização de PSM é variado, sendo aplicado principalmente nas seguintes áreas (SCOTT e HUGHES, 1996):

- Filtração de sólidos suspensos de tamanho micro de líquidos e gases contendo sólidos dissolvidos;
- Remoção de macromoléculas e coloides de líquidos contendo espécies iônicas;
- Separação de misturas de líquidos miscíveis;
- Separação seletiva de gases e vapores;
- Transporte seletivo de somente espécies iônicas;
- Remoção de materiais suspensos e dissolvidos em água.

Quanto aos materiais que são fabricadas, as membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros (grande maioria materiais orgânicos) e os materiais inorgânicos (metais e cerâmicos), que são muito mais resistentes e quimicamente inertes. Estes últimos, porém, apresentam a desvantagem de possuir uma pequena relação área filtrante/volume, pouca flexibilidade na configuração e custo muito elevado. Quanto ao custo, via de regra, as membranas de natureza orgânica são menos caras do que as membranas inorgânicas. Porém as inorgânicas apresentam uma vida útil maior e permitem limpezas mais eficientes. Entre os polímeros mais usados para a preparação de membranas de ultrafiltração e microfiltração, estão o acetato de celulose, a polietersulfona, a polissulfona, o polifluoreto de vinilideno, entre outros (BORGES, 2006).

As propriedades das membranas cerâmicas abrangem a durabilidade a altas temperaturas, suficiente resistência mecânica, resistência a solventes orgânicos e características únicas de superfície. Além disso, são resistentes ao ataque biológico e a esterilização à vapor, por isso é menos provável uma contaminação por bactérias. Tal aspecto é altamente atrativo para a indústria alimentícia e farmacêutica (CHI-SHENG WU e EN-HSIEN LEE, 1999).

A viabilidade em escala industrial dos PSM depende, dentre outros fatores, da escolha adequada da membrana para o processamento de determinado produto. É de grande interesse que a membrana tenha alto fluxo, além de apresentar retenção desejada, alta resistência química, mecânica e térmica, e vida útil relativamente longa. O elevado custo destes processos em nível industrial deve-se principalmente ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de frequente substituição das mesmas (LAWRENCE *et al.*, 1997).

A seguir será apresentada uma breve descrição dos processos de micro e ultrafiltração, que foram os utilizados neste estudo.

### **Microfiltração**

A microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ , sendo indicada para a retenção de materiais em suspensão e emulsões. Como são membranas mais abertas, geralmente, são utilizadas baixas pressões como força motriz, dificilmente ultrapassando 3 bar (HABERT *et al.*, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas, a seletividade está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Porém, existem muitos outros fatores que afetam a permeação através das membranas. A forma da molécula a ser retida é um exemplo importante. Solutos de mesma massa molar, mas com formas moleculares diferentes (linear ou globular) podem apresentar comportamentos diferentes em uma mesma membrana. O pH da solução a ser processada é outro fator importante que interfere na seletividade, pois podem ocorrer mudanças na configuração da molécula (BAKER, 2004).

### **Ultrafiltração**

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de UF

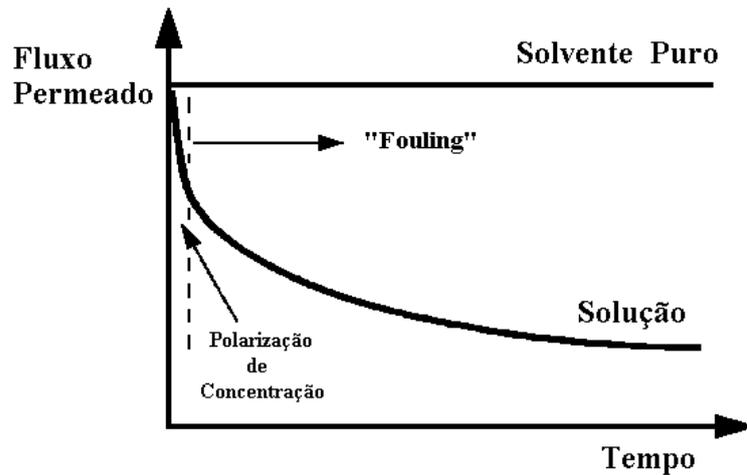
apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Soluções contendo solutos numa ampla faixa de massa molar (10<sup>3</sup> – 10<sup>6</sup> Dalton) podem ser tratadas por este processo. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Assim, as diferenças de pressão através da membrana variam na faixa de 2 a 10 bar (HABERT *et al.*, 2006).

### **2.5.1 Fenômenos que Influenciam no Processo de Separação com Membranas**

O maior desafio nos processos de filtração com membranas é garantir um fluxo permeado máximo e ao mesmo tempo uma rejeição máxima do soluto, com investimentos e custos operacionais mínimos. Isto significa que é desejável que a membrana alcance um tempo longo de vida útil. Os principais fenômenos que afetam o fluxo permeado e a vida útil da membrana são a polarização de concentração e o *fouling* (SABLANI *et al.*, 2001).

Quando se processa uma solução utilizando membranas, devido à seletividade do processo, independente da operação ser do tipo frontal ou tangencial, sempre haverá aumento da concentração do soluto próximo à superfície da membrana. Este acúmulo de soluto, além de formar uma resistência adicional ao fluxo, promove um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração e é inerente a qualquer processo de transporte seletivo. Quando o sistema é operado em escoamento tangencial, como já descrito anteriormente, o equilíbrio entre a quantidade de soluto arrastado pelo fluxo que permeia a membrana e a quantidade de soluto que se difunde em direção ao seio da solução, possibilita que se estabeleça um perfil de concentração próximo à membrana, independente do tempo (HABERT *et al.*, 2006).

Nos PSM, quando em operação, observa-se inicialmente uma queda do fluxo de permeado com o tempo, sendo este decréscimo ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solvente: polarização por concentração, formação de camada gel, colmatagem e *fouling* (este se caracteriza pela associação de dois fenômenos, formação da camada gel e colmatagem) (BASSETI, 2002). Esta variação é mostrada na Figura 12.



**Figura 12:** Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Como pode ser observada na Figura 12, a polarização de concentração é responsável por uma queda acentuada do fluxo permeado, estabelecida logo no início da operação, e depende das condições de escoamento, da concentração da corrente de alimentação, da capacidade seletiva da membrana e da pressão de operação (HABERT *et al.*, 2006). Por ser um fenômeno reversível, as técnicas utilizadas para a recuperação do fluxo permeado incluem a inversão do fluxo (*backflushing*) e limpeza da membrana (BAKER, 2004).

O fenômeno de polarização por concentração é observado em uma solução contendo solutos dissolvidos (total ou parcialmente), quando ocorre um aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana, superior em relação à concentração no seio da solução que está sendo filtrada. Este fenômeno de aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução apresenta maior ocorrência em processos que utilizam a UF ou a MF. Ainda na UF e MF, este declínio do fluxo de permeado em função do tempo pode chegar a 5% do valor do fluxo de água pura, já em pervaporação e permeação de gases, o problema se apresenta de uma forma mais branda. (CHERYAN, 1986; BARROS, 2002; PRATO, 2003).

A partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade. Forma-se uma torta, altamente viscosa e delgada na superfície da membrana conhecida como camada de gel ou segunda membrana. Esta torta, produzirá

uma resistência adicional ao fluxo permeado, conhecida como resistência da camada de gel,  $R_g$ , perturbando assim o funcionamento hidrodinâmico do sistema (BASSETI, 2002).

A colmatagem é a ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo da sua morfologia. Quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima à dos diâmetros dos solutos presentes na solução, a colmatagem é favorecida, ocasionando um declínio do fluxo permeado (BASSETI, 2002; SILVA, 2004).

O *fouling* pode ser definido como uma deposição parcialmente irreversível de partículas retidas, coloides, macromoléculas, sais, etc., na superfície da membrana ou dentro da mesma, na parede do poro, que causa um declínio contínuo do fluxo. O *fouling* é um fenômeno que não pode ser revertido durante o processo. Uma redução na velocidade do fluido ou na pressão do sistema, o aumento na concentração ou na viscosidade, são fatores que causam um declínio do fluxo de permeado, sendo estes reversíveis, entretanto, a restauração das condições prévias de operação não restaura o fluxo de permeado se uma membrana está comprometida pelo *fouling* (NYSTRÖM *et al.*, 2004; SILVA, 2004).

O controle da formação da zona de polarização e da camada de gel pode ser feito por meio do aumento da velocidade tangencial. A agitação e a mistura da solução próxima à superfície da membrana arrastam parte significativa dos sólidos acumulados, na maioria das vezes, por adsorção. Além deste método, ainda pode-se optar por utilizar baixas pressões e diferentes materiais constituintes para a membrana, (JULIANO, 2004).

Deve ser salientado que, o fenômeno da polarização de concentração é reversível, ou seja, uma vez terminada a operação e a limpeza da membrana, a permeabilidade ao solvente puro é recuperada. Entretanto, os demais fenômenos que constituem o *fouling*, são considerados total ou parcialmente irreversíveis (HABERT *et al.*, 2006).

Ambos os fenômenos, polarização de concentração e *fouling*, representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana, sendo que, cada fenômeno corresponderá a uma resistência adicional ao transporte (SILVA, 2004). Desta forma, a relação entre o fluxo permeado ( $J$ ) e a diferença de pressão ( $\Delta P$ ) aplicada entre os dois lados da membrana passa a ser expressa pela Equação 1.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_f R_T} \quad (1)$$

em que:  $R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc}$

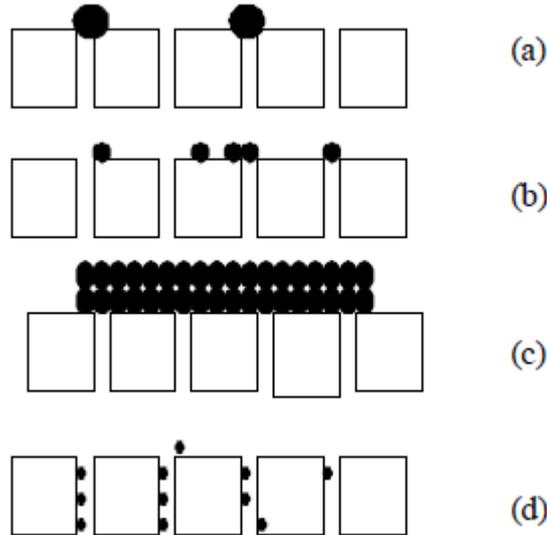
sendo  $R_m$  é a resistência da membrana,  $R_a$  é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção (1/m),  $R_b$  é a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros (1/m),  $R_g$  é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana (1/m),  $R_{pc}$  é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (1/m),  $R_T$  é a resistência total à transferência de massa através da membrana (1/m).

### 2.5.2 Modelos de fouling

Diversos modelos têm sido propostos na literatura para representar os processos de filtração com membranas. Aqui serão apresentados quatro modelos que serão avaliados neste trabalho, em etapas posteriores, para a descrição do fluxo e dos mecanismos de *fouling* durante o tratamento do efluente têxtil em estudo. A identificação da relação entre parâmetros operacionais e os fenômenos que limitam a transferência de massa permite que medidas sejam tomadas para minimizar o *fouling* e, assim, aumentar a eficiência da filtração em processos com membranas.

Hermia (1982) desenvolveu correlações para prever o comportamento do *fouling* na membrana, baseadas nas equações clássicas para filtração perpendicular, à pressões constantes. Posteriormente, essas correlações foram modificadas por Field *et al.* (1995), para aplicação em filtração tangencial.

Os modelos foram desenvolvidos em função do tamanho e forma das partículas que são retidas pela membrana em relação ao diâmetro de poros da membrana. Deste modo, quatro mecanismos diferentes de entupimento da membrana foram considerados: bloqueio completo de poros, bloqueio parcial de poros, bloqueio interno de poros e formação de torta de filtração (Figura 13).



**Figura 13:** Mecanismos de *fouling* em membranas propostos por Hermia (1982): (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial de poros; (c) formação de torta; (d) bloqueio interno de poros (BARROS *et al.* 2003).

### Bloqueio Completo de Poros

No desenvolvimento deste modelo, foi considerado que cada partícula que alcança a superfície da membrana promove o entupimento dos poros. Sendo assim, a fração da superfície da membrana que é bloqueada pelas partículas é proporcional ao volume filtrado. Utilizando a lei de Darcy para o escoamento de um fluido através de um meio poroso e a definição de um coeficiente de resistência, a equação para este tipo de entupimento é dada por:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K_b \left( \frac{dt}{dV} \right)^2 \quad (2)$$

em que  $V$  é o volume filtrado no tempo  $t$  e  $K_b$  é a constante de bloqueio completo para filtração perpendicular.

Para a utilização do modelo em filtrações tangenciais, a equação foi modificada pelo acréscimo de um termo de remoção de partículas acumuladas na superfície da membrana. A equação final apresentada em termos de fluxo permeado em função do tempo é:

$$J = J_{lim} + (J_0 - J_{lim})e^{-k_2t} \quad (3)$$

sendo que  $J$  é o fluxo permeado no tempo  $t$ ,  $J_{lim}$  é o fluxo permeado estabilizado,  $J_0$  é o fluxo permeado no tempo  $t=0$  e  $k_2$  é a constante de bloqueio completo.

### Bloqueio Parcial de Poros

Assim como no modelo completo de poros, é considerado que se uma partícula alcança o poro da membrana, o entupimento ocorre. Porém, neste modelo de bloqueio parcial, as partículas não necessariamente obstruem os poros, já que existe a possibilidade de sobreposição das partículas. Assim, é considerada a probabilidade de bloqueio por cada partícula e a equação final é dada por:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K_i \frac{dt}{dV} \quad (4)$$

em que  $K_i$  é a constante de bloqueio parcial para filtração perpendicular.

O resultado da modificação da Equação 4 para a filtração tangencial é apresentado na Equação 5.

$$k_1 t = \frac{1}{J_{\text{lim}}} \left[ \ln \left( \left( \frac{J_0 - J_{\text{lim}}}{J_0} \right) \left( \frac{J}{J - J_{\text{lim}}} \right) \right) \right] \quad (5)$$

em que  $k_1$  é a constante de bloqueio parcial.

### Bloqueio interno de poros

Para o desenvolvimento deste modelo, assume-se que o volume de poros decresce proporcionalmente ao volume de filtrado, devido à deposição das partículas dentro dos poros. A membrana é tratada como um material poroso que possui diâmetro e comprimento de poros constantes, de modo que a diminuição do volume de poros é devido à redução da seção do poro. Considerando a ocorrência de bloqueio interno, o *fouling* se torna independente da velocidade tangencial e nenhum valor de fluxo limite pode ser alcançado, assim,  $J_{\text{lim}}=0$ . Partindo de um balanço de massa das partículas e utilizando a equação de Poiseuille de escoamento ao longo de um tubo para calcular a vazão inicial, a forma final deste modelo é apresentada como:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K'_s \left( \frac{dt}{dV} \right)^{3/2} \quad (6)$$

em que  $K'_s$  é a constante de bloqueio interno para filtração perpendicular. A equação modificada para filtração tangencial e apresentada em termos de fluxo é:

$$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + \left( \frac{K'_s}{2} \right) A^{0,5} t \quad (7)$$

sendo  $(K'_s/2)A^{0,5} = k_{1,5}$ ,  $k_{1,5}$  é a constante de bloqueio interno e  $A$  é a área da membrana.

## Formação de Torta de Filtração

Diferentemente dos mecanismos de bloqueio de poros, neste modelo as partículas ou macromoléculas formam uma torta sobre a superfície da membrana. A resistência total ao fluxo é então composta pela resistência da membrana e a resistência da torta formada. Na filtração perpendicular de partículas incompressíveis, a espessura da torta é proporcional ao volume filtrado, e a Equação 8 representa este modelo de declínio do fluxo com o tempo.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K_c \quad (8)$$

em que  $K_c$  é a constante de formação de torta para filtração perpendicular.

Inserindo na Equação 8 um termo que considera a ocorrência de erosão da torta, o modelo pode ser aplicado para filtrações tangenciais, conforme a Equação 9.

$$k_0 t = \frac{1}{J_{\text{lim}}^2} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{J}{J_0} \right) \left( \frac{J_0 - J_{\text{lim}}}{J - J_{\text{lim}}} \right) \right] - J_{\text{lim}} \left[ \frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right] \right\} \quad (9)$$

em que  $k_0$  é a constante de formação de torta de filtração.

Cabe ressaltar que os modelos de entupimento para filtração com pressão constante, apresentados acima, podem ser generalizados na forma da Equação 10. Deste modo, o índice geral  $n$  assume um determinado valor, de acordo com o mecanismo de *fouling*: bloqueio completo de poros ( $n=2$ ), bloqueio parcial de poros ( $n=1$ ), bloqueio interno de poros ( $n=1,5$ ) e formação de torta de filtração ( $n=0$ ).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k_n \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (10)$$

Para a filtração tangencial, a generalização dos modelos, cuja solução para cada valor de  $n$  é apresentada no Anexo 2, é dada pela Equação 11.

$$-\frac{dJ}{dt} (J^{n-2}) = k_n (J - J_{\text{lim}}) \quad (11)$$

em que  $J_{\text{lim}}$  é o valor limite de fluxo permeado alcançados nas condições de regime permanente.  $k_n$  é o coeficiente fenomenológico e  $n$  é o índice geral, ambos dependentes das propriedades do fluido e da relação entre o diâmetro de poros da membrana e o diâmetro das partículas que são retidas durante a filtração.

### ***2.5.3 Aplicações dos Processos de Separação por Membrana na Indústria Têxtil***

Na literatura encontram-se aplicações dos processos de separação por membranas no tratamento de efluentes têxteis.

Sójka- Ledakowicz (1998) com objetivo de reutilização da água após o tingimento de algodão e poliéster utilizou-se de nanofiltração e osmose inversa no processamento e concluiu que o permeado da osmose inversa (OI) pode ser usado em todas as etapas do processo de tingimento. Já a água recuperada por nanofiltração (NF) foi usada com sucesso somente na etapa de enxágue do tecido após tingimento. O permeado pela NF é comparável ao da OI, exceto pela presença de sais monovalentes (cloreto de sódio) que limita o uso deste permeado.

Gross *et al.* (1999) testaram diferentes membranas de nanofiltração em efluentes de tinturaria. Os autores observaram que para um tratamento a temperaturas mais altas, em torno de 60°C, o desempenho das membranas em termos de fluxo permeado melhorou sensivelmente, mantendo uma retenção de cor relativamente boa. Os autores concluíram que a técnica de nanofiltração é um método adequado para o tratamento e reciclagem de efluentes de tinturaria do beneficiamento têxtil.

Ciardelli e Corsi (2000) tiveram como objetivo a purificação de efluentes têxteis e o reuso da água de tratamento. O processo empregado na escala piloto foi realizado por ultrafiltração e osmose inversa. O autor concluiu que o permeado produzido pode ser usado em todas as etapas, inclusive no tingimento de cores brancas.

Jiratananon *et al.* (2000), investigaram o desempenho de membranas de nanofiltração em efluentes têxteis que continham grandes quantidades de sais. Neste estudo foram utilizadas membranas carregadas negativamente e membranas neutras. A membrana neutra exibiu uma retenção de corante mais alta do que as membranas carregadas negativamente, porém as membranas carregadas retiveram mais sal, observando-se também um declínio de fluxo

Marcucci *et al.* (2001) testaram diferentes processos com membranas em escala piloto para verificar a possibilidade de reuso do efluente das etapas de tingimento e acabamento de uma indústria têxtil. A planta usou filtração em areia e ultrafiltração como pré-tratamento para a etapa de nanofiltração que alcançou uma remoção de 75% na cor.

Juliano (2004) preparou e caracterizou membranas poliméricas aplicadas na valorização de efluentes têxteis. Em função dos resultados obtidos com as membranas

testadas, a autora concluiu que a redução de cor do efluente foi suficiente para o seu reuso seja nos banhos de enxágue ou no próprio banho de tingimento.

Fersi e Dhahbi (2008) estudaram o tratamento de um resíduo têxtil por meio do processo de separação por membrana. Para diminuir os efeitos de *fouling*, que causam um rápido declínio de fluxo, optaram por empregar um processo combinado utilizando inicialmente a ultrafiltração e em seguida a nanofiltração. Os resultados mostraram que com o pré-tratamento do efluente têxtil com o processo de ultrafiltração, a retenção de cor na membrana de nanofiltração foi de aproximadamente 95% e o permeado oriundo do processo foi passível de reuso.

Hildebrand (2010) investigou o uso de membranas de ultrafiltração e nanofiltração, operando em fluxo perpendicular, em escala laboratorial, e com fluxo tangencial em escala piloto, visando à remoção de contaminantes de efluentes aquosos da indústria têxtil. Foi utilizada uma membrana de nanofiltração, para avaliação do fluxo permeado e da redução de cor para diferentes tipos de corantes. Foi avaliada também a membrana de ultrafiltração como pré-tratamento para o sistema de nanofiltração, verificando-se a redução da cor durante o processo de pré-tratamento. Os resultados foram positivos como uma redução de 99,9% de cor, 80% da DQO e 60% na remoção dos sólidos totais. Os testes de reuso dos efluentes regenerados no processo de tingimento foram bem sucedidos, atendendo aos parâmetros de qualidade exigidos no processo industrial.

## 2.6 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1983). O sólido, chamado de adsorvente, mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças de ligação que podem ser classificadas em dois tipos: adsorção física e adsorção química.

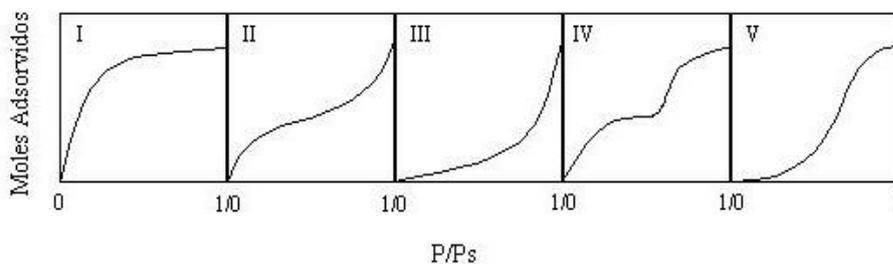
Na adsorção física, não há a formação de ligações químicas e as moléculas se ligam ao adsorvente utilizando forças relativamente fracas, principalmente as de Van der Waals. Para este tipo de adsorção, podem-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. Na adsorção química, também conhecida como quimissorção, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo a formação de ligações químicas. Tais interações são fortes e mais específicas que as forças da adsorção física. Por sua vez, neste tipo de

adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente (GONÇALVES, 2006).

### 2.6.1 Isoterma de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser acumulada ou retirada da sua superfície. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente, em função da concentração de adsorvato (VALENCIA, 2007). Tais expressões são denominadas de isotermas de adsorção. As isotermas relacionam experimentalmente as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes, em uma determinada temperatura, as quais podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Segundo Teixeira *et al.* (2001), o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. A Figura 14 mostra os cinco primeiros tipos de isotermas sugeridos por Brunauer em 1938 para um sistema gasoso.



**Figura 14:** Representação de tipos de isotermas (BRUNAUER, 1938).

em que  $P$  é a pressão medida no estado de equilíbrio e  $P_s$  é a pressão inicial do sistema (no caso de sistema gasoso).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade, enquanto que as isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e com poros razoavelmente grandes. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas nos quais as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si, do que com o sólido. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Vários são os modelos matemáticos apresentados na literatura que procuram descrever o comportamento das isotermas, destacando-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET), sendo Langmuir e Freundlich os mais utilizados.

### 2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

É o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Este modelo considera que o sistema é ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com a adsorção em monocamadas em superfície homogênea. Cada sítio pode armazenar apenas uma entidade adsorvida e a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (ROMERO-GONZÁLEZ, *et al.*, 2005).

A Equação 12 mostra a isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (12)$$

em que:  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg soluto/g ads),  $q_{max}$ , a máxima quantidade de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície (mg soluto/g ads),  $K_L$ , a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L/mg) e  $C_{eq}$ , a concentração de equilíbrio (mg/L).

A isoterma de Langmuir prediz a saturação da superfície sólida ( $q_{eq} = q_{max}$ ) para elevados valores de  $C_{eq}$  e uma adsorção linear para baixos valores de  $C_{eq}$ .

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio, definida conforme a Equação 13.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

em que:  $C_0$  é a concentração inicial do soluto (ppm).

O valor de  $R_L$  é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir e seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para  $R_L > 1$ , o processo de adsorção é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível (ORTIZ, 2000).

### 2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na sorção sobre uma superfície heterogênea e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção, mostrada na equação 14.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (14)$$

em que:  $K_F$  é a capacidade de adsorção de Freundlich, (mg/L) e  $n$ , parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como capacidade de adsorção e intensidade, e se encontra na faixa de 0 a 1 (-).

A isoterma de Freundlich não prediz a saturação da superfície sólida pelo adsorbato.

### **2.6.2 Cinética de Adsorção**

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas (VALENCIA, 2007):

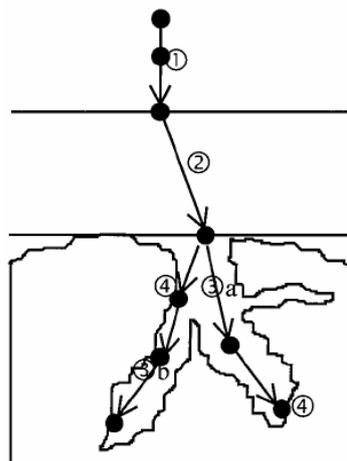
-transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou limite fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

-transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).

-transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular (a) através do líquido contido no interior dos poros e de difusão ao longo da superfície do adsorvente, difusão interna (b).

-adsorção: ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

Segundo Valência (2007), a dessorção acontece no sentido inverso dessas quatro etapas. A Figura 15 mostra o comportamento das quatro etapas em uma superfície qualquer.

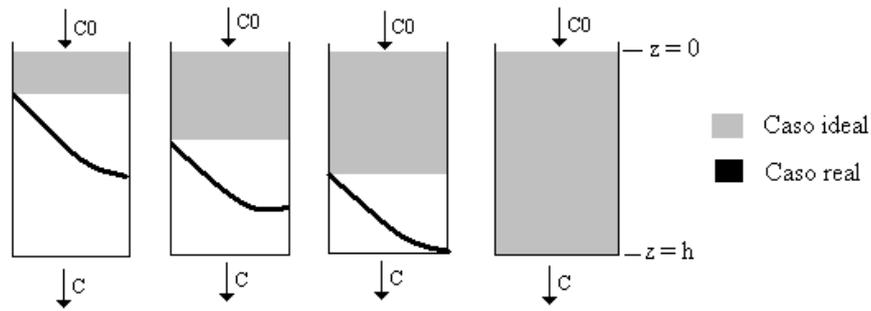


**Figura 15:** Os quatro passos da adsorção (VALENCIA, 2007).

A cinética de adsorção é importante, pois controla a eficiência do processo, existindo diferentes modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em relação ao tempo.

### **2.6.3 Adsorção em Leito Fixo**

Um sistema em leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas de adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, a qual é bombeada em fluxo ascendente ou descendente. Desta forma, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e com a posição no interior do leito. A Figura 16 mostra o perfil de concentração em coluna de leito fixo. Inicialmente, a maior parte da Zona de Transferência de Massa (ZTM - região onde acontece a mudança mais acentuada na concentração), ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso o sólido, no início da operação, esteja livre do adsorvato, a concentração do fluido diminui exponencialmente com a distância em um determinado instante de tempo. Em seguida, decorrido um intervalo de tempo, o sólido próximo à entrada, torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. A ZTM desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, até a sua completa saturação.

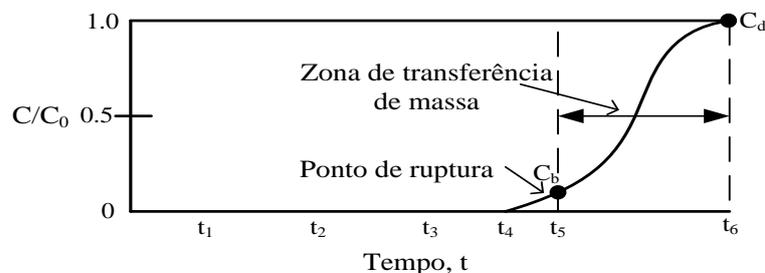


**Figura 16:** Perfil de concentração da adsorção em coluna de leito fixo (BARROS, 2003).

### 2.6.3.1 Curva de Ruptura

A curva de ruptura em um sistema contínuo é obtida pela relação gráfica entre a razão da concentração do efluente em um determinado tempo e a concentração inicial em função do tempo de operação da coluna, até a completa saturação. A Figura 17 mostra uma curva de ruptura, com o ponto de ruptura  $C_b$  e a ZTM, no qual acontece a maior parte da adsorção em um determinado tempo. Em um dado tempo,  $t_3$ , quando quase a metade do leito está saturado com soluto, a concentração de saída da coluna é próxima de zero e continua assim até que a ZTM alcança a saída da coluna no tempo  $t_4$ . A partir de  $t_4$  a concentração de saída, começa a aumentar até  $t_5$ , chegando, então, ao ponto  $C_b$ , o qual é chamado de tempo de ruptura, ou seja, a capacidade máxima da coluna. Em seguida, a concentração  $C$  aumenta rapidamente até o ponto  $C_d$ . A partir de  $t_5$  o leito torna-se ineficaz.

Caso a adsorção continue além do tempo de ruptura, a concentração deverá aumentar rapidamente até cerca de 0,5 e mais lentamente quando se aproxima de 1,0. Logo, quando a concentração alcança algum limite permissível (geralmente  $C = 0,05C_0$ ) denominado de tempo de ruptura, o fluxo é interrompido, e troca-se o adsorvente ou desvia-se o fluxo para uma nova coluna com adsorvente novo.



**Figura 17:** Perfil de concentração da curva de ruptura na saída do leito (GEANKOPLIS, 1993).

#### 2.6.4 Adsorvente: o Carvão Ativado

De uma forma geral, as características mais procuradas em um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade, estabilidade mecânica e baixo custo. A capacidade é a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente por unidade de massa ou volume de adsorvente, sendo esta característica a mais importante do adsorvente. A seletividade é a razão entre a capacidade de um adsorvente reter um componente e sua capacidade para outro componente, em uma dada concentração da fase fluida. A regenerabilidade é essencial para todas as unidades de adsorção, pois o adsorvente pode operar em ciclos sequenciais com desempenho uniforme (COSSICH, 2000).

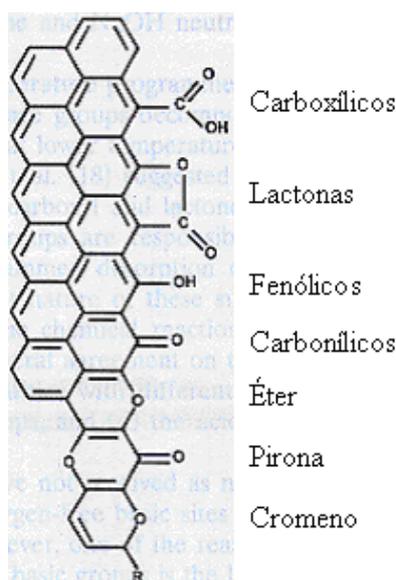
O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado por apresentar uma grande área superficial, uma alta reatividade de superfície, estrutura interna acessível e alta resistência mecânica. Carvões ativados são excelentes adsorventes usados para purificar, filtrar, descolorir, declorificar, desintoxicar, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos (COUTINHO *et al.*, 1998).

Os carvões ativados são materiais microporosos, obtidos de qualquer material natural ou sintético, rico em carbono e baixa quantidade de inorgânicos, preparados artificialmente para que exibam um elevado grau de porosidade e alta superfície interna, sendo que estas características são as responsáveis pela propriedade adsorvente. Dependendo da natureza da matéria prima, da forma (granular ou em pó) na qual o carvão ativado se encontra, e obviamente do processo de produção escolhido, estes serão gerados com diferentes capacidades de adsorção (MEDEIROS, 2001).

O tamanho e a distribuição dos poros na estrutura carbonácea podem ser controlados de forma a satisfazer as necessidades da tecnologia, e ainda, as necessidades específicas da indústria podem ser satisfeitas pela possibilidade da utilização do carvão em diferentes formas físicas, como pó, grânulos, fibra ou telas (ROY, 1995).

