

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

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA
TEXTIL POR COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO
UTILIZANDO POLÍMEROS NATURAIS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Osório Moreira Couto Junior

Engenheiro Químico, UEM 2008

Orientadores: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Prof^a Dr^a. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

Maringá – PR - Brasil
Fevereiro de 2011

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

C871t Couto Junior, Osório Moreira
Tratamento de efluentes da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando polímeros naturais / Osório Moreira Couto Junior. -- Maringá : [s.n.], 2011. 116 f. : il. color., figs., tabs., retrs.

Orientador : Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Co-orientador : Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos, 2011.

1. Efluentes - Indústria têxtil - Tratamento. 2. Efluentes - Indústria têxtil - Coagulação/floculação. 3. Efluentes - Indústria têxtil - Tanino e Moringa oleífera - Tratamento. 4. Efluentes - Indústria têxtil - Sulfato de alumínio - Tratamento I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Barros, Maria Angélica Simões Dornellas de, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos. IV. Título.

CDD 21.ed.660.2842

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Osório Moreira Couto Júnior perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 15 de fevereiro de 2011.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Nehemias Curvelo Pereira, D.Sc.
Orientador

Prof^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, D.Sc.
Orientadora

Prof^a Rosângela Bergamasco, Dr.Eng.
Membro

Prof. Gabriel Francisco da Silva, Dr.Eng.
Membro

*Pouco conhecimento faz com que as
criaturas se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, que se sintam humildes.
É assim que as espigas sem grãos erguem
desdenhosamente a sua cabeça para o céu,
enquanto que as cheias as abaixam para a terra,
sua Mãe!*

Leonardo da Vinci

*Aos Meus pais,
Osório Moreira Couto e Maria Aparecida Russi Couto,
Pela vida, dedicação e o exemplo.*

AGRADECIMENTOS

A *DEUS*, pela minha vida, por tudo que tem me ensinado e proporcionado a cada dia.

À minha família pela força, carinho e amor incondicional. Por estarem sempre ao meu lado, e por me ensinarem a nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus orientadores Prof. Dr Nehemias Curvelo Pereira e Prof^a Dr^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, pelo apoio e orientação.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição na formação de Mestre em Engenharia Química.

À minha turma de mestrado, Gisele, Josiane, Juliana, Júnior, Joel e Priscila, que continuem correndo atrás dos seus objetivos.

Ao meu grande amigo, Thiago Augusto de Souza Galeti, pelo apoio, incentivo e companheirismo.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

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

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TEXTIL POR COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO UTILIZANDO POLÍMEROS NATURAIS

AUTOR: OSORIO MOREIRA COUTO JUNIOR

ORIENTADOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

**ORIENTADOR: PROF^a Dr^a MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE
BARROS**

Dissertação de Mestrado; 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 15 de Fevereiro de 2011. 110 p.

RESUMO

Os efluentes de estamparias industriais, de maneira geral, contêm sujeiras removidas das roupas, e substâncias adicionadas, devido à aplicação direta e fixação dos corantes e pigmentos no tecido, que normalmente são tratados por processos físico-químicos de coagulação/floculação e sedimentação. O coagulante químico, Sulfato de Alumínio é muito empregado no tratamento de efluentes têxteis, devido a boa eficiência na coagulação das partículas coloidais e a seu baixo custo de aplicação. No entanto, este reagente químico não é biodegradável e pode trazer sérios riscos à saúde humana, dependendo da concentração em que estiver presente na água. Muitos dos tratamentos de efluentes tem sido desenvolvidos e investigados adotando o uso de coagulantes naturais, por apresentarem vantagens em relação aos coagulantes químicos, principalmente devido à biodegradabilidade e baixa produção de lodo residual. No entanto, neste trabalho foram realizados ensaios de coagulação/floculação e sedimentação, objetivando a otimização do tratamento de efluente de uma estamparia industrial, utilizando coagulante químico: o Sulfato de Alumínio e coagulantes naturais: Tanino e *Moringa oleifera* Lam. Os ensaios foram realizados em aparelho “jar test”, variando-se os tempos de misturas, sedimentação e a concentração dos coagulantes. As amostras foram sujeitas a um período inicial de mistura rápida (95 rpm), em seguida mistura lenta (35rpm) e repouso para sedimentação. Após a

coagulação/floculação e sedimentação, os sobrenadantes foram transferido para outros recipientes para posterior análises. Os efluentes brutos e tratados na estampa foram coletados e caracterizados com os mesmos parâmetros realizados para os testes de coagulação/floculação, apresentando-se sempre em elevadas quantidades em termos de matéria orgânica, expressa em DQO. Foram feitos testes de alcalinidade, acidez volátil, cor, DBO₅, DQO, metais, pH, sólidos e turbidez. As concentrações ótimas encontradas foram de 400 mg/L, 600 mg/L e 2500 mg/L para o Tanino, Sulfato de Alumínio e *Moringa oleifera* Lam, respectivamente. Observou-se que o tratamento utilizando o Tanino foi o mais eficiente alcançando remoções de 99,17% de Cor, 99,65% de Turbidez, 92,72% de DBO₅, 94,81% de DQO, 47,85% de Sólidos Totais, e 96,67% de Sólidos Suspensos Totais em relação ao efluente bruto. Dentre todos os metais removidos, se verifica que o mercúrio e manganês tiveram uma remoção superior a 60% pelos coagulantes e remoções inferiores a 30% foram encontradas apenas para o cromo e a prata, com exceção do Tanino para este, que obteve uma remoção superior. Pode-se concluir que o Tanino apresentou o melhor resultado em termos dos parâmetros investigados e menor custo econômico em relação ao coagulante químico, Sulfato de Alumínio, permitindo uma economia maior que 22% ao mês.

Palavras-chave: Efluente Têxtil, Coagulação/floculação, Tanino, *Moringa oleifera* Lam, Sulfato de Alumínio.

WASTEWATER TREATMENT OF TEXTILE INDUSTRY BY COAGULATION AND FLOCCULATION USING NATURAL POLYMERS

AUTHOR: OSORIO MOREIRA COUTO JUNIOR

SUPERVISORS: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

**PROF^a DR^a MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE
BARROS**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 15, 2011, 110 p.

ABSTRACT

The effluents of industrial screen printers, in general, contain debris removed from the clothes, and substances added, due to the direct application and fixation of dyes / pigments in the tissue, which are usually treated by physical and chemical processes of coagulation / flocculation and sedimentation. The chemical coagulant, aluminum sulfate is widely used in the treatment of textile effluents, due to good performance in the coagulation of colloidal particles and their low cost of implementation. However, this reagent chemical is not biodegradable and can pose serious risks to human health, depending on the concentration that is present in the water. Many of the effluent treatment has been developed and investigated by adopting the use of natural coagulants, since they have advantages over chemical coagulants, mainly due to biodegradation and low production of sludge waste. However, this study tests were performed coagulation/flocculation and sedimentation, in order to optimize the treatment of effluent from an industrial stamping, using chemical coagulant, aluminum sulfate and natural coagulants: Tannin and *Moringa oleifera* Lam. The tests were performed on apparatus jar test, varying the times of mixtures, sedimentation and concentration of coagulants. The samples were subjected to an initial period of rapid mixing (95 rpm), then blend slowly (35rpm) and rest for sedimentation. After coagulation / flocculation and sedimentation, the supernatants were

transferred to other containers for later analysis. Raw and treated effluents in the printing collections were made and characterized with the same parameters for the tests performed in coagulation / flocculation, appearing always in high quantities in terms of organic matter expressed as COD. During tests of alkalinity, acidity, color, BOD₅, COD, metals, pH, solids and turbidity. The optimal concentrations found were 400 mg /L, 600 mg /L and 2500 mg /L for Tannin, aluminum sulfate, and *Moringa oleifera* Lam, respectively. It was observed that treatment using the tannin was the most efficient removal of 99.17% reaching Color, 99.65% of Turbidity, 92.72% of BOD₅, COD 94.81%, 47.85% Solids Total, and 96.67% of total suspended solids over the effluent. Among all the metal removed, it appears that the metals mercury and manganese had a greater than 60% removal by coagulants and removals of less than 30% were found only for chromium and silver, except for this Tannin, who achieved a higher removal. It can be concluded that the tannin showed the best results in terms of parameters investigated and lower economic costs in relation to chemical coagulant, aluminum sulfate, allowing savings of up to 22% per month.

Keywords: Textile effluent, coagulation/flocculation, Tannin, *Moringa oleifera* Lam, Aluminum Sulfate.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
NOMENCLATURA.....	XVI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	5
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ESTAMPARIA.....	5
2.1.1. Preparação da pasta de estampar.....	5
2.1.2 Estampagem “Screen printing” ou estamparia com tela.....	6
2.2 O EFLUENTE TÊXTIL.....	7
2.2.1 Caracterização do efluente têxtil	8
2.2.2 Parâmetros encontrados em efluentes têxteis	9
2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	11
2.4 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO.....	12
2.4.1 Coagulação	12
2.4.2 Mecanismo de Coagulação.....	13
2.4.3 Fatores que influenciam a coagulação.....	15
2.4.4 Estabilização eletrostática.....	16
2.4.5 Estabilização estérica.....	17
2.5 FLOCULAÇÃO.....	18
2.6 SISTEMAS COLOIDAIIS	20
2.6.1 Interações entre as Partículas Coloidais.....	21
2.6.1.1 Força de Van der Waals	21
2.6.1.2 Dupla Camada Elétrica (DCE)	21
2.6.1.3 Teoria DLVO – Balanceamento de Forças	23
2.6.1.4 Potencial Zeta.....	23
2.7 ESTUDO PRELIMINARES DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO EM JAR TEST	24
2.8 COAGULANTES	25
2.9 TIPOS DE COAGULANTES	25
2.9.1 Coagulante Químico.....	25
2.9.1.1 Sulfato de Alumínio.....	26
2.9.2 Coagulantes Naturais	27
2.9.2.1 Moringa oleifera Lam.	28
2.9.2.2 Tanino	33

2.10. APLICAÇÕES E VANTAGENS DOS COAGULANTES NATURAIS EM RELAÇÃO AOS COAGULANTES QUÍMICOS	36
CAPÍTULO 3	40
MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES	40
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	43
3.2.1 Experimentos de Coagulação/Floculação	43
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	45
3.3.1 Alcalinidade e Acidez Volátil	45
3.3.2 Cor	46
3.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	46
3.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
3.3.5 Metais	47
3.3.6 pH	48
3.3.7 Sólidos	48
3.3.8 Turbidez	48
CAPÍTULO 4	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO NA ESTAMPARIA	53
4.3 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	55
4.3.1 Coagulante: Sulfato de Alumínio	55
4.3.2 Coagulante: Moringa oleifera lam.	62
4.3.3 Coagulante: Tanino	70
4.4 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS COAGULANTES	77
4.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR DOS COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E TANINO	86
CAPÍTULO 5	88
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
CAPÍTULO 6	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXOS	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo da Estabilização Eletrostática.	16
Figura 2.2. Mecanismo da estabilização estérica. Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis na suspensão.....	18
Figura 2.3: Partículas coloidais suspensas em meio aquoso (RAVINA, 1993).....	20
(a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão. (b) Partículas “sem cargas”, livres para colidir e se agregar.	20
Figura 2.4: Modelo da Dupla Camada Elétrica.	22
Figura 2.5: Barreira de energia para interação entre partículas coloidais (RAVINA, 1993)	23
Figura 2.6: Moringa oleifera Lam.	29
Figura 2.7: Estrutura de glucosinolato presente na semente de Moringa.	31
Figura 2.8. Acácia Negra ou Mimosa.	34
Figura 2.9: Estrutura do Tanino	36
Figura 3.1. Fluxograma do processo de tratamento da empresa.	41
Figura 3.2: Sulfato de Alumínio.	42
Figura 3.3: Tanino (Tanfloc SG).....	42
Figura 3.4: Semente da Moringa oleifera Lam com casca a), sem casca b), e na forma sólida em pó c).	43
Figura 3.5: Equipamento jar-test simples, Milan – Modelo JT 101/6, utilizado durante a pesquisa.	43
Figura 4.1: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o efluente bruto.	51
Figura 4.2: Concentração de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.....	52
Figura 4.3: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o efluente tratado.	54
Figura 4.4: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.	54
Figura 4.5: Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante Sulfato de Alumínio.....	58
Figura 4.6: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante Sulfato de Alumínio.	60
Figura 4.7: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.	60
Figura 4.8: Efluente tratado com Sulfato de Alumínio a), concentração de 600 mg/L, e efluente bruto b).	62
Figura 4.9: Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante Moringa oleifera Lam. ..	65
Figura 4.10. Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante Moringa oleifera Lam.	67
Figura 4.11: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.	68
Figura 4.12. Efluente tratado com Moringa oleifera Lam a), concentração de 2500 mg/L, e efluente bruto b).	69
Figura 4.13. Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante Tanino.	72
Figura 4.14: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante Tanino.	74
Figura 4.15: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.	75
Figura 4.16: Efluente Bruto a) e efluente tratado com Tanino b), concentração de 400 mg/L.	76
Figura 4.17: Remoção de DQO utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.	78

Figura 4.18: Remoção de DBO ₅ utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.	79
Figura 4.19. Remoção da Cor utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.	79
Figura 4.20. Remoção de Turbidez utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	80
Figura 4.21. Remoção de sólidos totais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	81
Figura 4.22. Remoção de sólidos suspensos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	81
Figura 4.23. Remoção de sólidos dissolvidos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	82
Figura 4.24. Remoção de sólidos suspensos totais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	83
Figura 4.25: Remoção de sólidos suspensos fixos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	84
Figura 4.26: Remoção de sólidos suspensos voláteis utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	84
Figura 4.27: Percentual de remoção dos metais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, Moringa oleifera Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Relação de produtos de estamparias.	7
Tabela 2.2: Composição dos efluentes de lavanderias.	8
Tabela 2.3: Substâncias recalcitrantes presentes nos efluentes.	10
Tabela 2.4: Composição química das sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.	30
Tabela 2.5: Composição química das sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam.	30
Tabela 2.6: Remoção da Cor e Turbidez do Efluente Bruto e Tratado.	37
Tabela 2.7: Parâmetros investigados para a comparação entre os coagulantes, Sulfato de Alumínio e Tanino	38
Tabela 3.1: Variação do tempo de mistura rápida, tempo de mistura lenta e sedimentação.	44
Tabela 4.1: Caracterização das amostras coletadas na estamparia.	50
Tabela 4.2: Características físico-químicas do efluente bruto, referente a coleta de Maio de 2010.	52
Tabela 4.3: Caracterização do efluente tratado na estamparia.	53
Tabela 4.4: Valores médios das características físico-químicas do efluente tratado na estamparia, referente a coleta de Maio de 2010.	55
Tabela 4.5: Verificação do pH após coagulação/floculação.	56
Tabela 4.6: Tempos de misturas, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.	57
Tabela 4.7: Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.	58
Tabela 4.8: Eficiência do percentual de remoção.	59
Tabela 4.9: Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com Sulfato de Alumínio.	61
Tabela 4.10. Verificação do pH após coagulação/floculação.	63
Tabela 4.11. Tempos de mistura, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.	64
Tabela 4.12. Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.	66
Tabela 4.13. Eficiência do percentual de remoção.	66
Tabela 4.14. Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com <i>Moringa oleifera</i> Lam.	68
Tabela 4.15: Verificação do pH após coagulação/floculação.	71
Tabela 4.16: Tempos de misturas, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.	71
Tabela 4.17: Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.	73
Tabela 4.18: Eficiência do percentual de remoção.	73
Tabela 4.19: Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com Tanino.	75
Tabela 4.20: Custo envolvido no tratamento utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio.	86
Tabela 4.21: Custo envolvido no tratamento utilizando o coagulante Tanino.	86

NOMENCLATURA

ABS	Alquil Benzeno Sulfonatos
Ag	Prata
Al(OH) ₃	Hidróxido de Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O	Sulfato de Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de Alumínio
Al ⁺³	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
C	Carbono
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
Cu	Cobre
Cr	Cromo
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCE	Dupla Camada Elétrica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAU	Formazin Attenuation Unit
Fe	Ferro
Fe(OH) ₃	Hidróxido de Ferro
g	gramas
g/100g	gramas por cem gramas
g/mol	gramas por mol
h	hora
Hg	Mercúrio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ⁺	Hidrogênio
kDa	quilodaltons
Kg	quilograma

KMnO ₄	Permanganato de Potássio
L	Litros
LGCPA	Laboratórios de Gestão, Controle e Preservação Ambiental
LPS	Laboratório de Processo e Separação
m ³ /dia	metros cúbicos por dia
mim	minuto
mgCaCO ₃ /L	miligrama de Carbonato de Cálcio por Litro
mgCH ₃ COOH/L	miligrama de Ácido Acético por Litro
mg PtCo/L	miligrama de Prata-Cobalto por Litro
mg/L	miligrama por Litro
mg O ₂ /L	miligrama de oxigênio por Litro
mL	mililitro
mL/L	mililitro por Litro
Mn	Manganês
N	Normalidade
nm	nanômetro
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio
Pb	Chumbo
PBT	Polímero a Base de Tanino
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Peso Molecular
R\$	Real
rpm	rotação por minuto
SED	Sedimentação
SO ₄ ⁻²	Sulfato
SD	Sólidos Dissolvidos
SL	Sólidos Líquido
SS	Sólidos Suspensos
SSF	Sólidos Suspensos Fixos

SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Volatéis
ST	Sólidos Totais
TML	Tempo de Mistura Lenta
TMR	Tempo de Mistura Rápida
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UEM	Universidade Estadual de Maringá
u PtCo	Unidades de Prata-Cobalto (cor)
Zn	Zinco
°C	Graus Celsius
%	Porcentagem

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de um terço do planeta se encontra em situação de escassez quantitativa e qualitativa de recursos hídricos, seja por condições climáticas e/ou principalmente pela poluição das águas superficiais e subterrâneas, surgindo então a necessidade de implementação de sistemas que visem reciclar esses efluentes, preservando ao máximo o meio-ambiente (BRITO, 1999).