Kruppa e Cannon (1996) propuseram que os microporos ( $<20 \text{ \AA}$ ) no carvão ativado são formados por fissuras devido à remoção completa ou parcial das lamelas grafíticas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas. Os mesoporos ( $20 - 500 \text{ \AA}$ ) têm formas menos regulares e compreendem os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e carbono não-grafitizado (MIURA e HASHIMOTO, 1983). Os macroporos ( $> 500 \text{ \AA}$ ) também têm formas irregulares.

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois estes podem contribuir retendo o adsorbato mais fortemente por quimissorção (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Assim sendo, possivelmente no carvão, podem ocorrer tanto a fisissorção, nos microporos, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos grupos funcionais. A Figura 18 ilustra os possíveis grupos funcionais presentes na estrutura carbonácea.



**Figura 18:** Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Conforme mostra a Figura 18, os carvões ativados tem uma grande quantidade de carbono, e apresentam heteroátomos como o oxigênio e o hidrogênio, ligados aos átomos de carbono, gerando assim uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, etc. (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

#### 2.6.4.1 Obtenção do Carvão Ativado

Os carvões ativados podem ser obtidos de qualquer material natural ou sintético, rico em carbono e baixa quantidade de inorgânicos, e são preparados artificialmente para que exibam um elevado grau de porosidade e alta superfície interna, sendo que estas

características são as responsáveis pela propriedade adsorvente. Dependendo da natureza da matéria prima, da forma (granular ou em pó) na qual o carvão ativado se encontra, e obviamente do processo de produção escolhido, estes serão gerados com diferentes capacidades de adsorção (MEDEIROS, 2001).

A ativação do carvão pode ocorrer de duas formas distintas: a ativação física e a ativação química.

O processo de ativação física ocorre em duas etapas. Na primeira, tem-se a carbonização do material e na segunda tem-se a ativação ou gaseificação parcial. A oxidação é usualmente realizada por vapor, embora ar seja algumas vezes usado. O gás de oxidação desenvolve uma grande e fina rede de poro, e mudança de átomos situados na superfície, para formas químicas específicas, as quais podem ter capacidade seletiva de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do  $ZnCl_2$ , e neutralização, no caso do  $H_3PO_4$ ), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NARSIN *et al.*, 2000).

Após a ativação, o carvão apresenta uma extensão típica de área superficial específica de 850-3000  $m^2/g$  (GONÇALVES, 2006). Entre tantas características favoráveis para a utilização do carvão ativado como adsorvente, ressalta-se um ponto desfavorável: o alto custo de obtenção e ativação (ANNADURAI *et al.*, 2002).

### **2.6.5 Caracterização do Carvão Ativado**

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Por outro lado, a química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF *et al.*, 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

### 2.6.5.1 Caracterização Física

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de N<sub>2</sub>, porém, CO<sub>2</sub> também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006).

O método de adsorção de N<sub>2</sub> baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (GREGG e SING, 1982).

Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N<sub>2</sub> e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) (GREGG e SING, 1982). O modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos; porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Para o cálculo do volume de poros, o modelo de Barret, Joynere, Halenda (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de Dubunin-Radushkevich (DR) fornece avaliação da área superficial total e do volume dos microporos, para materiais microporosos. O modelo DR considera, ainda, os microporos como do tipo fenda, sendo este modelo, utilizado usualmente para materiais relativamente duros e com alta área superficial (GREGG e SING, 1982).

### 2.6.5.2 Caracterização Química

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos oxigênio superficiais de importância para suas propriedades de adsorção.

Como a maioria dos carvões ativados é preparada por processos térmicos, o produto resultante geralmente tem baixa quantidade de grupos oxigênios superficiais (a maior parte originada pela quimissorção do oxigênio do ar). Uma prática usual para aumentar os grupos superficiais no carvão é a sua oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico,

peróxido de hidrogênio etc., porém sem que estes modifiquem essencialmente a textura dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Um método que pode ser utilizado na caracterização dos adsorventes é o de espectroscopia no infravermelho. O método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados, nesse caso, de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), pode-se construir o gráfico de infravermelho. A partir deste gráfico, identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda (CHEN e WU, 2004). A Tabela 4 apresenta as faixas de absorção de cada tipo de grupamento que podem ser encontrados nos carvões ativados.

**Tabela 4:** Faixa de absorção das ligações no infravermelho.

<i>Grupamento</i>	<i>Faixa de absorção (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
Carboxílico	3600 - 3200
C=O	2400 - 2250
Anéis aromáticos	1600 - 1500
Fenol, éter ou lactona	1200 - 1000
Lactona, éter ou epóxido	1300 - 600
Alcano	1300 - 800
Alceno	2000 - 1800
Aldeído e cetona	1700 - 1500
N-O	1550 -1350

Fonte: (CIENTIFUEGOS, 2003)

Nota-se que um único grupo dá origem a várias vibrações (picos) ou ainda podem aparecer, ao invés de picos, bandas largas, indicando a sobreposição de picos (CHEN e WU, 2004; HEINEN *et al.*, 2000). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (CIENFUEGOS, 2003).

## **2.7 Aplicações dos Processos Combinados de Adsorção e Separação por Membranas no Tratamento de Efluente da Indústria Têxtil**

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que estudam a combinação dos processos de adsorção e separação por membranas no tratamento de efluentes têxteis.

Borges (2006) estudou a avaliação de dois processos de tratamento isolado e combinado, para redução de cor de um efluente sintético composto de solução de corante reativo azul 5G (concentração de 70 ppm). Na primeira etapa foi realizado um estudo cinético de adsorção de corante reativo em carvão da casca do coco (área superficial  $950 \text{ m}^2/\text{g}$ ), por dois métodos: o sistema batelada em banho finito e posteriormente em sistema contínuo em coluna de leito fixo. Posteriormente foi avaliado o desempenho de um processo de separação por membranas utilizando uma unidade piloto, equipada com membranas tubulares cerâmicas com diâmetros de poros de  $0,005$  e  $0,01 \text{ }\mu\text{m}$  e, posterior tratamento do permeado em coluna de adsorção contendo carvão ativado como adsorvente. Os resultados mostraram nos estudos cinéticos, que o pH de 7,25 é o que melhor auxilia a adsorção e o tempo de equilíbrio para as temperaturas de 30, 40 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  foi atingido em aproximadamente 90 horas, com 68 % de remoção de corante pelo carvão ativado. Em leito fixo, utilizou-se uma altura de leito de 12 cm e temperaturas de 30 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A capacidade de adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado foi favorecida quando a temperatura aumentou de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 7,25. No processo de separação por membranas, o maior fluxo permeado estabilizado foi obtido com a membrana cerâmica de  $0,005 \text{ }\mu\text{m}$  a 1,0 bar ( $283,53 \text{ kg/h.m}^2$ ). Os resultados obtidos nos experimentos realizados com as membranas cerâmicas tubulares combinado com o processo de adsorção em leito de carvão ativado apresentaram bons resultados na remoção do corante, acima de 90 % com membranas de ultrafiltração e 100% com o tratamento dos permeados em coluna de leito fixo em tempos reacionais diferentes, demonstrando que a combinação dos processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado de casca de coco apresenta um

ótimo potencial na remoção da cor do efluente sintético, o que poderá permitir o reuso da água tratada ao processo.

Mendes (2008) estudou a combinação de dois processos de tratamento de um efluente têxtil obtido de uma lavanderia industrial, objetivando a remoção de corantes e reutilização da água de um efluente. Para o processo de separação por membranas foram utilizadas duas membranas de 0,01  $\mu\text{m}$  e 0,1 $\mu\text{m}$  e pressões transmembranas de 1,0; 3,0 e 5,0 bar e temperatura de 30 °C. O permeado de cada membrana foi analisado em relação à absorvância (660 nm), cor, turbidez, DQO e sólidos totais. Os resultados mostraram que a condição ótima de processamento ocorreu na pressão de 5,0 bar para a membrana de 0,01  $\mu\text{m}$ , por apresentar elevados índices de rejeição para a cor e absorvância. O permeado obtido na membrana seguiu diretamente para a adsorção em processo contínuo, com carvão ativado. No processo em leito fixo foram testadas as vazões de 2, 4 e 8 mL/min, altura de leito de 17 cm e temperatura de 30 °C. Os resultados mostraram que a curva de ruptura obtida com a vazão de 4,0 mL/min apresentou os melhores resultados em termos de DQO, uma vez que a baixa absorvância obtida no permeado da membrana, somente permitiu que fossem levantadas as curvas de ruptura para o parâmetro DQO.

Ströher (2010) investigou a eficiência do processo de adsorção em bagaço de laranja de um efluente têxtil, combinado com um pré-tratamento de ultra e microfiltração. A etapa de pré-tratamento foi necessária, uma vez que ensaios iniciais mostraram que não ocorreu o processo de adsorção no efluente bruto. Sendo assim, o pré-tratamento separou componentes do efluente que estavam inibindo o processo de adsorção. Foi realizada a caracterização do efluente antes e após cada etapa do tratamento do efluente, determinando pH, cor, turbidez, sólidos suspensos e voláteis, DQO e DBO. O pré-tratamento foi realizado com membranas cerâmicas de tamanhos 0,01; 0,1 e 0,8  $\mu\text{m}$ . A pressão de trabalho utilizada neste processo foi de 3,0 bar e temperatura do efluente de 30 °C. A etapa de adsorção realizada em batelada. Para a utilização do adsorvente, o bagaço foi descongelado, lavado e seco em secador convectivo à temperatura de 42 °C e vazão de ar de 1,3 m/s e caracterizado granulometricamente em tamanhos de partículas de 0,5 mm. O efluente foi ajustado em pH 3, o qual apresentou maior remoção de compostos pelo bagaço de laranja e o tempo de equilíbrio determinado foi de 50 horas. Os modelos de isotermas estudados foram o de Langmuir e de Freundlich e o melhor ajuste para as isotermas foi o modelo de Freundlich. A etapa de adsorção reduziu significativamente cor e turbidez, entretanto aumentou os parâmetros de DQO, DBO e sólidos em relação à etapa anterior por se tratar de um adsorvente constituído de matéria orgânica e altamente degradável.

## 2.8 Conclusões da Revisão

Devido ao grande consumo de água, bem como da quantidade de insumos utilizados ao longo do processamento do tecido, a indústria têxtil gera considerável volume de efluente com composição heterogênea e de difícil tratamento. Devido ao corante não fixado no substrato durante o processo de tingimento, o efluente gerado pela indústria têxtil é altamente colorido o que pode provocar sérios problemas ambientais, caso este não seja tratado adequadamente. Para ser lançado nos córregos e rios deve sofrer tratamento com o objetivo de atender à legislação. A resolução CONAMA N° 357/05 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. A iminente escassez de recursos hídricos e a adoção de cobrança pelo uso da água (Lei 9433/97 – Política Nacional de Recursos Hídricos), no entanto, têm estimulado a prática de reciclagem de água para usos não potáveis e em processos industriais, portanto a tendência atual, visando uma produção mais limpa, é evitar o descarte em corpo receptor, priorizando técnicas de minimização, reciclagem e reuso de água. Desta maneira, torna-se interessante o estudo do tratamento do efluente têxtil visando o reuso da água na lavagem dos tecidos. Para tanto é necessário que o efluente após o tratamento apresente qualidade que atenda aos parâmetros para tal finalidade.

O processo de separação por membranas é uma grande inovação tecnológica nos processos de tratamento de efluentes industriais. Estudos mostram sua eficiência na remoção e concentrações de corantes, metais pesados e principalmente no tratamento de água, dentre outras aplicações. Além do PSM, para a remoção de corantes têxteis o mercado oferece outras tecnologias que apresentam boa eficiência e com um custo operacional mais baixo, como é o caso do processo de adsorção. Para aumentar a eficiência do tratamento em estudo, propôs-se o pré-tratamento do efluente têxtil com diferentes tipos de coagulantes, dentre eles os naturais, tendo em vista que o PSM e a adsorção são tratamentos terciários, também chamados de polimento. A literatura apresenta vários trabalhos realizados com efluente sintético, composto de água e corante, portanto há lacunas a serem investigadas acerca do efluente real que possui vários outros compostos além do corante, o que torna o seu tratamento mais difícil.

Embora esse tipo de efluente seja de alta complexidade, o desenvolvimento de tecnologias adequadas de tratamento podem possibilitar o retorno da água consumida ao processo, com diversos benefícios econômicos e ambientais.

## CAPÍTULO 3

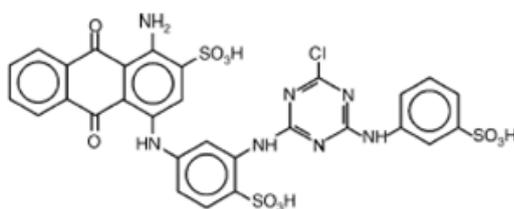
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados ao longo desta pesquisa.

A parte experimental foi realizada nos Laboratórios de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) e Laboratório de Processo e Separação (LPS) do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### 3.1 Efluente Têxtil

O efluente utilizado neste estudo foi coletado no tanque de equalização de uma lavanderia industrial de jeans, localizada em Astorga-PR, que recebe as peças confeccionadas em várias indústrias da região e que optam por terceirizar a etapa de lavagem após o tingimento. A lavanderia lava em média 5.000 peças/dia e gera uma quantidade de efluente equivalente a 900 m<sup>3</sup>/dia. O efluente em questão é oriundo da etapa de lavagem após o tingimento conforme apresentado na Figura 1. Esse tipo de efluente é composto principalmente pelo corante reativo azul 5G, massa molar 840,1 g/gmol e é empregado no tingimento de peças de índigo blue. A estrutura molecular deste corante é apresentada na Figura 19.



**Figura 19:** Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS *et al.*, 2007).

Após a coleta, o efluente foi caracterizado conforme descrito no item 3.1.1 e em seguida refrigerado a 4 °C com a finalidade de manter suas características físico-químicas ao longo dos experimentos.

### **3.1.1 Caracterização do Efluente Têxtil**

Após a coleta do efluente foram realizadas análises para determinação dos parâmetros: pH, cor, turbidez, DQO, DBO, metais (Zn, Cr, Cu, Ni, Fe, Al, Pb), fenóis, óleos e graxas. Essas análises foram realizadas de acordo com os métodos estabelecidos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Os detalhes da metodologia empregada nesta etapa estão descritos nos Anexos 3 a 8.

A identificação dos compostos presentes no efluente, entre eles o corante, foi verificada por meio de uma análise de varredura realizada em um espectrofotômetro FEMTO modelo 435, na faixa 0 a 1300 nm, para determinação do comprimento de onda em que se encontra o maior índice de absorbância.

Esta etapa de caracterização foi realizada com o efluente bruto, logo após a coleta, e com o efluente após os tratamentos propostos neste trabalho.

### **3.2 Água Utilizada na Lavagem dos Tecidos**

O tratamento de efluente proposto neste trabalho visa à reutilização da água na lavagem dos tecidos, no entanto, houve a necessidade de também caracterizá-la. Para se obter uma lavagem adequada das peças é importante que a água utilizada neste processo esteja dentro dos padrões para tal finalidade evitando assim espumas e manchas, prejuízo ao beneficiamento ou danos nas tubulações e máquinas. Sendo assim, na lavanderia, os parâmetros de importância, avaliados periodicamente são: pH, cor, turbidez, DQO e ferro.

Coletou-se, então, a água utilizada para lavagem dos tecidos na lavanderia e a caracterizou, estabelecendo assim, um padrão de qualidade para a mesma.

### **3.3 Pré-Tratamento por Coagulação/Floculação/Sedimentação**

#### **3.3.1 Coagulantes**

No estudo do pré-tratamento do efluente têxtil, foram avaliados dois coagulantes químicos: sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC); e dois coagulantes naturais: tanino vegetal (Tanfloc® SG) e sementes de *Moringa oleifera* Lam.

É importante destacar que as faixas de concentração para o estudo de cada coagulante foram determinadas mediante ensaios prévios em *Jar Test*, onde se partiu de

concentrações mínimas até se chegar a concentrações onde se obtiveram as maiores remoções.

O coagulante policloreto de alumínio (PAC) foi fornecido pela empresa CIMIL®, utilizado em sua forma comercial líquida, conforme mostra a Figura 20. As concentrações estudadas para o PAC foram: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 mL/L.



**Figura 20:** Policloreto de Alumínio (PAC).

O coagulante Sulfato de Alumínio foi utilizado na sua forma comercial em pó, fornecido também pela empresa CIMIL®, conforme apresenta a Figura 21. As concentrações analisadas para este coagulante foram: 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800 e 900 mg/L.



**Figura 21:** Sulfato de Alumínio.

Para a preparação do coagulante moringa, as sementes obtidas em uma fazenda local foram descascadas e secas por seis horas, à 70 °C. Finalizada essa etapa, as sementes secas foram trituradas em moinho até formarem um pó fino e então foram peneiradas para seleção de grânulos, conforme a sequência mostrada na Figura 22. As concentrações estudadas deste coagulante natural foram: 1400; 1600; 1800; 2000; 2200; 2400 e 2600 mg/L.



**Figura 22:** Sementes de moringa com casca, sem casca e trituradas.

O coagulante tanino vegetal utilizado foi o Tanfloc SG na forma sólida fornecido pela empresa TANAC S/A conforme mostra a Figura 23. As concentrações do tanino utilizadas foram: 80; 90; 100; 110; 120; 130; 140 e 150 mg/L.



**Figura 23:** Tanino vegetal (Tanfloc SG) fornecido pela TANAC.

### 3.3.2 Ensaios em Jar Test

Os experimentos de coagulação/floculação/sedimentação foram realizados em equipamento *Jar Test* simples, Milan – Modelo JT 101/6, com regulador de rotação das hastes misturadoras (Figura 24), localizado no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em duplicata.



**Figura 24:** Equipamento Jar Test simples, Milan – Modelo JT 101/6.

Os experimentos consistiram na adição de diferentes dosagens de coagulantes, conforme descrito no item anterior, em béqueres de prova contendo 500 mL do efluente têxtil.

Com base nos tempos e velocidades de misturas, e no tempo de sedimentação que são utilizados no tratamento do efluente na lavanderia definiram-se as condições experimentais nesta etapa da pesquisa. Inicialmente adotaram-se os seguintes tempos de mistura: 5 minutos para o tempo de mistura rápida (TMR), 30 minutos para o tempo de mistura lenta (TML), 30 minutos para a sedimentação (SED). Na tentativa de otimizar o tratamento, reduziram-se os tempos de mistura para 2 minutos (TMR), 20 minutos (TML) e 20 minutos (SED). As velocidades de mistura mantiveram-se fixas em 95 rpm para a mistura rápida e 35 rpm para a mistura lenta.

Portanto, foram realizados 8 ensaios para cada coagulante, variando os tempos de mistura e sedimentação, conforme planejamento apresentado na Tabela 5.

Após cada ensaio de coagulação/floculação/sedimentação o efluente pré-tratado foi submetido às análises de cor, turbidez e DQO, a fim de avaliar a eficiência de remoção e consequentemente o ponto ótimo do tratamento.

**Tabela 5:** Tempos de mistura rápida e lenta e tempo de sedimentação para cada ensaio.

<b>Ensaio</b>	<b>TMR (min)</b>	<b>TML (min)</b>	<b>SED (min)</b>
<b>1</b>	5	30	30
<b>2</b>	5	30	20
<b>3</b>	5	20	30
<b>4</b>	5	20	20
<b>5</b>	2	30	30
<b>6</b>	2	30	20
<b>7</b>	2	20	30
<b>8</b>	2	20	20

Para comparação múltipla das médias de cor, turbidez e DQO das amostras de cada ensaio referente à Tabela 5, adotou-se o teste de Tukey HSD ao nível de 5 % de significância. A análise estatística dos resultados foi realizada com apoio do programa Statistica® versão 7 (Statsoft.Inc, Tulsa/OK, USA).

Finalizada esta etapa, realizou-se novamente um ensaio em *Jar Test* adotando os tempos de mistura e sedimentação ótimos determinados anteriormente e caracterizou-se o efluente tratado conforme descrição no item 3.1.1.

Com as melhores condições obtidas para cada um dos coagulantes, combinou-se os pré-tratamentos em estudo com o processo de separação por membranas descrito a seguir.

### **3.4 Processos de Separação por Membranas**

Após a determinação da melhor condição para cada pré-tratamento, os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação foram realizados em uma escala maior para a produção de uma quantidade suficiente para os ensaios de micro e ultrafiltração. Em cada experimento, aproximadamente quatro litros de efluente foram colocados no tanque de alimentação do módulo. O efluente foi então bombeado para a tubulação e a pressão transmembrana ajustada para que iniciasse o fluxo de permeado. Todos os experimentos foram realizados com uma vazão de 700 L/h, o que corresponde a uma velocidade tangencial de aproximadamente 8 m/s.

O permeado foi coletado e o concentrado totalmente recirculado para o tanque de alimentação. O tempo de duração de cada experimento foi de aproximadamente 3,5 horas após o início da coleta de permeado.

### 3.4.1 Membranas

Nesta etapa do estudo, as membranas cerâmicas utilizadas foram de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (Shumacher GmbH-Ti 01070) adquiridas da NETZSCH, tipo tubular, com comprimento de 250 mm, diâmetro de 7 mm e área de filtração de  $0,005\text{ m}^2$ . Foram utilizadas membranas com porosidade de 0,01 (ultrafiltração) e  $0,1\ \mu\text{m}$  (microfiltração), apresentadas na Figura 25.



**Figura 25:** Membranas tubulares cerâmicas ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) com diâmetros de poros de  $0,01$  e  $0,1\ \mu\text{m}$ .

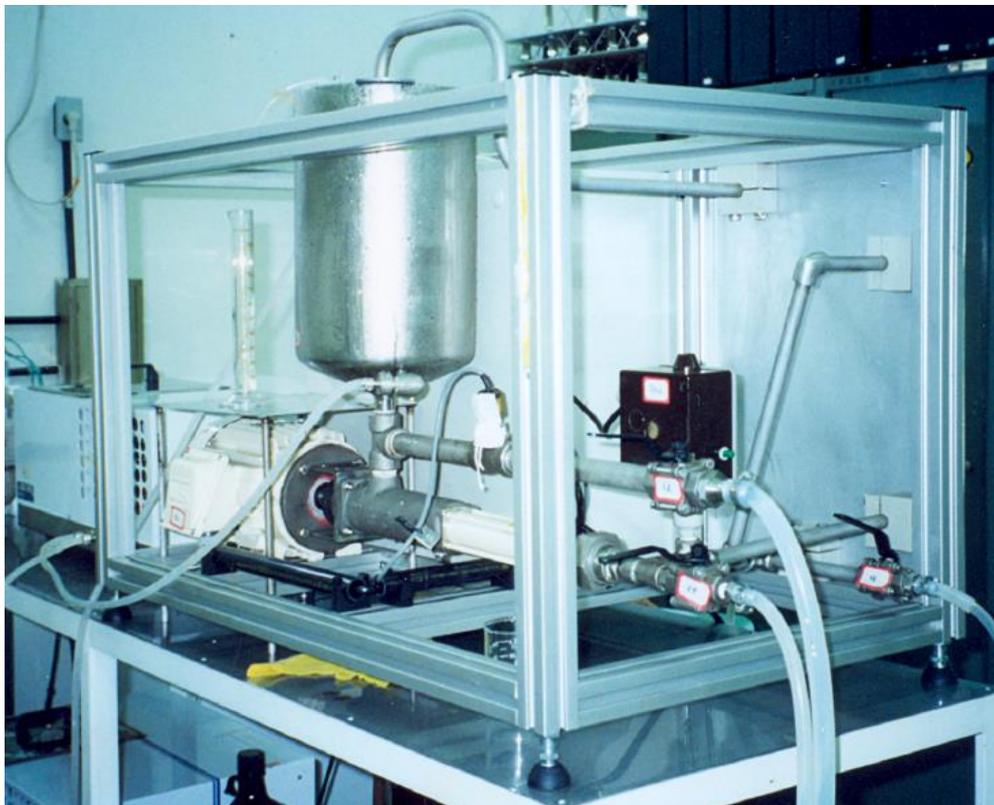
### 3.4.2 Módulo de Filtração

O equipamento experimental utilizado nesta etapa foi uma unidade piloto de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI, instalada no Laboratório de Processos de Separação – DEQ/UEM. A unidade, que utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas, é apresentada nas Figuras 26 e 27, e um desenho esquemático pode ser visto na Figura 28.

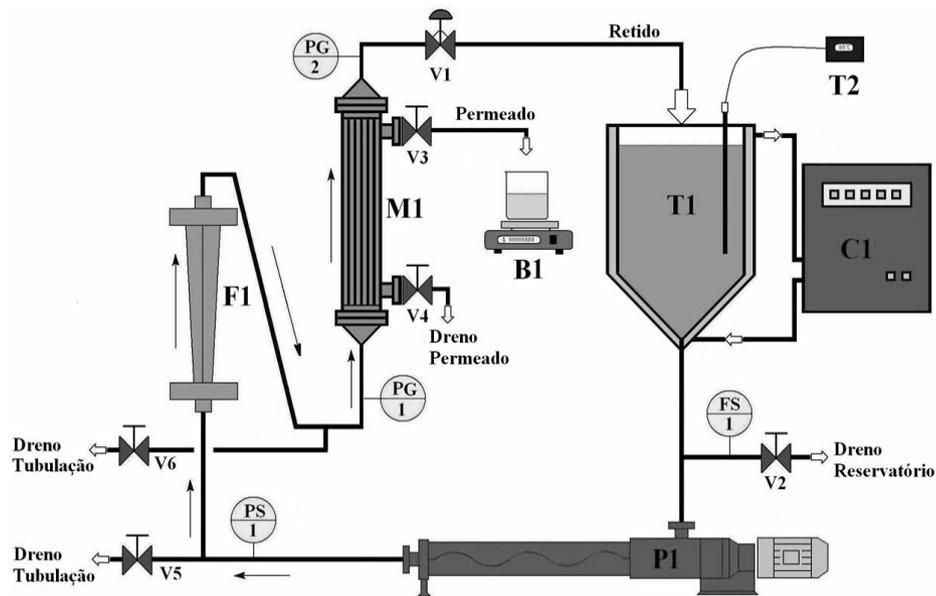
O módulo experimental possui um sistema de alimentação composto por um reservatório com capacidade de 5 litros, em aço inoxidável. A instrumentação é composta de dois manômetros e um rotâmetro para indicação de vazão da bomba de alimentação. Os dispositivos de segurança presentes na unidade são um pressostato, que limita a pressão de operação da bomba, e um dispositivo contra trabalho a seco da bomba. As membranas utilizadas são instaladas em um módulo de aço inoxidável, fixado à tubulação. A pressão é ajustada por meio de uma válvula manual e a temperatura controlada com um banho termostático.



**Figura 26:** Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista frontal).



**Figura 27:** Unidade piloto de micro e ultrafiltração (vista lateral).



M1- Módulo de Membranas	T2- Termopar
P1- Bomba Helicoidal	B1- Balança
T1- Tanque Reservatório	PG1, PG2- Manômetros
F1- Rotâmetro	FS- Sensor de Fluxo
V1- Válvula Reguladora de Pressão	PS- Pressostato
V2, V3, V4, V5, V6- Válvulas de Drenagem	C1- Banho Termostático

**Figura 28:** Desenho esquemático da unidade piloto de micro e ultrafiltração.

O módulo opera com reciclo total de concentrado e o fluxo permeado foi obtido por meio da determinação da massa de efluente permeado coletada em função do tempo, conforme descrição do item a seguir.

### 3.4.3 Determinação do Fluxo Permeado e Índice de fouling

Os ensaios de micro e ultrafiltração consistiram na realização de uma série de passos, descritos a seguir, a fim de se obter as melhores condições de fluxo permeado e redução de parâmetros do efluente. As etapas foram realizadas para cada uma das membranas de MF/UF para as pressões transmembrana de 1,0 e 2,0 bar. Os ensaios foram realizados em duplicata para o efluente bruto e para o efluente pré-tratado.

1) Determinação do fluxo com água: nesta etapa, foi realizada a passagem de água destilada na pressão em estudo, com a coleta de amostras de permeado a cada 5 min. Por meio da Equação 15 foi calculado o fluxo permeado.

$$J = \frac{m_p}{\Delta t A} \quad (15)$$

em que: J é o fluxo permeado ( $\text{kg/h.m}^2$ ),  $m_p$ , a massa de permeado coletada no intervalo de tempo (kg),  $\Delta t$ , a variação de tempo (h) e A, a área útil da membrana ( $\text{m}^2$ ).

Este procedimento foi realizado até a obtenção do fluxo constante e denominado de fluxo com água,  $J_{\text{água}}$ , cujo valor foi referência para verificar se a membrana estava limpa ou não e para cálculo do índice de *fouling*.

2) Determinação do fluxo permeado: após a determinação do fluxo com água, foi iniciada a passagem do efluente, nas mesmas condições do item anterior. Amostras foram coletadas e pesadas em diferentes intervalos de tempo para determinação do fluxo permeado.

3) Determinação do índice de *fouling*: O índice de *fouling* foi determinado sem a realização da limpeza, com a passagem de água destilada na pressão em estudo até fluxo contante. Por meio da Equação 16, determinou-se então o índice de *fouling*, F(%).

$$F(\%) = \left( \frac{J_{\text{água}} - J_{\text{final}}}{J_{\text{água}}} \right) 100 \quad (16)$$

em que: F é o índice de *fouling* (%),  $J_{\text{água}}$ , o fluxo com água destilada na pressão em estudo ( $\text{kg/h.m}^2$ ) e  $J_{\text{final}}$ , o fluxo com água destilada logo após a permeação com o efluente têxtil ( $\text{kg/h.m}^2$ ).

4) Limpeza do módulo e das membranas: Após cada processamento, a unidade experimental era imediatamente limpa a fim de preservar todos os equipamentos. Foi realizada também a limpeza da membrana utilizada a fim de restaurar a permeabilidade da mesma.

Para a limpeza do módulo, foram efetuadas lavagens com água e detergente até que a maior parte do efluente fosse eliminada. Em seguida, foi recirculada solução de NaOH 1% a 70 °C por 45 minutos e, posteriormente, o módulo enxaguado com água, sendo o último enxágüe realizado com água deionizada.

A limpeza das membranas foi realizada em banho ultrassônico (Ultra Cleaner 800, UNIQUE), na frequência de 40 kHz, com soluções de NaOH 1% e ácido cítrico 1% a 70 °C e, posteriormente, com água deionizada na mesma temperatura.

5) Verificação do restabelecimento do fluxo permeado: água destilada foi passada na membrana na pressão em estudo, até a obtenção do fluxo constante. O fluxo permeado foi medido a cada 5 min. A membrana foi considerada limpa quando o fluxo permeado era

maior ou igual ao fluxo com água; caso contrário, o processo de limpeza e verificação do fluxo foi repetido.

5) Determinação do índice de *fouling*: O índice de *fouling* foi determinado sem a realização da limpeza, com a passagem de água destilada na pressão em estudo até fluxo contante. Por meio da Equação 16, determinou-se então o índice de *fouling*, F(%).

$$F(\%) = \left( \frac{J_{\text{água}} - J_{\text{final}}}{J_{\text{água}}} \right) 100 \quad (16)$$

em que: F é o índice de *fouling* (%),  $J_{\text{água}}$ , o fluxo com água destilada na pressão em estudo ( $\text{kg}/\text{hm}^2$ ) e  $J_{\text{final}}$ , o fluxo com água destilada logo após a permeação com o efluente têxtil ( $\text{kg}/\text{hm}^2$ ).

Com o permeado obtido do processo de separação por membranas realizaram-se análises de cor, turbidez e DQO. Para o permeado obtido nas melhores condições desta etapa, caracterizou-se o efluente conforme item 3.1.1 com a finalidade de avaliar a eficiência do tratamento, bem como ajustou-se os modelos de *fouling* descritos a seguir.

#### 3.4.4 Estudo dos Modelos de *fouling*

A análise do declínio do fluxo permeado com o tempo neste trabalho foi feita pela comparação dos dados experimentais obtidos com os modelos de filtração desenvolvidos por Hérnia (1982) e Field *et al.* (1995), já citados anteriormente no item 2.5.2.