Observa-se cada vez mais a necessidade de se obter água em quantidade e qualidade. Porém, atualmente, na natureza existe cada vez menos água suficiente e em boas condições para atender a todas as necessidades da sociedade moderna. Logo, esforços devem ser efetuados para a diminuição do consumo, reciclagem e o tratamento de águas contaminadas (CRUZ, 2004).

Em termos ambientais, pode-se dizer que estas duas últimas décadas foram marcadas, no Brasil, por uma crescente conscientização dos cidadãos e empresas sobre os danos causados por uma verdadeira miríade de atividades humanas, quer nas suas mais elementares atividades em seus lares, quer nas indústrias (MOZETO e JARDIM, 2002).

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água, variando entre 120 a 180 litros por metro de tecido acabado, porque esta substância serve como meio de transporte para os produtos químicos adicionados aos processos, como também na remoção de excesso dos produtos indesejáveis impregnados no fio ou tecido (SILVA FILHO, 1994).

As características dos efluentes industriais geralmente são bastante complexas e variam essencialmente com o tipo de atividade e com o processo industrial utilizado. Em particular, na indústria têxtil, existem diferenças nas caracterizações desses efluentes devido aos diferentes tipos de fibras utilizados nas confecções de fios ou tecidos, ou seja, para cada tipo de fibra utilizada têm um tipo de efluente, cada um com suas próprias características. (SOUTO SILVA, 2007).

Especialmente o setor de beneficiamento, é responsável pela poluição, principalmente dos corpos de água, das regiões em que atua. Maiores exigências impostas pela legislação e cobranças sociais vêm criando a necessidade premente de mudar este quadro. Atualmente, as indústrias utilizam sistemas de gestão ambiental para aumentar a sua produtividade, seja na eficiência das máquinas, na redução dos custos ou agregando

alguma característica ao produto final, que possa valorizá-lo no mercado, gerando a menor quantidade de resíduos possível (PITOLI, 2000; TRALLI, 2000).

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 flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados (ex. Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS; ESPINOZA e LITTER; 2002).

Inúmeras alterações quanto às políticas e regulamentos, tanto em nível nacional como internacional, foram feitas especialmente nas últimas três décadas. Os valores limites dos parâmetros controlados foram se ajustando para proteger o meio ambiente. Esses valores são estabelecidos para cada indústria e diferem segundo os países. Normalmente os padrões quantitativos se estabelecem no setor têxtil para os seguintes parâmetros: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão (SS), pH, e temperatura. Em alguns casos se adiciona a cor e o cromo (SANIN, 1997).

Grande parte dos materiais presentes em um efluente têxtil é responsável por sua contaminação, e não são possíveis de serem removidos pela simples separação física. 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). Portanto, os despejos de lavanderias industriais normalmente são tratados por meio de processo físico-químico composto por coagulação/floculação/sedimentação. O uso de estações compactas que são empregadas para esta forma de tratamento é importante devido à localização da maioria das lavanderias em centros urbanos, onde há pouca disponibilidade de área (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

As lavanderias que tratam seus despejos usam geralmente os seguintes produtos químicos: sais de alumínio como coagulante (geralmente sulfato de alumínio); ajuste de pH com ácido clorídrico e cal ou soda, polímeros floculantes de policrilamida. Os sais de alumínio e os produtos convencionalmente empregados na correção do pH são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos à água ou ao lodo. Como principal desafio do processo destaca-se o lodo inorgânico, de difícil manuseio por parte das empresas em função do volume gerado e do elevado teor de umidade.

Os coagulantes naturais, também conhecidos como polieletrólitos, têm grande capacidade de adsorção de partículas ao seu redor. Quando utilizado na coagulação/floculação, acredita-se que o processo pode acontecer sem a ocorrência do fenômeno químico, não havendo reações de neutralização entre o coagulante e a água, para formar complexos gelatinosos, como ocorre com os coagulantes derivados de sais de alumínio e ferro (BORBA, 2001).

A principal vantagem dos coagulantes naturais é a biodegradabilidade. Além disso, devido ao alto índice de produção de lodo residual e a alta toxicidade dos coagulantes químicos é que estão sendo utilizados coagulantes naturais tanto para o tratamento de água potável, quanto para o tratamento de efluentes. Alguns exemplos de coagulante naturais são: tanino, moringa, casca de banana, quiabo, etc. Tais coagulantes naturais são efetivos em uma ampla faixa de pH, e tem como vantagem adicional a eliminação do uso de alcalinizantes (como soda ou cal). Além disso, metais não são acrescentados ao processo e proporciona uma redução no volume do lodo a ser descartado. Ainda, devido a sua composição orgânica, pode ser biologicamente degradado ou eliminado termicamente (BORBA, 2001).

A utilização dos coagulantes naturais: moringa (VIEIRA *et al.*; 2007) e tanino vegetal (MORAES *et al.*; 2007), como se pretende neste trabalho, aparenta ser adequada, uma vez que estes agentes incorporados ao lodo fertilizante não apresentarão problemas quanto a presença de metais tais como nos coagulantes convencionais a base de alumínio, ferro e etc.

Este trabalho visa, portanto caracterizar os efluentes bruto e tratado gerados pela estamparia, determinar o pH e as concentrações ótimas dos coagulantes por meio do ensaios em *Jar Test*, verificar a eficiência na remoção de cor, turbidez, DQO, Metais pesados, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais. Determinar as condições operacionais ótimas de agitação e sedimentação aplicados ao tratamento de coagulação/floculação de efluente de uma estamparia, localizada no município de Floráí - PR. Investigar as características; acidez volátil, alcalinidade, DBO₅, metais (Arsênio, Bário, Chumbo, Cromo, Ferro, Prata, Manganês, e Níquel) dos efluentes bruto e tratado da estamparia, bem como do efluente tratado pelos coagulantes. Além disso, realizar uma avaliação comparativa entres os coagulantes investigados e uma avaliação econômica preliminar dos coagulantes, Sulfato de Alumínio e Tanino.

Foram utilizados os seguintes tipos de coagulantes naturais: Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) e Tanino e de coagulante químico: Sulfato de Alumínio. Para a Moringa

foram testadas as concentrações de 1500 mg/L, 2000 mg/L, 2500 mg/L, 2800 mg/L e 3000 mg/L. Os coagulantes Tanino e Sulfato de Alumínio foram testados nas concentrações de 100mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L e 800 mg/L.

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos: no Capítulo 1 encontra-se o objetivo geral e específico, bem como a Justificativa do estudo; no Capítulo 2 relata-se conteúdo sobre a forma de produção da estamparia. Características e parâmetros encontrados do efluente têxtil; e legislação ambiental. Define-se o processo de coagulação/floculação, apresentando os fatores que influenciam este processo, os mecanismos de estabilização e os coagulantes investigados: *Moringa oleifera* Lam, Tanino e Sulfato de Alumínio. No Capítulo 3 encontram-se os materiais e métodos utilizados no projeto; matérias-primas, reagentes e procedimentos experimentais. Os resultados e discussão estão apresentados no Capítulo 4. E finalmente no Capítulo 5 estão apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estamparia

A produção de tecidos com desenhos colorido têm uma longa história. Corantes naturais e pigmentos com substâncias mordentes eram empregados em estamparia e aplicados com superfícies entalhadas em madeira, na China e na Índia no início da era cristã.

A estamparia direta, isto é, aplicação direta e fixação dos corantes/pigmentos no tecido, só foi desenvolvida muito mais tarde. Este processo, base de técnica de “silk-screen”, só foi possível com o desenvolvimento de polímeros que, formulados à tinta de estamparia, criassem condições de estampagem e fixação ideais. A estamparia direta com pigmentos foi a primeira desenvolvida por apresentar menor número de variáveis de processo e de aplicação tanto em tecidos puros como em mistura. A estamparia direta com corantes, devido às condições necessárias de reação, tem um maior número de variáveis de processo, incluindo o tipo de fibra a ser utilizada.

A estamparia difere do tingimento por produzir no material têxtil cores ou desenhos localizados. É uma das exigentes técnicas têxteis e a que mais se aproxima da arte.

Normalmente os motivos estampados repetem-se regularmente em intervalos regulares sendo que cada cor deve ser estampada separadamente. Normalmente são utilizadas de 1 a 6 cores, podendo chegar a 20 em artigos de luxo (BELTRAME, 2000).

Para estampar um tecido, é necessário antes de tudo ter passado pelo pré-tratamento. Seguem-se, portanto, então as etapas de estamparia:

2.1.1. Preparação da pasta de estampar

A pasta deve ter uma alta viscosidade para que os desenhos formados não sofram deformação. Para isso deve conter um espessante, bem como o corante e uma série de produtos auxiliares necessários à sua fixação.

2.1.2 Estampagem “Screen printing” ou estamparia com tela

Consiste na aplicação de um padrão ou desenho em um tecido por passagem da pasta através de orifícios de uma tela. Esta superfície perfurada pode ser uma placa de metal ou tecido em que os orifícios são espaços deixados pelo cruzamento da trama com o urdume do tecido.

As telas são produzidas com fios de monofilamento de nylon ou poliéster para facilitar a lavagem e reter a menor quantidade de pasta. Estes tecidos além do baixo custo proporcionam boa resistência e possibilidade de variar a espessura do fio de tela. Ela deve ser estendida em um bastidor de madeira e algumas áreas em que a pasta não deve ser aplicada são vedadas pela pintura da tela com substâncias que fechem seus orifícios. A pasta de estampar deve ser viscosa e é espalhada sobre a tela com um rodo. A pressão faz com que a pasta passe pela tela através dos orifícios desimpedidos, colorindo o tecido nas regiões desejadas. Como cada tela só pode estampar a área de tecido de determinada cor, são necessárias tantas telas quantas forem as cores definidas no desenho.

Este processo é utilizado principalmente para estampar camisetas, e tem uma dependência muito grande da forma como o operador o realiza, pois estão envolvidas a velocidade da passagem do rolo, inclinação do rodo, pressão exercida, viscosidade da pasta, etc, dificultando a reprodutividade do processo.

A estamparia com tela ao ser automatizada tinha as telas fixas em suas posições e o tecido corria por um tapete de borracha entre cada uma das cores aplicadas. Este processo foi substituído posteriormente pela estamparia rotativa.

Para o processo de estampagem são necessários vários aditivos químicos. A Tabela 2.1 apresenta uma relação destes produto, podendo ter uma idéia da complexidade que o tratamento de efluente deste tipo de indústria exige. Em geral, como já discutido, a legislação regulamenta alguns parâmetros, comuns a diversos compostos.

Tabela 2.1: Relação de produtos de estamparias.

PRODUTO	FUNÇÃO	BASE QUÍMICA
ESPESSANTE	Concede características reológicas e viscosidade á pasta impedindo a migração para outras regiões	Alginato: Carboximatelcelulose: Polímeros acrílicos: Hidroxietilcelulose.
CORANTE OU PIGMENTO	Confere cor ao tecido estampado	Várias.
DISPERSANTE	Dispersam pigmentos ou corantes insolúveis na pasta	Nonifenol etoxilado.
LIGANTE	Proporciona a adesividade dos pigmentos (que não tem afinidade com a fibra) por polimerização.	Polímeros estireno-butadieno.
AGENTE HIGROSCÓPIO	Permite a paste ter um mínimo de umidade durante a termofixação, para que o corante tenha uma “carrier” da tinta para a fibra.	Uréia.
AJUSTADOR DE pH	Permite o pH ideal de reação do corante com a fibra ou para a polimerização do ligante na estampagem com pigmentos.	Carbonato de Sódio: Hidróxido de Amônio: Trietanolamina.
ANTIESPUMANTE	Evita a formação de espumas e bolhas da preparação da tinta e estampagen.	Emulsões de silicone: Hidrocarbontes alifáticos.
AMACIANTES	Melhora a toque final das estampas feitas com pigmentos.	Emulsões de silicone.

(Fonte: Alcântara e Daltin, 1996)

2.2 O efluente têxtil

Os efluentes têxteis são provenientes dos processos de polimento, tintura, estampagem e acabamento, pois cada etapa dessa requer lavagens sucessivas. Em média de 60 a 90% do consumo de água total é gasto na lavagem (DANESHVAR *et al.*, 2004; PENG e FAN, 2005).

Os despejos de estamparias possuem substâncias adicionadas na lavagem e sujeiras removidas das roupas. O sabão e outros detergentes presentes na água produzem uma suspensão relativamente estável contendo resíduos de sujeiras e fibras de tecidos. É comum, após prolongada estagnação do efluente, que se processe considerável decomposição por bactérias, ocasionando mau cheiro.

A Tabela 2.2 apresenta os dados investigados para a caracterização do efluente bruto e tratado realizado em uma lavanderia, por SILVEIRA NETO (2001).

Tabela 2.2: Composição dos efluentes de lavanderias.

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente tratado
Sólidos Totais (mg/L)	4620	3810
% Volátil de Sólidos Totais	38	22
Sólidos Suspensos (mg/L)	847	237
% Volátil de Sólidos Suspensos	88	82
pH	8,8	8,3
DBO (mg/L)	548	387
DQO (mg/L)	1596	658
Cor	9488	1625
Turbidez	2550	562

Fonte Adaptada: Silveira Neto (2001).

De acordo com a Tabela 2.2, a remoção de matéria orgânica foi baixa (cerca de 30 e 60% para DBO e DQO, respectivamente). Possivelmente, a salinidade e o pH elevado inibem a ação bacteriana na degradação dos compostos orgânicos do efluente conforme sugere a literatura (e.g. APHA, 1995). Isto explica uma maior remoção de DBO em relação à DQO (SILVEIRA NETO, 2001).

Houve elevação da parcela fixa de sólidos totais de 62% para 78%, o mesmo não ocorreu com os sólidos suspensos. Entretanto, a remoção destes foi mais elevada (em torno de 72%). Na estação existente, a cor e a turbidez apresentam-se em elevadas quantidades e foram reduzidos em 83% e 78%, respectivamente. Valores elevados de pH do efluente bruto e tratado implicam em uma menor eficácia dos coagulantes empregados no *Jar-test* para remoção destes parâmetros (SILVEIRA NETO, 2001).

2.2.1 Caracterização do efluente têxtil

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento do projeto e da operação de uma planta de tratamento. Além disso, deve estar de acordo com os limites permitidos pela legislação ambiental vigente.

2.2.2 Parâmetros encontrados em efluentes têxteis

A indústria têxtil é um dos maiores consumidores de produtos químicos, sendo estes aplicados na fabricação de fibras sintéticas, naturais e como auxiliares no beneficiamento. A extrema diversidade de processos, matérias-primas, produtos auxiliares, técnicas e equipamentos utilizados na indústria têxtil fazem com os despejos variem enormemente.

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. De acordo com o levantamento, 2,9 % da carga inorgânica dos despejos (considerada como o produto da vazão do despejo pela concentração de metais pesados e dos íons cianetos e fluoretos) e 11,4% de carga orgânica (determinada pelo produto da vazão pela concentração da matéria orgânica expressa em DBO_5 a 20°C provêm da indústria têxtil) (NIETO, 1993).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg, encontraram como média do efluente DQO de 1700 mg O_2/l e DBO de 550 mg O_2/l (valores três vezes superiores ao proveniente de águas residuárias comuns) (SANIN, 1997). Acredita-se que aqui no Brasil a situação não seja diferente.

Devido a sua não biodegradabilidade ou toxicidade, muitas substâncias utilizadas no processamento têxtil geram altos valores de DQO e problemas em sistemas de tratamento de efluentes biológicos (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 acha 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).

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 (LEOCÁDIA, 2000). A composição das substâncias recalcitrantes presentes nas etapas de beneficiamento de tingimento e estamparia poder ser analisada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Substâncias recalcitrantes presentes nos efluentes.

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

Fonte: (Adaptado de Aguiar e Schonberger, 1995)

Os metais pesados 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 ao enxofre. 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 corantes de complexos são formados por ligações químicas entre o metal e a molécula orgânica do corante. O metal é uma parte indispensável da molécula, pois é ele que determina a fixação da cor. Durante o tingimento, ele penetra no material têxtil, formando ligações estáveis (KERMER, 1995).

Os principais metais pesados ligados a corantes são o cobre (Cu), cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni) em quantidades compreendidas entre 2 a 5% (SANIN, 1997).

2.3 Legislação Ambiental

A legislação ambiental é muito complexa, mesmo aquela somente aplicada à indústria. Somente para efluentes têxteis existe uma especificidade muito grande de parâmetros para que um projeto de uma estação de tratamento entre ou continue em funcionamento.

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 cópia 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 o Art. 34 “Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005”, os efluentes de qualquer fonte poluidora 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.

Pode-se citar que para este Art. 34, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

No entanto, os critérios de toxicidade previstos baseiam-se em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente. Para os corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplica a condição anterior citada.

Para lançamentos de efluentes, deve-se obrigatoriamente respeitar as condições de lançamento conforme a Resolução “CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005”, ou seja:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L;

VI - ausência de materiais flutuantes.

Para um projeto de uma estação de tratamento de efluentes industriais, a legislação é a primeira condicionante. É importante ressaltar que devido as diferenças das legislações de um Estado Brasileiro para outro, muitas vezes inviabilizam a aplicação de uma mesma estação de tratamento de efluente que obteve êxito em um determinado região para outra.

2.4 Coagulação-Floculação

O processo de coagulação-floculação 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 (LICSKÓ, 1997; KAWAMURA, 1996).

O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica usada largamente. Sendo inclusive considerada o melhor tratamento para remoção de cor de efluentes (American Water Works Association, AWWA, 1989).

2.4.1 Coagulação

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 no seu interior suspensões e sistemas coloidais responsáveis respectivamente pela turbidez e cor; torna-se necessário remover esses colóides, devendo-se, portanto desestabilizá-los. Isto é feito pela adição de coagulantes e eventualmente produto auxiliar (BAUMANN, 1971).

A coagulação tem início assim que o coagulante é adicionado no efluente e dura fração de segundos. É dependente do pH, temperatura, quantidade de impurezas do meio líquido e dosagem de coagulante, ocorrendo sob condições de forte agitação (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990).

O sistema de mistura rápida tem propósito de dispersar rápida e uniformemente o coagulante por todo o meio líquido. A eficiência da coagulação depende do tipo de coagulante, da dosagem do coagulante, e de uma mistura rápida adequada, pois a coagulação está relacionada com a formação dos primeiros complexos de cátions metálicos hidrolisados. Esta reação de hidrólise é muito rápida e, para haver a desestabilização dos colóides, é indispensável a dispersão de alguns gramas de coagulante sobre toda a massa de água em um tempo muito curto, o que implica a necessidade de aplicá-lo em uma região de grande turbulência proporcionando uma distribuição uniforme do coagulante à água (AZEVEDO NETTO, 1976).

2.4.2 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: a) compressão da camada difusa, b) adsorção e neutralização, c) varredura, d) adsorção e formação de pontes, descrito a seguir:

a) 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 mante-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: i) para haver a coagulação, a quantidade de eletrólitos é praticamente independente da concentração de colóides na água; ii) 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).

b) Adsorção e Neutralização de Cargas

Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-colóide e colóide-solvente. Algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas, isto é unidas a superfície das partículas coloidais. Se essas espécies possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, 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 relacionados com o mecanismo de compressão da camada difusa e o de adsorção e neutralização de carga (DI BERNARDO, 2000):

- a desestabilização dos colóides ocorre com dosagens bem inferiores;
- existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos colóides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção;
- é possível a reversão de carga superficial das partículas coloidais pela superdosagem de espécies absorvíveis.

c) Varredura

A formação de precipitados como $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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 colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta. O conceito do Potencial Zeta está associado à aplicação da diferença de potencial elétrico em uma amostra de água contendo colóides. Maiores detalhes da definição do Potencial Zeta serão discutido no item 2.6.1.4.

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.

d) 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 colóides (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).

2.4.3 Fatores que influenciam a coagulação

A coagulação é influenciada por fatores que devem ser pré-analisados segundo cada processo.

- **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, etc.

- **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 no 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 colóides, 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.

2.4.4 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 colóides 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 2.1 mostra a estabilização eletrostática.

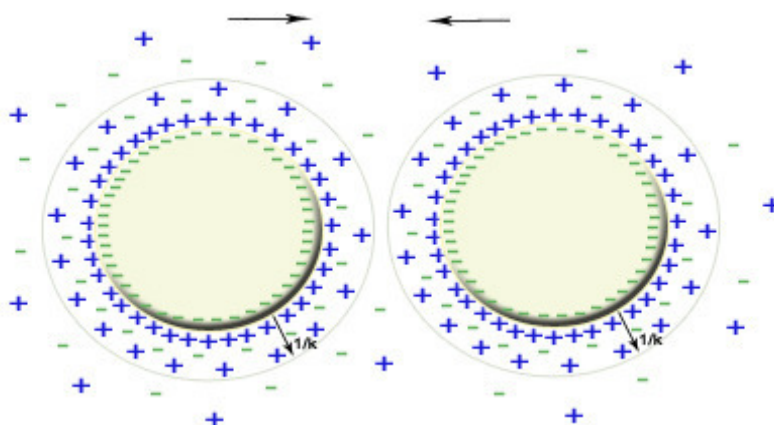


Figura 2.1: Mecanismo da Estabilização Eletrostática.

Fonte: RAHAMAN, 2003.

A estabilização eletrostática na Figura 2.1 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 (OH-) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (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 sobrepor às atrativas, mantendo - se as partículas distantes umas das outras reduzindo assim, a atuação das forças de atração (LEWIS, 2000).

2.4.5 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 BERNARDO, 1993). A Figura 2.2 mostra a estabilização estérica.

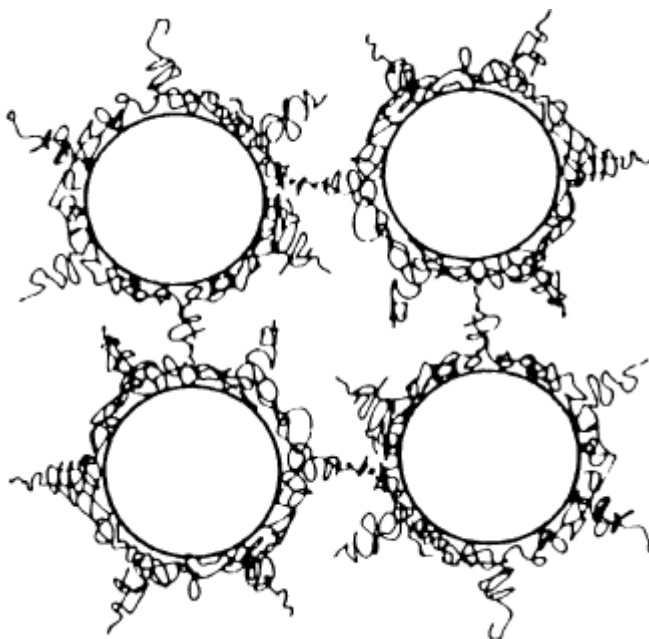


Figura 2.2. Mecanismo da estabilização estérica. Polímeros adsorvidos na superfície das partículas mantendo-as estáveis na suspensão.

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).

2.5 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 (FURLAN, 2008).

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).

A representação matemática da floculação 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 de:

- Movimento Browniano das partículas (floculação pericinética);
- Gradientes de velocidade devido à agitação (floculação 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 floculação (THOMAS *et al.*, 1999).

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

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

- pH entre 6 e 7 está numa variação efetiva para floculação com alumínio, mas sais de ferro, como 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 e
- tipo de reator incluindo o grau de mistura e a variação na escala e intensidade da turbulência.

O processo de floculação apresenta algumas desvantagens, tais como (KERMER e RICHTER, 1995):

- Realização preliminar de testes para cada efluente que se queira descolorir a fim de se determinar as condições ótimas de sedimentação/floculação. Estes testes são custosos e caros;

- O processo produz grande quantidade de lodo;
- O excesso de floculante catiônico, normalmente utilizado devido às variações do efluente para aumentar a eficiência do tratamento e permitir que moléculas escuras e menos reativas sejam removidas, leva a um alto nível de nitrogênio no efluente. Além disso, são tóxicos para os peixes, pouco biodegradáveis e inibem a nitrificação em plantas de tratamentos biológicos (COPPER, 1993).

2.6 Sistemas Coloidais

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 colóides na água é fortemente influenciado pela sua carga superficial. Cada partícula coloidal possui uma carga, geralmente negativa, que faz com que as partículas adjacentes sejam repelidas, impedindo assim que as partículas se aglomorem, resultando que as partículas permanecem dispersas e em suspensão no meio, conforme ilustra a Figura 2.3 (RAVINA, 1993).

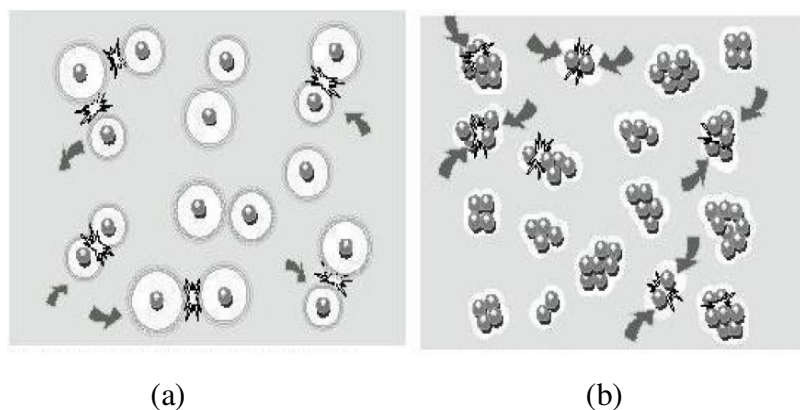


Figura 2.3: Partículas coloidais suspensas em meio aquoso (RAVINA, 1993).

(a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão. (b) Partículas “sem cargas”, livres para colidir e se agregar.

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 2.3 (b), visíveis que sedimentam com rapidez e podem ser filtradas com facilidade (RAVINA, 1993).

2.6.1 Interações entre as Partículas Coloidais

2.6.1.1 Força de Van der Waals

As forças de Van der Waals são forças atrativas que têm origem na interação de dipolos elétricos atômicos e moleculares, estando associadas às flutuações na densidade eletrônica dos átomos (ADAMSON, 1992).

Para dois átomos, a força atrativa de Van der Waal é inversamente proporcional à sétima potência da distância entre eles. Porém, para duas partículas constituídas de grandes números de átomos, as forças atuantes sobre cada par de átomos são aditivas, resultando em uma energia de atração inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as superfícies das partículas (DI BERNARDO, 1993).

2.6.1.2 Dupla Camada Elétrica (DCE)

O modelo da dupla camada elétrica é usado para visualizar o ambiente iônico nas vizinhanças de um colóide e explica como as forças elétricas repulsivas atuam.

As partículas coloidais possuem predominantemente cargas negativas, as quais atraem uma grande quantidade de íons de carga oposta (positiva), chamados de contra-íons presentes na solução. Porém, devido às dimensões das superfícies das partículas, apenas um número limitado de íons positivos consegue ser adsorvido formando uma rígida camada ao redor da superfície do colóide, camada esta denominada de Camada Compacta ou Camada de Stern (HUNTER, 1981).

Íons positivos adicionais são atraídos pela carga negativa do colóide, mas são repelidos pelos íons positivos da camada de Stern e também por outros positivos que tentam se aproximar do colóide. Um equilíbrio dinâmico se estabelece, formando uma camada difusa de contra-íons com maior concentração próxima ao colóide, diminuindo em função da distância até que um equilíbrio seja atingido.

De maneira oposta existe uma carência de íons negativos (chamados co-íons) ao redor da camada compacta, uma vez que os mesmos são repelidos pela carga negativa do

colóide. A sua concentração vai gradativamente aumentando em função da distância à medida que as forças repulsivas do colóide diminuem, até que um equilíbrio seja atingido.

O conjunto das camadas, compacta e difusa, resulta na denominada dupla camada elétrica (DCE), conforme ilustrado na Figura 2.4.

A espessura da camada depende da concentração de íons em solução, sendo que soluções mais concentradas significam maior presença de íons disponíveis para neutralizar a carga do colóide, resultando numa dupla camada com menor espessura. Por esse motivo observa-se que, um aumento da concentração de íons em solução ocasiona o fenômeno conhecido como “compressão da dupla camada elétrica” (RAVINA 1993).

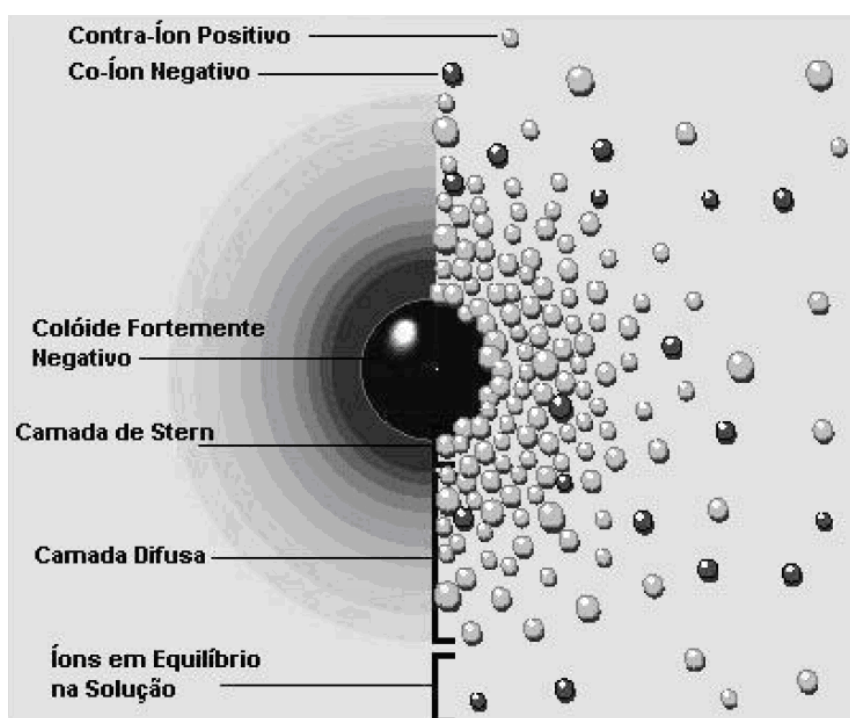


Figura 2.4: Modelo da Dupla Camada Elétrica.

Fonte: RAVINA, 1993.

Pela inacessibilidade de determinação do potencial elétrico da partícula, é comum na prática medir o potencial no plano de cisalhamento, situado entre uma partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial neste plano é conhecido como Potencial Zeta. A localização do plano de cisalhamento dentro da dupla camada elétrica, porém atualmente tem sido adotado como muito próximo de Camada de Stern (HUNTER, 1981).

2.6.1.3 Teoria DLVO – Balanceamento de Forças

A teoria DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey e Overbeek) é uma explicação clássica de como as partículas interagem. Baseia-se na resultante das contribuições de duas forças opostas, as forças eletrostáticas de repulsão (DCE) e as forças de atração (Van der Waals), mostrando com isto porque alguns colóides aglomeram e formam flocos e outros não (ADAMSON, 1990).

Assim, pela teoria DLVO, para se ter uma suspensão estável é necessário que as forças de interações repulsivas superem as forças de atração de Van der Waals. Desta forma, para curtas ou longas distâncias, como mostra a Figura 2.5, sempre o efeito entre as partículas é atrativo. No entanto, a partir de uma distância “d” da superfície da partícula, a repulsão predomina em um certo intervalo de distância.

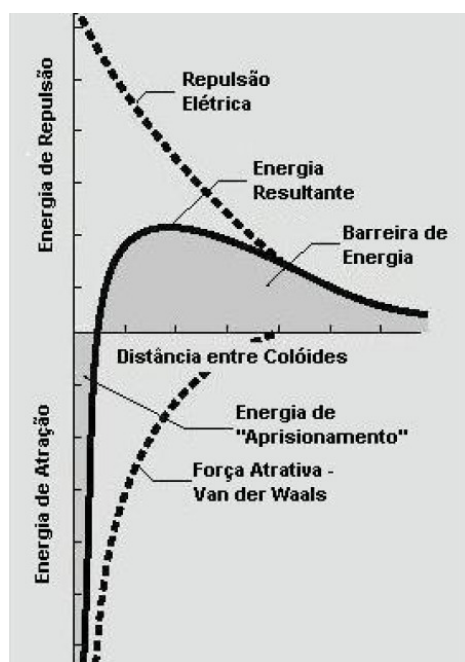


Figura 2.5: Barreira de energia para interação entre partículas coloidais (RAVINA, 1993)

2.6.1.4 Potencial Zeta

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de mobilidade das partículas devido as forças dielétricas. (AZEVEDO NETTO, 1976).

As forças eletrostáticas atraem os íons de carga contrária ao colóide, enquanto que a agitação térmica e o movimento browniano são responsáveis pela distribuição homogênea na massa líquida. Esse sistema composto de cargas, superfície do colóide e camada de sinal contrário, é chamado de dupla camada (AZEVEDO NETTO, 1976).

O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor (AZEVEDO NETTO, 1976).

O Potencial Zeta é positivo quando as partículas migram do pólo positivo para o pólo negativo, e negativo quando ocorre o contrário. As forças de Van der Waals, mais representativas do que as forças gravitacionais, diminuem à medida que aumenta a distância entre as partículas, não tendo efeito significativo, a não ser quando as partículas estão muito próximas.

Quando isto ocorre, as forças de Van der Waals provocam a aderência entre as partículas formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, o Potencial Zeta (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

2.7 Estudo Preliminares de Coagulação/Floculação em *Jar Test*

As dosagens de coagulante e auxiliar de coagulação necessárias para o tratamento de um efluente são de difícil determinação de forma analítica, pois existem complexas inter-relações entre o coagulante químico e os diversos componentes presentes nos efluentes a serem tratados. Para tanto, equipamentos conhecidos como *Jar Test* são utilizados para obter a dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura.

As fases de ensaio do *Jar Test* correspondem na prática às três etapas do processo: dispersão rápida do coagulante (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).

2.8 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; deve-se analisar cada caso, e para isto faz-se o ensaio de jarros (*Jar Test*), nos quais se verifica a eficácia dos distintos produtos. 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.