Para cada conjunto de dados experimentais de fluxo tangencial em função do tempo de filtração ( $J \times t$ ), foram construídas as curvas utilizando-se as equações dos modelos e os valores correspondentes de  $J_{\text{lim}}$  em estado estacionário, observados experimentalmente.

Para identificar o mecanismo de *fouling* durante a filtração, a estimativa dos parâmetros  $k$  e  $n$  dos modelos foi realizada de acordo com o procedimento de otimização por regressão não linear, utilizando o software MATLAB<sup>®</sup> versão 7.0. A soma dos mínimos quadrados (SQM) dos resíduos entre os valores preditos de fluxo e os experimentais foi o critério usado para escolher o ótimo valor de  $n$  e estabelecer o mecanismo de *fouling*.

### **3.5 Processo de Adsorção em Carvão Ativado**

Após a determinação das melhores condições para o processo de separação por membranas com os diferentes pré-tratamentos, os ensaios foram realizados novamente com essas condições para a produção de uma quantidade suficiente de efluente para os ensaios de adsorção.

#### **3.5.1 Adsorvente**

O carvão ativado utilizado neste estudo foi oriundo de osso animal, cedido pela empresa Bonechar Carvão do Brasil LTDA.

##### 3.5.1.1 Classificação das Amostras

A obtenção das partículas do carvão ativado foi realizada por peneiramento, com auxílio de peneiras do tipo Tyler. Selecionou-se o adsorvente com diâmetro médio de 0,725 mm (20-28 Mesh Tyler) e 0,573 mm (30-35 Mesh Tyler) que foram as faixas onde a maior parte do material ficou retido.

##### 3.5.1.2 Caracterização do Carvão por Medidas de Adsorção de N<sub>2</sub>

A caracterização superficial física do adsorvente foi realizada a partir das isotermas de adsorção física de N<sub>2</sub> (77 K), em um equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2020, localizado no Laboratório de Troca-Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química (DEQ). Com o auxílio do *software* Autosorb for Windows<sup>®</sup> (versão 1.19), a área superficial específica (S<sub>BET</sub>) foi calculada segundo o método Brunauer–Emmett–Teller (BET), enquanto, que a determinação do volume específico e do diâmetro médio de poros foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

##### 3.5.1.3 Espectroscopia no infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

A espectroscopia no infravermelho visa à determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão, que permite a análise das

características superficiais dos carvões ativados utilizados. Este experimento foi realizado no LAFLUPRE – Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, na Universidade Estadual de Londrina. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 12 h, a 100 °C. Posteriormente, foram trituradas e misturadas com KBr, numa proporção de 5% de adsorvente. O espectro de leitura variou na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.5.2 Adsorção em Processo Batelada**

#### 3.5.2.1 Avaliação da Influência do pH e da Granulometria

Inicialmente, procurou-se avaliar a influência das variáveis granulometria e pH da efluente, no processo de adsorção. Desta maneira, nesta etapa, foram utilizadas partículas adsorventes de diferentes diâmetros e o pH da solução ajustado na faixa de valores de 1 a 11 com soluções de NaOH (0,1 M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M).

O efluente foi colocado em cada um dos béqueres juntamente com 0,1 g de adsorvente. As amostras em cada béquer permaneceram em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida foram filtradas em papel quantitativo e com a fase líquida foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro Hach DR/2010.

Com a realização deste teste, foi possível identificar as condições operacionais mais favoráveis para a adsorção em carvão ativado, em relação aos parâmetros: granulometria do adsorvente e pH do efluente.

#### 3.5.2.2 Determinação do Tempo de Equilíbrio

Esta etapa teve a finalidade de avaliar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio entre o material adsorvente e o efluente. Nesta etapa as condições de pH do efluente e granulometria do adsorvente foram ajustados com base nos resultados obtidos no item 3.5.2.1.

Mediu-se 25 mL de efluente têxtil e colocou-se em cada um dos *erlenmeyers*, em duplicata. Os *erlenmeyers* foram levados ao *shaker* (90 rpm, e 25 °C) e então adicionou-se 0,1 g de carvão ativado. Em cada intervalo de tempo, foram retirados os frascos e realizada a leitura da cor em espectrofotômetro Hach DR/2010. A coleta das amostras foi feita até

que não houvesse mais variação na cor do efluente, pois quando isto ocorre indica que o adsorvente está saturado.

### 3.5.2.3 Construção das Isotermas e Ajustes aos Modelos Matemáticos

Utilizando *erlenmeyers* em duplicata, a massa do adsorvente foi variada (0,1 à 1,0 g), mantendo fixo o volume de efluente de 25 mL. A solução foi levada ao *shaker* (90 rpm) e deixada por um determinado tempo (tempo de equilíbrio). Atendido esse tempo foi realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro Shimadzu Modelo UV-1601PC. A absorbância lida no espectrofotômetro correspondeu às medidas de concentração de compostos no efluente identificados pelos comprimentos de onda obtidos na análise de varredura. A quantidade adsorvida ( $q_{eq}$ ) foi calculada, em cada amostra, conforme mostra a Equação 17.

$$q_{eq} = \frac{V (C_0 - C_f)}{m_s} \quad (17)$$

em que:  $C_0$  é a concentração inicial do efluente,  $C_f$  é a concentração final após ser atingido o equilíbrio (ppm) e  $q_{eq}$ , a quantidade de corante removido no equilíbrio (mg/g ads).

O mesmo procedimento foi realizado para as temperaturas do efluente à 25 e 40 °C.

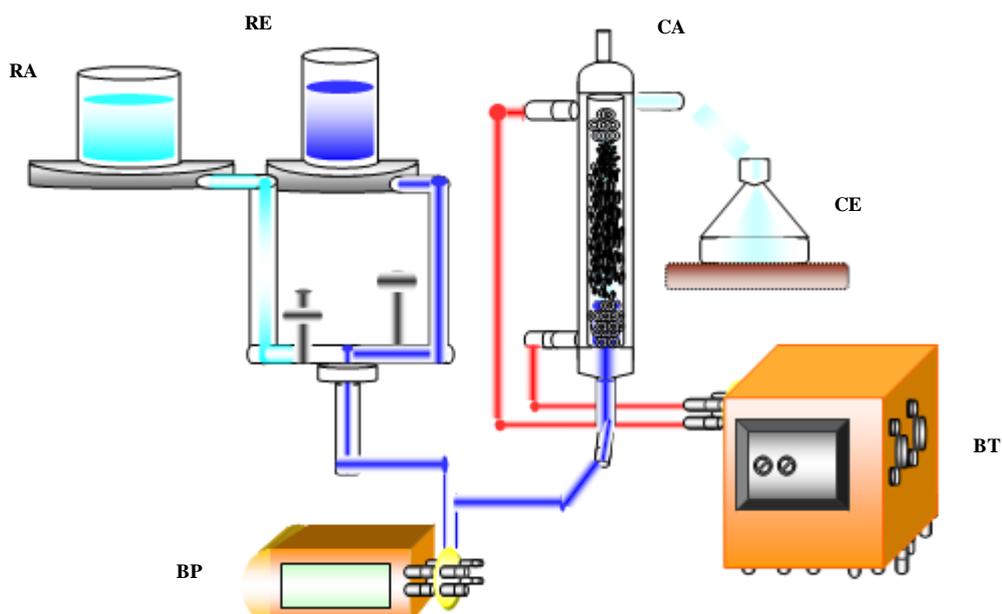
Os modelos de isotermas estudados foram o de Langmuir e de Freundlich representados pelas Equações 12 e 14 (Capítulo 2) respectivamente. As variáveis de processo dos modelos de isotermas foram estimados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do software *STATISTICA*® 6.0 .

### **3.5.3 Adsorção em Processo Contínuo**

#### 3.5.3.1 Preparação da Coluna de Adsorção

Neste trabalho também foram realizados experimentos de adsorção em coluna de leito fixo na unidade de adsorção do LPS/DEQ da UEM. A unidade é composta por uma coluna de vidro, encamisada, com 0,9 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura, com uma

bomba peristáltica (*Cole Parmer 6-600 rpm*) utilizada para alimentação no leito. A unidade possui também um reservatório para o efluente de alimentação, um reservatório contendo água deionizada para lavagem da coluna e um banho termostático com recirculação de água para manter a temperatura do leito constante. A Figura 29 apresenta um esquema da unidade de adsorção.



**Figura 29:** Desenho esquemático da unidade usada no processo de adsorção em coluna (BORGES, 2006)

RA - Recipiente com água deionizada

RE - Recipiente com efluente

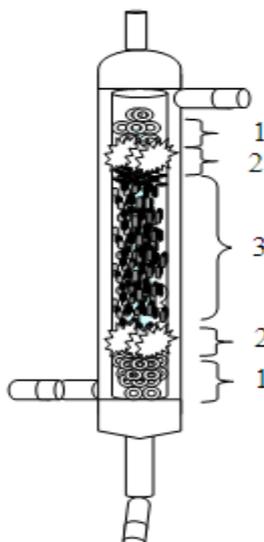
BP - Bomba peristtica

BT - Banho termostático

CA - Coluna de adsorção

CE - Coleta de efluente

Na montagem da coluna foram utilizadas esferas de vidro para sustentar o leito. Sob as esferas de vidro foi colocada uma tela de metal para separar o leito das esferas e então colocado o leito adsorvente, conforme mostra a Figura 30.



**Figura 30:** Esquema ilustrativo referente à preparação da coluna de adsorção, em que 1: esferas de vidro, 2: tela de metal e 3: leito de carvão ativado (MENDES, 2008).

O experimento foi realizado à temperatura constante de 25 °C, controlada pelo banho de recirculação. A granulometria do adsorvente utilizado, bem como o pH do efluente, foram utilizados com base nos resultados obtidos no item 3.5.2.1. Os experimentos foram realizados a uma altura de leito de 17 cm, aproximadamente 8,0 g de carvão ativado (base seca). Foram investigadas as vazões de 2,0; 4,0 e 8,0 mL.min<sup>-1</sup>.

Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas na saída da coluna em intervalos de tempo pré-determinados até que todo o leito estivesse saturado (exaustão da coluna), ou seja, quando a razão  $C_t/C_0$  fosse igual a 1.

O efluente após o tratamento por adsorção em carvão ativado foi caracterizado conforme descrição no item 3.1.1.

### 3.5.3.2 Cálculo da Capacidade de Adsorção da Coluna

Para a avaliação do comportamento do leito nos testes de adsorção, um parâmetro importante a ser determinado é a ZTM – Zona de Transferência de Massa, ou seja, a porção do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção.

A capacidade total da coluna, se todo o leito atingisse a concentração  $C_0$ , pode ser

apresentada como proporcional a área abaixo da curva  $\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right)$ . Entretanto, a capacidade utilizável da coluna refere-se à área abaixo da curva até o ponto de ruptura, que

corresponde ao tempo de operação ( $t_b$ ) da coluna em que a concentração na saída alcança um valor limite  $C_b$  (GEANKOPLIS, 1993). A área total sob a curva de ruptura representa a capacidade estequiométrica do leito ( $t_t$ ), conforme mostra a Equação 18.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (18)$$

em que:  $t_t$  é o tempo equivalente a capacidade estequiométrica, ou total, do leito (h).

Na Equação 18, o limite superior da integral de  $t_t$ , corresponde ao tempo para o qual o valor da razão  $C/C_0$  é superior a 0,975 sendo chamado de tempo útil ( $t_u$ ).

Analogamente ao tempo total do leito,  $t_t$ , o tempo útil ( $t_u$ ) do leito até o ponto de ruptura ( $t_b$ ) é dado pela Equação 19.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (19)$$

em que:  $t_b$  é o tempo relativo ao ponto de ruptura (h).

O comprimento do leito utilizado ( $H_U$ ) até o ponto de ruptura pode ser calculado pela Equação 20.

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (20)$$

em que:  $H_T$  é o comprimento total do leito (cm).

A razão  $t_u/t_t$  é a fração útil da capacidade do leito, sendo denominada de tempo adimensional.

A altura da Zonta de Transferência de Massa, ou altura do leito não utilizada é calculada pela Equação 21.

$$ZTM = H_T - H_U \quad (21)$$

A ZTM, ou comprimento do leito não utilizável, depende da velocidade do fluido, do tipo de adsorvente, do diâmetro da coluna, da concentração do efluente e independe do comprimento da coluna, podendo, assim, ser medida experimentalmente.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em quatro tópicos. No primeiro, são apresentados os resultados referentes ao pré-tratamento do efluente têxtil utilizando o processo de coagulação/floculação/sedimentação. No segundo, são apresentados os resultados do processo de separação por membranas e finalmente no terceiro, são mostrados os resultados referentes ao processo de adsorção em carvão ativado (batelada e em processo contínuo).

#### 4.1 Caracterização do Efluente Bruto

A caracterização do efluente bruto consistiu em analisar os parâmetros DQO, Cor, e Turbidez a cada dois meses ao longo do ano de 2011. A Tabela 6 apresenta a caracterização do efluente realizada nos meses de coleta:

**Tabela 6:** Parâmetros referentes à cor, turbidez, DQO e pH nos diferentes meses de coleta.

Coletas	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Cor (PtCo APHA)	Turbidez (FAU)	pH
Janeiro	490,60	1400	375	6,89
Março	462,30	1455	350	6,92
Maio	456,22	1479	397	6,95
Julho	468,40	1465	389	7,00
Setembro	475,20	1487	400	7,00
Novembro	460,00	1479	368	6,87

De acordo com a Tabela 6, nota-se que a variação nos valores dos parâmetros, (DQO, cor, turbidez e pH) ao longo do período de coleta foram baixas. Isso se deve ao fato de a lavanderia trabalhar com apenas um tipo de tecido (*jeans*) e em quantidades fixas, portanto não há variações nos tipos de insumos utilizados (sabões, detergentes, amaciantes, etc.) e no corante liberado. Essa característica do efluente ao longo da pesquisa ajudou na

realização dos experimentos, uma vez que mantido o padrão do efluente bruto, facilitou um estudo comparativo nas diferentes etapas dos tratamentos propostos.

Verifica-se ainda que o parâmetro cor é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado aos corantes, principalmente àqueles solúveis em água. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível à baixas concentrações (SARASA *et al.*, 1998).

#### 4.2 Caracterização da Água de Lavagem dos Tecidos

A água utilizada para lavagem das peças na lavanderia foi coletada no poço artesiano da lavanderia a cada dois meses e assim, realizaram-se análises físico-químicas com a finalidade de estabelecer um limite de cada parâmetro. As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores dos parâmetros analisados nos diferentes meses de coleta ao longo do ano de 2011.

**Tabela 7:** Parâmetros referentes à cor, turbidez e pH para a água utilizada na lavagem das peças na lavanderia.

<b>Coletas</b>	<b>Cor (units PtCo)</b>	<b>Turbidez (FAU)</b>	<b>pH</b>
Janeiro	3	1	6,93
Março	3	1	6,95
Maio	3	1	7,00
Julho	1	0	7,00
Setembro	1	0	6,98
Novembro	1	0	6,94

De acordo com os valores apresentados nas Tabelas 7 e 8, pode-se concluir que os parâmetros cor e turbidez, apresentam-se baixos não ultrapassando 2 units PtCo e 1 FAU respectivamente. O pH da água de lavagem manteve-se neutro, em torno de 7,00. Nota-se ainda que o parâmetro DQO mostra a ausência de matéria orgânica na água.

**Tabela 8:** Parâmetros referentes à DQO e metal ferro para a água utilizada na lavagem das peças na lavanderia.

<b>Coletas</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Ferro (mg/L)</b>
Janeiro	0,0	0,10
Março	0,0	0,09
Maior	0,0	0,10
Julho	0,0	0,08
Setembro	0,0	0,09
Novembro	0,0	0,09

Na literatura são encontradas algumas diretrizes de qualidade da água para uso industrial têxtil para a etapa de lavagem após tingimento do tecido. Os parâmetros cor e turbidez não devem ultrapassar 5 units PtCo e 10 FAU, respectivamente. O pH deve ser neutro e a quantidade de ferro máxima permitida é 0,1 mg/L (BRIK *et. al.*, 2006; CIN e CHEN, 1997).

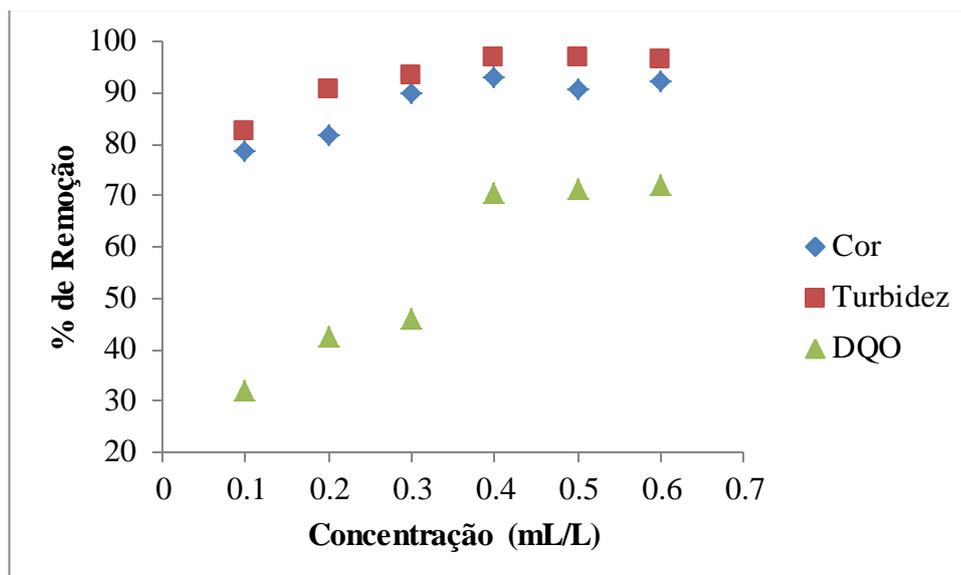
Portanto, para fins de reutilização na lavagem dos tecidos na lavanderia, é importante que o efluente após o tratamento proposto, apresente esses parâmetros dentro dos limites apresentados nas Tabelas 7 e 8.

#### **4.3 Tratamento por Coagulação/Floculação/Sedimentação**

##### ***4.3.1 Determinação da Concentração Ótima dos Coagulantes***

Primeiramente foi determinada a concentração ótima de coagulante para o tratamento do efluente de acordo com a porcentagem removida dos parâmetros cor, turbidez e DQO.

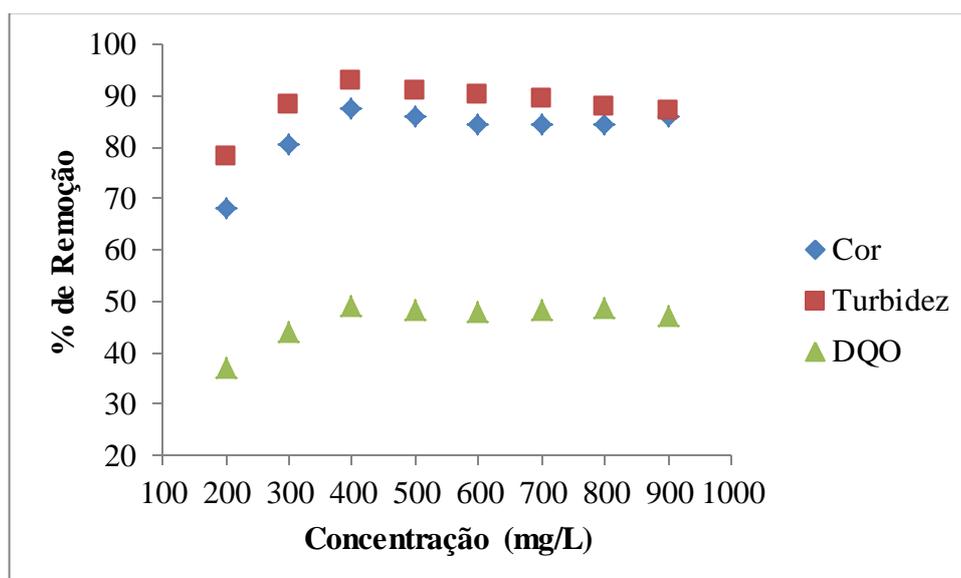
A Figura 31 apresenta as porcentagens de remoção para cada concentração adicionada do coagulante PAC.



**Figura 31:** Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante PAC.

Analisando a Figura 31, conclui-se que as melhores remoções para cor, turbidez e DQO, ocorreram para a concentração de 0,4 mL/L. Nesta concentração de coagulante foi possível remover 92,8% de cor, 96,6% de turbidez e 70,3% de matéria orgânica do efluente. Nota-se ainda, que para concentrações acima de 0,4 mL/L as remoções mantiveram-se estáveis.

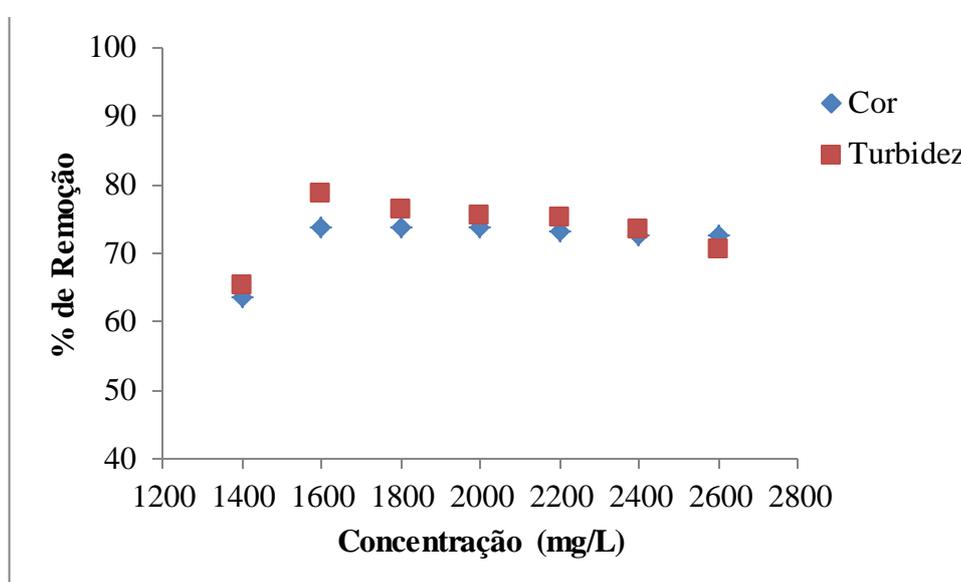
As porcentagens de remoção de acordo com a concentração de coagulante sulfato de alumínio são apresentadas na Figura 32.



**Figura 32:** Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Da Figura 32, nota-se que a concentração de coagulante ótima para o tratamento foi de 400 mg/L. Nesta concentração houve redução de 87,3% para cor, 92,7% para turbidez e 49,0% para DQO. Nota-se ainda, que para concentrações acima de 400 mg/L as porcentagens de remoção diminuíram.

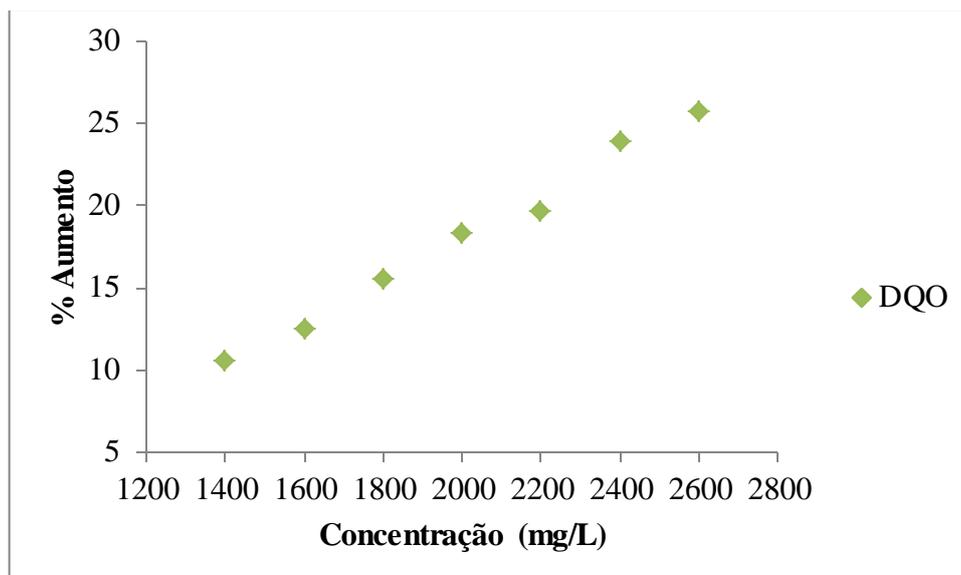
A Figura 33 apresenta as porcentagens de remoção de cor e turbidez para o coagulante natural moringa. Como a utilização deste coagulante natural causou aumento no parâmetro DQO, na Figura 34 encontra-se o acréscimo da matéria orgânica de acordo com cada concentração em estudo.



**Figura 33:** Porcentagens de remoção de cor, turbidez utilizando o coagulante moringa.

Conforme mostra a Figura 33, a maior remoção de cor e turbidez ocorreu na concentração de 1600 mg/L, correspondendo a 73,5% e 78,6% respectivamente. Nota-se ainda, que em concentrações mais altas houve uma diminuição dessas remoções. Esse fato pode ser explicado pelas altas concentrações de moringa adicionadas, o que ocasionou uma coloração esbranquiçada no efluente tratado.

Muyibi e Evison (1995) observaram que a turbidez residual nas amostras tratadas aumenta à medida que a turbidez inicial diminui. Isto sugere limitação da ação do agente coagulante da *Moringa oleifera* Lam, principalmente em águas com baixa turbidez, assim como a necessidade de se determinar uma dosagem ótima. Okuda *et al.* (2001) destacam que a atividade coagulante da *Moringa oleifera* Lam é mais apropriada às águas contendo elevada turbidez.



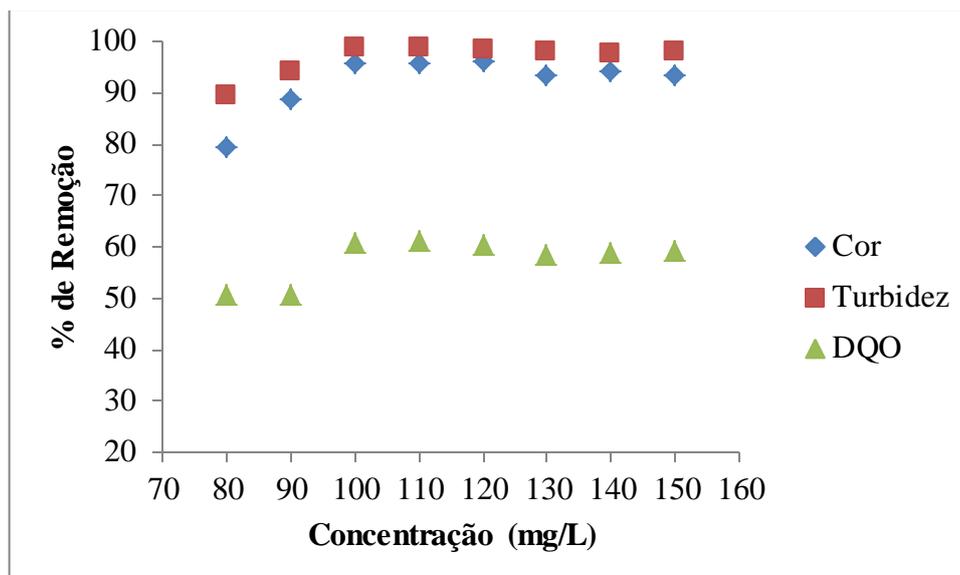
**Figura 34:** Porcentagem de aumento DQO utilizando o coagulante moringa.

Da Figura 34, observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de moringa, tem-se um aumento do parâmetro DQO, ocasionado pela matéria orgânica que constitui as sementes. Sendo assim, para as concentrações estudadas, o aumento da DQO variou de 10,5% à 25,6%. Para a melhor concentração analisada na Figura 33, o aumento de matéria orgânica corresponde à 12,4%.

A Figura 35 apresenta as porcentagens de remoção para o tratamento com o coagulante tanino.

Para o tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante natural tanino, a Figura 35 mostra que as melhores remoções ocorreram para a concentração de 100 mg/L. Nessa concentração foi possível remover 95,2% de cor, 98,4% de turbidez e 60,5% de matéria orgânica.

Da etapa do estudo do pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação, a Tabela 9 apresenta as melhores concentrações para os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino para o tratamento do efluente têxtil, bem como as respectivas remoções de cor, turbidez e DQO.



**Figura 35:** Porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO utilizando o coagulante tanino.

**Tabela 9:** Concentrações ótimas e respectivas porcentagens de redução de cor, turbidez e DQO para os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino no tratamento de efluente da indústria têxtil.

Coagulante	PAC	Sulfato de Alumínio	Moringa	Tanino
Concentração	0,4 mL/L	400 mg/L	1600 mg/L	100 mg/L
% Cor	92,8	87,3	73,5	95,2
% Turbidez	96,6	92,7	78,6	98,4
% DQO	70,3	49,0	+ 12,4	60,5

Alguns trabalhos encontrados na literatura apresentam o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação com diferentes tipos de efluentes têxteis e em seu estudo determinam a concentração ótima de coagulante. Silveira Neto *et al.* (2001) na investigação do tratamento de um efluente de indústria têxtil, utilizando sulfato de alumínio e moringa concluíram que as melhores dosagens para o efluente em estudo foram 120 mg/L e 400 mg/L, respectivamente. Menezes (2005), utilizando o sulfato de alumínio para o efluente de uma lavanderia industrial têxtil, concluiu que a melhor dosagem deste coagulante correspondeu à 200 mg/L. Couto Junior (2010), utilizando sulfato de alumínio, moringa e tanino, no tratamento de efluente de estamparia determinou que as melhores dosagens desses coagulantes foram 600 mg/L, 2500 mg/L e 400 mg/L, respectivamente.

Portanto, pode-se concluir que há grandes variações nas concentrações dos coagulantes de acordo com cada tipo de efluente têxtil. Isso se deve às características de cada efluente que variam de acordo com os tipos de tecidos, corantes e insumos utilizados ao longo do processo.

#### 4.3.2 Otimização dos Tempos de Mistura e Sedimentação

A otimização dos tempos de mistura foi realizada após estabelecida a melhor concentração de cada coagulante. Para tanto, variou-se os tempos de mistura rápida lenta e sedimentação, conforme apresentado na Tabela 5, totalizando oito diferentes ensaios, todos realizados em duplicata. Para comparação múltipla das médias dos parâmetros estudados, adotou-se o teste de Tukey HSD ao nível de 5 % de significância.

As Tabelas 10 a 13 apresentam as porcentagens de remoção de cor, turbidez e DQO de acordo com cada ensaio nas condições especificadas na Tabela 5.

**Tabela 10:** Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante PAC.

Ensaio	% de Remoção		
	Cor	Turbidez	DQO
1	92,8 <sup>a</sup>	96,6 <sup>a</sup>	70,3 <sup>a</sup>
2	92,6 <sup>a</sup>	97,1 <sup>a</sup>	70,3 <sup>a</sup>
3	92,8 <sup>a</sup>	96,5 <sup>a</sup>	70,1 <sup>a</sup>
4	92,5 <sup>a</sup>	96,0 <sup>a</sup>	70,5 <sup>a</sup>
5	93,1 <sup>a</sup>	96,9 <sup>a</sup>	70,0 <sup>a</sup>
6	92,9 <sup>a</sup>	96,5 <sup>a</sup>	69,9 <sup>a</sup>
7	92,5 <sup>a</sup>	96,2 <sup>a</sup>	70,2 <sup>a</sup>
8	92,7 <sup>a</sup>	96,2 <sup>a</sup>	70,0 <sup>a</sup>

De acordo com o Teste de Tukey, os ensaios que apresentam a mesma letra sobrescrita, referente aos parâmetros investigados, não diferem significativamente. Na Tabela 10, observa-se que ao nível de significância de 5%, não existem diferenças significativas entre os ensaios de 1 a 8 para os três parâmetros estudados. Isto significa que a utilização do coagulante PAC, permite o tratamento com tempos de mistura rápida, lenta e sedimentação mais baixos, sem comprometer a eficiência do processo.