Para reagir e formar flocos é necessário que a água contenha alcalinidade natural ou alcalinidade proveniente dos auxiliares de coagulação. Os principais auxiliares de coagulação são: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio (GÓES, 2007). Os dois produtos, coagulantes e auxiliar de coagulação, são aplicados na água com agitação para se obter uma melhor homogeneização e formação dos flocos.

2.9 Tipos de coagulantes

2.9.1 Coagulante Químico

A escolha do coagulante frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados a adequabilidade à água bruta, 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 (DEMPSEY, 1984, citado por MORAES, 2004).

A coagulação/floculação, quando realizada com sais de alumínio e ferro, resulta em dois fenômenos: o primeiro, que é essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água, 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, cloreto ferroso 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 (BORBA, 2001).

O mecanismo de formação dos flocos ocorre por meio da neutralização entre a acidez do coagulante e a alcalinidade da água, que por atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das partículas, formam os flocos. Esses são maiores, mais pesados, dotados de ligações iônicas, e têm tendência de se precipitarem quando há uma diminuição da velocidade de fluxo da água (BORBA, 2001).

Os coagulantes convencionais só têm eficiência se a água bruta contiver alcalinidade natural ou adicionada, caso contrário não ocorrerá a coagulação/floculação, devido a grande quantidade de prótons liberado pelo coagulante (BORBA, 2001).

2.9.1.1 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, seu baixo custo, e 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).

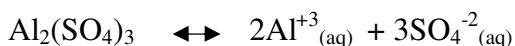
A espécie química do Sulfato de Alumínio tem por fórmula química $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, em que “n” representa aproximadamente 14 a 18 moléculas de água de cristalização. Quando anidro tem peso molecular igual a 342,16, e decompõe-se à temperatura de 600°C com desprendimento de anidrido sulfúrico. O produto com 14 moléculas de água de cristalização é em torno 12% mais duro do 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. O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica usada largamente. Algumas das limitações deste método são os altos custos de produtos químicos para a precipitação e o ajuste de pH, problemas associados com a remoção de água e o tratamento do lodo gerado e a alta concentração de cátion residual que permanece no sobrenadante. A *American Water Works Association* (AWWA) sugere a coagulação como o melhor tratamento para remoção de cor de efluentes (American Water Works Association, AWWA 1989).

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 serão mostradas algumas reações do coagulante:

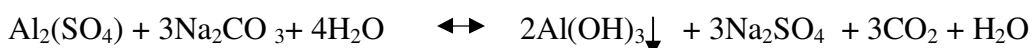
a) Formação de Produtos de Hidrólise

Hidrolização do sulfato de alumínio, formando hidróxido de alumínio:



b) Formação de Hidróxido Insolúvel

Sulfato de alumínio com a alcalinidade do carbonato de sódio:



Utilizando-se o sulfato de alumínio como coagulante, em água que possui cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor, próximo de 5,0 a 6,0. Por outro lado, quando se tem uma água com turbidez alta, o pH de coagulação ideal fica em torno de 7,0 a 8,2. (AMIRTHARAJAH, 1989 citado por CAMPOS *et al.*, 2005).

2.9.2 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 essa matéria orgânica não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação, sedimentação e desinfecção (SILVA, 2005).

O uso de uma matéria prima renovável, tal como os taninos vegetais, apresentam uma menor contribuição de ânions sulfatos ao lodo final, menor geração de massa de lodo, e obtenção de um lodo orgânico com maior facilidade de eliminação (CRUZ *et al.*, 2005).

Como auxiliares de coagulação/floculação, os polímeros apresentam vantagens em uma estação de tratamento (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).

Dentre os coagulantes naturais disponíveis, neste trabalho foi escolhido dois deles descrito a seguir.

2.9.2.1 *Moringa oleifera* Lam.

A moringa (*Moringa oleifera* Lam.) é uma espécie perene da família *Moringaceae*, originária do nordeste indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Pasquitão, Singapura, Jamaica e Nigéria (PIO, 1984; DUKE, 1987). A *Moringa oleifera* Lam 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 ou de valor alimentar (folhas, frutos verdes, flores e sementes) ou medicinal (todas as partes da planta) (PALADA, 1996; MAKKAR e BECKER, 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 (DUKE, 1987; MORTON, 1991).

No Brasil, a *Moringa oleifera* Lam é conhecida no Estado do Maranhão desde 1950 (AMAYA *et al.*, 1992). Atualmente, a cultura da moringa vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino, devido a sua utilização no tratamento de água para uso doméstico. Segundo Ndabigengere e Narasiah (1998), as sementes de *Moringa oleifera* Lam são uma alternativa viável de agente coagulante em substituição aos sais de alumínio, que são

utilizados no tratamento de água em todo o mundo. Comparada com o alumínio, as sementes de *Moringa oleifera* Lam conforme Figura 2.6, não alteraram significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão.

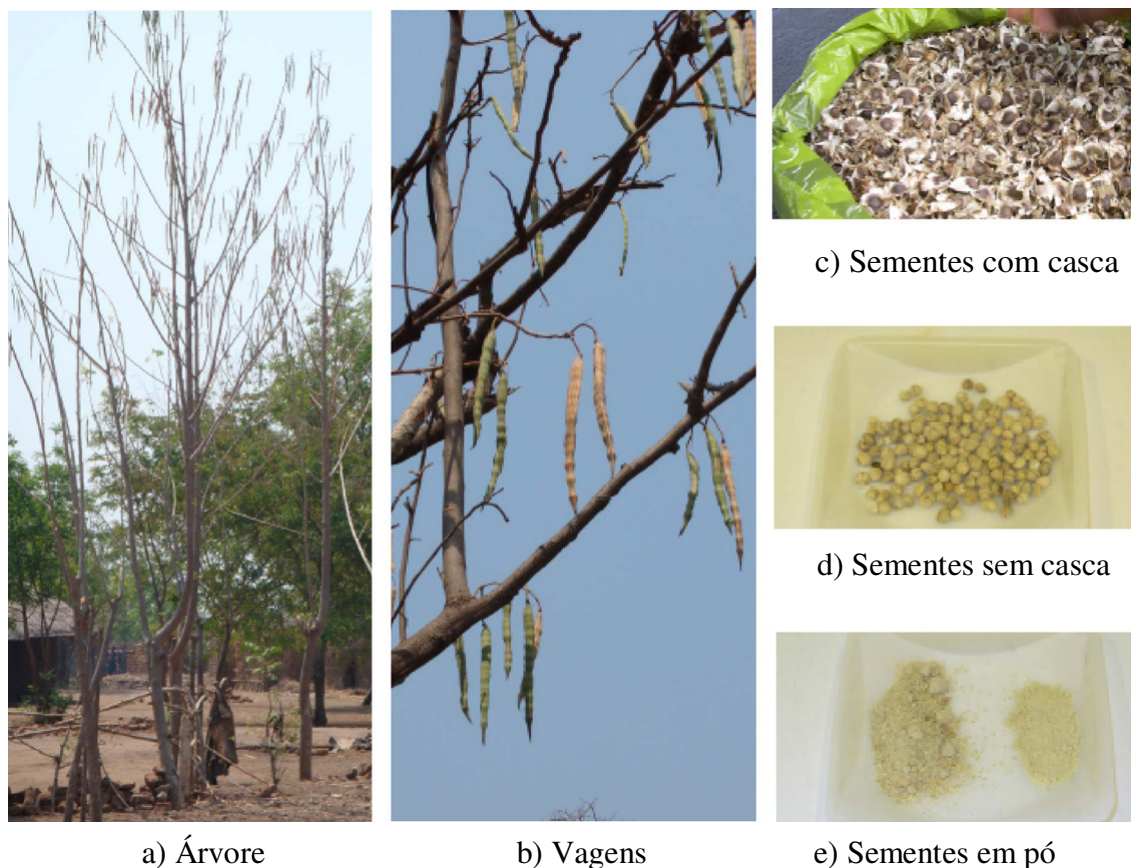


Figura 2.6: *Moringa oleifera* Lam.

Fonte: (M. PRITCHARD et al, 2010)

Gallão *et al.* (2006) determinaram a composição química das sementes de *Moringa oleifera* mostrada na Tabela 2.4, e verificaram que as mesmas têm 19% de lipídeos e 39% de proteínas.

Tabela 2.4: Composição química das sementes de *Moringa oleifera* 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

No entanto, o estudo de Oliveira *et al.* (2009), a composição centesimal das sementes da *Moringa oleifera* Lam (Tabela 2.5), é diferente se comparado com o investigação feita por Gallão *et al.* (2006), citada na Tabela 2.4. Isto é se justifica principalmente pela diferença climática e qualidade do solo, em que a *Moringa oleifera* Lam é plantada.

Tabela 2.5: Composição química das sementes de *Moringa oleifera* 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

No estudo de Gueyrard *et al.* (2000) observaram que há mais evidência de que o responsável pela ação coagulante da *Moringa oleifera* Lam seja um composto amídico. As sementes de *Moringa oleifera* Lam contêm entre 8 e 10% de glucosinolatos, 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 2.7 mostra a estrutura do glucosinolato.

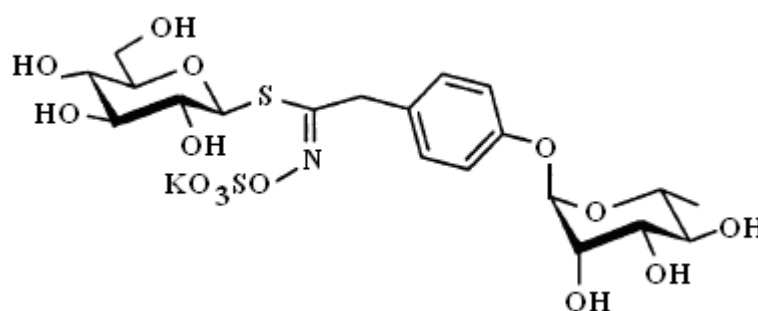


Figura 2.7: Estrutura de glucosinolato presente na semente de Moringa.

Fonte: 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 isoelétrico (pI) entre 10 e 11 (NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998). A capacidade de coagular/flocular colóides 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).

Quando a coagulação/floculação é realizada por polieletrólitos, não há reações de neutralização entre o coagulante e a água 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 coagulação/floculação praticamente independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de valores de pH, entre 4,0 e 12,0 (BORBA, 2001).

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).

O amido é reportado como um produto que também tem o papel de agir como coagulante. Silva e Santos (2007), estudaram a combinação do Sulfato de Alumínio com o amido de milho e verificaram que o uso do polímero natural de amido de milho pode aumentar consideravelmente a eficiência de remoção de sólidos suspensos, diminuindo a dosagem do coagulante primário.

De fato, Marinelli *et al.* (2000) utilizaram amido catiônico de milho como auxiliar de coagulação/floculação e reportaram que o amido apresentou certa vantagem concorrendo

para a obtenção de água decantada de melhor qualidade. Para as maiores dosagens de amido, o desempenho de amido de milho comum e híbrido foram próximos e satisfatórios em termos de remoção de turbidez e cor aparente.

Apesar da existência de 6% de amido na *Moringa oleifera* Lam, nenhum trabalho foi encontrado a respeito da possível contribuição deste componente na coagulação. Mesmo assim, as vantagens da utilização deste coagulante natural são comparadas com os coagulantes químicos convencionais, sendo: não necessitar de ajustes de pH e alcalinidade; não afetar o pH do meio; não causar problemas de corrosão; ser de fácil acesso e produzir um baixo volume de lodo que tem a vantagem extra de ser biodegradável (GHEBREMICHAEL, 2005).

Por outro lado, Silva *et al.* (2007) utilizaram o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam no tratamento de águas residuárias proveniente de reatores anaeróbios. Os autores reportam que, comparativamente ao cloreto de ferro, e particularmente para as condições estudadas, a aplicação do coagulante natural moringa como pós tratamento físico-químico de efluentes anaeróbios não se apresenta como uma alternativa viável, tanto em relação à praticidade, quanto ao desempenho.

Em estudos realizados por Ndabigengesere e Narasiah (1998) puderam concluir que a coagulação utilizando sementes de *Moringa oleifera* não afetou significativamente a qualidade da água tratada. No entanto, a concentração de matéria orgânica na água tratada aumentou consideravelmente com a dose de solução de moringa. Isto ocorre porque esta matéria orgânica pode exercer uma demanda de cloro e também atuar como precursor de trialometanos durante a desinfecção com cloro. Também é sugerido que sementes de *Moringa oleifera* sejam utilizadas como um coagulante na água e no tratamento das águas usadas, somente após uma adequada purificação das proteínas ativas. Os autores reportam que comparado com o tratamento com Sulfato de Alumínio, a semente de *Moringa oleifera* não precisa de ajustes de pH e alcalinidade, e não resulta em problemas de corrosão, além de produzir um volume muito menor de lodo, que não é perigoso.

A sequência do tratamento de águas residuais estudadas por Bhuptawat *et al.* (2007), isto é, coagulação/floculação, decantação, e filtração; alcançou uma remoção de 64% da DQO. Embora a maioria da remoção é evidenciada durante a fase de filtração, esse resultado foi obtido com a combinação de 100mg/L de moringa com 10mg/L de Sulfato de Alumínio.

Até o momento, nenhuma evidência de que estas sementes possam causar algum efeito 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 oleifera* Lam não apresenta nenhum risco à saúde, já que além de atuar como agente clarificante de águas turvas e coloridas, essas sementes também possuem inúmeros usos na alimentação humana.

2.9.2.2 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 moleculares (TANAC, 2008).

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, 2000; ÖZACAR e SENGIL, 2003; TANAC, 2003; SILVA *et al.*; 2004).

Nos últimos vinte e cinco anos, a indústria nacional interessou-se não só pela ideia como efetivamente investiu na pesquisa e desenvolvimento de produtos floculantes orgânicos biodegradáveis de origem vegetal. Alguns floculantes 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). Os autores comentam ainda que estes coagulantes, à base de tanino, são extraídos da casca da acácia negra ou mimosa, Figura 2.8, 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 2.8. Acácia Negra ou Mimosa.

Fonte: www.arbolesornamentales.com/Acaciamelanoxylon.htm (2008)

A classificação dos taninos está baseada nas características estruturais e propriedades químicas (KHANBABAEE e REE, 2001) e dividem-se em dois grupos principais (HAGERMAN, 2006; 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 a base de precipitação das proteínas, utilizando sais metálicos e pelo método denominado de Lowental, sendo que a oxidação dos polifenóis é realizada pelo oxidante 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).

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.

Moraes *et al.* (2007) estudaram a avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez em água final produzidas, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais. Ensaio foram realizados em aparelho de jar-test, com águas superficiais de cor/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 22mg/L). Para valores de pH mais altos, melhores resultados foram obtidos em concentrações de coagulantes também mais altas, acima de 30mg/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 Vananacôr 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.

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), parecem apresentar de moderado a 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 2.9.

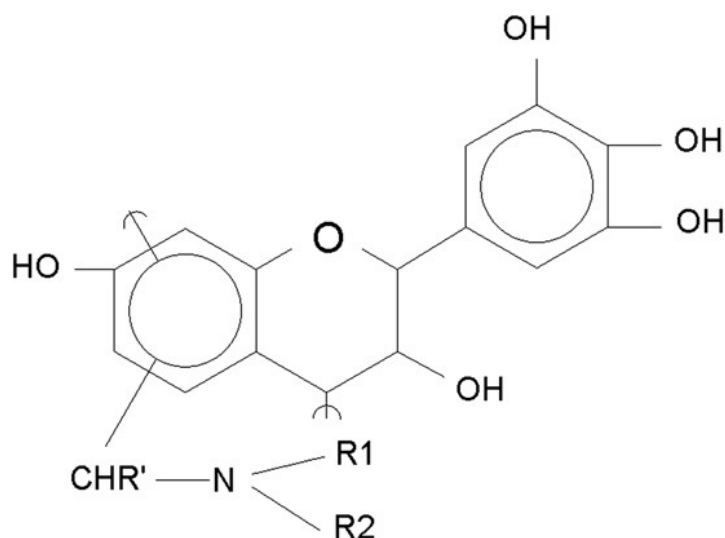


Figura 2.9: Estrutura do Tanino

Fonte: SÁNCHEZ-MARTINZ *et al.* (2010).

Assim, em pH igual a 6 os PBT apresentam-se com uma moderada-elevada massa molar média, como um polieletrólito catiônico solúvel, com densidade de cargas de aproximadamente 3 mqv/g, sendo capaz de desestabilizar suspensões de caolinita por neutralização de cargas. Em condições de 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).

2.10. Aplicações e Vantagens dos Coagulantes Naturais em relação aos Coagulantes Químicos

Apesar das potencialidades e vantagens da *Moringa oleifera* Lam e do Tanino como coagulantes naturais, não foram encontrados na literatura trabalhos referentes e específicos para tratamento de efluente de estamparia industrial, utilizando estes coagulantes.

Porém, os coagulantes/floculantes naturais têm demonstrado vantagens em relação aos coagulantes químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais (MORAES, 2004).

Cruz *et al.* (2006) afirmam que o uso de uma matéria-prima renovável, tal como os taninos vegetais, apresenta uma menor contribuição de ânions sulfatos ao lodo final, menor geração de massa de lodo, e obtenção de um lodo orgânico com maior facilidade de eliminação.

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. Este estudo foi obtido comparando o coagulante químico, Sulfato de Alumínio, e o coagulante natural, *Moringa oleifera* Lam, com a concentrações ótimas em torno de 120 mg/L e 500 mg/L, respectivamente, conforme apresenta a Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Remoção da Cor e Turbidez do Efluente Bruto e Tratado.