**Tabela 11:** Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Ensaio	% de Remoção		
	Cor	Turbidez	DQO
1	87,3 <sup>a</sup>	92,7 <sup>a</sup>	49,0 <sup>a</sup>
2	86,9 <sup>a</sup>	92,3 <sup>a</sup>	48,5 <sup>a</sup>
3	87,0 <sup>a</sup>	92,5 <sup>a</sup>	49,5 <sup>a</sup>
4	87,5 <sup>a</sup>	92,9 <sup>a</sup>	48,9 <sup>a</sup>
5	77,5 <sup>b</sup>	88,4 <sup>b</sup>	40,5 <sup>b</sup>
6	76,8 <sup>b</sup>	89,0 <sup>b</sup>	41,5 <sup>b</sup>
7	75,4 <sup>b</sup>	88,7 <sup>b</sup>	40,8 <sup>b</sup>
8	73,2 <sup>b</sup>	88,1 <sup>b</sup>	40,7 <sup>b</sup>

Na Tabela 11 observa-se que, ao nível de significância de 5%, não existem diferenças significativas entre os ensaios de 1 a 4 e 5 a 8. Por outro lado, esses dois grupos diferem entre si, podendo-se concluir que o tempo de mistura rápida foi determinante para o bom desempenho do coagulante sulfato de alumínio.

Observa-se então que a maior remoção dos parâmetros cor, turbidez e DQO deste tratamento foi para os ensaios 1, 2, 3 e 4 (tempo de mistura rápida de 5 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos).

Analisando a Tabela 12 e de acordo com o Teste de Tukey, nota-se que ao nível de significância de 5% não existem diferenças significativas entre os ensaios de 1 a 4 e 5 a 8 para os parâmetros cor e turbidez. Porém, esses dois grupos diferem entre si, podendo-se concluir que o tempo de mistura rápida foi determinante para a remoção de cor e turbidez utilizando o coagulante moringa. Já para o parâmetro DQO os ensaios de 1 a 8 não diferiram entre si para a quantidade de remoção deste parâmetro.

Portanto, pode-se observar que a maior remoção dos parâmetros cor e turbidez deste tratamento foi para os ensaios 1, 2, 3 e 4 (tempo de mistura rápida de 5 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos). Já para o parâmetro DQO os tempos de mistura estudados não influenciaram nas porcentagens de remoção.

**Tabela 12:** Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante moringa.

Ensaio	% de Remoção		% de Aumento
	Cor	Turbidez	DQO
1	73,5 <sup>a</sup>	78,6 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup>
2	73,2 <sup>a</sup>	78,4 <sup>a</sup>	12,5 <sup>a</sup>
3	73,1 <sup>a</sup>	78,5 <sup>a</sup>	12,6 <sup>a</sup>
4	72,8 <sup>a</sup>	78,8 <sup>a</sup>	12,8 <sup>a</sup>
5	67,6 <sup>b</sup>	70,4 <sup>b</sup>	12,5 <sup>a</sup>
6	65,2 <sup>b</sup>	69,5 <sup>b</sup>	12,2 <sup>a</sup>
7	64,3 <sup>b</sup>	69,7 <sup>b</sup>	12,4 <sup>a</sup>
8	65,7 <sup>b</sup>	70,2 <sup>b</sup>	12,8 <sup>a</sup>

**Tabela 13:** Otimização dos tempos de mistura no tratamento do efluente têxtil utilizando o coagulante tanino.

Ensaio	% de Remoção		
	Cor	Turbidez	DQO
1	95,2 <sup>a</sup>	98,4 <sup>a</sup>	60,5 <sup>a</sup>
2	95,5 <sup>a</sup>	98,3 <sup>a</sup>	60,6 <sup>a</sup>
3	95,3 <sup>a</sup>	98,4 <sup>a</sup>	60,7 <sup>a</sup>
4	94,9 <sup>a</sup>	98,2 <sup>a</sup>	60,4 <sup>a</sup>
5	95,2 <sup>a</sup>	98,5 <sup>a</sup>	60,3 <sup>a</sup>
6	95,6 <sup>a</sup>	98,3 <sup>a</sup>	60,5 <sup>a</sup>
7	95,3 <sup>a</sup>	98,2 <sup>a</sup>	60,3 <sup>a</sup>
8	95,7 <sup>a</sup>	98,4 <sup>a</sup>	60,7 <sup>a</sup>

Da Tabela 13, conclui-se que, ao nível de significância de 5 %, não existem diferenças significativas entre os ensaios de 1 a 8 para os três parâmetros estudados. Isto significa que, no tratamento deste efluente utilizando o coagulante tanino, pode-se trabalhar com tempos de mistura e sedimentação mais baixos e ter-se-á a mesma eficiência que para os outros tempos estudados.

### 4.3.3 Caracterização do Efluente Bruto e Tratado por Coagulação/Floculação/Sedimentação

Com os pontos ótimos determinados nos itens anteriores, realizaram-se novamente ensaios no *Jar Test*, coletou-se o sobrenadante e caracterizou o efluente tratado, de acordo com o item 3.1.1.

A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros pH, cor, turbidez, DQO, DBO, fenóis, óleos e graxas, para o efluente têxtil antes e após os tratamentos por coagulação/floculação/sedimentação:

**Tabela 14:** Análises físico-químicas do efluente bruto e do efluente tratado com os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino.

<b>Efluente/Tratamento</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato de Alumínio</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
<b>pH</b>	6,87	6,08	4,79	6,95	7,00
<b>Cor (units PtCo)</b>	1479,00	118,32	192,27	399,33	73,95
<b>Turbidez (FAU)</b>	368,00	14,72	29,44	80,96	7,36
<b>DQO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>	460,00	138,00	234,60	517,04	184,10
<b>DBO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>	130,3	50,6	80,4	200,4	70,2
<b>Fenóis (mg/L)</b>	2,012	0,384	0,259	0,634	0,008
<b>Óleos e Graxas (mg/L)</b>	37,2	19,2	19,5	25,6	18,6

Analisando a Tabela 14, nota-se que os valores de pH mantiveram maior estabilidade utilizando os coagulantes naturais tanino e moringa, havendo um pequeno acréscimo neste valor. Couto Junior (2010) verificou que o pH se mantinha estável para os coagulantes naturais e diminuía para o coagulante químico, à medida que aumentava a concentração de coagulante. Borba (2001), utilizando sementes de moringa para tratamento de água também concluiu que independente da dosagem do coagulante utilizada, a alteração do pH foi muito pequena. Estudos têm mostrado que o tanino é muito eficiente, principalmente, utilizado em águas de abastecimento ou em efluentes industriais que possuem pH entre 6,0 e 8,0 (CRUZ, 2004).

Todos os coagulantes foram satisfatórios na remoção de cor e turbidez. Nota-se que com o emprego do coagulante tanino houve uma remoção 95,0% e 98,0%,

respectivamente, destes parâmetros, sendo o mais eficiente dentre os quatro coagulantes. A moringa apresentou a menor remoção 73,1% e 78,0%, respectivamente. SANTOS *et al.* (2007), caracterizou um efluente têxtil que apresentava turbidez entre 40 e 50 NTU e utilizando sementes de moringa, os resultados encontrados de remoção de turbidez do efluente têxtil variaram entre 70% e 80%.

Em relação à matéria orgânica, analisando os parâmetros DQO e DBO, o coagulante mais eficiente foi o PAC, ocasionando uma redução de 70,05% e 61,16% respectivamente. O coagulante natural moringa foi insatisfatório para estes parâmetros ocasionando um aumento de 12,40% na DQO e 53,79% na DBO. Isto se deve ao fato desse coagulante ser composto de matéria orgânica e, além disso, as concentrações necessárias para o tratamento foram altas. O uso deste coagulante acarretaria um tratamento biológico posterior mais eficiente, ocasionando conseqüentemente maiores custos. Silva *et al.* (2007) reportam que a aplicação do coagulante natural moringa não se apresenta como uma alternativa viável, tanto em relação à praticidade, quanto ao desempenho. Por outro lado o outro coagulante natural em estudo, o tanino, apresentou boa eficiência, reduzindo os parâmetros DQO e DBO respectivamente em 59,97% e 46,12%.

O coagulante tanino foi também o que apresentou o melhor desempenho em relação aos fenóis e óleos e graxas, correspondendo à uma remoção de 99,6% e 50,0% respectivamente. A moringa não se mostrou eficiente para estes parâmetros, principalmente à quantidade de óleos e graxas, fato que pode ser explicado pelo teor de óleo constituinte de suas sementes.

A Tabela 15 apresenta a quantidade de metais presente no efluente bruto e no efluente tratado.

Analisando a Tabela 15, de um modo geral as melhores remoções de metais se deram para os coagulantes naturais. Diversos são os estudos em relação à capacidade do tanino, em adsorver metais pesados cita-se, por exemplo, o trabalho de Zhan e Zhao (2003), que pesquisaram a adsorção de chumbo em um Tanino, em experimentos em batelada. Valores de acumulação de até 114,9 mg de chumbo por grama de Tanino foram encontrados, mostrando que o este oferece condições favoráveis para a remoção de chumbos de águas.

**Tabela 15:** Análise de metais para o efluente bruto e para o efluente tratado com os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino.

<b>Efluente</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato de Alumínio</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
<b>Zn (ppm)</b>	0,212	0,134	0,200	0,065	0,115
<b>Cr (ppm)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cu (ppm)</b>	0,015	0,006	0,009	0,008	0,001
<b>Ni (ppm)</b>	0,390	0,063	0,027	0,011	0,090
<b>Fe (ppm)</b>	0,479	0,225	0,232	0,152	0,180
<b>Al (ppm)</b>	0,250	0,152	0,188	0,068	0,088
<b>Pb (ppm)</b>	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000

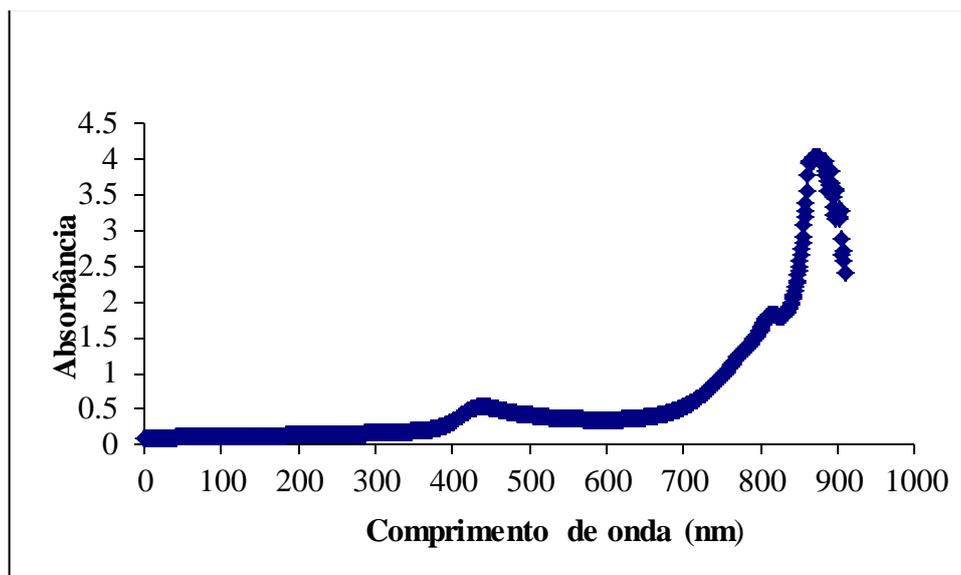
De acordo com Silva (1999), o melhor desempenho do tanino na remoção de metais se deve ao fato deste coagulante possuir propriedade de adsorção dos metais dissolvidos na água, aglutinando-os por precipitação no meio, e permitindo, dessa forma, sua remoção.

Inúmeros estudos utilizando sementes de moringa para remoção de metais em efluentes são reportados. Kumari *et al.* (2005) verificaram a remoção de As (III) e As (V) de soluções aquosas pelo pó das sementes. Araujo (2009) apresentaram bons resultados na remoção de Ag (I) de efluentes aquosos, utilizando sementes de moringa.

Couto Junior (2010) concluiu que o tanino apresentou melhores remoções para o mercúrio, manganês, prata e cromo. Já a utilização de moringa foi mais eficiente para remoção de chumbo, níquel e zinco.

Acredita-se que a diminuição da concentração dos metais analisados é devido a possíveis remoções das moléculas dos corantes. Outros materiais utilizados no tingimento também ocasionam aumento dos metais, como por exemplo os reagentes químicos.

A Figura 36 apresenta a análise de varredura para o efluente bruto, realizada no espectrofotômetro.



**Figura 36:** Análise de varredura para o efluente bruto.

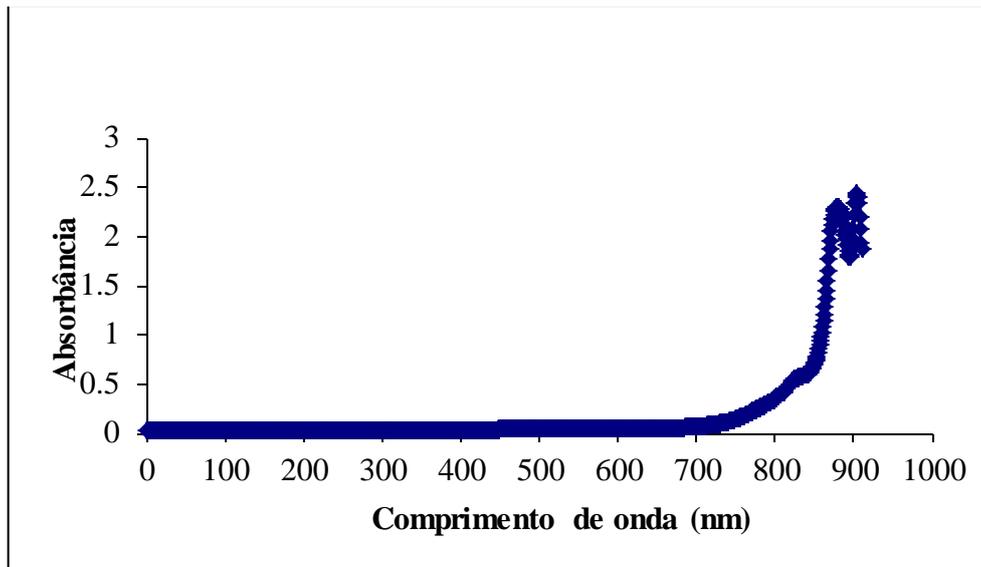
Esta análise valida a utilização da absorbância como medida de concentração de um composto no efluente, em um determinado comprimento de onda. O comprimento de onda utilizado para determinação dessa concentração no efluente é obtido a partir do maior valor do índice de absorbância, ou seja, o comprimento em que ocorre o pico de absorbância (MENDES, 2008).

Na Figura 36, observa-se o maior índice de absorbância para o comprimento de onda em 890 nm, ou seja, a maior parte dos compostos presentes no efluente são identificados neste comprimento de onda.

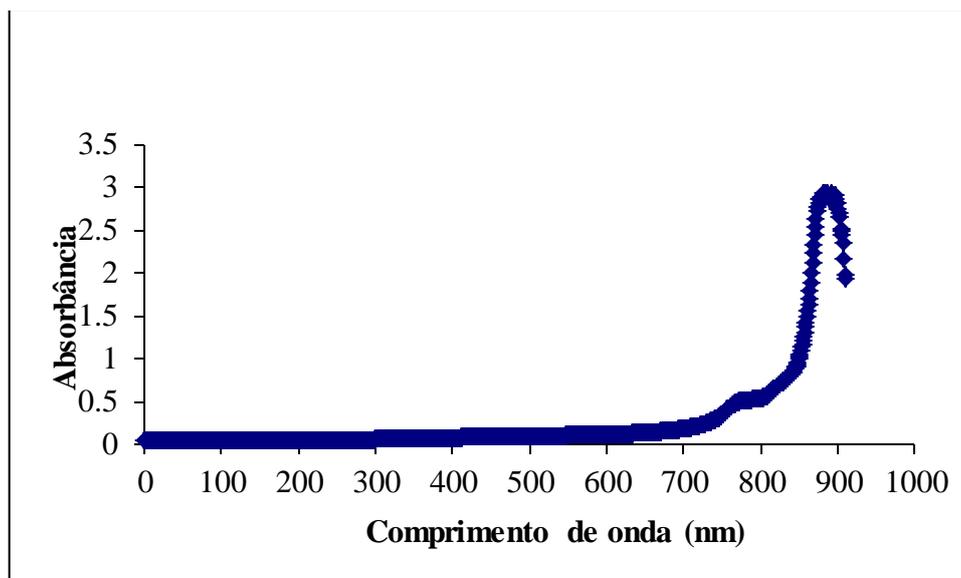
As Figuras 37 a 40 apresentam as análises de varredura realizadas após o tratamento com os coagulantes PAC, sulfato de alumínio, moringa e tanino, respectivamente.

A Figura 37 apresenta a análise de varredura realizada para o efluente após o tratamento com o coagulante PAC, onde também se observa o pico de absorbância no comprimento de onda referente à 890 nm.

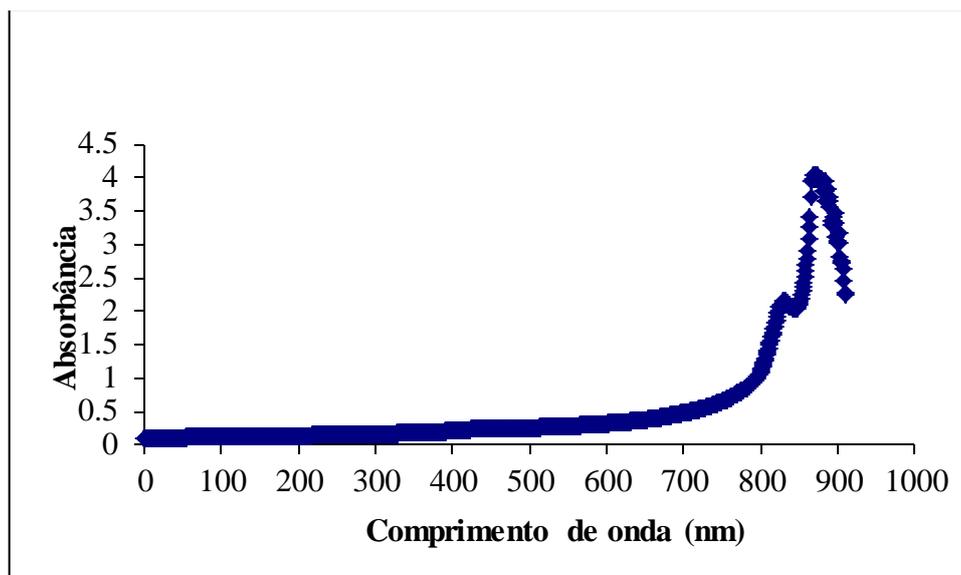
O mesmo comportamento se observa para os tratamentos com sulfato de alumínio, moringa e tanino, apresentados nas Figuras 38, 39 e 40.



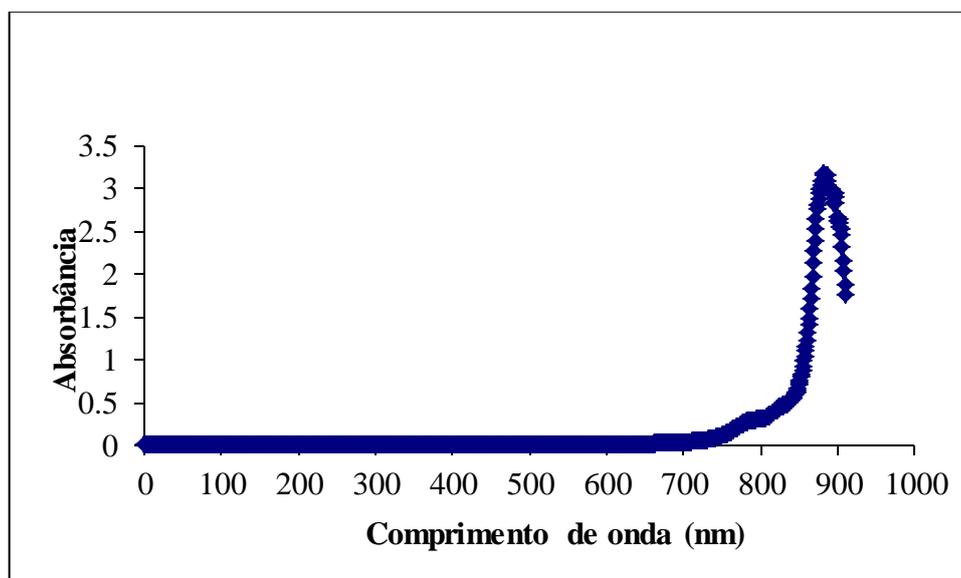
**Figura 37:** Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante PAC.



**Figura 38:** Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante sulfato de alumínio.



**Figura 39:** Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante moringa.



**Figura 40:** Análise de varredura para o efluente tratado com o coagulante tanino.

Portanto, comparando análise de varredura para o efluente bruto apresentada na Figura 36 e as análises para os efluentes tratados, mostrados nas Figuras 37 a 40, pode-se verificar que o pico de absorbância verificado para o efluente bruto, permaneceu após o tratamento com os coagulantes estudados, ou seja, a maior parte dos compostos remanescentes do tratamento são ainda identificados no comprimento de onda de 890 nm.

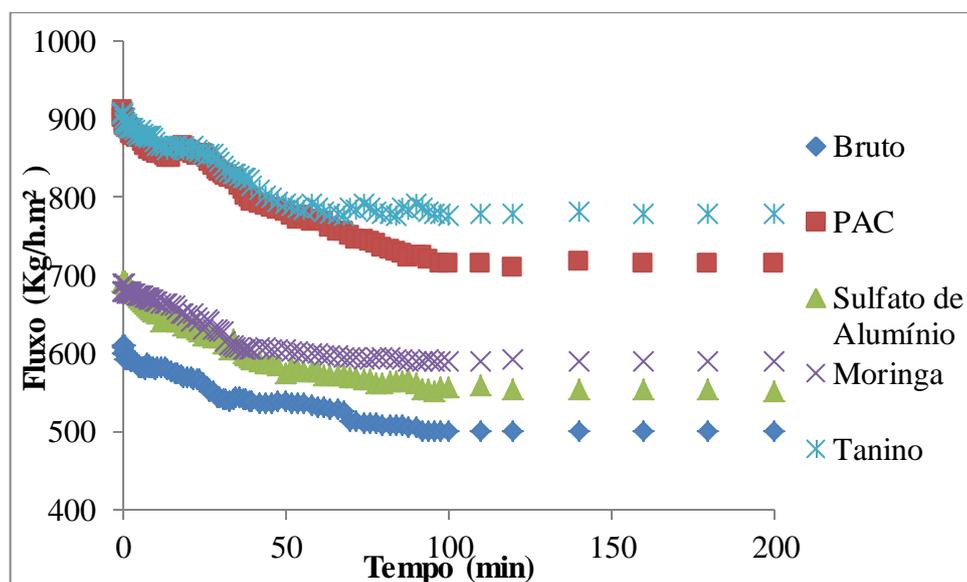
## 4.4 Tratamento por Processo de Separação por Membranas

### 4.4.1 Microfiltração

Nesta etapa são apresentados os resultados, obtidos para a membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  com pressões transmembranas de 1 e 2 bar e temperatura constante. Os ensaios foram realizados com o efluente sem tratamento (bruto) e pré-tratado segundo as condições ótimas de coagulação/floculação/sedimentação estabelecidas nos itens 4.3.1 e 4.3.2. O tempo total de microfiltração foi determinado de modo que fosse possível alcançar o fluxo estabilizado em todos os experimentos.

#### 4.4.1.1 Determinação do Fluxo e Caracterização do Permeado

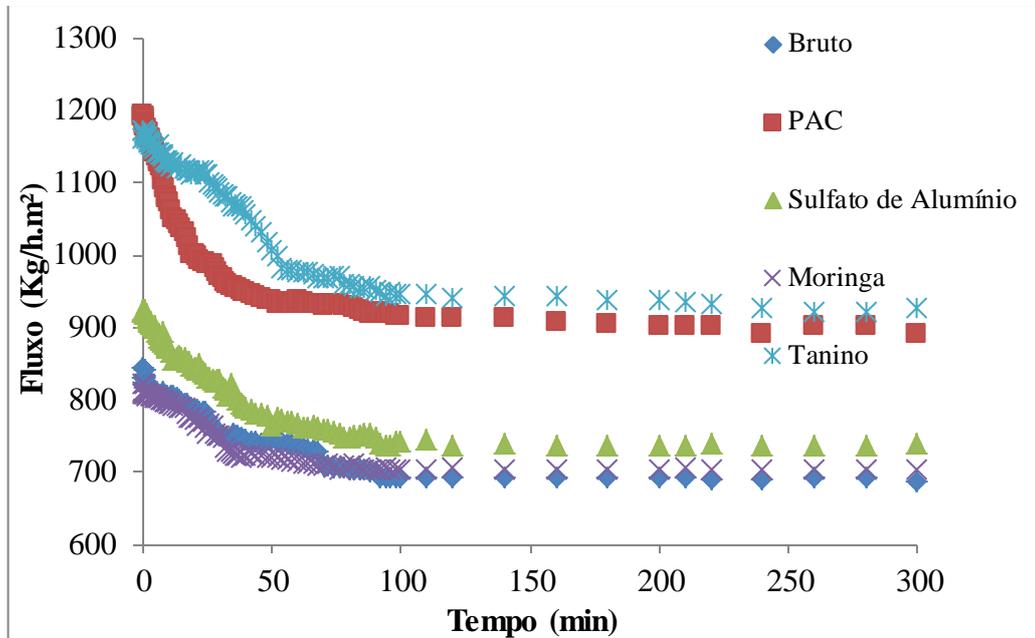
Os gráficos de variação do fluxo permeado em função do tempo de filtração, para as pressões de 1,0 e 2,0 bar são apresentados na Figura 41 e 42 respectivamente.



**Figura 41:** Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,1  $\mu\text{m}$ ;  $p = 1,0$  bar.

Da Figura 41, foi possível analisar que a membrana de microfiltração proporcionou altos valores de fluxo, mesmo trabalhando com pressão baixa, e o declínio de fluxo ao longo do tempo foi pouco acentuado. Os maiores valores obtidos foram para o pré-tratamento com PAC e tanino, respectivamente 715,20 e 779,15  $\text{kg/h.m}^2$ , estabilizados em

90 e 95 minutos. Para os pré-tratamentos com sulfato de alumínio e moringa, os fluxos estabilizaram-se em 80 e 85 minutos com valores de 554,21 e 589,66 kg/h.m<sup>2</sup> respectivamente. O efluente sem pré-tratamento obteve fluxo mais baixo, 500,15 kg/h.m<sup>2</sup>, estabilizado em 70 minutos.



**Figura 42:** Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,1 µm; p =2,0 bar.

Analisando a Figura 42 e comparando-a com a Figura 41, nota-se que o aumento da pressão em 1,0 bar, proporcionou aumento de fluxo em todos os casos. O pré-tratamento com tanino proporcionou o fluxo mais alto, 930,13 kg/h.m<sup>2</sup>, seguido do PAC com 920, 21 kg/h.m<sup>2</sup> e estabilizados em 250 e 180 minutos respectivamente. As curvas para o efluente sem pré-tratamento e pré-tratados com moringa e sulfato de alumínio ficaram próximas e os fluxos médios corresponderam à 690,15; 701,17 e 735,16 kg/h.m<sup>2</sup>, estabilizando em 100, 105 e 130 minutos respectivamente.

Mendes (2008), no estudo do tratamento de um efluente têxtil em membrana de microfiltração (0,1µm), obteve fluxos médios de 160; 130 e 120 kg/h.m<sup>2</sup> para as pressões de 1,0; 3,0 e 5,0 bar respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o fluxo médio estabilizado apresentou um comportamento inversamente proporcional em relação à pressão aplicada. O autor justificou este fato devido à ocorrência da passagem de partículas suspensas na solução efluente para o interior dos poros da membrana, causando o bloqueio parcial da membrana, conseqüentemente agravado com o aumento da pressão.

Os permeados obtidos em cada um dos ensaios de microfiltração seguiram para análises de cor, turbidez e DQO para que fosse avaliada a eficiência do processo. Os resultados desta caracterização são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16:** Caracterização físico-química do permeado obtido com a microfiltração.

Efluente	Pressão (bar)	Cor (units PtCo)	Turbidez (FAU)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
Bruto	1	901,35	200,10	443,02
	2	1000,20	220,22	100,86
PAC	1	90,25	10,10	99,15
	2	100,10	11,29	105,13
Sulfato	1	150,25	20,32	180,25
	2	171,27	20,67	185,17
Moringa	1	280,11	51,33	432,45
	2	300,27	60,11	450,33
Tanino	1	60,15	5,22	170,25
	2	65,92	7,54	172,98

De acordo Tabela 16 e comparado com a Tabela 14 nota-se que houve redução de todos os parâmetros. Nota-se ainda, que os menores parâmetros foram alcançados para o efluente pré-tratado com PAC e tanino, porém para fins de reuso do efluente os parâmetros ainda se encontram altos. O fato da baixa redução dos parâmetros pode ser explicado pela porosidade da membrana não conseguir reter os compostos do efluente. Por isso na continuidade do estudo foi escolhida uma membrana de porosidade menor.

#### 4.4.1.2 Determinação do Índice de fouling na Membrana

Para determinação do índice de *fouling*, inicialmente obteve-se o fluxo permeado com água e membrana limpa ( $J_{\text{água}}$ ) e, após os experimentos com o efluente e sem a limpeza da membrana, determinou-se o fluxo permeado com água e membrana suja ( $J_{\text{final}}$ ). O cálculo deste índice foi obtido pela equação 16. Os valores de  $J_{\text{água}}$ ,  $J_{\text{final}}$  bem como os índices de *fouling* para os ensaios de microfiltração são apresentados nas Tabelas 17 e 18.

**Tabela 17:** Índice de *fouling* para a membrana de 0,1µm e pressão 1,0 bar.

<b>Efluente</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
J <sub>água</sub> (kg/h.m <sup>2</sup> )	1005,11	1005,11	1005,11	1005,11	1005,11
J <sub>final</sub> (kg/h.m <sup>2</sup> )	844,60	967,99	851,79	837,59	930,66
% <i>fouling</i>	19	9	18	20	8

**Tabela 18:** Índice de *fouling* para a membrana de 0,1 µm e pressão 2,0 bar.

<b>Efluente</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
J <sub>água</sub> (kg/h.m <sup>2</sup> )	1210,20	1210,20	1210,20	1210,20	1210,20
J <sub>final</sub> (kg/h.m <sup>2</sup> )	1043,27	1152,57	1052,35	1061,58	1141,70
% <i>fouling</i>	16	5	15	14	6

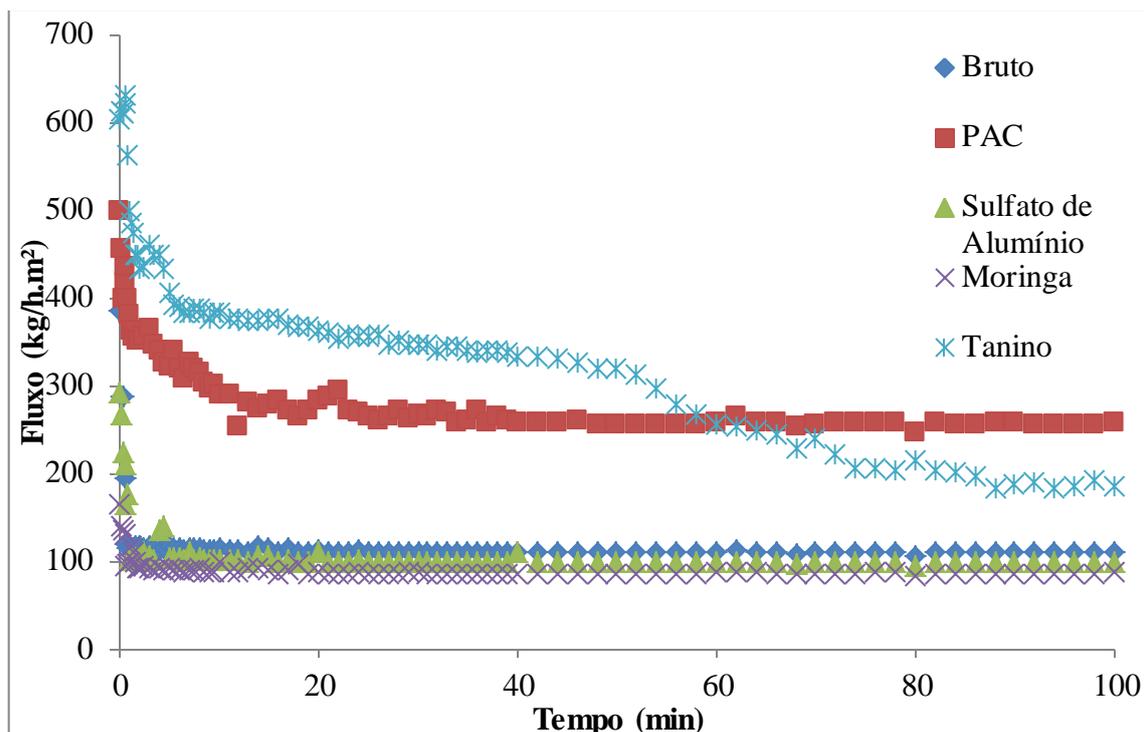
De acordo com as Tabelas 17 e 18 nota-se que para ambas as pressões os maiores índices de *fouling* foram obtidos para o efluente bruto e para os efluentes pré-tratados com sulfato de alumínio e moringa. Este fato pode estar relacionado com a menor eficiência destes pré-tratamentos, bem como a maior concentração de coagulante utilizada nestes casos. No caso do efluente bruto, o maior índice de *fouling* está relacionado com a ausência de pré-tratamento que acarreta maior carga de componentes na superfície da membrana.

#### **4.4.2 Ultrafiltração**

Para fins de comparação, a etapa de ultrafiltração (UF) foi realizada nas mesmas condições que a microfiltração, porém para membrana com diâmetro de poros 10 vezes menor (0,01 µm) na tentativa de maior remoção dos parâmetros avaliados.

##### 4.4.2.1 Determinação do Fluxo e Caracterização do Permeado

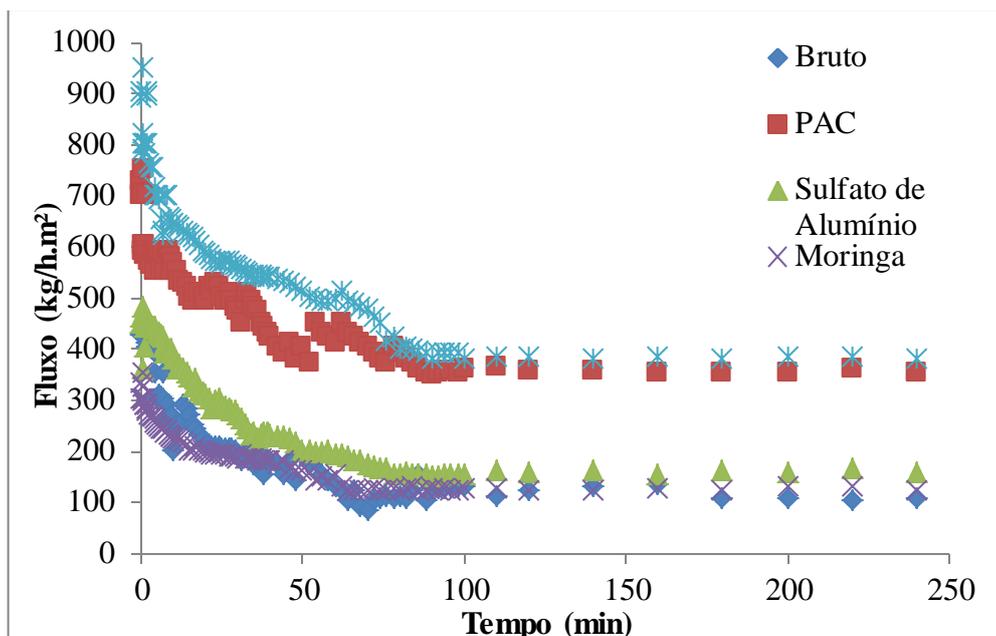
Os gráficos de variação do fluxo permeado em função do tempo de filtração, para as pressões de 1,0 e 2,0 bar são apresentados na Figura 43 e 44 respectivamente.



**Figura 43:** Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,01  $\mu\text{m}$ ;  $p=1,0$  bar.

A partir da Figura 43, observa-se queda do fluxo ao longo do tempo para todos os efluentes devido à ação do *fouling*. Porém, nota-se que os efluentes pré-tratados com PAC e tanino obtiveram os maiores fluxos 255,24 e 190,15  $\text{kg/h.m}^2$ , sendo estes estabilizados em 44 minutos e 62 minutos respectivamente.

As curvas para o efluente bruto e para os pré-tratamentos com moringa e sulfato de alumínio foram muito próximas apresentando um declínio acentuado do fluxo e estabilização em valores próximos. Isto mostra que estes pré-tratamentos não proporcionaram melhoria do fluxo na membrana de ultrafiltração, o que os torna inviáveis para o processo. Este fato pode ser explicado pela quantidade de coagulante, bem como a menor eficiência destes pré-tratamentos. Os fluxos estabilizados foram os menores: 106,14  $\text{kg/h.m}^2$ ; 84,14  $\text{kg/h.m}^2$  e 96,81  $\text{kg/h.m}^2$ , respectivamente, em 21; 25 e 30 minutos.



**Figura 44:** Fluxo permeado com o tempo para o efluente bruto e pré-tratado. Membrana 0,01  $\mu\text{m}$ ;  $p=2$  bar.

Da Figura 44, observam-se curvas com comportamento semelhante ao observado na Figura 43. Todos os efluentes (com e sem pré-tratamento) apresentaram queda do fluxo ao longo do tempo à ação do *fouling*. Com o aumento da pressão em 1,0 bar foi possível obter fluxos mais altos em todos os casos. Os efluentes pré-tratados com PAC e tanino obtiveram novamente os maiores fluxos 351,14 e 380,45  $\text{kg/h.m}^2$ , sendo estes estabilizados em 92 e 110 minutos respectivamente.

Os menores fluxos foram observados para o efluente bruto e para o efluente pré-tratado com sulfato de alumínio e moringa: 130,13  $\text{kg/h.m}^2$ ; 150,15  $\text{kg/h.m}^2$  e 120,25  $\text{kg/h.m}^2$ , alcançando a estabilização em 70; 78 e 64 minutos.

Mendes (2008) obteve para a membrana de 0,01  $\mu\text{m}$  fluxos médios de 210,00; 260,00 e 300,00  $\text{kg/h.m}^2$  para as pressões de 1,0; 3,0 e 5,0 bar respectivamente. Já Borges (2006), para as mesmas condições de estudo e utilizando efluente têxtil sintético, obteve fluxos médios de 147,00; 444,96 e 732,50  $\text{kg/h.m}^2$ .

Os permeados obtidos em cada um dos ensaios de ultrafiltração seguiram para análises de cor, turbidez e DQO para que fosse avaliada a eficiência do processo. Os resultados desta caracterização são apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19:** Caracterização físico-química do permeado obtido com a ultrafiltração.

<b>Efluente</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Cor (units PtCo)</b>	<b>Turbidez (FAU)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
Bruto	1	130,21	5,51	231,30
	2	147,44	10,04	254,25
PAC	1	41,32	0,00	77,31
	2	45,02	0,00	83,25
Sulfato	1	133,07	23,21	150,51
	2	136,09	33,20	165,33
Moringa	1	153,11	45,33	423,71
	2	163,21	47,12	461,66
Tanino	1	50,33	0,00	91,80
	2	57,32	0,00	99,25

Da Tabela 19, conclui-se primeiramente que a pressão de 2,0 bar não se mostrou eficiente para o processo pois ocasionou aumento dos parâmetros cor, turbidez e DQO. Este fato pode ser explicado por causa de compostos do efluente que permeiam a membrana quando submetidos à uma pressão mais alta. No entanto, para obtenção de melhores reduções optou-se por trabalhar com a pressão de 1 bar.

Da melhor condição de pressão (1bar) conclui-se que para o tratamento por membranas combinado com pré-tratamento com PAC e tanino foi possível obter turbidez igual a 0,00 FAU; cor igual a 50,33 e 41,32 units PtCo; e parâmetro DQO igual a 77,31 e 91,80 mg O<sub>2</sub>/L, respectivamente.

Os pré-tratamentos com moringa e sulfato de alumínio não se mostraram eficientes na combinação com PSM, uma vez que os valores dos parâmetros observados foram maiores que para o efluente sem pré-tratamento. Ou seja, o PSM realizado com o efluente sem pré-tratamento foi capaz de reter com maior eficiência os compostos do efluente. Este fato pode estar associado com o tamanho das partículas do efluente que após o pré-tratamento desestabilizam-se, mudam sua configuração e conseqüentemente seu tamanho. Outra desvantagem observada com estes pré-tratamentos foi a maior dificuldade na limpeza da membrana, sendo necessárias mais etapas de limpeza para que se alcançasse o seu fluxo original.

#### 4.4.2.2 Determinação do Índice de *fouling* na Membrana

Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os resultados obtidos para  $J_{\text{água}}$ ,  $J_{\text{final}}$  e o índice de *fouling* calculado pela Equação 16.

**Tabela 20:** Índice de *fouling* para a membrana de 0,01 $\mu\text{m}$  e pressão 1,0 bar.

<b>Efluente</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
$J_{\text{água}}$ (kg/h.m <sup>2</sup> )	620,13	620,13	620,13	620,13	620,13
$J_{\text{final}}$ (kg/h.m <sup>2</sup> )	442,95	508,30	455,97	446,13	500,10
% <i>fouling</i>	40	22	36	39	24

**Tabela 21:** Índice de *fouling* para a membrana de 0,01 $\mu\text{m}$  e pressão 2,0 bar.

<b>Efluente</b>	<b>Bruto</b>	<b>PAC</b>	<b>Sulfato</b>	<b>Moringa</b>	<b>Tanino</b>
$J_{\text{água}}$ (kg/h.m <sup>2</sup> )	1011,21	1011,21	1011,21	1011,21	1011,21
$J_{\text{final}}$ (kg/h.m <sup>2</sup> )	754,63	849,75	777,85	760,31	842,67
% <i>fouling</i>	34	19	30	33	20

Das Tabelas 20 e 21 nota-se que para ambas as pressões os maiores índices de *fouling* foram obtidos para o efluente bruto e para os efluentes pré-tratados com sulfato de alumínio e moringa: 40; 36 e 39% para 1,0 bar e 34; 30 e 33% para 2,0 bar. Este fato pode estar relacionado com a menor eficiência destes pré-tratamentos, bem como a maior concentração de coagulante utilizada nestes casos. No caso do efluente bruto, o maior índice de *fouling* está relacionado com a ausência de pré-tratamento que acarreta maior carga de componentes na superfície da membrana.

Como a eficiência dos pré-tratamentos por PAC e tanino foi maior, os índices de *fouling* foram menores: 22 e 24% para 1,0 bar e 19 e 20% para 2,0 bar.

Comparado com os índices obtidos para membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  (Tabelas 18 e 19), pode-se observar valores mais altos de *fouling* para a ultrafiltração. Ainda, pode-se observar que o aumento da pressão de 1,0 para 2,0 bar reduziu o índice de *fouling* em todos os casos. Esta ocorrência pode ser justificada pelos valores obtidos na caracterização do permeado que mostraram que o aumento da pressão ocasionava aumento dos parâmetros cor, turbidez e DQO, ou seja, os compostos que antes ficavam retidos na membrana neste caso permeavam, reduzindo assim o índice de *fouling*.

#### ***4.4.3 Análise Comparativa entre os Processos de Micro e Ultrafiltração Combinados com os Pré-Tratamentos de Coagulação/Floculação/Sedimentação***

Comparando os ensaios de MF e UF, conclui-se que com o primeiro processo foi possível obter altos fluxos permeados, e baixos índices de *fouling* tanto para 1,0 bar como 2,0 bar. Porém a eficiência do processo só pode ser avaliada perante a caracterização do efluente, sendo assim a ultrafiltração obteve maior redução dos parâmetros estudados, e permeado com menores valores de cor, turbidez e DQO. As maiores reduções dos parâmetros na ultrafiltração podem estar na relação entre o diâmetro dos componentes do efluente com o diâmetro de poro na membrana.

Ainda, observou-se em ambos os processos que o aumento da pressão de 1,0 para 2,0 bar ocasionava aumento dos valores dos parâmetro estudados, pois os componentes que então estavam sendo retidos à uma pressão mais baixa passam a permear pela membrana.

Portanto, da etapa do processo de separação por membranas, conclui-se que as melhores condições estudadas para o tratamento do efluente têxtil foram: membrana de ultrafiltração (0,01 $\mu$ m) e pressão de 1,0 bar.

Quanto aos pré-tratamentos, notou-se que para o PAC e o tanino combinados com a UF os resultados de cor, turbidez e DQO foram os menores quando comparados aos pré-tratamentos com sulfato de alumínio e moringa. Ainda, estes pré-tratamentos não proporcionaram melhoria do fluxo da membrana, como se pode observar nas Figuras 41 a 44 as curvas estiveram bem próximas à curva do efluente bruto. Além disso, observou-se que para a limpeza das membranas utilizadas com efluentes submetidos ao pré-tratamento com moringa e sulfato de alumínio, foi necessário maior número de etapas de lavagem e enxágue até se obter o fluxo original da membrana.

Portanto, para dar continuidade ao tratamento do efluente e visando o padrão de qualidade para o reuso do mesmo (Tabelas 7 e 8), na etapa de adsorção em carvão ativado foram escolhidos os melhores resultados obtidos da etapa do PSM: membrana de 0,01 $\mu$ m; pressão de operação 1 bar e efluentes pré-tratados com PAC e tanino.

As Tabelas 22 e 23 a seguir apresentam a caracterização do permeado de acordo com o item 4.1.1, obtido das combinações dos processos de pré-tratamento com tanino e PAC e ultrafiltração em membrana à 1,0 bar.

**Tabela 22:** Análises físico-químicas do efluente para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF.

<b>Efluente/Tratamento</b>	<b>PAC/UF</b>	<b>Tanino/UF</b>
<b>pH</b>	6,00	7,00
<b>Cor (units PtCo)</b>	50,33	41,32
<b>Turbidez (FAU)</b>	0,00	0,00
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	77,31	91,80
<b>DBO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	12,6	18,2
<b>Fenóis (mg/L)</b>	0,005	0,004
<b>Óleos e Graxas (mg/L)</b>	10,2	9,6

**Tabela 23:** Análise de metais para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF.

<b>Efluente</b>	<b>PAC/UF</b>	<b>Tanino/UF</b>
<b>Zn (ppm)</b>	0,093	0,095
<b>Cr (ppm)</b>	0,000	0,000
<b>Cu (ppm)</b>	0,006	0,001
<b>Ni (ppm)</b>	0,060	0,090
<b>Fe (ppm)</b>	0,090	0,100
<b>Al (ppm)</b>	0,120	0,015
<b>Pb (ppm)</b>	0,000	0,000

Embora as combinações dos processos de coagulação/floculação/sedimentação com PSM proporcionem boas reduções dos parâmetros, apenas com o pré-tratamento combinado com PSM não foi possível obter efluente com os padrões necessários para o reuso (Tabelas 7 e 8), principalmente no que se refere à cor e matéria orgânica do efluente. Por isso, com as melhores condições desta etapa seguiu-se para a etapa de adsorção.

#### **4.4.4 Ajustes dos Modelos de fouling**

A importância da utilização dos modelos de filtração é a possibilidade de se estimar as características do processo, bem como o declínio do fluxo ao longo do tempo. Sendo assim, os dados obtidos para as melhores condições no PSM, foram submetidas aos ajustes

de modelos de *fouling*: bloqueio completo de poros, bloqueio parcial de poros, bloqueio interno de poros e formação de torta de filtração.

A Tabela 24 apresenta os valores estimados de  $k_2$ ,  $k_1$ ,  $k_{1,5}$  e  $k_0$  (equações 3, 5, 7 e 9 respectivamente) e os desvios dos dados experimentais em relação à cada modelo estudado, obtido pela técnica da soma dos mínimos quadrados (SMQ), para os ensaios com membranas realizados com o efluente bruto e pré-tratado, nas melhores condições obtidas (0,01  $\mu\text{m}$  e pressão 1,0 bar).

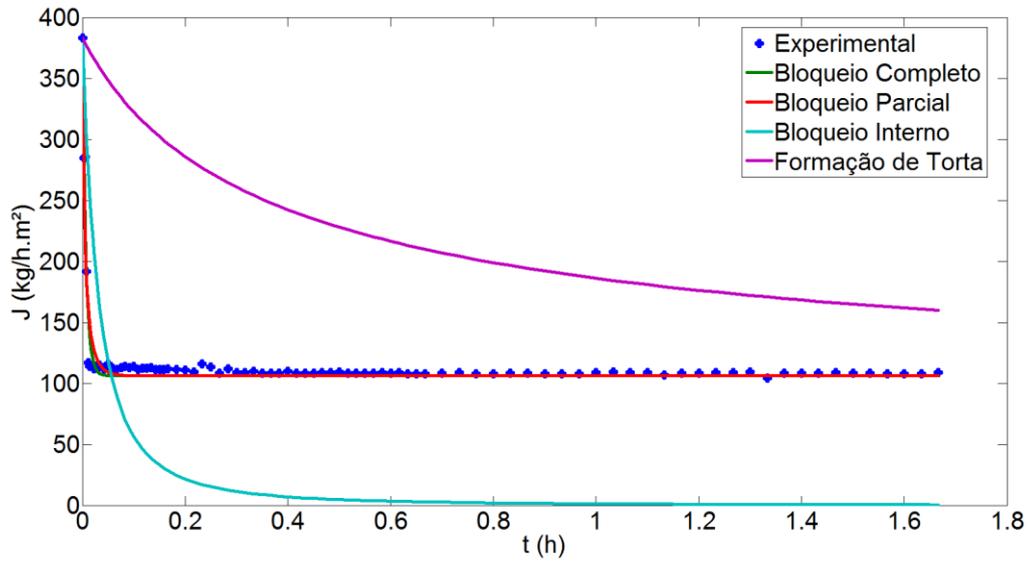
**Tabela 24:** Valores de  $k_n$  e do desvio dos dados experimentais em relação aos modelos utilizados para as melhores condições estudadas.

Efluente	$k_0$	SMQ	$k_1$	SMQ	$k_{1,5}$	SMQ	$k_2$	SMQ
Bruto	$2,015 \cdot 10^{-5}$	$1,974 \cdot 10^6$	0,619	$1,139 \cdot 10^4$	0,8195	$8,135 \cdot 10^5$	151,1	7400
PAC	$4,150 \cdot 10^{-6}$	$1,588 \cdot 10^6$	0,04979	$3,227 \cdot 10^4$	0,0253	$6,963 \cdot 10^5$	19,75	$4,395 \cdot 10^4$
Sulfato	$1,550 \cdot 10^{-6}$	$2,630 \cdot 10^6$	0,4636	$1,764 \cdot 10^4$	0,1857	$5,032 \cdot 10^5$	94,98	$1,539 \cdot 10^4$
Moringa	$7,864 \cdot 10^{-7}$	$5,098 \cdot 10^5$	1,653	9591	0,04894	$1,478 \cdot 10^5$	218,6	9377
Tanino	$2,150 \cdot 10^{-6}$	$5,615 \cdot 10^6$	0,01462	$7,407 \cdot 10^5$	0,04708	$1,875 \cdot 10^6$	9,76	$1,120 \cdot 10^6$

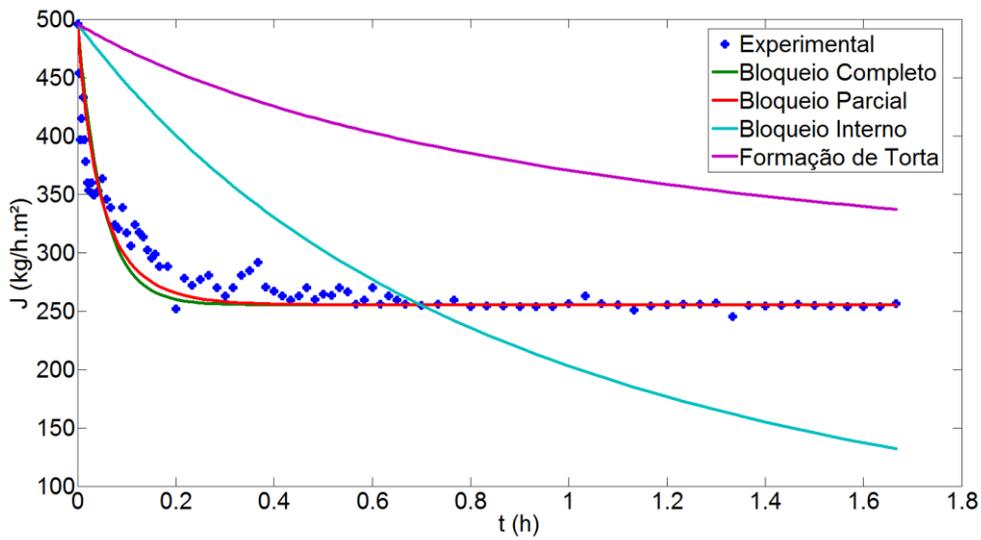
Sendo assim, para a determinação de qual modelo se adequou melhor em cada condição estudada, foram analisados os resultados dos desvios em relação aos dados experimentais, bem como as curvas dos comportamentos obtidos por meio dos modelos matemáticos, que são apresentadas nas Figuras 45 a 49.

Analisando os valores de SMQ apresentados na Tabela 24 para cada modelo e as curvas de variação de fluxo permeado com o tempo com os devidos modelos ajustados concluiu-se os melhores resultados em cada um dos casos. Os ajustes para o efluente sem pré-tratamento e para os pré-tratamentos com sulfato de alumínio e moringa, são apresentados nas Figuras 45, 47 e 48 e o modelo que melhor se ajustou nesses casos foi o bloqueio completo de poros, o que justifica a maior dificuldade de limpeza das membranas e os menores fluxos obtidos. Os pré-tratamentos com PAC e tanino, mostrados nas Figuras 46 e 49, apresentaram o bloqueio parcial de poros.

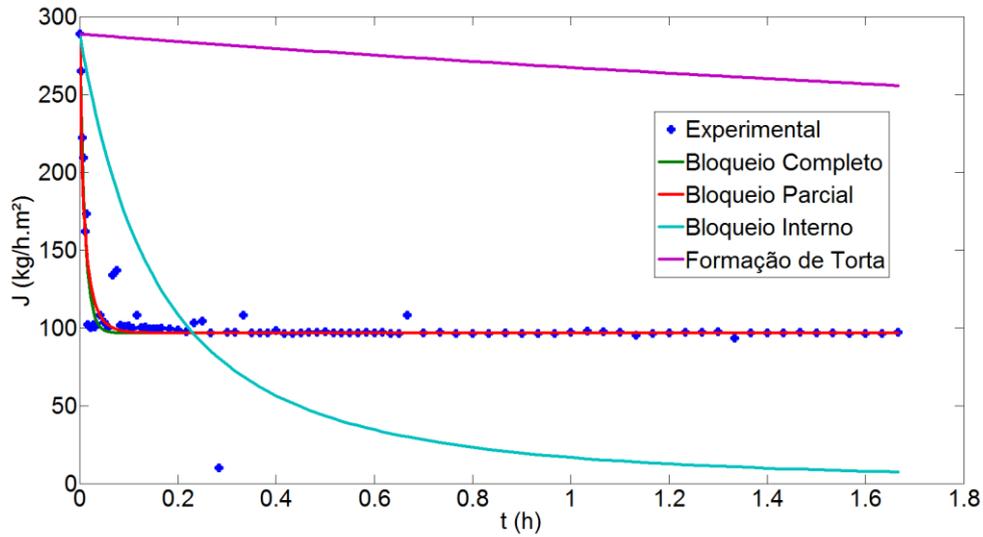
Mendes (2008) utilizando efluente sem pré-tratamento verificou que para as membranas de 0,1 e 0,01  $\mu\text{m}$  e para as baixas pressões (1 e 3 bar), ocorria o bloqueio completo dos poros. Já para a pressão de 5 bar, nas duas membranas, verificou-se a ocorrência de *fouling* devido a formação de torta.



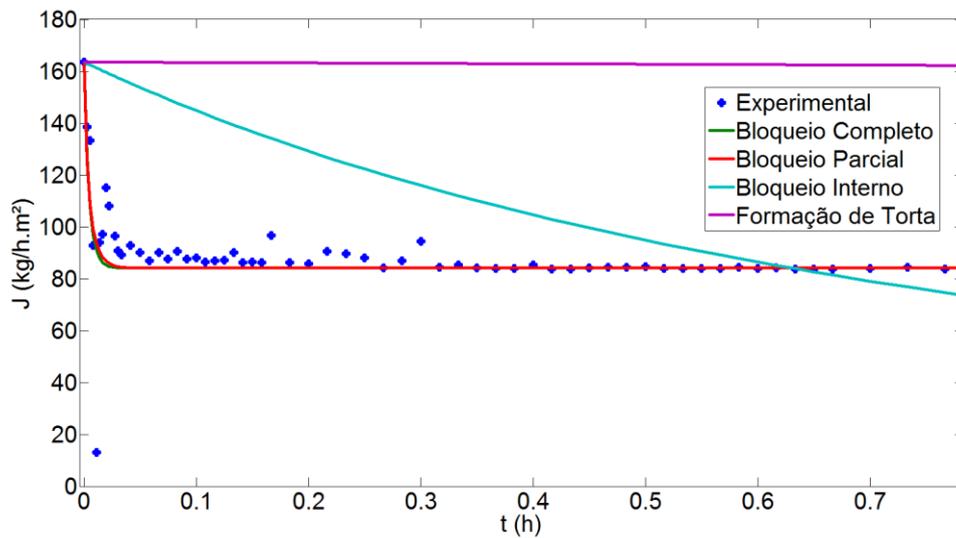
**Figura 45:** Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de *fouling*, efluente sem pré-tratamento, membrana  $0,01\mu\text{m}$ , 1,0 bar.



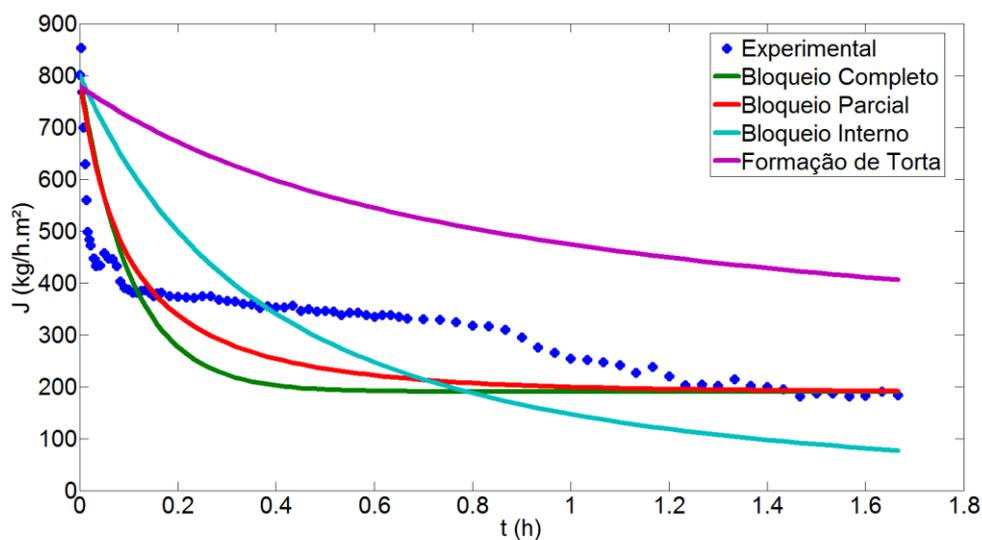
**Figura 46:** Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de *fouling*, efluente pré-tratado com PAC, membrana  $0,01\mu\text{m}$ , 1,0 bar.



**Figura 47:** Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de *fouling*, efluente pré-tratado com sulfato de alumínio, membrana 0,01 $\mu$ m, 1,0 bar.



**Figura 48:** Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de *fouling*, efluente pré-tratado com moringa, membrana 0,01 $\mu$ m, 1,0 bar.



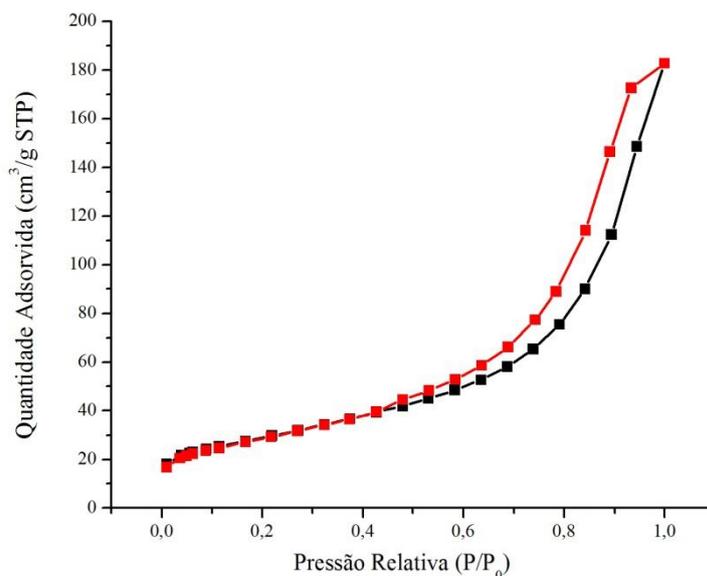
**Figura 49:** Variação do fluxo permeado com o tempo e modelos de *fouling*, efluente pré-tratado com tanino, membrana 0,01 $\mu$ m, 1,0 bar.

#### 4.5 Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado

Visando a remoção dos parâmetros remanescentes da etapa de PSM, principalmente no que se refere à cor e turbidez do efluente, na etapa de adsorção em carvão ativado foram escolhidos os melhores resultados obtidos da etapa do PSM: membrana de 0,01 $\mu$ m; pressão de operação 1,0 bar e efluentes pré-tratados com PAC e tanino.

##### 4.5.1 Caracterização do Carvão Ativado

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> sobre sólidos podem fornecer informações importantes sobre sua área específica e porosidade. Assim, a Figura 50 mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o carvão ativado estudado, realizadas no LATI/UEM.



**Figura 50:** Isotherma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o carvão ativado de osso.

Nota-se na Figura 50 que não há limites para adsorção em altas pressões relativas, pois o aumento de P/P<sub>0</sub> há um aumento contínuo na quantidade adsorvida, não alcançando um patamar de adsorção. Outra característica observada é que a curva apresentou caminhos diferentes para a adsorção e dessorção, fato que caracteriza a histerese, a qual indica a presença de mesoporos. De acordo com a Figura 12 (Capítulo II) a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do carvão ativado de osso pode ser classificada como a do tipo V.

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 25, para os dois diâmetros de partícula (d<sub>p</sub>) em estudo.

**Tabela 25:** Caracterização textural do adsorvente.

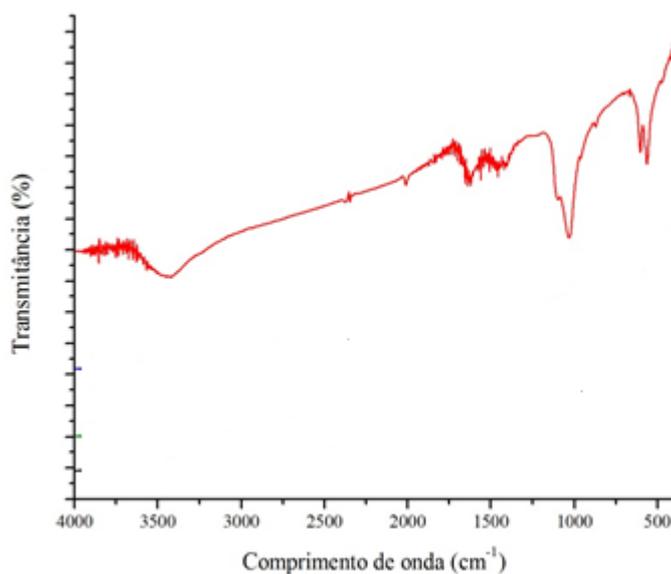
Parâmetro	d <sub>p</sub> =0,573 (mm)	d <sub>p</sub> =0,725 (mm)
Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	97,8	100,3
Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)	90,11	96,81
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,2812	0,2946
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,0028	0,0031

Leiyva-Ramos *et al.* (2010) caracterizaram o carvão ativado de osso e obtiveram área específica, pelo método BET, de  $104 \text{ m}^2/\text{g}$ . O volume total de poros e diâmetro médio de poros, obtido pelo método BJH, foi de  $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $111 \text{ \AA}$ , respectivamente.