Coagulante	Concentração (mg/L)	Remoção % Efluente Bruto		Remoção % Efluente Tratado	
		Cor	Turbidez	Cor	Turbidez
Al ₂ (SO ₄) ₃					
	20	59	56	22	38
	40	54	52	25	40
	80	59	56	22	38
	120	63	64	27	42
Moringa	100	63	58	58	67
	200	84	83	57	64
	400	90	89	67	73
	500	92	92	68	76

Fonte Adaptada: SILVEIRA FILHO (2001).

Santos *et al.* (2004) comprovaram a desvantagem do incremento de carga orgânica ao efluente tratado com coagulante de *Moringa oleifera* Lam, o que exige maior esforço em etapas posteriores às etapas de coagulação/floculação. Todavia, as cascas da *Moringa oleifera* Lam 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 oleifera* Lam pode praticamente anular esse efeito de acréscimo de carga orgânica ao efluente.

A *Moringa Oleifera* Lam é eficiente para tratar água com alta turbidez sem apresentar risco para o ser humano. E, quanto comparado ao Sulfato de Alumínio, não altera significativamente o pH e a alcalinidade da água após o tratamento e não causa problema de corrosão (GUEDES, 2004).

Estudos realizados por Machado (2004) apontam para as vantagens de utilização da coagulação/floculação empregando-se o coagulante Tanino, sobre a caracterização de efluente têxtil, e intensidade da cor. A Tabela 2.7 resume as condições operacionais otimizadas que permitiram a obtenção dos dados comparativos entre os coagulantes, Sulfato de Alumínio e Tanino. 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.

Tabela 2.7: Parâmetros investigados para a comparação entre os coagulantes, Sulfato de Alumínio e Tanino

Parâmetros	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Tanino
pH	3,5 – 4,0	3,5 – 4,0
Concentração (mg/L)	200	200
Tempo Mistura Rápida (min)	5	5
Tempo Mistura Lenta (min)	15	15
Tempo de Sedimentação (min)	1	15
% Redução de Cor	99	88,5
Volume de Lodo Gerado (mL/L)	19,2	30

Fonte adaptada: MACHADO, 2004

A aplicação de coagulante vegetal, Tanino, no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial foi estudo por Cruz (2004). Comparações entre o coagulante Tanino e Sulfato de Alumínio levam a conclusão de que a remoção da turbidez é mais eficiente com o Tanino pois utilizou-se 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 7). Além disso, o Tanino conseguiu remover os sólidos suspensos e uma fração considerável, da carga orgânica e de surfactantes, menor do que 80%.

Deve-se ressaltar 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 a 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 (CRUZ, 2004).

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 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 produto único; eliminação de mão de obra na preparação de insumos e redução de consumo de energia elétrica.

Como auxiliares de coagulação/floculação, os polímeros apresentam vantagens em uma estação de tratamento (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: (i) a natureza da alcalinidade da água não é consumida durante o processo de tratamento; (ii) o lodo gerado após tratamento apresenta tanto um menor volume como se encontra livre de metais pesados quando comparado com o lodo gerado como uso de constituintes químicos e, finalmente (iii) 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.*, 2003).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados na pesquisa, compreendendo os testes e ensaios de laboratório realizados com o efluente.

A parte experimental desse trabalho 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), onde foram conduzidos os ensaios de coagulação/floculação e determinados a maioria dos parâmetros necessários para se avaliar a eficiência do tratamento de coagulação/floculação.

3.1 Matérias-primas e reagentes

O efluente utilizado foi coletado em tanque de equalização de 3.000 L da estamparia Rezzum Ltda – de Floraí - PR. A estação de tratamento da empresa consistia no reaproveitamento da água com sujidades de tintas provenientes da estamparia. A água utilizada no tratamento é armazenada em um reservatório e 1.000 L desta água era bombeados para o decantador.

O tanque de equalização recebia o efluente bruto e , juntamente era adicionado 1 kg de cal hidratada dissolvida em 2 litros de água limpa, tendo este a função de regular o pH do efluente. Em seguida, o efluente seguia para o decantador e o coagulante químico, Sulfato de Alumínio, na concentração de 650 mg/L é adicionado no decantador.

Depois de esperar 30 minutos, abre-se o registro do decantador para que o floco dos resíduos junto com a água suja escoava para o leito de secagem. O leito de secagem neste caso foi um filtro simples constituído de areia e pedra. O lodo fica retido na areia, onde depois de seco foi encaminhado ao aterro químico.

A água já tratada passa por um filtro de areia, para remoção de possíveis sólidos suspensos ainda presentes na água e armazenada na caixa de reaproveitamento, que era utilizada apenas para limpeza e lavagens de equipamentos e utensílios, pois mesmo tratada ainda não é indicada para consumo humano. Na Figura 3.1 é possível visualizar o fluxograma de processo de tratamento do efluente da estamparia.

Foram realizadas seis coletas do efluente bruto e quatro do efluente tratado na estamparia. As amostras foram coletadas nos meses de: Setembro/2009, Outubro/2009, Fevereiro/2010, Março/2010, Abril/2010 e Maio/2010. As amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Processo e Separação (LPS) da Universidade Estadual de Maringá, e armazenadas em galões de 15 litros e conservadas sob refrigeração a uma temperatura, aproximadamente de 20⁰C até o seu uso.

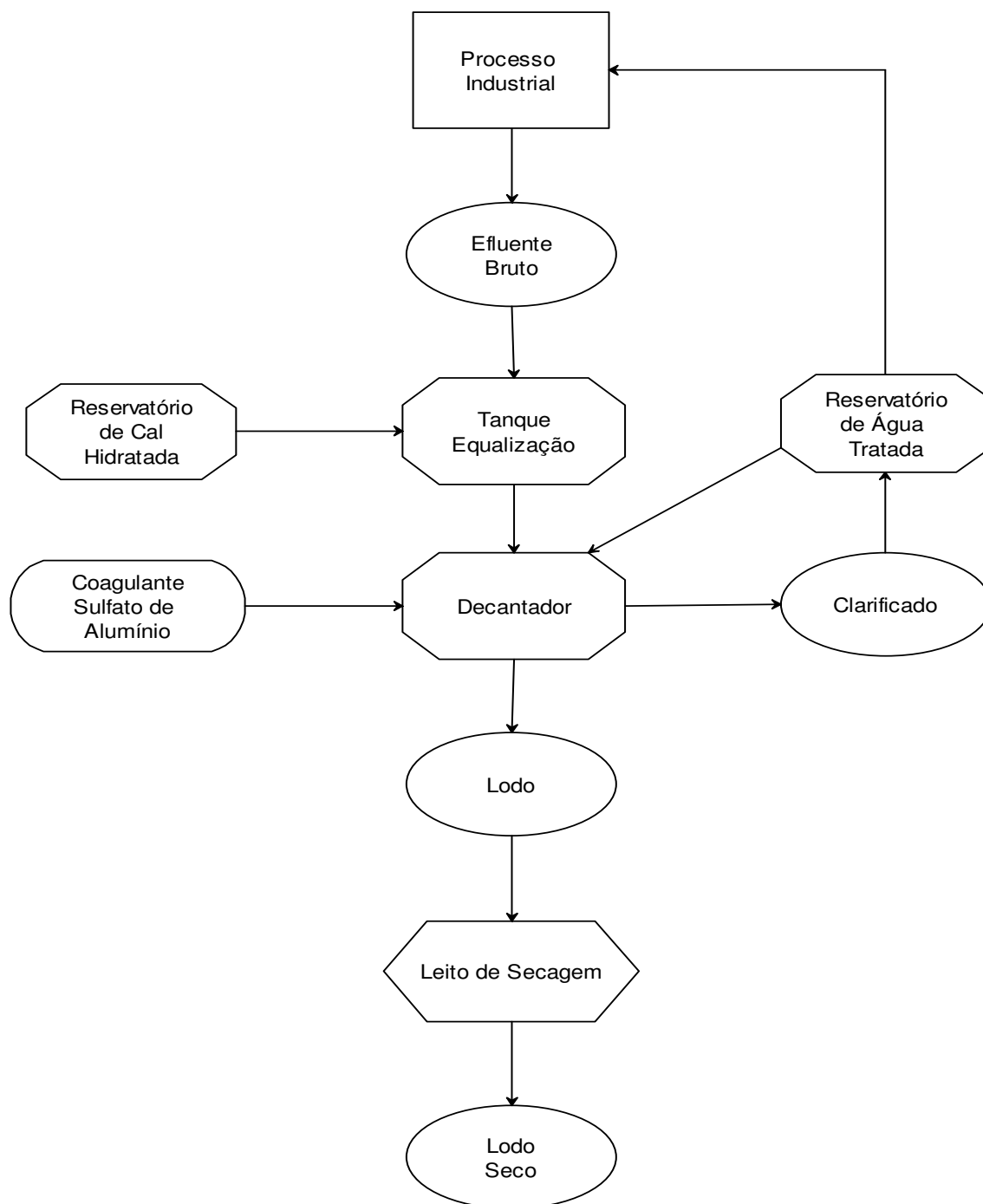


Figura 3.1. Fluxograma do processo de tratamento da empresa.

Foram utilizados 3 coagulantes diferentes: Sulfato de Alumínio na forma sólida, (Figura 3.2), o tanino vegetal (Tanfloc®) da forma sólida, fornecido pela empresa TANAC S/A, Tanfloc SG, (Figura 3.3); e sementes de *Moringa oleifera* Lam, as quais foram obtidas em uma fazenda local, (Figura 3.4).



Figura 3.2: Sulfato de Alumínio.



Figura 3.3: Tanino (Tanfloc SG)

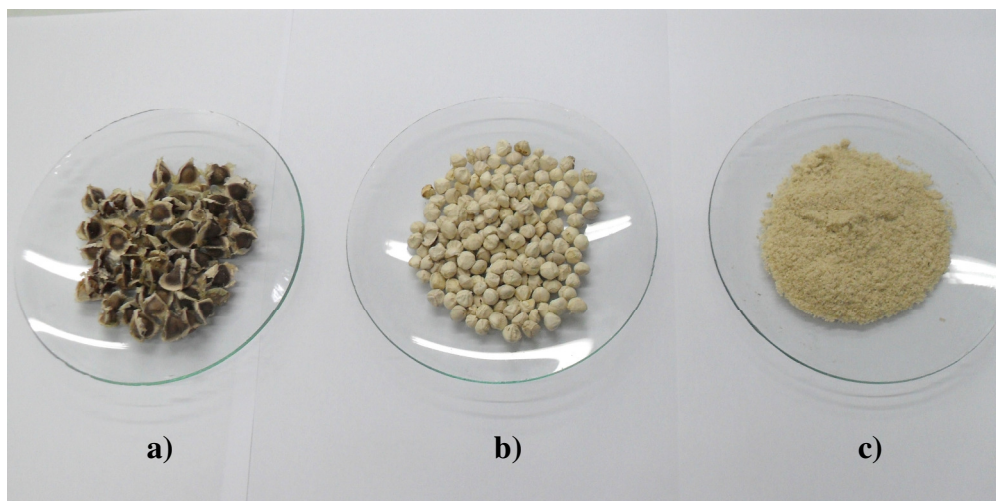


Figura 3.4: Semente da *Moringa oleifera* Lam com casca a), sem casca b), e na forma sólida em pó c).

3.2 Metodologia Experimental

3.2.1 Experimentos de Coagulação/Floculação

Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em equipamento jar-test simples, Milan – Modelo JT 101/6, com regulador de rotação das hastes misturadoras, em temperatura ambiente, apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Equipamento jar-test simples, Milan – Modelo JT 101/6, utilizado durante a pesquisa.

Os experimentos consistiram na adição de diferentes dosagens de coagulantes em uma amostra (500mL) de efluente em béqueres de prova. Para encontrar a concentração ótima do coagulante, fixaram-se as velocidades de mistura, conforme informado pela estamparia: velocidade de 95 rpm para a misturar rápida, 35 rpm para mistura lenta.

Inicialmente adotaram-se os tempos de misturas e sedimentação que são utilizados no tratamento de efluente da estamparia, ou seja, 5 minutos para o tempo de mistura rápida (TMR), 30 minutos para o tempo de mistura lenta (TML) e sedimentação (SED) de 30 minutos.

Na tentativa de se obter uma melhor otimização do processo de tratamento, foram diminuindo os tempos de mistura rápida para 2 minutos, tempo de mistura lenta para 20 minutos e de sedimentação 30 minutos, investigando-os de forma alternativa, conforme Tabela 3.1. Portanto, foram realizados seis ensaios para cada coagulante, variando-se o tempo de mistura rápida, tempo de mistura lenta, e sedimentação, com o objetivo de encontrar a concentração ótima adicionada de cada coagulante.

Tabela 3.1: Variação do tempo de mistura rápida, tempo de mistura lenta e sedimentação.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)
a)	5	30	30
b)	5	20	30
c)	5	20	20
d)	2	30	30
f)	2	20	30
g)	2	20	20

Após o ensaio de coagulação/floculação as amostras foram mantidas em repouso por um período de 20 ou 30 minutos, para que pudesse ocorrer a sedimentação do material e então foram analisadas.

Em seguida, foi coletado o sobrenadante da amostra de cada béquer, para análise dos parâmetros, a fim de verificar a eficiência de remoção pela comparação dos resultados com o efluente bruto.

A determinação dos parâmetros: DQO, cor, turbidez, sólidos totais (ST) e sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), foram feitos em duplicatas e pelos métodos estabelecidos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

(APHA, 1995), sendo reportado resultados com as unidades, mg O₂/L PtCo-APHA, FAU, e mg/L, respectivamente.

As análises foram realizadas com o auxílio de espectrofotômetro HACH, com medidas de cor, turbidez e DQO nos seguintes comprimentos de onda, respectivamente: 455, 860 e 600nm. O pH das amostras foi medido utilizando-se um pHmetro digital Digimed.

Para melhores resultados de tratamento do efluente com os coagulantes usados neste trabalho, foram analisados também os valores de alcalinidade e acidez volátil, DBO₅ e a presença dos metais no efluente. A metodologia de análise destes elementos é apresentada no item 3.3.

3.3 Análises físico-químicas

3.3.1 Alcalinidade e Acidez Volátil

Alcalinidade da água é a medida da sua capacidade de neutralizar ácidos ou absorver íons hidrogênio sem mudança significativa do pH (MORGADO, 1999), enquanto a acidez é a capacidade da água em neutralizar bases.

A alcalinidade influi na coagulação química quando se utiliza como agente coagulante o sulfato de alumínio, visto que este é doador de prótons em solução. Se a alcalinidade for baixa, a coagulação pode exigir a adição de alcalinizante para o ajuste do pH, mas se a alcalinidade e o pH forem altos, provavelmente haverá problemas nesse tipo de coagulação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Em teores elevados, a alcalinidade pode proporcionar sabor desagradável à água.

A acidez está relacionada com o condicionamento final da água em uma estação de tratamento, podendo ser necessário estabilizar o carbonato de cálcio por meio da adição de um alcalinizante, a fim de evitar problemas de corrosão no sistema de abastecimento (RICHER e AZEVEDO NETTO, 2003).

Maiores detalhes da metodologia sobre a acidez volátil e alcalinidade encontra-se no Anexo 1.

3.3.2 Cor

A cor de um efluente pode estar relacionada com sua idade. Efluentes novos ou recentes apresentam geralmente cores claras, cinza acastanhada. Com o tempo, há um aumento da concentração e de condições anaeróbias e a cor se torna cinza escuro e em último estágio preta (METCALF e EDDY, 1991).

No caso de efluentes têxteis, ricos em corantes, a cor é variada e intensa. Além da poluição estética, a cor impede a passagem da luz necessária para a realização da fotossíntese, responsável pela produção de parte do oxigênio necessário para a degradação da matéria orgânica via aeróbia (BELTRAME, 2000).

A cor das amostras foi determinada de acordo com o método padrão *Platinum – Cobalt*, o qual consiste na medida da absorbância da amostra em comparação com solução padrão de platina e cobalto. Para tanto se utilizou um espectrofotômetro HACH modelo DR/2010, onde foi realizada a leitura direta, sendo os resultados expressos em mg PtCo/L. A metodologia detalhada está descrita no Anexo 2.

3.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

É a medida que calcula a quantidade do oxigênio dissolvido num corpo d'água, consumido pela atividade bacteriana. A DBO₅ é proporcional ao tempo, ou seja, quanto maior o tempo mais matéria orgânica biodegradável é decomposta pela atividade aeróbia das bactérias. Por isso usam-se 5 dias como tempo padrão nas medidas de DBO de uma água ou efluente. Este índice é um bom indicador de quão poluída está uma água, pois quanto mais matéria orgânica tiver maior será sua DBO, isto é sua Demanda Bioquímica por Oxigênio. No caso de efluentes, o valor da DBO dirá quanto de oxigênio este consumirá ao ser lançado num corpo d'água, sendo, portanto uma medida de impacto negativo.

Se a DBO for muito alta, o oxigênio da água é rapidamente consumido, tornando-se redutor e tendo início a decomposição anaeróbia da matéria orgânica. Este tipo de decomposição é responsável pela produção de subprodutos poluidores e que degradam a qualidade da água. Dentre estes produtos pode-se citar: metano (CH₄), amônia (NH₃) e gás (H₂S), responsáveis pelo mau cheiro.

Um efluente com alto DBO_5 ao ser lançado num corpo de água, provocará o total consumo do oxigênio dissolvido, levando à morte todos os organismos dependentes do oxigênio dissolvido na água (CAD. SAÚDE PÚBLICA, 2001).