Ip *et al.* (2010) também realizaram a caracterização do carvão ativado de osso e obtiveram área específica, pelo método BET, de  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ . O diâmetro médio de poros obtido foi de  $94,3 \text{ \AA}$ .

Carvalho (2011) estudou quatro tipos de carvões ativados: de babaçu, de casca de coco, de dendê e de osso bovino. O carvão que apresentou maior área específica foi o carvão ativado de babaçu, com uma área de  $1096 \text{ m}^2/\text{g}$ , seguido pelo carvão de casca de coco com  $985,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , dendê com  $751,2 \text{ m}^2/\text{g}$  e, por último, o carvão de osso com  $103,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . O autor concluiu que a menor área específica do carvão de osso estava diretamente associada ao seu diâmetro médio de poros, pois, quanto maior o diâmetro de poros menor a área específica.

O espectro no infravermelho (FTIR) para o carvão ativado, realizado no LAFLUPRE/UEL, é apresentado na Figura 51. Cada pico nos diferentes comprimentos de onda indica a presença de diversos grupos funcionais no adsorvente conforme apresentado na Tabela 4, Capítulo 2.



**Figura 51:** Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado.

O espectro de FTIR do carvão ativado de osso apresentado na Figura 51 mostra picos a  $3414\text{ cm}^{-1}$  e  $665\text{ cm}^{-1}$  devido a vibração do grupo -OH, um pico em  $2361\text{ cm}^{-1}$  devido ao  $\text{C}\equiv\text{C}$ , um pico em  $1616\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{C}=\text{O}$ , picos a  $1446$  e  $873\text{ cm}^{-1}$  atribuído à vibração molecular do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  e picos em  $1046$ ,  $608$  e  $550$  referentes ao grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , característicos da estrutura.

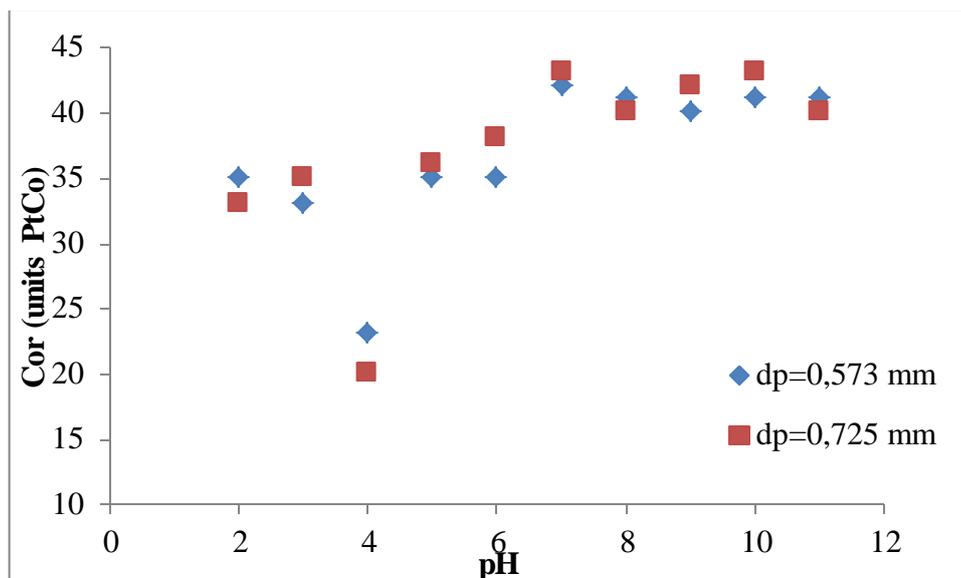
O carvão ativado de osso apresenta picos diferentes dos demais carvões apresentados na literatura pelo fato de possuir uma composição distinta. O carvão ativado de osso é um adsorvente misto, no qual o carbono é distribuído ao longo de uma estrutura porosa de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (CHEUNG *et al.*, 2002). Desta forma, o adsorvente possui cerca de 10% de carbono e 90% de fosfato de cálcio. Estruturalmente, o fosfato de cálcio no carvão ativado de osso é na forma de hidroxiapatita (CHOY e MCKAY, 2005).

#### ***4.5.2 Adsorção em Batelada***

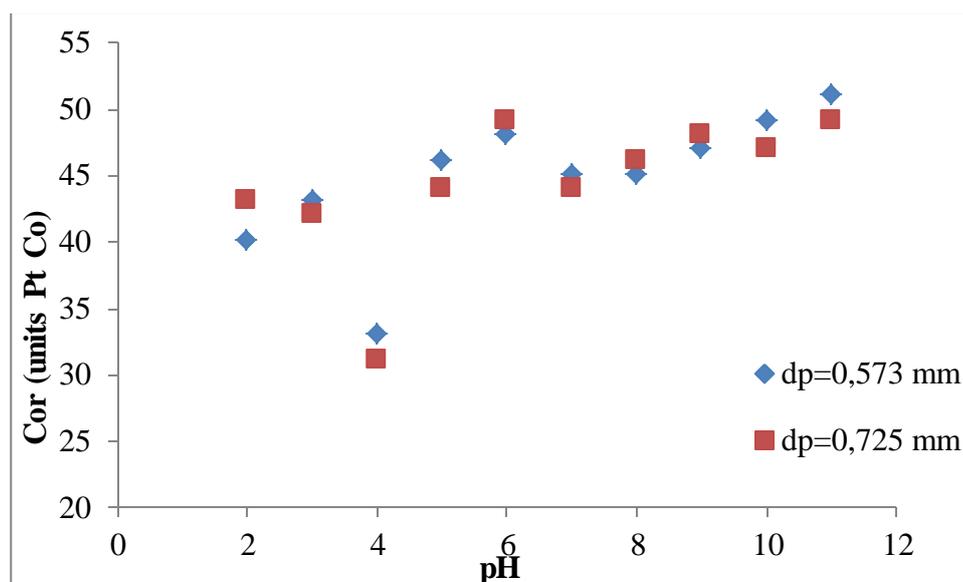
A possibilidade do tratamento do efluente com o carvão ativado foi pesquisada pelo estudo do processo de adsorção em batelada. Para tanto foram avaliados, o pH do efluente, a granulometria do adsorvente e a cinética do processo de adsorção .

##### **4.5.2.1 Influência do pH do Efluente e da Granulometria do Carvão Ativado**

Um dos primeiros testes de adsorção foi o de verificar a influência da granulometria do carvão em relação ao pH do efluente na remoção de cor. As Figuras 52 e 53 mostram a relação existente entre o pH do efluente e o tamanho da partícula para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF, respectivamente.



**Figura 52:** Efeito do pH do efluente tratado com PAC/UF e granulometria do adsorvente na redução de cor.



**Figura 53:** Efeito do pH do efluente tratado com tanino/UF e granulometria do adsorvente na redução de cor.

Em relação ao pH o teste em batelada mostrou que este parâmetro exerce influência na remoção do cor. Em ambos os casos em pH igual a 4, ocorre uma maior remoção do cor, enquanto que em pHs neutros e básicos, a remoção diminui consideravelmente. Ainda, nota-se que na faixa de pH 5 a 11 a porcentagem de remoção de cor foi pouco significativa.

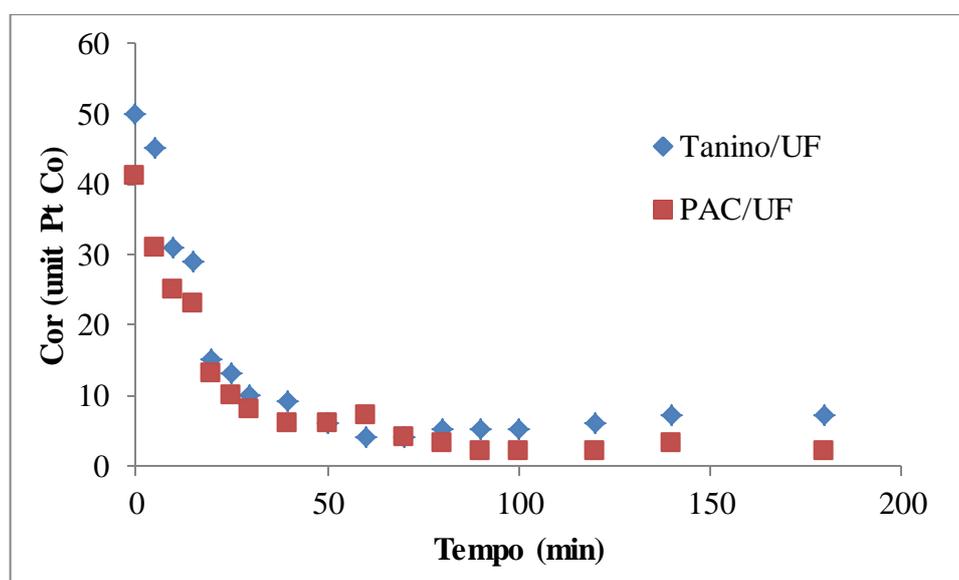
Já em relação à granulometria, notam-se curvas muito próximas e podendo-se concluir que o diâmetro do adsorvente não exerceu influência na remoção de cor. Este fato

pode ser explicado pelos dados obtidos na caracterização do carvão (Tabela 25), onde constatou-se que para as duas granulometrias estudadas os valores de área específica, diâmetro médio de poros e volume total de poros foram bem próximos.

Portanto nas etapas seguintes do processo de adsorção, o pH do efluente foi ajustado em 4 e o diâmetro médio do adsorvente utilizado foi o maior  $d_p=0,725$  mm. A escolha da partícula de maior tamanho foi baseada em ensaios preliminares em leito fixo, onde mostrou que partículas de tamanho menor tendem a elutriar.

#### 4.5.2.2 Avaliação do Tempo de Equilíbrio

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é uma função de vários fatores, entre eles, o tipo de adsorvente (quantidade e tipos de sítios envolvidos na adsorção), estado do adsorvente (ativado ou inativo), além do material que se deseja remover. A Figura 54 mostra a relação de equilíbrio envolvendo a remoção de cor com o tempo para o efluente tratado com PAC/UF e tanino/UF.



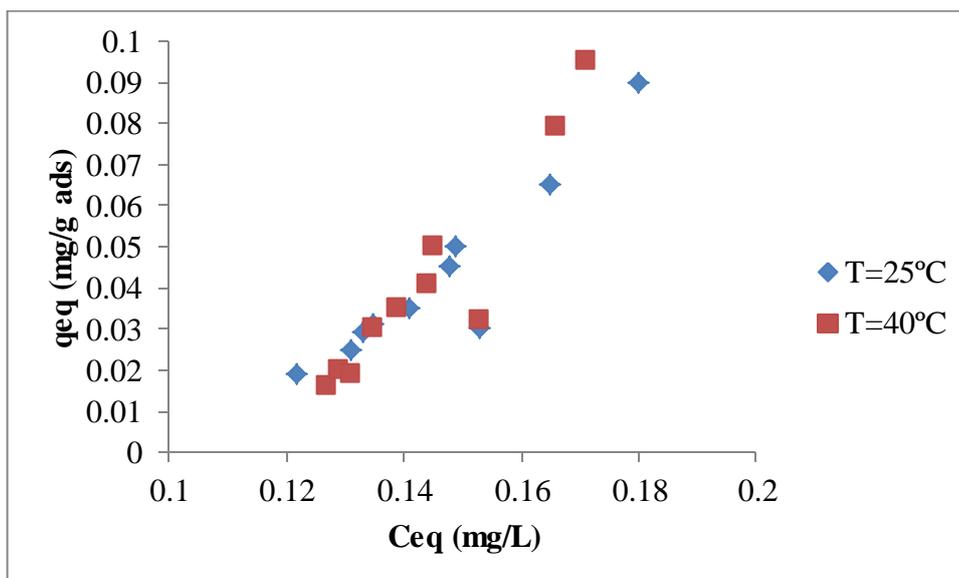
**Figura 54:** Tempo de equilíbrio para os efluentes tratados com tanino/UF e PAC/UF.

Observa-se na Figura 54 que a remoção de cor no efluente é rápida nos primeiros 30 min de tempo de contato e diminui gradualmente até a saturação do adsorvente. Nota-se ainda, que para o efluente tratado com tanino/UF, em 50 minutos o tempo de equilíbrio foi estabelecido. Já para o efluente tratado com PAC/UF o tempo de equilíbrio deu-se em 90

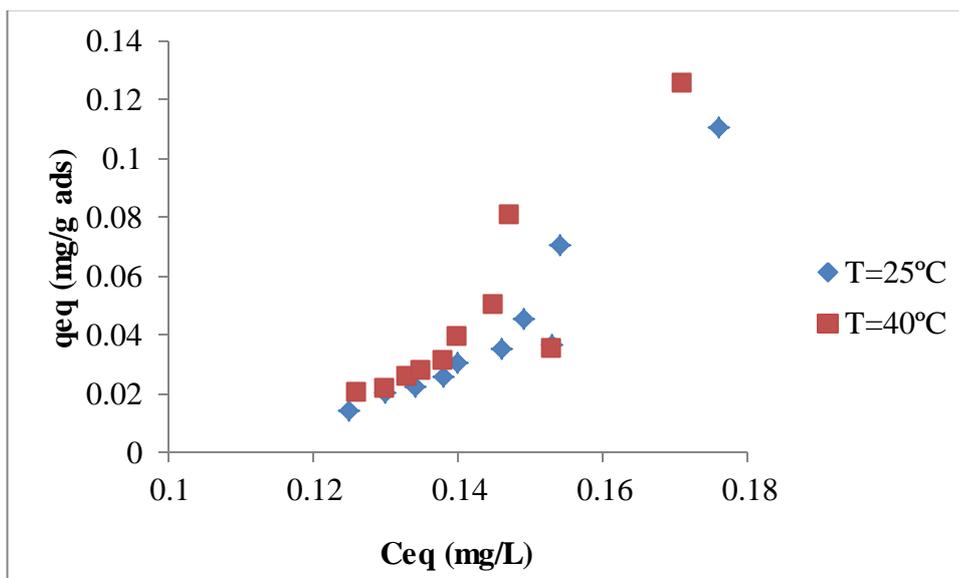
minutos. Alcançado o tempo de equilíbrio, pode-se dizer que não ocorre mais o processo de adsorção, pois o adsorvente encontra-se saturado.

#### 4.5.2.3 *Isotermas de Adsorção*

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre o adsorvato na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente. As isotermas foram determinadas experimentalmente nas temperaturas de 25 e 40 °C e são mostradas na Figuras 55 e 56.



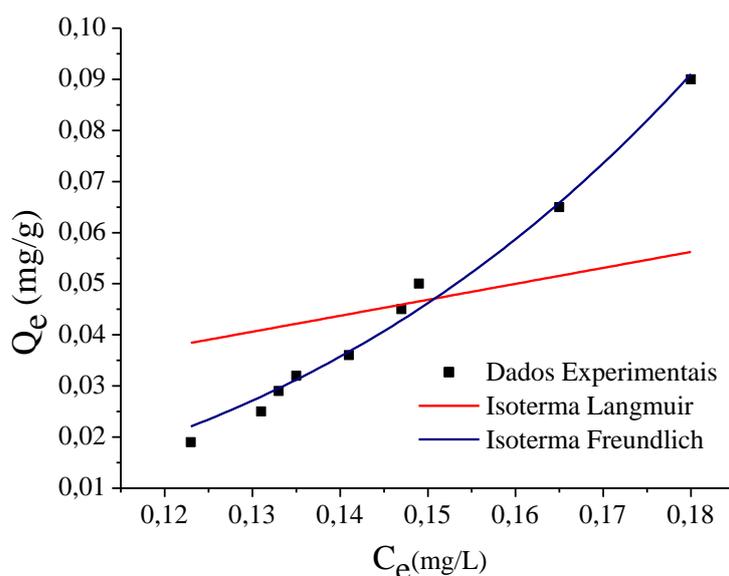
**Figura 55:** Isotermas de adsorção para o efluente tratado por PAC/UF nas temperaturas de 25 e 40 °C.



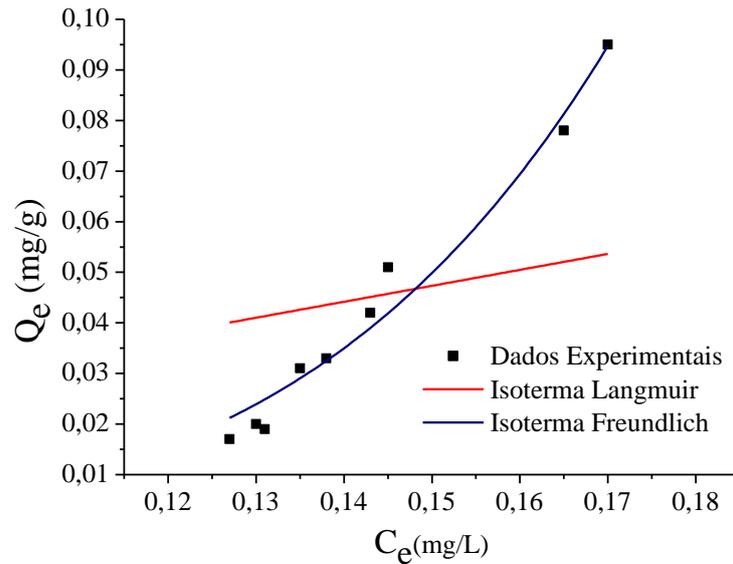
**Figura 56:** Isotermas de adsorção para o efluente tratado por tanino/UF nas temperaturas de 25 e 40 °C.

Observa-se nas Figuras 55 e 56 curvas muito próximas para 25 e 40 °C, podendo-se concluir que a temperatura da solução exerce pouca influência na quantidade de compostos removidos,  $q_{eq}$ , quando se utiliza o carvão como adsorvente. Entretanto, no trabalho de Borges (2006) a temperatura do efluente apresentou influência significativa na remoção do corante reativo, uma vez que para as temperaturas de 30 e 40 °C na concentração de 70 ppm, as quantidades de corante removidos da solução pelo carvão foram de 13 e 19 mg cor/g ads. Nota-se também que as isotermas apresentaram uma inclinação característica de isotermas do Tipo V (BRUNAUER, 1938), que são características de sistemas nos quais as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si, do que com o sólido. Este fato pode ser explicado pelas diferenças nas superfícies dos carvões.

As Figuras 57 à 64 mostram o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich às isotermas de adsorção obtidas nas temperaturas de 25 e  $40 \pm 1$  °C.



**Figura 57:** Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF. Temperatura do efluente de 25 °C.



**Figura 58:** Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF. Temperatura do efluente de 40 °C.

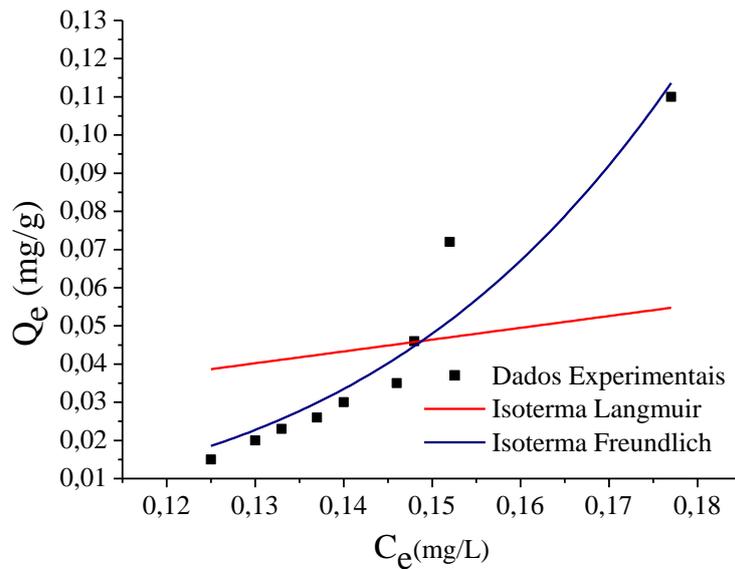
Observa-se nas Figuras 57 e 58 que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de adsorção. Este fato é confirmado com os valores dos do  $R^2$ , que são mostrados nas Tabelas 26 e 27, bem como a estimação dos parâmetros do modelo de Langmuir ( $q_{\max}$  e  $K_L$ ) e de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ).

**Tabela 26:** Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir para o efluente tratado por PAC/UF.

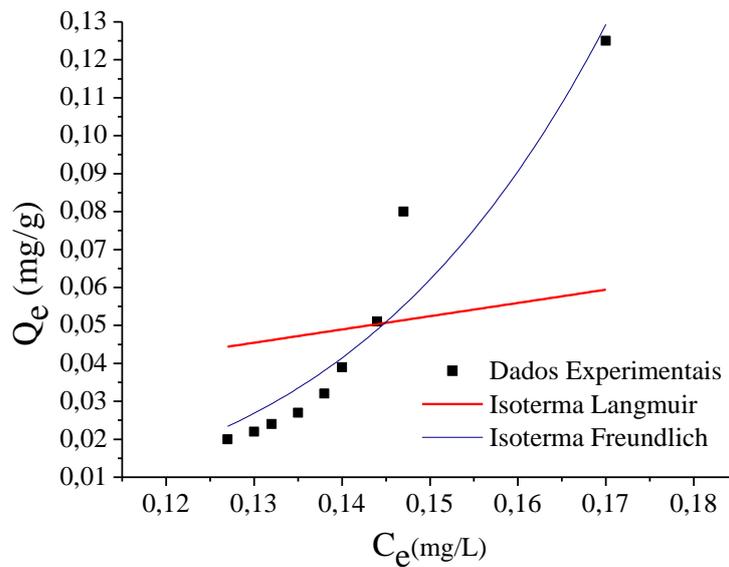
Temperatura (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
25	511,05	$6,11 \cdot 10^{-4}$	0,354
40	509,04	$5,34 \cdot 10^{-4}$	0,212

**Tabela 27:** Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich para o efluente tratado por PAC/UF.

Temperatura (°C)	$K_F$ (L/g)	$n$	$R^2$
25	53,583	0,261	0,985
40	841,00	0,194	0,966



**Figura 59:** Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF. Temperatura do efluente de 25 °C.



**Figura 60:** Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF. Temperatura do efluente de 40 °C.

Das Figuras 59 e 60, observa-se que o modelo de Freundlich, novamente, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de adsorção. Os valores do  $R^2$ , que são mostrados nas Tabelas 28 e 29, confirmam este fato.

**Tabela 28:** Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir para o efluente tratado por tanino/UF.

Temperatura (°C)	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
25	683,55	$4,52 \cdot 10^{-4}$	0,161
40	689,12	$5,07 \cdot 10^{-4}$	0,118

**Tabela 29:** Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich para o efluente tratado por tanino/UF.

Temperatura (°C)	$K_F$ (L/g)	n	$R^2$
25	946,221	0,191	0,918
40	4182,620	0,17064	0,907

#### 4.5.3 Adsorção contínua

Da avaliação dos resultados da adsorção em batelada constata-se a viabilidade da utilização do carvão de osso no tratamento de efluentes da indústria têxtil. A possibilidade de aplicação deste material como adsorvente foi melhor analisada pelo estudo do processo de adsorção em coluna de leito fixo visando o crescimento de escala para uma futura planta piloto.

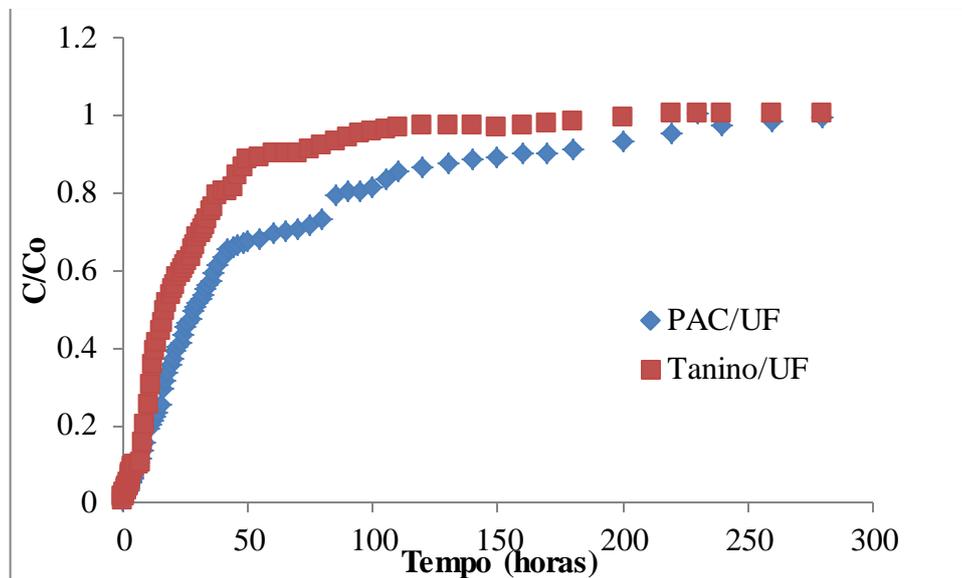
##### 4.5.3.1 *Curvas de Ruptura*

Os ensaios realizados na coluna tiveram como objetivo verificar a influência da velocidade de alimentação do efluente, mantendo fixa a altura do leito de adsorvente na coluna ( $H=17$  cm). Os ensaios em coluna foram baseados nos resultados obtidos por Mendes (2008). Assim, foi variada a vazão de alimentação em 2,0; 4,0 e 8,0 mL/min. Para a altura de leito de 17 cm, a massa de adsorvente utilizada na coluna foi de 8,1 g e o pH da solução ajustado em 4.

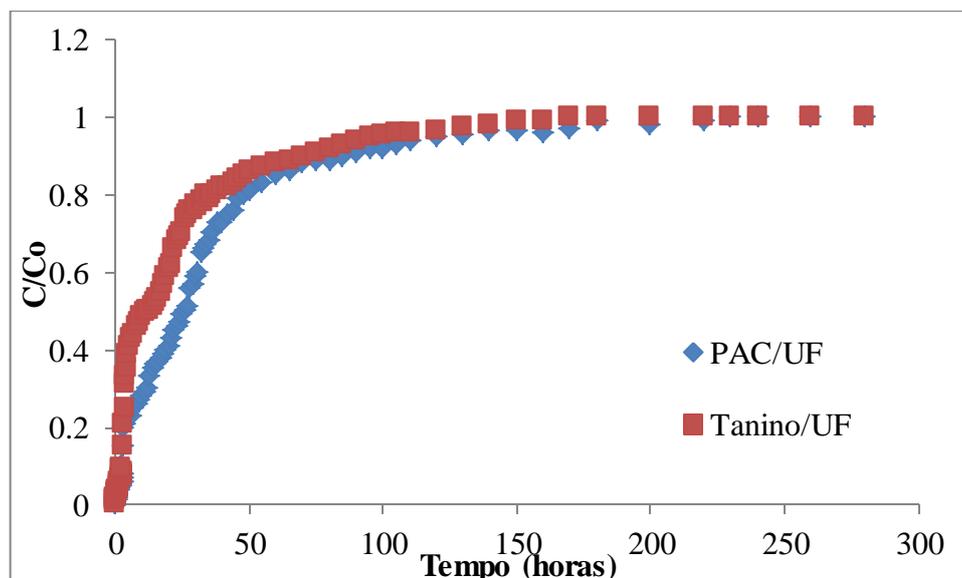
O ponto de ruptura de uma coluna pode ser definido como sendo o valor máximo permitido para o parâmetro cor. Desta forma, segundo o padrão de qualidade para a água utilizada na lavanderia, o limite para o parâmetro cor é 3 units PtCo, logo neste trabalho foi considerado que o tempo de ruptura ( $t_b$ ) é igual  $C/C_0 = 6\%$  para o efluente tratado por

PAC/UF e  $C/C_0 = 7\%$  para o tratamento por tanino/UF, pois para razões  $C/C_0$  maiores, a cor ultrapassa os valores permitidos.

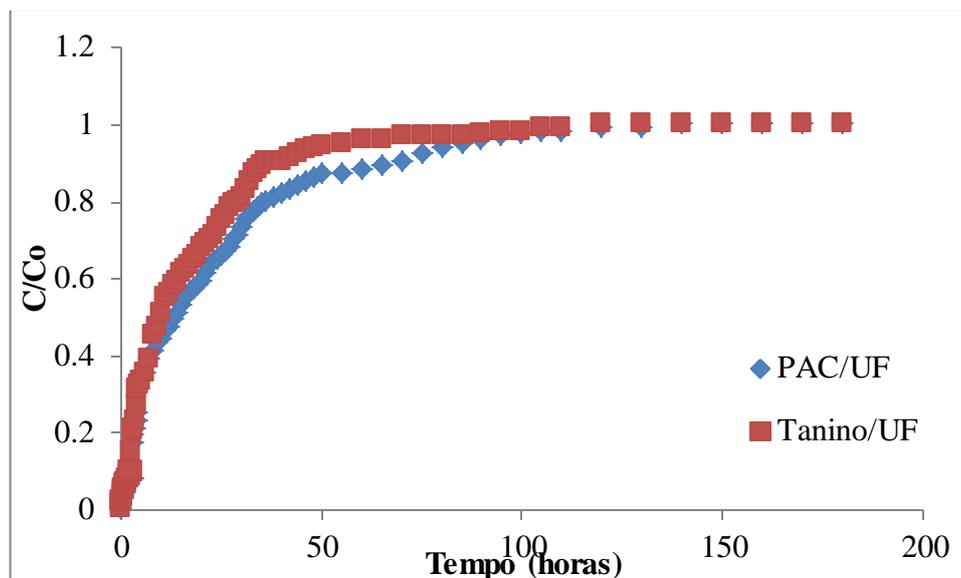
As Figuras 61, 62 e 63 mostram as curvas de ruptura obtidas a partir da razão  $C/C_0$  em relação ao tempo.



**Figura 61:** Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF.  $Q=2$  ml/min,  $H=17$ cm.



**Figura 62:** Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF.  $Q=4$  ml/min,  $H=17$ cm.



**Figura 63:** Curvas de ruptura experimentais obtidas para os efluentes tratados por PAC/UF e tanino/UF.  $Q=8$  ml/min,  $H=17$ cm.

Por meio das Figuras 61, 62 e 63 pode-se verificar que o aumento da vazão de operação causou uma diminuição do tempo útil ( $t_u$ ) da coluna e conseqüentemente menor tempo de ruptura ( $t_b$ ) em todas as condições estudadas.

Observa-se, na Figura 61, que a vazão de 2,0 mL/min apresenta o maior tempo de ruptura,  $t_b$  na coluna. Para o efluente tratado por PAC/UF, para as vazões de 2,0, 4,0 e 8,0 mL/min, o  $t_b$  foi de aproximadamente 3,70; 2,66 e 1,85 horas, com um tempo de saturação da coluna, quando a  $C/C_0=0,975$  de 240, 165 e 100 h, respectivamente. Para o efluente tratado por tanino/UF, para as vazões de 2,0; 4,0 e 8,0 mL/min, o  $t_b$  foi de aproximadamente 3,3; 2,2 e 1,5 h, com um tempo de saturação da coluna, quando a  $C/C_0=0,975$  de 170, 130 e 90 h, respectivamente.