A determinação da DBO_5 foi realizada seguindo a metodologia descrita pelo Standard Methods (APHA, 1995). Maiores detalhes da metodologia encontram-se no Anexo 4.

3.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO, ou Demanda Química de Oxigênio, representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica de uma água residuária, sem a intervenção de microrganismos. Ela determina a quantidade de oxigênio necessária para oxidação de substâncias biodegradáveis ou não. Por isso, a DQO em um despejo é em geral, maior do que a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), em virtude da maior facilidade com que grande número de compostos podem ser oxidados quimicamente do que biologicamente.

A determinação da DQO foi feita por micrométodo, segundo American Public Health Association (APHA, 1995), por meio de digestão e quantificação fotométrica a 600nm.

Utilizou-se como digestor um reator HACH e, para leitura espectrofotométrica, um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, no qual era inserida uma curva padrão para os reagentes preparados no método. As determinações das concentrações de DQO nas amostras foram realizadas em duplicatas, utilizando os valores médios. Mais detalhes da metodologia encontram-se no Anexo 3.

3.3.5 Metais

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; zinco. A toxicidade dos metais é função também de seus números de oxidação (cromo trivalente e hexavalente, etc). 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).

O método mais comum para a remoção de metais pesados em um efluente é a precipitação. Eles precipitam sob a forma de hidróxidos através da adição de uma solução cáustica até um nível de pH correspondente à solubilidade mínima (FRUTOSO, VASCONCELOS, ESCALEIRA, 1999).

Para a determinação dos metais pesados nas amostras líquidas, foi seguida a metodologia descrita no Anexo 5 por meio do espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian, modelo SpectrAA B50.

3.3.6 pH

O pH é um parâmetro importante na determinação da qualidade de despejos pois condiciona as reações químicas do meio.

A determinação do pH foi feita com a utilização de um potenciômetro e eletrodos (pHmetro). O pHmetro utilizado foi Digimed modelo DM-2 seguindo a metodologia descrita no manual do aparelho.

3.3.7 Sólidos

Os sólidos correspondem a toda matéria que aparece como resíduo após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-fixada, durante determinado tempo.

O método utilizado determina a porção do resíduo da amostra por meio de pesagem da amostra seca e calcinada. Um volume conhecido de amostra é filtrado em filtros de microfibras e depois seco por 12 h em estufa a 105-110 °C. É pesado, para em seguida ser calcinado em mufla a 550 °C. A metodologia utilizada está descrita no Anexo 6.

3.3.8 Turbidez

A turbidez pode ser definida como sendo o grau de redução que a luz sofre ao atravessar uma certa quantidade de água, devido a presença de partículas e substância que esta contém.

A turbidez foi determinada a partir de uma pré agitação da amostra para a dispersão e homogeneização dos materiais presentes. Foi utilizado um espectrofotômetro HACH, para

a leitura da turbidez de forma direta, com os resultados expressos em FAU (Formazin Attenuation Unit). A metodologia detalhada está descrita no Anexo 7.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão dos experimentos realizados no presente projeto de pesquisa para o tratamento de efluente têxtil.

4.1 Caracterização do Efluente Bruto

A caracterização do efluente bruto seguiu os mesmos padrões de análises do efluente tratado com os coagulantes após a coagulação/floculação. A Tabela 4.1 apresenta a caracterização do efluente feita nos meses de coleta, na qual pode ser observada uma grande variação de DQO, cor e turbidez das amostras, em cada coleta.

Tabela 4.1: Caracterização das amostras coletadas na estamparia.

Coletas	DQO (mg O₂/L)	Cor (PtCo APHA)	Turbidez (FAU)	pH
1) Set/09	2659,73	14175	5082	7,49
2) Out/09	1410,3	7392	1722	7,45
3) Fev/10	6977,6	31185	7902	7,19
4) Mar/10	5317,2	19311	4998	7,19
5) Abr/10	4301	15620	4042	7,45
6) Mai/10	4589,1	16667	4313	7,35

Nota-se que não ocorreram significativas variações nos valores do pH para o efluente bruto. O pH variou de 7,19 a 7,49, dentro da faixa exigida pelo CONAMA/2005 n^o 357, entre 5 e 9.

Os demais parâmetros investigados na Tabela 4.1, (DQO, Cor e Turbidez) apresentam significativas variações, estando em elevadas quantidades, devido principalmente à grande quantidade de insumos empregados na estamparia (sabões, detergentes, amaciantes, etc), corantes desprendidos e as sujeiras liberadas durante o processo. Outro motivo, para tal variação entre a DQO, cor e turbidez, é que durante as coletas ocorreram mudanças na produção da empresa, de acordo com a tendência da moda. Alterações deste tipo se refletem em mudanças nos corantes e demais compostos utilizados.

A cor forte é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado aos corantes, principalmente aos corantes solúveis em água. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até a baixas concentrações (SARASA *et al.*, 1998). Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN e LIU, 1994).

Na Figura 4.1, referente às coletas, pode se observar que os sólidos totais apresentam uma maior quantidade para os sólidos suspensos em relação aos sólidos dissolvidos.

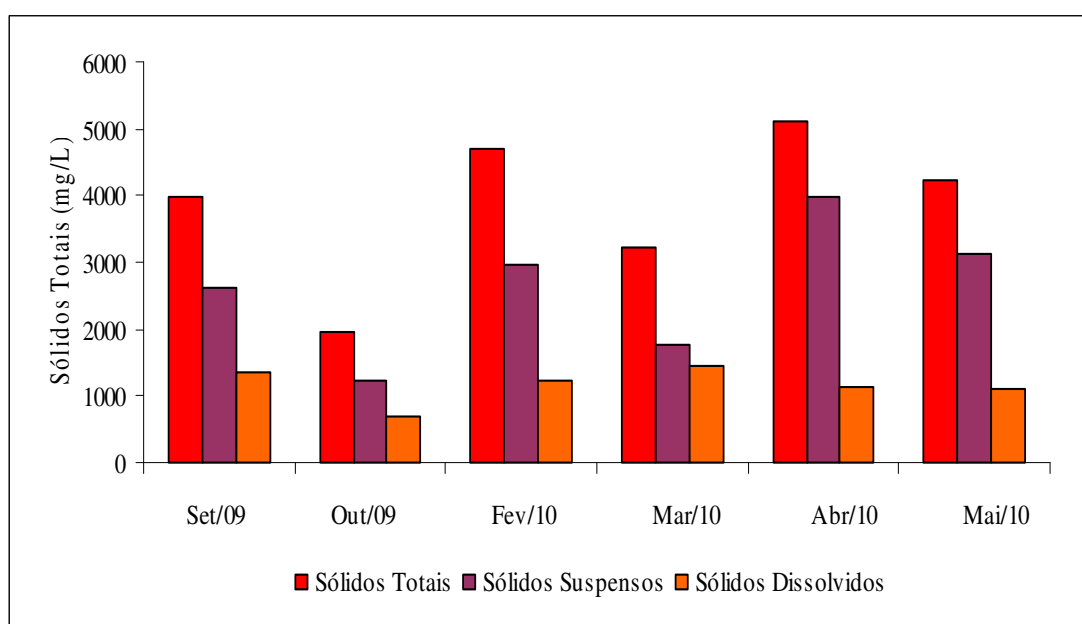


Figura 4.1: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o efluente bruto.

Na Figura 4.2, nota-se que dentro dos sólidos suspensos totais, observa-se uma predominância dos sólidos suspensos voláteis, os quais representam a quantidade de matéria orgânica que pode ser removida por tratamento biológico.

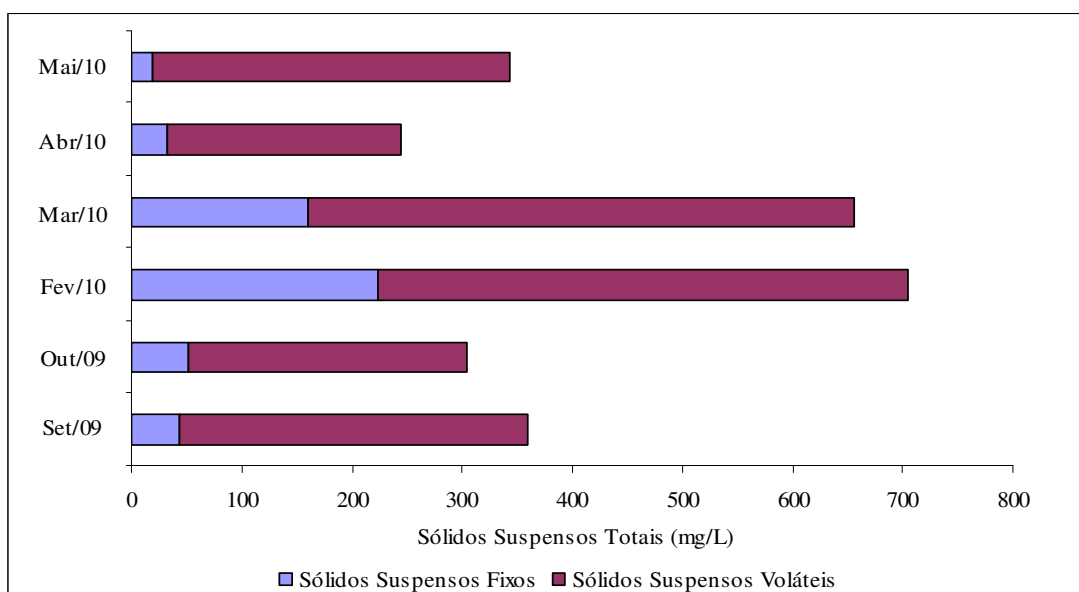


Figura 4.2: Concentração de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.

Na Tabela 4.2 estão alguns valores físico-químicos do efluente bruto, referente às coletas realizada no mês de Maio de 2010. Nota-se que a concentração dos metais encontram-se todos abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA/2005 n^o 357, exceto para o arsênio, manganês e mercúrio, que se encontram acima da faixa estabelecida.

Tabela 4.2: Características físico-químicas do efluente bruto, referente a coleta de Maio de 2010.

Descrição	Resultados	CONAMA
Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH/L)	295	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	368	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	818	-
Sólidos Totais (mg/L)	5702	-
Arsênio (mg/L)	2,194	0,500
Bário (mg/L)	3,364	5,000
Chumbo (mg/L)	0,642	0,500
Cromo (mg/L)	0,015	0,500
Ferro (mg/L)	1,543	15,000
Prata (mg/L)	0,038	0,100
Manganês (mg/L)	0,529	1,000
Mercúrio (mg/L)	0,035	0,010
Níquel (mg/L)	0,289	2,000
Zinco (mg/L)	0,652	5,000

Pode-se evidenciar que os parâmetros investigados na caracterização do efluente bruto em estudo estão em quantidade elevadas. Portanto, todos os parâmetros analisados para o efluente bruto no presente trabalho, estão em desacordo com a legislação ambiental, o que acarreta a necessidade ou melhorias no tratamento para a diminuição do impacto do efluente ao meio ambiente, caso este não tiver um tratamento adequado.

Assim, esta foi a motivação para o estudo de alternativas para melhoramento da estação de tratamento, por meio da coagulação/floculação.

4.2 Caracterização do Efluente Tratado na Estamparia

Durante os meses de coletas do efluente bruto, foram coletadas 4 amostras do efluente tratado pela estamparia, e a caracterização dos efluentes tratados foi feita seguindo os mesmos padrões de análises, após a coagulação/floculação, conforme descrito na metodologia.

Na Tabela 4.3, é possível verificar os valores de DQO, cor, turbidez e pH, bem como os meses de coletas do efluente tratado.

Tabela 4.3: Caracterização do efluente tratado na estamparia.

Coletas	DQO (mg O₂/L)	Cor (PtCoAPHA)	Turbidez (FAU)	pH
1) Set/09	812,4	195	79	7,25
2) Fev/10	511,4	189	61	7,74
3) Abr/10	482,2	173	58	7,46
4) Mai/10	768,9	127	45	7,64

De acordo com a Tabela 4.3, a DQO apresentou variações significativas, estando em elevadas quantidades para o primeiro e o último mês de coleta, e em concentrações menores nos outros dois meses de coleta.

Para a cor e turbidez observa-se que ocorreram variações. Isso é devido a insumos empregados na estamparia (sabões, detergentes, amaciantes, etc), corantes desprendidos e as sujeiras liberadas durante o processo.

Nota-se que o pH é o parâmetro que apresentou maior estabilidade nas análises feitas para todas as coletas, inclusive estando dentro da faixa exigida pelo CONAMA/2005 nº 357, pH entre 5 e 9.

Na Figura 4.3, nota-se que a concentração de sólidos totais está aproximadamente entre 3300 mg/L e 2400 mg/L. Apesar dessa significativa variação, pode-se verificar que a

presença de sólidos suspensos sempre foram maiores que a de sólidos dissolvidos. Na Figura 4.4, nota-se que dentro dos sólidos suspensos totais, observa-se uma predominância dos sólidos suspensos voláteis.

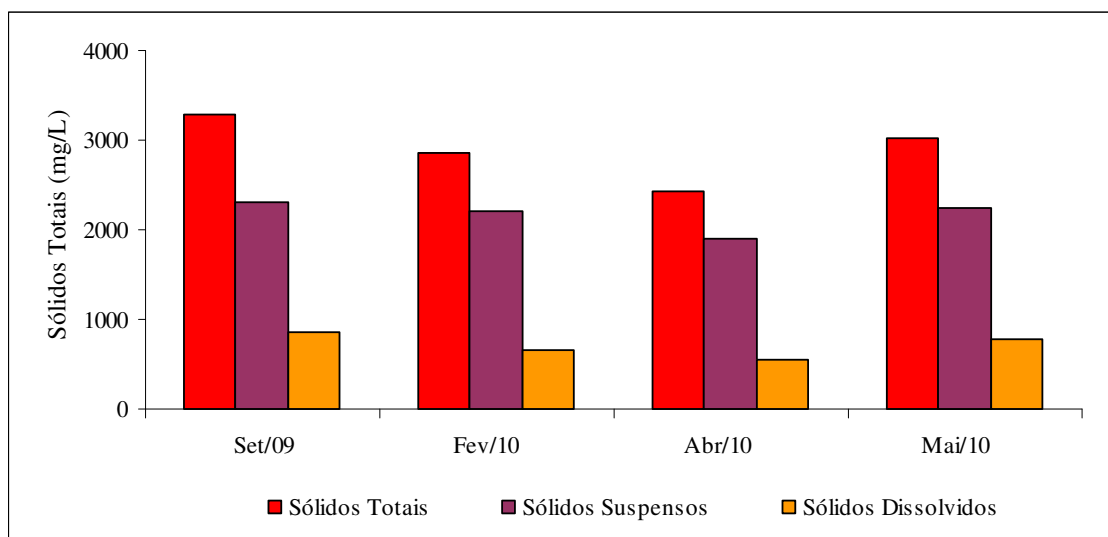


Figura 4.3: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o efluente tratado.

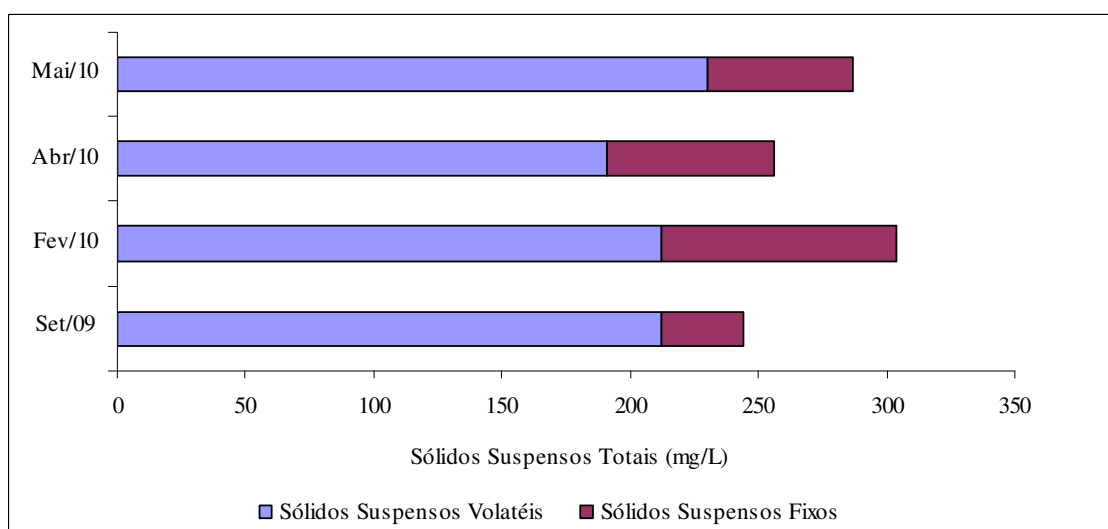


Figura 4.4: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.

Na Tabela 4.4 estão alguns valores físico-químicos do efluente tratado na estamparia, referentes à coleta de Maio de 2010 e os valores estabelecidos pelo CONAMA/2005 nº 357 para os metais, que se encontram abaixo dos valores exigidos, exceto o arsênio e mercúrio que se encontram acima dos valores estabelecidos.

Tabela 4.4: Valores médios das características físico-químicas do efluente tratado na estamparia, referente a coleta de Maio de 2010.

Descrição	Resultados	CONAMA
Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH/L)	204	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	241	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	111	-
Sólidos Totais (mg/L)	2897	-
Arsênio (mg/L)	1,556	0,500
Bário (mg/L)	1,760	5,000
Chumbo (mg/L)	0,450	0,500
Cromo (mg/L)	0,013	0,500
Ferro (mg/L)	0,801	15,000
Prata (mg/L)	0,033	0,100
Manganês (mg/L)	0,322	1,000
Mercúrio (mg/L)	0,021	0,010
Níquel (mg/L)	0,209	2,000
Zinco (mg/L)	0,365	5,000

Nota-se que o efluente tratado na estamparia apresenta uma significativa diminuição dos parâmetros analisados comparados com a caracterização do efluente bruto apresentado na Tabela 4.2. Contudo, esta diminuição nos parâmetros também foi alcançada significativamente utilizando outros coagulantes, como será demonstrado a seguir.

4.3 Coagulação/Floculação

A seguir são apresentados os resultados dos experimentos de coagulação/floculação realizados com os três coagulantes utilizados neste trabalho.

4.3.1 Coagulante: Sulfato de Alumínio

Nos experimentos de coagulação/floculação realizados no Jar-test, em cada um dos béqueres contendo 500 mL do efluente da estamparia adicionaram-se concentrações diferentes do coagulante Sulfato de Alumínio. Para tanto, o coagulante foi inicialmente dissolvido em 20 mL de efluente, para depois adicionado aos béqueres de 500 mL.

As concentrações adicionadas do coagulante Sulfato de Alumínio foram de 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L e 800 mg/L, variando-se os tempos de mistura

rápida, tempos de mistura lenta e sedimentação para encontrar uma melhor otimização do processo e, conseqüentemente, a melhor concentração adicionada.

Na Tabela 4.5, encontram-se os valores de pH para as concentrações adicionadas nos ensaios investigados.

Tabela 4.5: Verificação do pH após coagulação/floculação.

Concentração (mg/L)	Ensaio a) pH	Ensaio b) pH	Ensaio c) pH	Ensaio d) pH	Ensaio e) pH	Ensaio f) pH
100	6,63	6,75	6,59	6,54	6,77	6,93
200	6,36	6,53	6,42	6,38	6,57	6,71
400	6,24	6,30	6,11	5,86	6,32	6,32
600	5,32	5,83	5,58	4,95	6,05	6,07
800	4,73	5,22	5,09	4,48	5,65	5,72

Observa-se que conforme a concentração do coagulante aumenta nas amostras, ocorre diminuições do pH, pois no momento em que o Sulfato de Alumínio é adicionado no efluente ocorre sua dissociação, seguida pela reação com a água, permitindo a formação de espécie polinucleares, que interfere no pH da solução, deixando o efluente mais ácido (RAVINA 1993).

A Tabela 4.6 apresenta um resumo da eficiência de remoção do Sulfato de Alumínio, para a DQO, Cor e Turbidez, para as concentrações ótimas adicionadas em cada ensaio que foi realizado em laboratório. Para comparação múltipla das médias da DQO, cor, turbidez das amostras do efluente tratadas com diferentes concentrações do Sulfato de Alumínio 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).

Tabela 4.6: Tempos de misturas, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)	%Remoção		
				DQO	Turbidez	Cor
a)	5	30	30	91,44 ± 1,211 ^a	98,29 ± 0,271 ^a	98,17 ± 0,491 ^a
b)	5	20	30	93,15 ± 1,904 ^b	98,87 ± 1,180 ^b	98,62 ± 0,482 ^a
c)	5	20	20	90,28 ± 1,278 ^c	97,33 ± 1,139 ^c	98,45 ± 0,491 ^a
d)	2	30	30	89,61 ± 1,436 ^d	98,86 ± 0,912 ^d	98,81 ± 0,749 ^b
e)	2	20	30	93,72 ± 1,615 ^e	99,29 ± 0,871 ^c	99,06 ± 0,701 ^c
f)	2	20	20	85,21 ± 1,626 ^f	98,18 ± 0,311 ^f	96,92 ± 0,346 ^d

Média ± desvio padrão (3 repetições)

Nota: letras diferentes, na mesma coluna, representam diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

De acordo com o Teste de Tukey, os ensaios que apresentam a mesma letra sobrescrita, referente aos parâmetros investigados, não diferem significativamente. Observa-se que, ao nível de significância de 5 %, existem diferenças entre os valores determinados para todos os parâmetros, exceto para a cor, nos ensaios *a*), *b*) e *c*).

Portanto, pode-se observar que o melhor resultado da coagulação/floculação foi para o ensaio *e*), com concentração de 600 mg/L, (tempo de mistura rápida de 2 minutos, tempo de mistura lenta de 20 minutos e sedimentação de 30 minutos) devido ao melhor desempenho em termos de remoção da cor, DQO e turbidez.

A Figura 4.5 demonstra a eficiência na remoção da DQO, cor e turbidez do tratamento de coagulação/floculação do efluente, para as diferentes concentrações do coagulante, referentes ao ensaio *e*), devido ao melhor rendimento encontrado.

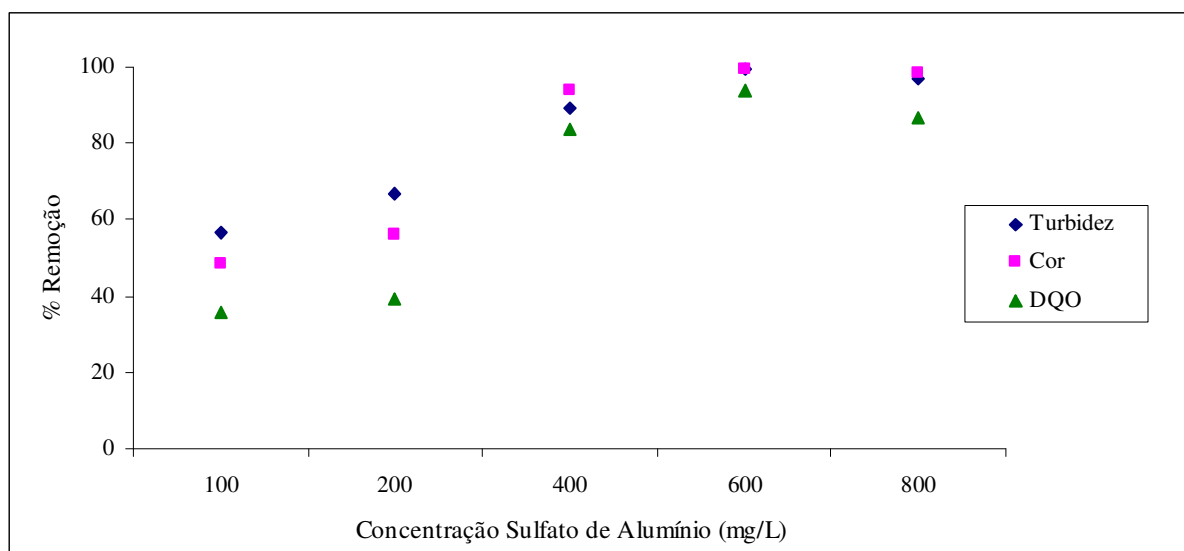


Figura 4.5: Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante Sulfato de Alumínio.

De acordo com a Figura 4.5, para o tratamento do efluente bruto oriundo da estamparia, a melhor remoção para DQO, cor e turbidez, foi a dosagem de 600 mg/L de Sulfato de Alumínio, devido ter alcançado o maior percentual de remoção para estes parâmetros investigados. Neste trabalho, como também encontrado por MENEZES (2005) e SILVEIRA FILHO (2001), o Sulfato de Alumínio se mostrou eficiente na remoção da cor.

A Tabela 4.7 apresenta dados referentes à concentração ótima adicionada e pH após a coagulação/floculação para cada ensaio realizado.

Tabela 4.7: Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.

Ensaio	TMR (mim)	TML (mim)	SED (mim)	Concentração Ótima (mg/L)	pH após coagulação/ floculação
a)	5	30	30	400	6,24
b)	5	20	30	600	5,83
c)	5	20	20	600	5,58
d)	2	30	30	600	5,86
e)	2	20	30	600	6,05
f)	2	20	20	600	6,07

Nota-se que a concentração ótima adicionada somente para o primeiro ensaio foi de 400 mg/L e para os demais ensaios encontrou-se uma concentração de 600 mg/L. Para o pH, observa-se que diminuiu seu valor em todos os ensaios, pois o efluente oriundo da

estamparia possui um pH na faixa de 7,19 a 7,49, o que resulta em um efluente tratado levemente básico e na faixa estabelecida pelo CONAMA/2005 n^o 357, entre 5 e 9.

Conforme estudos encontrados na literatura (DI BERNARDO, 1993), a faixa ótima do pH do efluente a ser tratado utilizando o Sulfato de Alumínio como agente coagulante é entre 5,0 e 8,0. De acordo com Amirtharajahr e Mills (1982), a faixa de pH compreendida entre 6 e 8, e concentração de Sulfato de Alumínio superior a 10 mg/L, é caracterizada pela coagulação na qual predomina o mecanismo de varredura.

O efeito dos sais de alumínio como coagulante é fortemente dependente do pH (CHERNICHARO, 2001), podendo ocorrer altas concentrações de alumínio residual na água, em consequência do pH de floculação usado (SPINELLI *et al.*, 2001).

A Tabela 4.8 apresenta um resumo dos resultados dos ensaios de coagulação/floculação, em termos de sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio, referente ao ensaio *e*).

Tabela 4.8: Eficiência do percentual de remoção.

Concentração (mg/L)	% Remoção					
	ST	SS	SD	SST	SSF	SSV
100	8,93	11,63	4,40	45,00	56,71	42,54
200	12,6	12,15	13,34	49,72	48,78	49,91
400	47,08	39,7	59,27	82,01	65,04	85,51
600	48,62	40,93	61,30	95,83	88,61	93,31
800	37,95	30,37	50,45	92,22	82,11	94,30

Observa-se que o melhor resultado de remoção referente ao ensaio *e*), foi para a concentração de 600 mg/L. Os demais ensaios tiveram um rendimento similar, mas não tão significativa quanto esta concentração. Portanto, de acordo com os dados da Tabela 4.8, nota-se uma significativa remoção dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, e uma remoção menos eficiente dos sólidos totais, suspensos e dissolvidos, para a concentração ótima de 600 mg/L, assim como as demais concentrações adicionadas do coagulante.

Na Figura 4.6, referente ao ensaio *e*), observar que os sólidos totais são formados em grande parte pelos sólidos suspensos, e o teor de sólidos dissolvidos é representado por uma parte menor. Para as concentrações iniciais de 100 mg/L e 200 mg/L adicionadas, observa-se que nestas concentrações há uma grande quantidade de sólidos totais,

aproximadamente entre 4200 a 4350. Isso é devido ao processo de coagulação/floculação e sedimentação serem menos eficientes do que as demais concentrações analisadas.

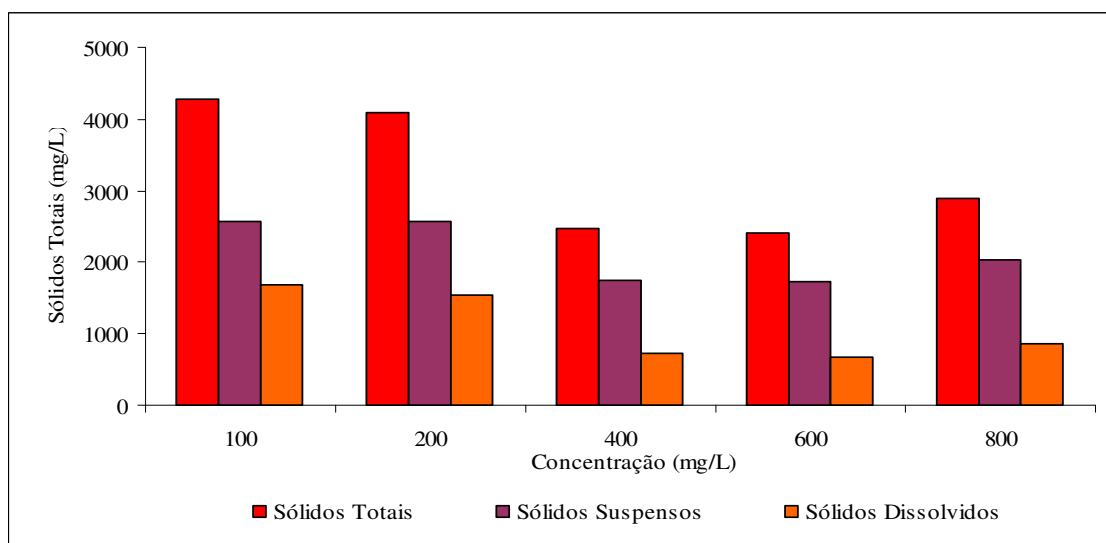


Figura 4.6: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante Sulfato de Alumínio.

Na Figura 4.7 nota-se que dentro dos sólidos suspensos totais, observa-se uma predominância dos sólidos suspensos voláteis, os quais representam a quantidade de matéria orgânica (biodegradável ou não biodegradável), que pode ser removida pelo tratamento.

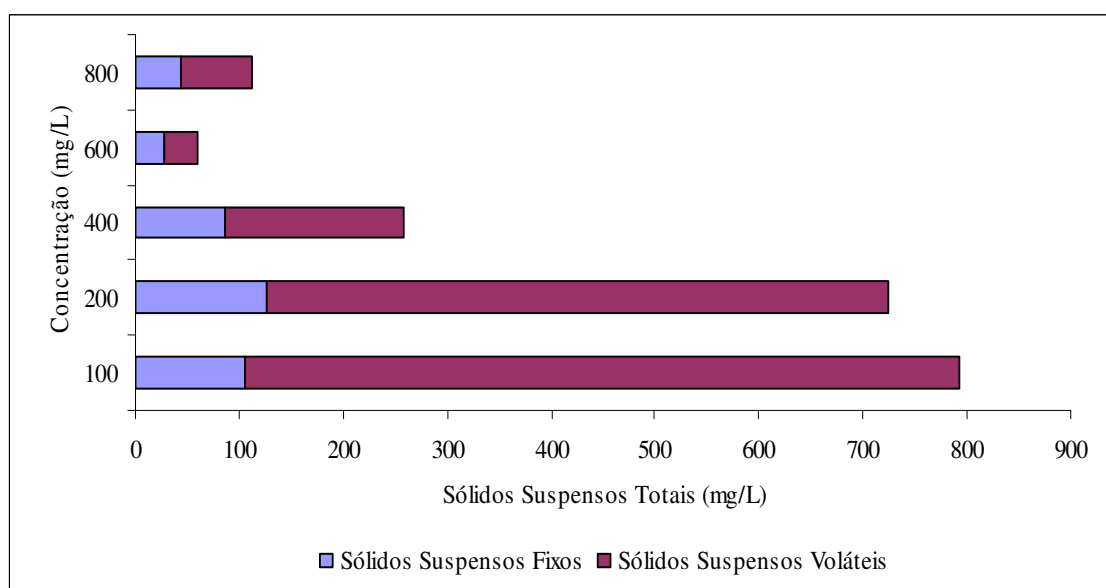


Figura 4.7: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.

No estudo desenvolvido por Menezes (2005), o tratamento realizado por coagulação/floculação usando o Sulfato de Alumínio, permitiu a remoção dos sólidos suspensos, e uma fração considerável da carga orgânica e turbidez. A DQO baixou de 718,9 mg/L para 117,6 mg/L, para os sólidos suspensos abaixou de 63,8 mg/L para 8,0 mg/L, e turbidez de 138 NTU para 0,5 NTU.

As características físico-químicas do efluente tratado com 600 mg/L de Sulfato de Alumínio no processo de coagulação/floculação e os valores exigidos pelo CONAMA/2005 n^o 357 encontram-se na Tabela 4.9. Para os metais analisados todos se encontram abaixo dos valores estabelecidos pela CONAMA/2005 n^o 357, exceto o arsênio e mercúrio.

Tabela 4.9: Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com Sulfato de Alumínio.

Descrição	Resultados	CONAMA
Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH/L)	125	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	220	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	68	-
Sólidos Totais (mg/L)	2480	-
Arsênio (mg/L)	1,441	0,500
Bário (mg/L)	2,398	5,000
Chumbo (mg/L)	0,446	0,500
Cromo (mg/L)	0,013	0,500
Ferro (mg/L)	1,110	15,000
Prata (mg/L)	0,031	0,100
Manganês (mg/L)	0,194	1,000
Mercúrio (mg/L)	0,012	0,010
Níquel (mg/L)	0,179	2,000
Zinco (mg/L)	0,339	5,000

Dados referentes as amostras coletadas em Maio de 2010.

Comparando os valores da Tabela 4.2 com os valores da Tabela 4.9, nota-se que ocorreu uma significativa diminuição dos parâmetros analisados. Pode-se justificar que a diminuição dos metais analisados é devido a possíveis remoções das moléculas dos corantes adicionados, como cromo e cobre ou de outros materiais utilizados no tingimento, como o mercúrio presente em reagente químicos.

A comparação visual entre o efluente bruto e o efluente tratado adicionado a concentração ótima, 600 mg/L, do coagulante Sulfato de Alumínio pode ser vista na Figura 4.8.