**Tabela 30:** Características operacionais da coluna para o efluente tratado por PAC/UF.

Altura leito (cm)	Q (mL/min)	$t_u$ (h)	$t_t$ (h)	$H_U$ (cm)	ZTM (cm)
17	2,0	33,19	61,81	9,13	7,87
	4,0	23,19	53,42	7,38	9,62
	8,0	18,14	47,01	6,56	10,44

**Tabela 31:** Características operacionais da coluna para o efluente tratado por tanino/UF.

Altura leito (cm)	Q (mL/min)	t <sub>u</sub> (h)	t <sub>t</sub> (h)	H <sub>U</sub> (cm)	ZTM (cm)
17	2,0	27,12	51,98	8,87	8,13
	4,0	21,18	45,93	7,84	9,16
	8,0	16,30	43,11	6,43	10,57

Os resultados apresentados nas Tabelas 30 e 31 confirmam que a vazão de 2,0 mL/min, em todas as condições testadas, foi a que apresentou os menores valores de altura do leito não utilizado (ZTM) . Nota-se também, que à medida que se aumenta a vazão de alimentação, o tempo total de operação da coluna, t<sub>t</sub>, diminui. Em contrapartida, a altura utilizável do leito diminui e a ZTM aumenta significativamente. Verifica-se também que o tempo adimensional definido como a razão entre o tempo útil (t<sub>u</sub>) e o tempo total (t<sub>t</sub>) da coluna, para as vazões de 2,0; 4,0 e 8,0 mL/min é de 0,536; 0,434 e 0,386, respectivamente, para o efluente tratado por PAC/UF. Já para o tratamento por tanino/UF o tempo adimensional corresponde à 0,521; 0,461 e 0,378 respectivamente para cada vazão. Assim, a vazão de 2,0 mL/min fornece os melhores resultados de adsorção para ambos os tratamentos.

#### 4.5.3.2 Caracterização do efluente

As Tabelas 32 e 33 apresentam os parâmetros obtidos para o efluente em cada etapa do tratamento proposto utilizando como pré-tratamento o coagulante PAC.

De acordo com a Tabela 32 a combinação dos processos de separação por membranas e adsorção juntamente com o pré-tratamento com PAC proporcionou redução de 99,85% de cor, 100% de turbidez e 97,35% de DQO no efluente. Para os parâmetros fenóis e óleos e graxas houve redução de 99,9% e 77,87% respectivamente e para DBO a redução foi de 97,53%.

**Tabela 32:** Parâmetros físico-químicos em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com PAC, PSM e adsorção.

<b>Parâmetros</b>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Coagulação/ Floculação/Sedimentação com PAC</b>	<b>Processo de Separação por Membranas</b>	<b>Adsorção</b>
<b>pH</b>	6,87	6,08	6,00	4,00
<b>Cor (units PtCo)</b>	1479,00	118,32	50,33	2,20
<b>Turbidez (FAU)</b>	368,00	14,72	0,00	0,00
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	460,00	138,00	77,31	12,16
<b>DBO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	130,3	50,6	12,6	3,21
<b>Fenóis (mg/L)</b>	2,012	0,384	0,005	0,002
<b>Oleos e Graxas (mg/L)</b>	37,2	19,2	10,2	8,23

**Tabela 33:** Análise de metais em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com PAC, PSM e adsorção.

<b>Metais</b>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Coagulação/ Floculação/Sedimentação com PAC</b>	<b>Processo de Separação por Membranas</b>	<b>Adsorção</b>
<b>Zn (ppm)</b>	0,212	0,134	0,093	0,010
<b>Cr (ppm)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cu (ppm)</b>	0,015	0,006	0,006	0,003
<b>Ni (ppm)</b>	0,390	0,063	0,060	0,005
<b>Fe (ppm)</b>	0,479	0,225	0,090	0,003
<b>Al (ppm)</b>	0,250	0,152	0,120	0,090
<b>Pb (ppm)</b>	0,016	0,000	0,000	0,000

De acordo com a Tabela 33, todos os metais analisados, presentes no efluente foram reduzidos à baixas concentrações. Para os metais Zn, Ni, Fe e Al que apresentaram as maiores concentrações no efluente bruto as reduções foram respectivamente: 95,28%; 98,71%; 99,37% e 64,00%.

As Tabelas 34 e 35 apresentam os parâmetros obtidos para o efluente em cada etapa do tratamento proposto utilizando como pré-tratamento o coagulante tanino.

**Tabela 34:** Parâmetros físico-químicos em cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com tanino, PSM e adsorção.

<b>Parâmetros</b>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Coagulação/ Floculação/Sedimentação com tanino</b>	<b>Processo de Separação por Membranas</b>	<b>Adsorção</b>
<b>pH</b>	6,87	7,00	7,00	4
<b>Cor (units PtCo)</b>	1479,00	73,95	41,32	2,12
<b>Turbidez (FAU)</b>	368,00	7,36	0,00	0,00
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	460,00	184,10	91,80	15,23
<b>DBO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	130,3	70,2	18,2	4,23
<b>Fenóis (mg/L)</b>	2,012	0,008	0,004	0,003
<b>Óleos e Graxas (mg/L)</b>	37,2	18,6	9,6	7,56

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 34 a combinação dos processos de separação por membranas e adsorção juntamente com o pré-tratamento com tanino proporcionou redução de 99,85% de cor, 100% de turbidez e 96,69% de DQO no

efluente. Para os parâmetros fenóis e óleos e graxas houve redução de 99,85 % e 79,68% respectivamente e para DBO a redução foi de 96,75%.

**Tabela 35:** Análise de metais para cada etapa da combinação dos processos: coagulação/floculação/sedimentação com tanino, PSM e adsorção.

<b>Metais</b>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Coagulação/ Floculação/Sedimentação com Tanino</b>	<b>Processo de Separação por Membranas</b>	<b>Adsorção</b>
<b>Zn (ppm)</b>	0,212	0,115	0,095	0,013
<b>Cr (ppm)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Cu (ppm)</b>	0,015	0,001	0,001	0,001
<b>Ni (ppm)</b>	0,390	0,090	0,090	0,027
<b>Fe (ppm)</b>	0,479	0,180	0,100	0,09
<b>Al (ppm)</b>	0,250	0,088	0,015	0,010
<b>Pb (ppm)</b>	0,016	0,000	0,000	0,000

Dos resultados apresentados na Tabela 35, nota-se que houve redução da concentração de todos os metais analisados. Das maiores concentrações presentes no efluente, referentes aos metais Zn, Ni, Fe e Al as reduções foram respectivamente: 93,86%; 93,07%; 81,21% e 96,00%.

Harrelkas *et al.* (2009) estudaram o tratamento de efluente têxtil por meio da combinação de processos físico-químicos com a tecnologia de separação com membranas. Os resultados mostraram que o sistema de coagulação/floculação foi ineficiente em relação à redução de oxigênio e de cor. Entretanto com a combinação dos processos de coagulação/floculação com membranas de microfiltração e coagulação/floculação com membranas de ultrafiltração, a redução de oxigênio foi de 37 e 42%, respectivamente. Para a análise de cor o processo combinado com membranas de ultrafiltração removeu cerca de 74%, enquanto que com a membrana de microfiltração removeu 65% do corante.

A Tabela 36 apresenta um comparativo da qualidade do efluente após os tratamentos propostos e a qualidade da água requerida para lavagem dos tecidos.

**Tabela 36:** Parâmetros físico-químicos para a água de lavagem e para o efluente após o tratamento de coagulação/floculação/sedimentação combinado com processo de separação por membranas e adsorção.

	Água de Lavagem	PAC/UF/Adsorção	Tanino/UF/Adsorção
<b>pH</b>	7,00	4,00	4,00
<b>Cor (units PtCo)</b>	3,00	2,20	2,12
<b>Turbidez (FAU)</b>	1,00	0,00	0,00
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	0,00	12,16	15,23
<b>Ferro (mg/L)</b>	0,10	0,003	0,09

Da Tabela 36 conclui-se que o tratamento proposto alcançou a maioria dos valores limites para a água utilizada na lavagem dos tecidos na lavanderia, com exceção do pH e da DQO. O pH baixo é devido ao ajuste realizado na etapa de adsorção que mostrou que em pH 4 ocorria maiores remoções de cor. Logo, após a etapa de adsorção o efluente necessitaria de correção de pH para neutralizá-lo.

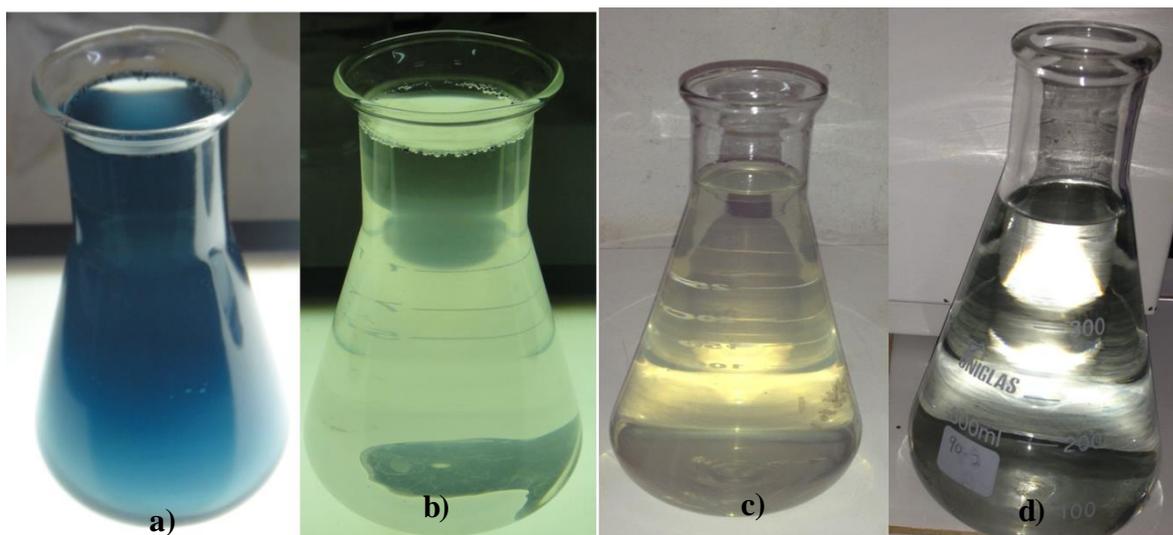
De acordo com Araújo e Castro (1984), a água utilizada na indústria têxtil deve atender às seguintes exigências de qualidade: não possuir excesso de ácido nem álcali; apresentar pH compreendido entre 5 e 9, mas o mais próximo possível de 7 e não ser corrosiva para tanques e tubulações.

A Agência de Proteção Ambiental Americana – USEPA (2004) ressalta que as águas utilizadas na produção de têxteis não podem causar manchas nos tecidos. Para tanto, devem ser livres de corantes e possuir baixos teores de turbidez, cor e ferro. De acordo com os resultados obtidos, o efluente, após o tratamento proposto, apresenta baixa cor, é isento de turbidez e apresenta baixa concentração de ferro, o que está de acordo com a literatura e com os resultados apresentados na Tabela 36 para a caracterização da água de lavagem.

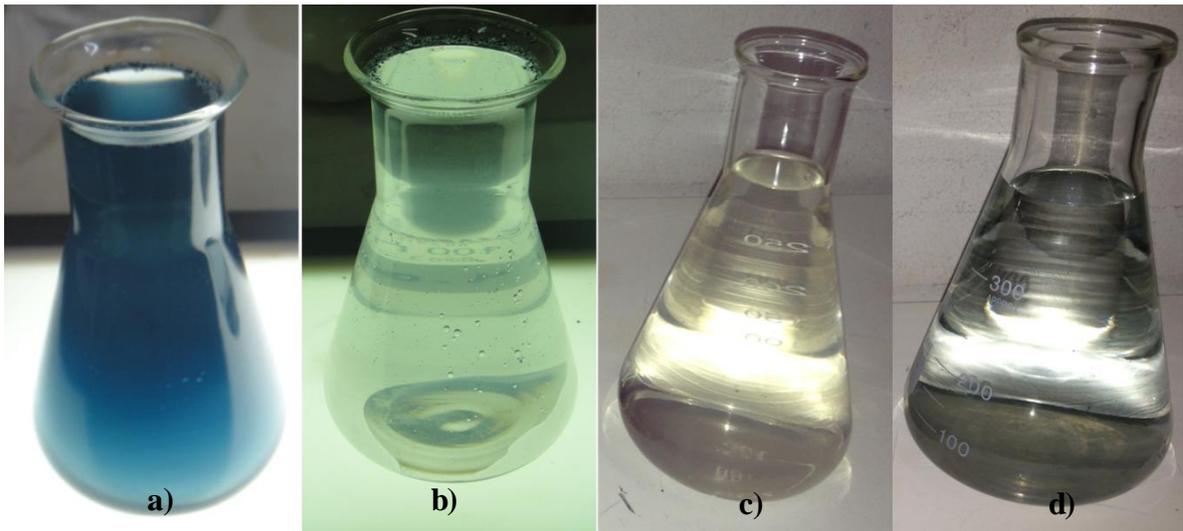
Conforme publicação sul-africana do Departamento de Águas e Florestas – DWAF (1996) que estabelece diretrizes para a qualidade da água para uso industrial nesse país, o excesso de matéria orgânica é prejudicial ao produto e ao processo, na medida em que alguns ácidos orgânicos de origem húmica podem interferir na cor dos pigmentos utilizados na produção de têxteis, causando manchas e colorações não uniformes nos produtos. Além disso, a demanda adicional de oxigênio exercida pela elevada concentração de matéria orgânica em operações de branqueamento leva à necessidade de uso de agentes

branqueadores em excesso. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 36, o efluente após os tratamentos propostos possui DQO igual a 12,16 mg O<sub>2</sub>/L para o pré-tratamento com PAC e 15,23 mg O<sub>2</sub>/L para o pré-tratamento com tanino. Os valores deste parâmetro estão acima dos encontrados na caracterização da água de lavagem da lavanderia que mostrou ausência de matéria orgânica na água. Porém a literatura apresenta o limite de DQO para água da indústria têxtil sendo 30 mg O<sub>2</sub>/L para a etapa de lavagem após o tingimento e 20 mg O<sub>2</sub>/L para etapas em geral do processo produtivo da indústria têxtil (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, 2008; BRIK *et al.*, 2006; MALPEI *et al.*, 1997). Portanto, para reutilização do efluente após o tratamento, seriam necessários testes de lavagem nos tecidos para saber se essa quantidade de matéria orgânica não compromete a qualidade das peças.

As Figuras 64 e 65 apresentam o aspecto visual dos efluentes após os tratamentos propostos.



**Figura 64:** Aspecto visual do efluente na sequência dos tratamentos: a) efluente bruto; b) efluente pré-tratado por PAC; c) efluente tratado por PAC/PSM; d) efluente tratado por PAC/PSM/adsorção.



**Figura 65:** Aspecto visual do efluente na seqüência dos tratamentos: a) efluente bruto; b) efluente pré-tratado por tanino; c) efluente tratado por tanino/PSM; d) efluente tratado por tanino/PSM/adsorção.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho sobre tratamento de efluente têxtil utilizando o processo de separação por membranas e adsorção combinados com o pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação são apresentadas a seguir.

#### **Pré-tratamento por Coagulação/Floculação/Sedimentação**

Neste estudo foram avaliados quatro coagulantes para o pré-tratamento do efluente têxtil: PAC e sulfato de alumínio (químicos) e moringa e tanino (naturais). As concentrações ótimas de cada coagulante foram determinadas mediante ensaios prévios, onde foram escolhidas as faixas que apresentavam maior remoção dos parâmetros cor, turbidez e DQO. Os resultados obtidos desta etapa foram: 0,4 ml/L para o PAC, 400 mg/L para o sulfato de alumínio, 1600 mg/L para a moringa e 100 mg/L para o tanino. A moringa e sulfato de alumínio além de requererem dosagens mais altas no tratamento do efluente em estudo, foram os menos eficientes. O sulfato de alumínio apresentou 87,3% de redução de cor, 92,7% de turbidez e 49,0% de redução de DQO. Já para a moringa as reduções foram menores ainda: 73,5% e 78,6%, respectivamente para cor e turbidez. Quanto ao parâmetro DQO, o uso da semente ocasionou um aumento de 12,4% deste. Este fato se deve à matéria orgânica constituinte das sementes que em contato com o efluente é liberada para o meio. Por fim os melhores resultados foram obtidos para o PAC e tanino. As reduções de cor, turbidez e DQO foram respectivamente: 92,8%, 96,6% e 70,3% para o PAC e 95,2%, 98,4% e 60,5% para o tanino. O tanino, por se tratar de um coagulante natural, se mostrou uma boa opção alternativa para o tratamento do efluente em estudo.

A otimização dos tempos de mistura rápida (TMR), lenta (TML) e sedimentação (SED) foi realizada após estabelecida a melhor concentração de cada coagulante e foi baseada nos tempos já utilizados pela indústria. Os resultados obtidos da otimização mostraram que a utilização do coagulante PAC, permite o tratamento com tempos de mistura rápida, lenta e sedimentação mais baixos, sem comprometer a eficiência do processo (tempo de mistura rápida de 2 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos). Para o sulfato de alumínio observou-se a maior remoção dos parâmetros investigados para os maiores tempos de mistura rápida

(tempo de mistura rápida de 5 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos). Para a moringa a maior remoção dos parâmetros cor e turbidez deste tratamento também corresponderam aos maiores tempos de mistura rápida (tempo de mistura rápida de 5 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos). Já para o parâmetro DQO os tempos de mistura estudados não influenciaram nas porcentagens de remoção.

Para o tanino, assim como para o PAC, concluiu-se que não existem diferenças significativas entre os ensaios com os diferentes tempos de mistura e sedimentação avaliados. Isto significa que, neste caso, pode-se trabalhar com tempos de mistura e sedimentação mais baixos (tempo de mistura rápida de 2 minutos, tempo de mistura lenta de 20 e 30 minutos e sedimentação de 20 e 30 minutos). e ter-se-á a mesma eficiência que para os outros tempos estudados.

### **Processo de Separação por Membranas**

Nesta etapa combinou-se cada um dos efluentes pré-tratados com as condições ótimas determinadas na etapa de coagulação/floculação/sedimentação com o PSM. Para fins de comparação foram realizados também ensaios de micro e ultrafiltração com o efluente sem pré-tratamento. Inicialmente utilizou-se membrana de microfiltração com tamanho de poros  $0,1\mu\text{m}$ . Foram testadas as pressões 1,0 e 2,0 bar e observaram-se altos fluxos em ambas, porém a caracterização do permeado mostrou que houve baixa remoção dos parâmetros cor, turbidez e DQO. Sendo assim, para alcançar maiores remoções optou-se por utilizar membrana de ultrafiltração com tamanho de poros dez vezes menor ( $0,01\mu\text{m}$ ).

Na ultrafiltração, os fluxos foram menores que na microfiltração, porém na caracterização do permeado foram observadas maiores reduções dos parâmetros estudados. Foram testadas novamente as pressões 1,0 e 2,0 bar, porém na caracterização do permeado concluiu-se que o aumento da pressão ocasionava aumento dos parâmetros. Isto pode ser explicado pelo fato de que com uma pressão maior há permação de compostos do efluente que até então eram retidos. Sendo assim, a melhor condição de pressão para a ultrafiltração correspondeu à 1,0 bar. Para o efluente pré-tratado com PAC e tanino foi possível obter permeado com os menores valores dos parâmetros: 50,33 e 41,32 units PtCo para cor; 0,00 FAU para turbidez em ambos os casos e 77,31 e 91,28 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  para DQO. Os fluxos médios também foram os maiores e corresponderam à 255,24 e 190,15  $\text{kg}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ , sendo

estabilizados em 44 e 62 minutos, respectivamente. O pré-tratamento com moringa e sulfato de alumínio não se mostrou satisfatório tanto por causa dos baixos fluxos (próximos ao do efluente sem pré-tratamento) quanto por causa da baixa remoção de cor, turbidez e DQO. Além disso, foram necessárias mais etapas de limpeza das membranas utilizadas nos ensaios com efluente pré-tratado com esses coagulantes para que se alcançasse o fluxo original da mesma.

Quanto ao índice de *fouling* foram observados valores mais altos para a ultrafiltração e ainda, que o aumento da pressão de 1,0 para 2,0 bar reduziu o índice de *fouling* em todos os casos.

Das melhores condições do PSM (membrana de 0,01 $\mu$ m e pressão 1,0 bar), modelos de declínio de fluxo foram ajustados aos dados experimentais: bloqueio completo de poros, bloqueio parcial de poros, bloqueio interno de poros e formação de torta. Para o efluente sem pré-tratamento e para os pré-tratamentos com sulfato de alumínio e moringa, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o bloqueio completo de poros, o que justifica a maior dificuldade de limpeza das membranas e os menores fluxos obtidos. Já os dados de declínio de fluxo referentes aos pré-tratamentos com PAC e tanino, o modelo de bloqueio parcial de poros foi o que melhor representou os dados.

Para a continuidade do tratamento e visando atender os parâmetros de qualidade para reuso do efluente na lavanderia, optou-se pelo pré-tratamento com PAC e tanino combinados com ultrafiltração à 1,0 bar pois alcançaram as melhores reduções dos parâmetros avaliados.

### **Adsorção em Carvão Ativado**

A primeira etapa deste processo consistiu na caracterização do carvão de osso e foi realizada para dois diâmetros de partícula: 0,573 e 0,725 mm. Pela análise BET constatou-se área específica do adsorvente referente à 97,8 e 100,3 m<sup>2</sup>/g. Já para a análise BJH, o diâmetro médio de poros observado foi de 90,11 e 96,81 Å, respectivamente para os dois tamanhos.

O espectro de FTIR do carvão ativado de osso mostrou picos a 3414 cm<sup>-1</sup> e 665 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao grupo -OH, um pico em 2361 cm<sup>-1</sup> devido ao C $\equiv$ C, um pico em 1616 cm<sup>-1</sup> referente ao grupo C=O, picos a 1446 e 873 cm<sup>-1</sup> atribuído à vibração molecular do grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e picos em 1046, 608 e 550 referentes ao grupo PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, característicos da estrutura.

Na adsorção em batelada na etapa de análise da influência do diâmetro da partícula adsorvente e do pH, constatou-se que em pH igual a 4 foi possível alcançar maior remoção de cor e que o tamanho do adsorvente, nesse caso, não influenciou no processo de adsorção. Este fato pode ser explicado pelos resultados obtidos na determinação da área superficial e volume de poros que apresentaram valores aproximados para as duas granulometrias. Na etapa da determinação do tempo de equilíbrio notou-se que a remoção de cor no efluente foi rápida nos primeiros 30 min de tempo de contato e diminuiu gradualmente até a saturação do adsorvente. Observou-se ainda, que para o efluente tratado com tanino/UF, em 50 minutos o tempo de equilíbrio foi estabelecido. Já para o efluente tratado com PAC/UF o tempo de equilíbrio deu-se em 90 minutos. Isotermas de adsorção foram determinadas experimentalmente nas temperaturas de 25 e 40<sup>0</sup>C e desta etapa concluiu-se que a temperatura teve pouca influência na quantidade de compostos adsorvidos do efluente. Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais e de acordo com o coeficiente de correlação, conclui-se que em todos os casos o modelo que melhor representou os dados foi o de Freundlich.

Do estudo do processo de adsorção em sistema contínuo das três vazões estudadas (2,0; 4,0 e 8,0 ml/min) a vazão de 2,0 mL/min, em todas as condições testadas, foi a que apresentou os menores valores de altura do leito não utilizado (ZTM) . Notou-se também, que à medida que se aumentava a vazão de alimentação, o tempo total de operação da coluna,  $t_t$ , diminuiu. Em contrapartida, a altura utilizável do leito diminuía e a ZTM aumentava significativamente.

### **Características do Efluente após a Combinação dos Processos de Tratamento**

A combinação dos processos de separação por membranas e adsorção juntamente com os pré-tratamentos com os coagulantes PAC e tanino alcançaram altas remoções dos parâmetros estudados neste trabalho. Para o pré-tratamento com PAC a redução foi de 99,85% de cor, 100% de turbidez e 97,35% de DQO no efluente. Para os parâmetros fenóis e óleos e graxas houve redução de 99,9% e 77,87% respectivamente e para DBO a redução foi de 97,53%. Já para o pré-tratamento com tanino a combinação dos processos proporcionou redução de 99,85% de cor, 100% de turbidez e 96,69% de DQO no efluente. Para os parâmetros fenóis e óleos e graxas houve redução de 99,85 % e 79,68% respectivamente e para DBO a redução foi de 96,75%.

Das características apresentadas ao final do processo conclui-se que o tratamento proposto alcançou a maioria dos valores limites para a água utilizada na lavagem dos tecidos na lavanderia, com exceção do pH e da DQO. O pH baixo é devido ao ajuste realizado na etapa de adsorção que mostrou que em pH 4 ocorria maiores remoções de cor. Logo, após a etapa de adsorção, para fins de reuso, o efluente necessita então, de correção de pH.

De acordo com os resultados obtidos o efluente após os tratamentos propostos possui DQO igual a 12,16 mg O<sub>2</sub>/L para o pré-tratamento com PAC e 15,23 mg O<sub>2</sub>/L para o pré-tratamento com tanino. Os valores deste parâmetro estão acima dos encontrados na caracterização da água de lavagem da lavanderia que mostrou ausência de matéria orgânica na água. Porém está dentro dos limites apresentados na literatura. Portanto, para reutilização do efluente após o tratamento, seriam necessários testes de lavagem nos tecidos para saber se essa quantidade de matéria orgânica não comprometeria a qualidade do produto têxtil.

Ainda, de acordo com os resultados obtidos, o efluente, após o tratamento proposto, apresenta baixa cor, é isento de turbidez e apresenta baixa concentração de ferro, o que está de acordo com a literatura e com os resultados apresentados para a água de lavagem dos tecidos.

## CAPÍTULO 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA – Agência Nacional de Águas. Gestão das Águas. Cobrança do Uso de Água. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/Legislacao/docs/lei9433.pdf>>. Acesso em 15 janeiro de 2012.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. Economia. Disponível em: <[www.abit.org.br](http://www.abit.org.br)>. Acesso em 15 de janeiro de 2012.

AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. Aspecto de tratamento de efluente líquidos têxteis no Brasil e Alemanha – uma comparação. *Revista Têxtil*, São Paulo, p. 100-114, 1995.

AMAYA, D. R.; KERR, W. E.; GODOI, H. T.; OLIVEIRA, A. L.; SILVA, F. R. Moringa: hortaliça arbórea rica em beta-caroteno. *Horticultura Brasileira*, 1992.

AMIRTHARAJAH, A. The mechanisms of coagulation. In: *Seminário Nacional sobre Coagulação e Filtração Direta*, São Carlos, 1989.

ANNADURAI, G., JUANG, R-S., LEE, D-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal Hazardous Materials*, B92, p. 263-274, 2002.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 14<sup>th</sup> edition, New York, 1998.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., Manual de Engenharia Têxtil, v.2. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Revista Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARAÚJO, C. S. T., *Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a Moringa Oleifera Lam.* Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

ARBOLES ORNAMENTALES. La flora ornamental de la region de Murcia. Disponível em < [www.arbolesornamentales.com/Acaciamelanoxylon.htm](http://www.arbolesornamentales.com/Acaciamelanoxylon.htm)> Acesso em 10 de janeiro de 2011.

AZEVEDO NETTO, J. M. Técnica de abastecimento e tratamento de água. 2<sup>a</sup> Edição, São Paulo: CETESB, 1976.

AYOUB, G. M. A. A model for flocculation in a gravel reactor: development and assessment. *J. Water SRT, Aqua*, v. 45, n. 2, p. 76-83, 1996.

BAKER, Richard W. *Membrane Technology and Applications*. California: John Wiley & Sons, 2004.

BARRADAS, J. L. D. Tanino - Uma solucao ecologicamente correta: agente floculante biodegradavel de origem vegetal no tratamento de agua. Novo Hamburgo: Publicacao Tecnica, 2004.

BARROS, S.T.D.; ANDRADE, C.M.G.; MENDES, E.S.; PERES, L. Study of *fouling* mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* v.215, p. 213-224, 2003.

BARROS, M. A. S. D., *Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2003.

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

BASSETI, F. DE. J., *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2002.

BAUMANN, E. R. Water quality and treatment: a handbook of public water supplies. 3<sup>rd</sup> Edition, New York: McGraw-Hill, 1971.

BELTRAME, L.T.C., *Caracterização do Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento*. Dissertação (Mestrado), Universidade do Rio Grande do Norte, 2000.

BHAT, T.K.; SHING, B.; SHARMA, O.P. Microbial degradation of tannins – A current perspective. *Biodegradation*, v.9, p.343-357, 1998.

BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G. K.; CHAUDHARI, S., Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating Moringa oleifera seeds coagulants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1-2, p. 477-482, 2007.

BORBA, L. R., *Viabilidade do uso da Moringa oleifera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2001.

BORGES, E. R., *Remoção do corante reativo azul 5G através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2006.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Água Residuárias. 18ª Edição, São Paulo: CETESB, 1993.

BRİK, M.; SCHOEBERL, P.; CHAMAM, B.; BRAUN, R.; FUCHS, W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. v. 41, n. 8, p. 1751-1757, 2006.

CAMPOS, S. X., DI BERNARDO, L., VIEIRA, E. M., Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, p 194-199, 2005.

CARDOSO, M., *Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CARVALHO, D.S., *Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2011.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua>. Acesso em: 04/02/2012.

CHEN, J. P., WU, S. Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. *Langmuir* 20, p. 2233-2242, 2004.

CHERYAN, M., *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, 1986.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MACKAY, G. Removal of Cu ( II ) and Zn ( II ) Ions by Sorption onto Bone Char Using Batch Agitation. *Langmuir*, v. 18, p. 650-656, 2002.

CHI-SHENG WU, J.; EN-HSIEN LEE; Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 154, p. 251-259, 1999.

CHOY, K. K. H. e MCKAY, Gordon. Sorption of cadmium , copper , and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, v. 60, p. 1141-1150, 2005.

CIARDELLI, G; CORSI, L. M. Membrane separation for wastewater reuse in the industry. *Resource, Conservation and Recycling*, v. 31, p. 189-197, 2000.

CIENTFUEGOS, F. Fundamentos da espectrometria de infravermelho. *Química e derivados*, n. 413, p. 40-50, 2003.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/05 Art. 18, 1986. Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res\\_conama\\_357\\_05.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf). Acesso em 14 de dezembro de 2011.

CNRH. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Resolução 54/2005. Disponível em [http://www.aesa.pb.gov.br/legislacao/resolucoes/cnrh/54\\_2005\\_criterios\\_gerais\\_uso\\_agua.pdf](http://www.aesa.pb.gov.br/legislacao/resolucoes/cnrh/54_2005_criterios_gerais_uso_agua.pdf). Acesso em 29 de novembro de 2013.

CORBITT, R. A. Standard handbook of environmental engineering. 2<sup>nd</sup> Edition. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1998.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J., Characterization of Textile Wastewaters-A Review, *Environmental Technology*, v.15, p.917-929, 1999.

COSSICH, E. S., *Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.* Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2000.

COUTINHO, A. R., BARBIERI, F. C., PAVANI, P. A., Preparação de Carvões Ativados a Partir de Fibras de Celulose, *In Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 139-144, 1998.

COUTO JUNIOR, O. M., *Tratamento de efluentes da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando polímeros naturais*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2010.

CPRH, COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Indústria Têxtil. Recife, 2001.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*. v. 97, n. 9, p.1061-1085, 2005.

CRUZ, J. G. H., *Alternativas para aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

CUBAS, A. L. Y., *Floculação em meio granular expandido*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

DA SILVA, F.J.A., Descoloração de efluentes de indústria têxtil utilizando coagulantes naturais. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, João Pessoa, 2001.

DALLA ROSA, K. R. Moringa oleifera: a perfect tree for home gardens. Hawaii: NFTA, Agroforestry Species Highlights, 1993

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DI BERNARDO, L. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Métodos e técnicas de tratamento de água. 1ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DI BERNARDO, A. S., *Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2000.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Editora RIMA, São Carlos, 2005.

DUAN, J.; WILSON, F.; GRAHAM, N.; TAY, J. H., Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. *Desalination*, v. 151, p. 53–66, 2002.

DUKE, J.A. The quest for tolerant germplasm. In: *ASA Special Symposium 32, Crop tolerance to suboptimal land conditions*. Am. Soc. Agron. Madison, WI, 1978.

DUZZI L. S., Qualidade de vida e meio ambiente. *Química Têxtil*, São Paulo: ABQCT, v. 32, p. 26-33, 1991.

DWAF - Department of Water Affairs & Forestry. South African water quality guidelines. v.3: Industrial Water Use. 2. ed, 1996.

EPA. Environmental Protection Agency. Profile of the Textile Industry. Washington, September, 1997.

ERNEST, A. N.; BONNER, J. S.; AUTENRIETH, R. L., Determination of particle collision efficiencies for flocculent transport models. *Journal of Environmental Engineering*, v. 121, n. 4, p. 320-329, 1995.

FERSI, C., DHAHBI, M., Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, v. 222 p. 263-271, 2008.

FIELD, R. W., KOLTUNIEWICZ,; ARNOT, T. C.; Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. *J. Membr.Sci.* v. 102, p. 193-207, 1995.

FIorentin, L.D., *Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2009.

FURLAN, R. F., *Avaliação do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GALLÃO, M. I., DAMASCENO, L. F., BRITO, E. S. de, Avaliação química e estrutural da semente de moringa. *Revista Ciência Agronômica*, v. 37, n. 1, p. 106-109, 2006.

GASSENSCHMIDT, U., JANY, K. D., TAUSCHER, B., NIEBERGALL, H. Isolation e characterization of a flocculating protein from Moringa oleifera Lam. *Biochemical et Biophysical Acta*, v. 1243, p. 477-481, 1995.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. 3<sup>rd</sup> Edition. Prentice-Hall, 1993.

GHANDI, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2005.

GHEBREMICHAEL, K. A., GUNARATNA, K. R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., AND DALHAMMAR, G., A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa Oleifera seed. *Water Research*, v. 39(11), p. 2338-2344, 2005

GIORDANO, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2004.

GONÇALVES, G. DA. C., *Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar Utilizando Processos com Membranas e Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Bagaço de Cana*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2006.

GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M.; SANZ-ESCRIBANO, D.; LORA-GARCÍA, J.; LEÓN HIDALGO, M. C. Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry. *Desalination*. v. 222, n. 1-3, p. 272-279, 2008.

GRAHAM, N.; GANG, F.; FOWLER, G.; WATTS, M. Characterization and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: a preliminary assessment. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, n.327, p. 9-16. 2008.

GREGG, S. I., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area And Porosity, Academy Press, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition., 1982.

GROSS, R.; SCHÄFER, T.; JANITZA, J.; TRAUTER, J., Nanofiltração de efluentes de tinturaria. *Química têxtil*. p.44-54, 1999.

GOMIDE, R. Operações unitárias. São Paulo: FCA, 1983.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B., Corantes Têxteis, *Química Nova*, v.23, p. 71-78, 2000.

GUEYRARD, D. First synthesis of an O-glycosylated glucosinolate isolated from Moringa oleifera. *Tetrahedron Letters*, London, v. 41, n. 43, p. 8307–8309, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Revista Química Nova*, v. 29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

HABERT, S. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. *E-papers*, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

HALLER, M. Tratamento de efluentes. *Textília*, p. 48-49, 1993.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane process or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination*, p. 235-330, 2009.

HASSEMER, M. E. N., *Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

HEINEN, A. W., PETERS, J. A., BEKKUM, H. VAN. Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports. *Applied catalysis A: General*, v. 194-195, p. 193-202. 2000.

HILDEBRAND, C.; *Reúso de água de efluentes do tingimento da indústria têxtil utilizando sistemas de membranas*. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P. e MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2-3, p. 434-442, 2010.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids. *Trans. Ind. Chem. Eng.* V. 60, p. 183-187, 1982.

JIRATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, v.130, p.177-183, 2000.

JULIANO, L. N., *Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reúso de água da indústria têxtil*. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

KAWAMURA, S. Optimization of basic water-treatment processes design and operation: Coagulation and flocculation. *Aqua*, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

KERMER, W. D. Ecological demand on dyeing systems. *Melliand Textilberichte*, Frankfurt: Schwenk & Co. GmbH, 1995.

KHANBABAEI, K.; VAN REE, T. Tannins: Classification and Definition. *Nat. Prod. Rep.*, v.18, p.641-649, 2001.

KORBUTOWICZ-KABSCH, M. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. *Desalination*, n. 194, p. 232-238, 2006.

KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S., Pore structure versus dye adsorption, *J. Am. Water Association*. v. 88, p. 94, 1996.

KUIPER, S.; VAN RIJN, C.; NIJDAM, W. RASPE, O.; VAN WOLFEREN, H.; KRIJNEN, G.; ELWENSPOEK, M. C.; Filtration of larger beer with micro sieves: flux, permeate haze and in-line microscope observations, *Journal of Membrane Science*, n. 196, p. 159-170, 2002.

KUMARI P. ; SHAMA, P. SRISVASTANA, P. SRISVASTANA, M.M. Biosorption studies on shelled Moringa Oleifera Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. *Int. J. Minner Process*, v. 78, 2005.

LAGUNAS, F. G.; LIS, M. J.; Tratamento de efluentes na indústria têxtil algodoeira . *Química Têxtil*, São Paulo: ABQCT, v. 50, p. 6-15, 1998.

LAMB, L. H.; DINIZ, E. R.; CRUZ, J. G. H.; HASS. Aplicação de Tanino Catiônico em Tratamento de Efluentes de Curtume. In: *XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro*, Foz do Iguaçu, 2003.

LAWRENCE, N. D.; HICKEY, M. W. YIER, M., Storage of ultrafiltration membranes: effect of various chemicals on performance. *The Australian Journal of Dairy Technology*, v.52, p. 63-64, 1997.

LEWIS, J.A. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*., v. 83, p. 2341-2359, 2000.

LICSKÓ, I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts. *Water Science Technology*, v. 40, n. 4-5, p. 103-111, 1997.

LYUBCHIK, S.I. LYUBCHIK, A.I. GALUSHKO, O.L., Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, n. 242, p. 151-158. 2004.

PRITCHARD, M., A comparison between Moringa oleifera and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 35. p. 798–805, 2010.

MACHADO, E.L.; KIST, L.T.; SCHMIDT, R.; HOELTZ, J. M. Descolorimento de efluente têxtil através de métodos de coagulação/floculação e eletrofrotação. In: *23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Universidade de Santa Catarina, 2004

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K., Nutrients and antiquality factors in different morphological parts of the *Moringa oleifera* tree. *Journal of Agricultural Science*, Cambridge, 1997.

MALPEI, F.; ROZZI, A.; COLLI, S.; UBERTI, M. Size distribution of TOC in mixed municipal-textile effluents after biological and advanced treatment. *Journal of Membrane Science*. v. 131, n. 1-2, p. 71-83, 1997

MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; LCAPANNELLI, G.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. Treatment and Reuse of Textile Effluents Based on New Ultrafiltration and Other Membranes Technologies. *Desalination*, v. 138, p. 75-82, 2001.

MATOS, E. A., GUTTERRES, M., Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, v. 16, n. 119, p. 29-33, 2005.

MCCONHACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A.; SUTHERLAND, J. D., Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. *Water Research*, v. 33, n. 6, p. 1425-1434, 1999.

MEDEIROS, L. L., *Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar, endocarpos de coco da Bahia e de coco-babaçu na remoção de cloro residual*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba, 2001.

MELO, A. R., *Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

MENDES, C. G. N., *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos (USP), 1989.

MENDES, M., *Recuperação da água de uma lavanderia industrial utilizando processo combinado com membrana e posterior adsorção*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2008.

MENEZES, J.C.S.S., *Tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

METCALF & EDDY, Inc. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse, 3<sup>rd</sup> Edition, New York: McGraw Hill Inc., 1991.

MIURA, K. and HASHIMOTO, K.; A model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous material, *Indus. Eng. Chem. Process Des.* v. 23, p. 138, 1983.

MORAES, L. C. K., *Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável*, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2004.

MORAES, L. C. K; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G; RIBEIRO, R. M. Utilização do polímero natural quitosana no processo de coagulação/floculação/ultrafiltração para a produção de água potável. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005.

MORAES, L. C. K; BERGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G.; GIMENES, M. L. *Ultrafiltration after coagulation/flocculation process to obtain potable water*. In: *International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology*, v. I. p. 335-341, 2007.

MORTON, J. The horseradish tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) – a boon to arid lands, *Economy Botany*, 1991

MOTSCHI, H.; *Chemical Safety*. M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., 1994.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÁS, J.; Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge – I Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, v.38, p.1905-1915, 2000.

MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with moringa oleifera seeds. *Water Research*, Amsterdam, v. 29, n. 4, p. 2689- 695, 1995.

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, S. K. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Resources*. v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.

NDABIGENGESERE A. e NARASIAH, S. K. Influence of operating parameters on turbidity removal by coagulation with *Moringa oleifera* seeds. *Water Resources*, v. 32, n. 3, p. 781-791, 1998.

NIETO, R. Atividade têxtil e a poluição dos rios. *Textília*, São Paulo: Editora Brasil Têxtil Ltda, v. 10, p. 51-55, 1993.

NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE S. Fouling and retention of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v.98, p. 249- 262, 1995.

OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. *Water Research*, Amsterdam, vol. 35, n. 2, p. 405-410, 2001.

OLIVEIRA, Avaliação Centesimal da Semente de Moringa oleifera Lam. Instituto Federal do Triângulo Mineiro, 2009.

ORTIZ, N., *Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em Solução*. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects* n.229, p. 85–96, 2003.

PAVANELLI, G., *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001.

PENG, R. Y.; FAN, H. J., Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAUES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

PERES, C.S.; ABRAHÃO, A.J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis- uma primeira abordagem. *Química Têxtil*, v. 52, p. 22-39, 1998.

PERUZZO, L. C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluente da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

PIO, C. M. Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas. Rio de Janeiro: IBDF, 1984.

PRATO, A. M., *Clarificação por ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2003.

RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2<sup>nd</sup> Edition. Boca Raton: Taylor & Francis, 2003.

RAVINA, L. Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Zeta Meter Inc., 1993.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIZAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2000.

RODRIGUES, R.S. As Dimensões Legais e Institucionais de Reúso de Água no Brasil: Proposta de Regulamentação do Reúso no Brasil, Escola Politécnica de São Paulo. Dissertação (Mestrado), 2005.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbono activado: estructura, preparación y aplicaciones. In: *Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales*. Ed. CYTED. Madri. 2000.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Ed. CYTED. Madri-Espanha. 2004.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. PERALTA-VIDEA, J.R. RODRÍGUEZ, E. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto *Agave lechuguilla* biomass. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.37, p. 347-351, 2005.

ROY, G. M. Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland, 1995.

SABLANI, S.S.; GOOSEN, M.F.A.; AL-BELUSHI, R.; WILF, M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*. v. 141, p. 269-289, 2001.

SANCHES-MARTINZ, J.; BELTRAN, J.; SOLERA, C., Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management*, 2010.

SANIN, L. B. B. A., Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*, p.13-34, 1997.

SANTOS, R. O.; RABELO, T. S.; SCHRANK, S. G., Uso da semente de Moringa Oleífera para o tratamento de efluentes têxteis. In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Universidade Tiradentes, Aracaju. 2007.

SANTOS A. B., CERVANTES, F. J. LIER, J. B. V. Impacto dos Mediadores Redox na Remoção de Cor de Corantes Azo e Antraquinônico por Lodo Granular Anaeróbio sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 12, p. 102-108, 2007.

SAUER, T., *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SCHNEIDER, R. M., *Adsorção de cromo (III) em carvão ativado*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, 2006.

SCHNEIDER, R. P., TSUTIYA, M. T. Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso, ABES, São Paulo, 2001.

SCHWARZ, D. Water clarification using Moringa oleifera. *Gate Technical Information*, 2000.

SCOTT, K., HUGHES, R. Industrial Membrane Separation Technology. Blackie Academic & Professional, Ireland, 1996.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, n. 143, p. 567-574, 2007.

SILVA, J.; GOMES, L.P.; DECUSATI, O.; LAMB, L.H. Aplicação de floculante vegetal no tratamento de águas. In: *IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, Porto Alegre, 2004.

SILVA, C. A., *Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SILVA, A. F. DA., *Preparação, caracterização e aplicação de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) para a redução de cor de efluente têxtil modelo*. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2004.

SILVA, M. E. R.; AQUINO, M. D. de; SANTOS, A. B. de., Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais. *Revista Tecnológica de Fortaleza*, v. 28, n. 2, p. 178-190, 2007.

SILVA, S. S. T. *Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto*. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 1999.

SILVEIRA NETO, J. W.; MOTA, F. S. B.; SANTOS, G. P., Descolorização de efluente textil utilizando coagulante natural (Moringa Oleifera e Quitosana). In: *21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Fortaleza. Universidade de Fortaleza, 2001.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K., Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions. *Waste Management*, v. 21, p. 102-110, 2001.

SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; KOPROWSKI, Membrane Filtration of Textile Dyhouse Wastewater for Technological Water Reuse. *Desalination*, v.119, p. 1-10, 1998.

SOUSA, L. H. C. D., *Estudo da Secagem de Materiais Têxteis*. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2003.

SPINELLI, V. A. Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina. 2001.

STRÖHER, A. P., *Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um efluente da indústria têxtil*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá, 2010.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M., Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. *Colloids and Surfaces*, v. 260, p. 17-28, 2005.

TANAC, Manual Prático para Uso em Estações de Tratamento de Água de Abastecimento. T. Weibull, Montenegro, RS, 2003.

TANAC. Tanfloc: Coagulante/Floculante de origem vegetal. T. Weibull, p.199 Montenegro, RS, 2008.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. Flocculation modeling: a review. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1579-1592, 1999.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for Water Reuse. Washington, p. 17, 2004.

VALENCIA, C. A. V., *Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola*. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

VANACÔR, R. N.; GEHLING, G. R. Caracterização do lodo dos decantadores de uma ETA convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino. In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte, 2007.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY T.; SAMRA, S.E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 235, p. 153. 2004.

ZHAN, X. M.; ZHAO, X. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using and adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Reserach* v. 37, p. 3905 -3912, 2003.

## 7. ANEXOS

### Anexo 1

Resolução 357/2005 CONAMA, com alterada pela Resolução 430/2011

Sessão II

Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes:

TABELA I

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B

Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr+6
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr+3
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

§ 1o Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 2o Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 3o Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

Art. 17. O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público.

Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1o Os critérios de ecotoxicidade previstos no *caput* deste artigo devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

§ 2o Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, além dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento.

§ 3o Na ausência de critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor, as seguintes diretrizes devem ser obedecidas:

I - para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classes 1 e 2, e águas salinas e salobras Classe 1, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à Concentração de Efeito Não Observado-CENO de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) CECR deve ser menor ou igual a CENO quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico crônico; ou

b) CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana (CL50) dividida por 10; ou menor ou igual a 30 dividido pelo Fator de Toxicidade (FT) quando for realizado teste de ecotoxicidade para medir o efeito tóxico agudo;

II - para efluentes lançados em corpos receptores de água doce Classe 3, e águas salinas e salobras Classe 2, a Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR deve ser menor ou igual à concentração que não causa efeito agudo aos organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos, ou seja:

a) CECR deve ser menor ou igual ao valor da Concentração Letal Mediana-CL50 dividida por 3 ou menor ou igual a 100 dividido pelo Fator de Toxicidade-FT, quando for realizado teste de ecotoxicidade aguda.

§ 4o A critério do órgão ambiental, com base na avaliação dos resultados de série histórica, poderá ser reduzido o número de níveis tróficos utilizados para os testes de ecotoxicidade, para fins de monitoramento.

§ 5o Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos na Resolução nº 357, de 2005, não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos não se aplicam os parágrafos anteriores.

Art. 19. O órgão ambiental competente deverá determinar quais empreendimentos e atividades deverão realizar os ensaios de ecotoxicidade, considerando as características dos efluentes gerados e do corpo receptor.

Art. 20. O lançamento de efluentes efetuado por meio de emissários submarinos deve atender, após tratamento, aos padrões e condições de lançamento previstas nesta Resolução, aos padrões da classe do corpo receptor, após o limite da zona de mistura, e ao padrão de balneabilidade, de acordo com normas e legislação vigentes.

Parágrafo único. A disposição de efluentes por emissário submarino em desacordo com as condições e padrões de lançamento estabelecidos nesta Resolução poderá ser autorizada pelo órgão ambiental competente, conforme previsto nos incisos III e IV do art. 6o, sendo que o estudo ambiental definido no inciso III deverá conter no mínimo:

I - As condições e padrões específicos na entrada do emissário;

II - O estudo de dispersão na zona de mistura, com dois cenários:

a) primeiro cenário: atendimento aos valores preconizados na Tabela I desta Resolução;

b) segundo cenário: condições e padrões propostos pelo empreendedor; e

III - Programa de monitoramento ambiental.

## Anexo 2

### Soluções das equações dos modelos de declínio de fluxo

Abaixo são apresentadas as soluções da equação geral (equação 2.10) para cada tipo de bloqueio, proposta por Field *et al.* (2005), baseada nas leis de bloqueio de poros desenvolvidas por Hérnia (1982), citada na seção 2.2.4 deste trabalho.

Quando  $n=2$ , a equação geral torna-se:

$$-\frac{dJ}{dt} = k_2(J - J^*) \quad (1)$$

Depois de integrada, a solução é dada por:

$$J - J^* = (cte)e^{-k_2 t} \quad (2)$$

Aplicando a condição inicial  $J=J_0$  em  $t=0$ , resulta:

$$J = J^* + (J_0 - J^*)e^{-k_2 t} \quad (3)$$

Considerando que  $J^*$  corresponde ao valor limite de fluxo permeado obtido no estado estacionário ( $J_{lim}$ ), tem-se que:

$$J = J_{lim} + (J_0 - J_{lim})e^{-k_2 t} \quad (4)$$

Para o caso em que  $n=1,5$ , a equação diferencial fica:

$$-\frac{dJ}{dt} J^{0,5} = k_{1,5}(J - J^*) \quad (5)$$

Neste caso, em que ocorre o bloqueio interno dos poros, o *fouling* se torna independente da velocidade tangencial e, assim, nenhum valor limite de fluxo pode ser atingido, quer dizer,  $J_{lim}=0$ . Deste modo,

$$\frac{J^{-0,5}}{0,5} = -k_{1,5}t + cte \quad (6)$$

Aplicando a condição inicial  $J=J_0$  em  $t=t_0$ , obtém-se:

$$\frac{1}{J^{0,5}} = k_{1,5}t + \frac{1}{J_0^{0,5}} \quad (7)$$

sendo  $k_{1,5}=(K'/2)A_{0,5}$  e  $A$  é a área da membrana.

Agora, considerando  $n=1$ , a equação diferencial assume a forma:

$$-\frac{dJ}{dt} J^{-1} = k_1(J - J^*) \quad (8)$$

Reescrevendo (8) como:

$$\frac{dJ}{J(J - J^*)} = -k_1 dt \quad (9)$$

e separando em frações parciais, a solução é dada por:

$$\frac{1}{J^*} \ln \frac{J - J^*}{J} = -k_1 t + cte \quad (10)$$

Como nos casos anteriores, a condição inicial  $J=J_0$  em  $t=t_0$  implica:

$$k_1 t = \frac{1}{J_{lim}} \ln \left( \frac{J_0 - J_{lim}}{J_0} \frac{J}{J - J_{lim}} \right) \quad (11)$$

Lembrando que  $J^*=J_{lim}$ .

Por fim, considera-se o caso em que  $n=0$ . A equação diferencial torna-se:

$$-\frac{dJ}{dt} J^{-2} = k_0(J - J^*) \quad (12)$$

De maneira análoga ao caso anterior, ou seja, separando em frações parciais, obtém-se:

$$\frac{1}{J^{*2}} \ln \frac{J - J^*}{J} + \frac{1}{J^* J} = -k_0 t + cte \quad (13)$$

Novamente, a condição inicial  $J=J_0$  em  $t=t_0$ , leva a

$$k_0 t = \frac{1}{J_{\text{lim}}^2} \left[ \ln \frac{J}{J_0} \frac{J_0 - J_{\text{lim}}}{J - J_{\text{lim}}} - J_{\text{lim}} \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]. \quad (14)$$

### **Anexo 3**

#### **Determinação de cor (APHA, 1998).**

##### **Metodologia:**

Determinação da cor, pelo método Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

##### **Materiais, Reagente e Equipamentos:**

- Cubeta de 10mL;
- Água destilada;
- Espectrofotômetro (HACH modelo DR/2010).

##### **Procedimento:**

Entrar no programa 120 do espectrofotômetro e ajustar o comprimento de onda de 455nm no equipamento. Acrescentar 25 mL de água destilada (o branco) na cubeta e zerar o equipamento. Após, acrescentar 25 mL de amostra na cubeta e realizar a leitura.

## **Anexo 4**

### **Determinação de turbidez (APHA-1995)**

#### **Metodologia:**

Determinação da Turbidez pelo método Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

#### **Materiais, Reagente e Equipamentos:**

- Cubeta de 25 mL
- Água deionizada
- Equipamento Portable Datalogging Spectrophotometer HACH

#### **Procedimento:**

Entrar no programa 750 e ajustar o comprimento de onda de 860 nm no equipamento. Acrescentar 25 mL de água deionizada (o branco) na cubeta e zerar o equipamento. Após, acrescentar 25 mL de amostra na cubeta e realizar a leitura da turbidez da amostra.

## Anexo 5

### Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (APHA, 1998)

#### Metodologia:

Determinação da demanda química de oxigênio através do micro método.

#### Materials, Reagente e Equipamentos:

- Tubos de oxidação;
- Reator (COD – REACTOR HACH);
- Água destilada;
- Solução oxidante;
  - $K_2Cr_2O_7$ : Cromato de Potássio;
  - $HgSO_4$ : Sulfato de Mercúrio;
  - $H_2SO_4$ : Ácido Sulfúrico;
- Solução catalítica;
  - $Ag_2SO_4$ : Sulfato de Prata;
  - $H_2SO_4$ : Ácido Sulfúrico;
- Solução padrão;
  - $C_8H_5KO_4$ : Biftalato de Potássio;

#### Procedimento:

##### Preparo da solução oxidante:

Dissolver em 500mL de água destilada, 10,216g de  $K_2Cr_2O_7$  (Dicromato de Potássio), previamente seco à 103°C por 2h; adicionar 33,3g de  $HgSO_4$  (Sulfato de Mercúrio) e 167mL de  $H_2SO_4$  (Ácido Sulfúrico) concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000mL com água destilada.

##### Preparo da solução catalítica:

Dissolver 10g de  $Ag_2SO_4$  (Sulfato de Prata) em 1000mL de  $H_2SO_4$  (Ácido Sulfúrico) concentrado.

Preparo da solução padrão:

Pesar 0,8509g de  $C_8H_5KO_4$  (Biftalato de Potássio P.A.) seco em estufa a 105-110°C por 2h e dissolver em água destilada. Logo após, completar o volume de 1000mL com água destilada. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000mg de  $O_2/L$ .

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700mg de  $O_2/L$  a partir da solução padrão de acordo com a **Tabela A**.

**Tabela A:** Série de soluções padrões de 100 a 700mg de  $O_2/L$  a partir da solução padrão.

Volume da solução padrão a elevar a 100MI	Concentração (mg de $O_2/L$ )
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, fazer o procedimento abaixo para cada solução, determinar a absorbância para solução e construir uma reta de calibração. O branco é preparado, substituindo-se a amostra por água destilada.

Análise de DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5mL de solução oxidante; 2,5mL da amostra (DQO menor que 600mg de  $O_2/L$ ); 3,5mL de solução catalítica. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 150°C durante 2h. Ler a absorbância a 600nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

**OBS:** Se a amostra contiver íons  $Cl^-$ , a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons  $Cl^-$  precipitam com a prata à frio, interferindo na leitura.

## Anexo 6

### Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (APHA, 1998)

#### Reagentes

- Fosfato monobásico de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a;
- Fosfato dibásico de potássio,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  p.a;
- Fosfato dibásico de sódio heptahidratado,  $\text{NaHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a;
- Cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a;
- Sulfato de magnésio heptahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a;
- Cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$  anidro p.a;
- Cloreto férrico hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a;
- Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$  p.a;
- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a;
- Sulfito de sódio,  $\text{NaSO}_3$  p.a.

#### Solução tampão de fosfatos

Dissolver 8,5g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a, 21,75g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  p.a, 33,4g de  $\text{NaHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a e 1,7g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a, em aproximadamente 500ml de água deionizada e diluir a 1000ml. O pH da solução deve ser 7,2 sem ajustes. Armazenar em frasco âmbar.

#### Solução de sulfato de magnésio

Dissolver 22,5g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a em água deionizada e diluir a 1000ml. Armazenar em frasco âmbar.

#### Solução de cloreto de cálcio

Dissolver 27,5g de  $\text{CaCl}_2$  anidro p.a em água deionizada e diluir a 1000ml. Armazenar em frasco âmbar.

#### Solução de cloreto férrico

Dissolver 0,25g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a em água deionizada e diluir a 1000ml. Armazenar em frasco âmbar.

#### Solução de hidróxido de sódio 1M

Dissolver 40g de NaOH p.a em água deionizada isenta de CO<sub>2</sub> e diluir a 1000ml. Armazenar em frasco plástico opaco.

#### Solução de ácido sulfúrico 0,5M

Diluir 28ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a concentrado a 1000ml, com água deionizada. Armazenar em frasco âmbar; validade de 6 meses.

#### Solução de sulfito de sódio

Dissolver 1,575g de NaSO<sub>3</sub> p.a a 1000ml de água deionizada. Esta solução é instável; prepará-la diariamente;

#### Água de diluição

Introduzir um volume desejado de água desmineralizada num frasco de Mariot. Adicionar 1ml de cada solução por litro de água, nesta sequência: tampão de fosfatos, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico. Deixar aerando durante 15 minutos, para que a concentração de OD seja a de saturação. Após este período, desligar o aerador e aguardar 30 minutos para poder usá-la.

### **Vidrarias e Equipamentos**

#### Vidrarias:

- Fracos padrão de DBO;
- Béqueres de 500 e 1000ml;
- Pipetas volumétricas de 1 a 5 ml;
- Provetas com tampas de 100, 500 e 1000ml;
- Fracos de diluição de leite;
- Pipetas graduadas de 1 a 25ml;
- Frasco de Mariot.

#### Equipamentos:

- Incubadora a 20°C ±1°C, sem luz;
- Oxímetro.

### Limpeza e preparação de materiais

Todos os materiais utilizados (vidrarias) devem ser lavados com solução sulfocrômica e água deionizada.

### Coleta das Amostras

As amostras para determinação de DBO podem ser coletadas em frasco de vidro ou plástico. O volume necessário é 2000 ml. As amostras que não foram analisadas em prazo inferior a 6 horas após a coleta, poderão ser preservadas por até 48 horas refrigeradas a 4 °C.

### Procedimento

A diluição da amostra pode ser feita em proveta.

#### Método de DBO sem semente

Para a determinação dos volumes utilizados nas diluições, pode-se adotar a seguinte prática:

$$V_3 = \frac{n \times 10}{DQO_{amostra}}$$

em que,

$V_3$  = volume de amostra a ser introduzido no 3º frasco de DBO da série do teste;

n = valor entre 500 e 1500.

$$V_2 = \frac{V_3}{2}$$

em que,

$V_2$  = volume de amostra a ser introduzido no 2º frasco de DBO da série do teste.

$$V_1 = \frac{V_2}{2}$$

em que,

$V_1$  = volume de amostra a ser introduzido no 1º frasco de DBO da série do teste.

$$V_4 = 2 \times V_3$$

em que,

$V_4$  = volume de amostra a ser introduzido no 4º frasco de DBO da série do teste.

### Execução do ensaio

- Homogeneizar a amostra e retirar uma porção para um béquer de 1000mL;
- Acertar o pH com a solução de ácido sulfúrico 0,5M ou hidróxido de sódio 1M na faixa de 6,5 a 7,5;
- Separar os frascos de DBO, identificando-os sequencialmente de acordo com o seu conteúdo;
- O número de frascos depende do método de medida do oxigênio dissolvido. Para o método do oxímetro, utilizar 5 frascos: 4 para amostras e 1 para controle, pois neste método a medida do oxigênio dissolvido inicial e final se faz no mesmo frasco;
- Se a amostra contiver compostos nitrogenados, acrescentar 3,0mg do reagente inibidor de nitrificação, em todos os frascos a serem preparados;
- Preparar os frascos de acordo com a sequência:
  - Frasco 1:  $V_1$  e completar o volume do frasco com água de diluição;
  - Frasco 2:  $V_2$  e completar o volume do frasco com água de diluição;
  - Frasco 3:  $V_3$  e completar o volume do frasco com água de diluição;
  - Frasco 4:  $V_4$  e completar o volume do frasco com água de diluição.
  - Frasco do branco: preencher o volume do frasco com água de diluição;
- Medir o oxigênio dissolvido inicial –  $Od_i$  do conteúdo de cada frasco;
- Tampar os frascos completando com água deionizada o selo hídrico e levá-los à incubadora. Este selo deverá ser mantido durante o teste;
- Após 5 dias retirá-los da incubadora e medir o oxigênio final –  $Od_f$  do conteúdo de cada frasco.

## Resultados

### Condições de validade do teste

O consumo de oxigênio dissolvido no branco, isto é, na água de diluição utilizada para o teste após 5 dias em 20°C deverá ser no máximo de 0,2mg/l. O consumo de oxigênio dissolvido nos frascos das amostras no final do período de 5 dias, em pelo menos uma das quatro diluições do teste, deverá ser superior a 2 mg/l. O oxigênio dissolvido residual em

cada frasco de amostras de DBO após o período do teste deverá ser maior ou igual a 1mg/l. O valor da DBO será a medida aritmética dos valores válido da DBO de cada frasco.

*Cálculo para o Branco*

$$DBO_{mg\ O_2/L} = Od_i - Od_f$$

*Cálculos para amostras sem semente*

$$DBO_{mg\ O_2/L} = \frac{Od_i - Od_f}{P}$$

em que

$$P = \frac{\text{volume (mL) da amostra introduzido no frasco}}{\text{volume (mL) do frasco}}$$

## **Anexo 7**

### **Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica (Analytical Methods for Flame Spectroscopy)**

#### **Materials:**

- béquer de 250 mL
- solução de ácido clorídrico e ácido nítrico
- água deionizada
- chapa de aquecimento
- balão de 50 mL
- membrana HÁ em éster de celulose, 0,45µm de poro, 47 mm de diâmetro
- espectrômetro de absorção atômica SpectrAA B50

#### **Mistura para digestão:**



#### **Procedimento:**

Para a determinação de metais totais:

Colocar 250 mL de amostra em um béquer de 250 mL. Adicionar 12 mL da mistura para digestão para cada 100 mL da amostra. Tampar com vidro de relógio. Colocar o béquer numa chapa aquecida. Deixar na chapa para reduzir até aproximadamente 30 mL, sem ferver. Completar volume para 50 mL e filtrar. Se for necessário, ou seja, se houver presença de sólidos, adicionar mais ácido (aproximadamente 5 mL).

## Anexo 8

### Óleos e Graxas (APHA, 1998)

#### Preparo do material:

Lavar uma cápsula de porcelana com água destilada, levar à estufa a 100-110 °C por 1 hora e colocar no dessecador por 30 minutos. Pesar obtendo-se P1.

Preparo da amostra:

A amostra é centrifugada à 2500 rpm por 5 minutos até completar o volume de sobrenadante utilizado (250 mL).

#### Procedimento:

Lavar um funil de separação com 5mL de éter de petróleo, escorrer e usar em seguida o mesmo volume de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Tomar 250 mL de amostra e adicionar 1,25 mL de HCl P.A. Colocar no funil de separação e adicionar 5 mL de etanol. Fazer 3 extrações com 10 mL de éter de petróleo, sempre tendo o cuidado de fazer rigorosa agitação, até que não haja mais gorduras. Recolher a mistura de etanol em água em um béquer e a fase do éter de petróleo na cápsula tarada. Lavar o funil de separação com etanol após cada extração, para retirar as possíveis gorduras aderidas à parede e recolher este material também na cápsula. Fazer um branco com água destilada, utilizando o mesmo procedimento. Levar a cápsula em banho-maria em temperatura baixa e com pouco contato, nunca mergulhada. Levar à estufa por 1 hora e depois ao dessecador por 30 minutos e pesar, obtendo-se P2 (g). Para calcular a concentração de óleos e graxas utiliza-se a fórmula:

$$O \& G \text{ (mg L )} = (P2 - P1 \times 1.000) / VA$$

Em que VA é o volume da amostra (mL).