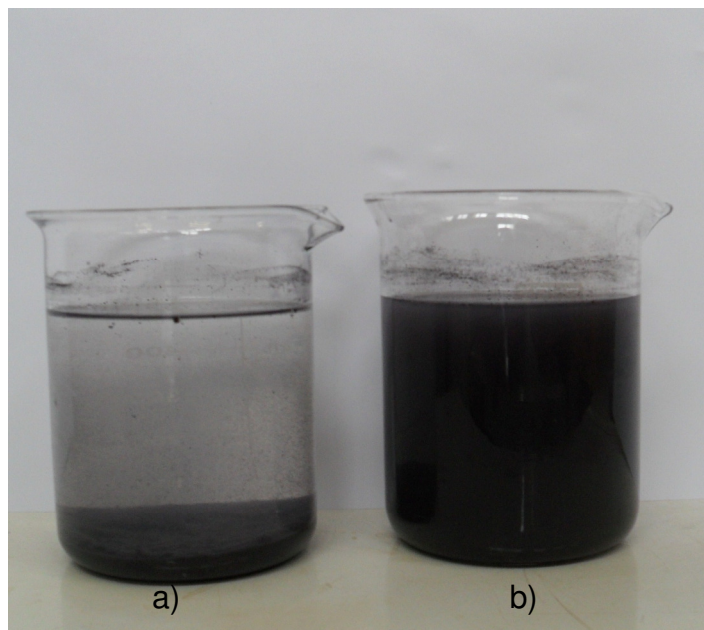


Figura 4.8: Efluente tratado com Sulfato de Alumínio a), concentração de 600 mg/L, e efluente bruto b).

Para Gao, Hahn e Hoffmann, (2002), este coagulante químico apresenta desvantagem de não ser biodegradável, causando um sério problema de disposição do lodo gerado.

4.3.2 Coagulante: *Moringa oleifera lam*

Nos experimentos de coagulação/floculação realizados no Jar-test em cada um dos béqueres contendo 500 mL do efluente da estamparia, fez-se um estudo e testes preliminares, adicionando-se soluções padrões do coagulante *Moringa oleifera* Lam, considerando-se concentrações de 1%, 2% e 4 %, ou seja, para cada 1 g, 2 g e 4g, respectivamente adicionaram-se 100 mL de água destilada. Estas foram trituradas em liquidificador e após, filtrada a vácuo.

Para estes testes os resultados se mostraram improdutivos, pois não se verificou a coagulação/floculação do efluente em estudo. Assim, realizaram-se novas investigações em laboratório. Resultados com o uso do coagulante na sua forma sólida foram mais promissores. Para tanto, utilizaram-se sementes de *Moringa oleifera* Lam, oriundas da

região de Maringá, que foram descascadas e colocadas em uma estufa por 6 horas, temperatura a 70⁰ C, para se retirar a umidade, e em seguida foram trituradas em um moinho, para finalmente serem usadas no tratamento.

As concentrações adicionadas do coagulante *Moringa oleifera* Lam foram de 1500 mg/L, 2000 mg/L, 2500 mg/L, 2800 mg/L e 3000 mg/L, variando-se o tempo de mistura rápida, tempo de floculação e sedimentação para encontrar uma melhor otimização do processo, conforme já descrito anteriormente na metodologia.

Na Tabela 4.10 encontram-se os valores de pH para as concentrações adicionadas nos ensaios investigados.

Tabela 4.10. Verificação do pH após coagulação/floculação.

Concentração (mg/L)	Ensaio a) pH	Ensaio b) pH	Ensaio c) pH	Ensaio d) pH	Ensaio e) pH	Ensaio f) pH
1500	7,34	7,38	7,38	7,37	7,42	7,36
2000	7,31	7,40	7,32	7,35	7,40	7,32
2500	7,27	7,36	7,29	7,33	7,43	7,29
2800	7,26	7,41	7,31	7,24	7,40	7,35
3000	7,33	7,40	7,31	7,26	7,38	7,37

Nota-se que independentemente da concentração adicionada, o pH após a coagulação/floculação não variou significativamente. Acredita-se que o uso deste coagulante possui uma grande estabilidade em termos deste parâmetro investigado.

A Tabela 4.11 apresenta um resumo da eficiência de remoção da *Moringa oleifera* Lam, para a DQO, cor e turbidez, após a coagulação/floculação para a concentração ótima de 2500 mg/L, encontrada em cada ensaio. Para comparação múltipla das médias da DQO, cor, turbidez das amostras do efluente tratadas com diferentes concentrações do *Moringa oleifera* Lam adotou-se o teste de Tukey, como no caso anterior.

Tabela 4.11. Tempos de mistura, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)	%Remoção		
				DQO	Turbidez	Cor
a)	5	30	30	72,55 ± 1,173 ^a	97,30 ± 1,234 ^a	97,28 ± 0,278 ^a
b)	5	20	30	72,11 ± 1,937 ^b	97,07 ± 0,365 ^b	97,07 ± 0,125 ^b
c)	5	20	20	69,88 ± 1,809 ^c	94,01 ± 0,701 ^c	95,46 ± 0,717 ^c
d)	2	30	30	71,56 ± 1,652 ^d	95,29 ± 0,429 ^d	95,72 ± 0,548 ^d
e)	2	20	30	71,38 ± 1,675 ^d	95,30 ± 1,257 ^d	95,62 ± 0,782 ^d
f)	2	20	20	69,55 ± 1,611 ^e	93,62 ± 0,459 ^e	94,18 ± 1,416 ^e

Média ± desvio padrão (3 repetições)

Nota: letras diferentes, na mesma coluna, representam diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 4.11, para avaliação dos resultados de DQO, cor e turbidez dos efluentes tratados indicou que, ao nível de significância de 5 %, existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores determinados, exceto entre os ensaios *d*) e *e*) referente aos parâmetros DQO, turbidez e cor, pois os valores que apresentam a mesma letra nos parâmetros investigados não há uma diferença significativa pelo Teste de Tukey. Conclui-se que a melhor eficiência de remoção da coagulação/floculação foi para o ensaio *a*), com concentração ótima adicionada de 2500 mg/L, devido ao melhor percentual de remoção dos parâmetros investigados em laboratório.

No estudo de Borba, (2001), verificou-se que a variação de pH, independente da dosagem do coagulante utilizada, foi muito pequena, de 6,2 a 6,5. Esse fato é típico para os polieletrólitos, devido ao mecanismo das reações que ocorrem, durante a estabilização estérica. Por outro lado pode-se observar que a redução de cor e turbidez da água bruta aumentaram em função da dosagem, conseguindo atingir uma redução máxima de 77,7 % para cor e de 78,7 % para turbidez

De acordo com Muyibi e Ohufo (1995 *apud* NOOR *et al.*, 2006), o agente coagulante da *Moringa oleifera* Lam, pode não ser muito eficiente quando usado para tratar amostras com baixa turbidez (23-90 NTU). No entanto, SANTOS *et al.* (2007), caracterizou um efluente têxtil que apresentava turbidez entre 40 e 50 NTU e que os resultados encontrados de remoção de turbidez do efluente têxtil variaram entre 70% e 80%, ou seja espera-se que a aplicação da *Moringa oleifera* Lam, em efluentes com maior turbidez obtenha resultados ainda mais eficientes, ao menos em termos de remoção de turbidez.

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. Por outro lado, OKUDA *et al.* (2001) destacam que a atividade coagulante da *Moringa oleifera* Lam é mais apropriada às águas contendo elevada turbidez.

A Figura 4.9 demonstra a eficiência na remoção da DQO, cor e turbidez do tratamento de coagulação/floculação do efluente para as diferentes concentrações do coagulante adicionados no ensaio *a*).

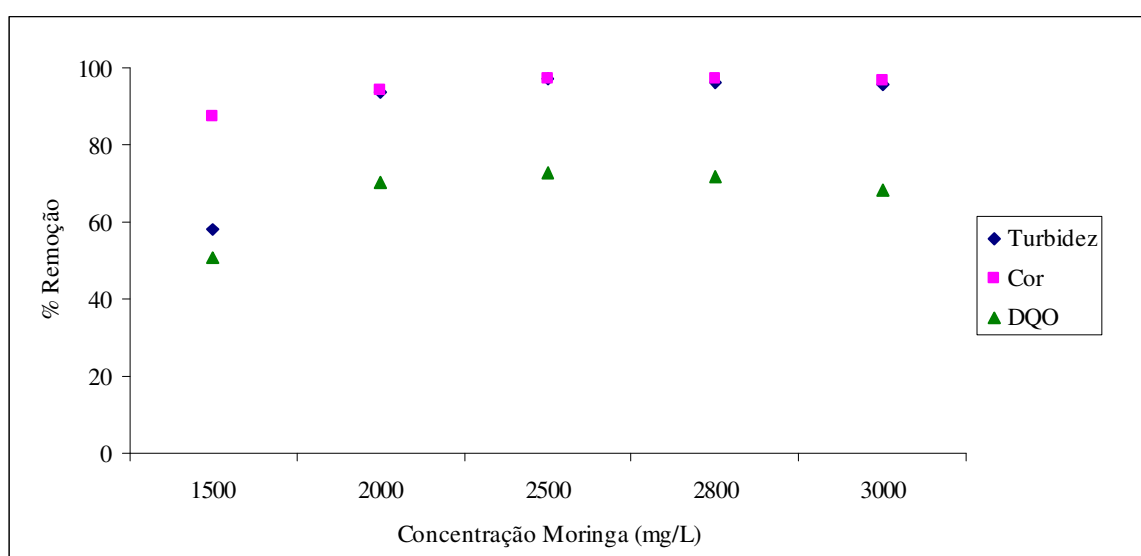


Figura 4.9: Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante *Moringa oleifera* Lam.

Para o efluente bruto oriundo da estamparia, onde a média encontrada para a DQO foi de 4500 mg O₂/L, aproximadamente, a melhor remoção para DQO, cor e turbidez, de acordo com a Figura 4.9, foi utilizando a dosagem de 2500 mg/L de coagulante *Moringa oleifera* Lam.

A Tabela 4.12 apresenta dados referentes à concentração ótima adicionada e pH após a coagulação/floculação.

Tabela 4.12. Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)	Concentração Ótima (mg/L)	pH após coagulação/ floculação
a)	5	30	30	2500	7,27
b)	5	20	30	2500	7,36
c)	5	20	20	2500	7,29
d)	2	30	30	2500	7,33
e)	2	20	30	2500	7,43
f)	2	20	20	2500	7,29

De acordo com a Tabela 4.12, observando o pH após a coagulação, nota-se uma estabilidade em todos os ensaios, pois o efluente oriundo da estamparia possui um pH na faixa de 7 a 7,5, o que dispensará o uso de produtos para a correções de pH.

O emprego do extrato da planta no tratamento de águas contaminadas por efluentes têxteis tem se mostrado eficaz. Apresenta como vantagens ser um método barato e fácil para países em desenvolvimento. A eficiência é independente do pH da água, o tratamento não modifica o pH do meio que está agindo, não altera as características organolépticas, o baixo volume de lodo precipitado é biodegradável (NDABIEGENSERE; NARASIAH, 1995).

A Tabela 4.13 apresenta um resumo dos resultados dos ensaios de coagulação/floculação em termos de sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD) e sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), utilizando a *Moringa oleifera* Lam, referente ao ensaio a).

Tabela 4.13. Eficiência do percentual de remoção.

Concentração (mg/L)	% Remoção					
	ST	SS	SD	SST	SSF	SSV
1500	21,79	20,81	22,99	45,12	80,00	33,87
2000	27,27	27,6	26,86	70,12	82,50	66,13
2500	29,26	26,19	20,77	79,26	83,75	77,82
2800	25,91	31,45	17,66	74,39	72,50	75,00
3000	19,11	22,62	14,82	72,41	65,00	74,80

Observa-se que o melhor resultado de remoção para o ensaio a), foi com a concentração de 2500 mg/L, exceto para a remoção de sólidos suspensos (SS), o qual a

melhor concentração foi de 2800 mg/L. Portanto, as demais concentrações tiveram um rendimento similar, mas não tão significativa quanto a concentração de 2500 mg/L.

De acordo com os dados da Tabela 4.13, nota-se uma significativa remoção dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, e uma remoção menos eficiente dos sólidos totais, suspensos e dissolvidos, para a concentração ótima de 2500 mg/L, bem como as demais concentrações adicionadas do coagulante.

Na Figura 4.10, referente ao ensaio *a*), nota-se que os seguintes resultados encontrados para os sólidos totais são formados basicamente pelos sólidos dissolvidos, sendo teor de sólidos suspensos é mínimo.

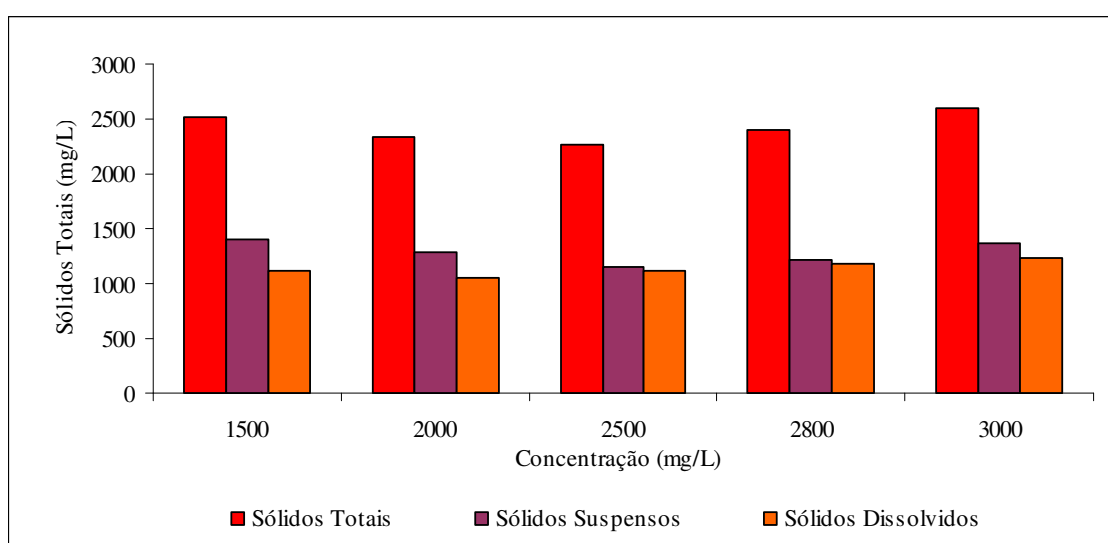


Figura 4.10. Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante *Moringa oleifera* Lam.

Na Figura 4.11 nota-se que, dentro dos sólidos suspensos totais, ocorreu uma predominância dos sólidos suspensos voláteis, os quais representam a quantidade de matéria orgânica que poderá ser removida por tratamento de biológico. Logo, os sólidos suspensos fixos apresentam-se em menor quantidade, representando a matéria inorgânica presente no efluente.

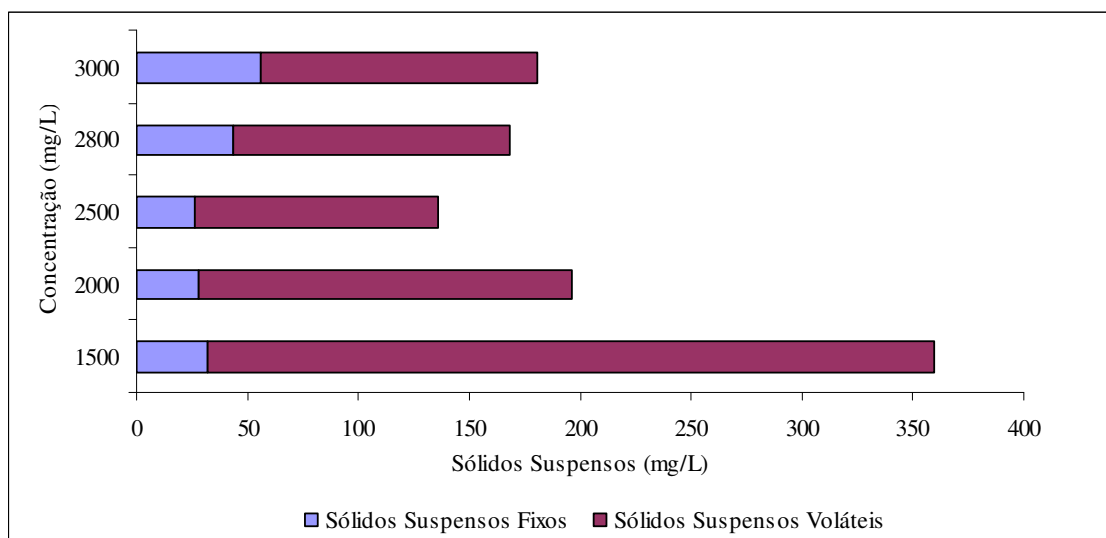


Figura 4.11: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.

As características físico-químicas do efluente tratado com a *Moringa oleifera* Lam, no processo de coagulação/floculação e os valores exigidos pela CONAMA/2005 n° 357, encontram-se na Tabela 4.14. Observa-se que os resultados obtidos para os metais encontram-se abaixo dos valores estabelecidos pela CONAMA/2005 n° 357, exceto para o arsênio e mercúrio. Neste processo de tratamento utilizou-se a melhor dosagem do coagulante, 2500 mg/L, para se obter tais resultados.

Tabela 4.14. Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com *Moringa oleifera* Lam.

Descrição	Resultados	CONAMA
Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH/L)	228	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	289	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	252	-
Sólidos Totais (mg/L)	2512	-
Arsênio (mg/L)	1,087	0,500
Bário (mg/L)	1,470	5,000
Chumbo (mg/L)	0,334	0,500
Cromo (mg/L)	0,012	0,500
Ferro (mg/L)	0,608	15,000
Prata (mg/L)	0,030	0,100
Manganês (mg/L)	0,134	1,000
Mercúrio (mg/L)	0,014	0,010
Níquel (mg/L)	0,089	2,000
Zinco (mg/L)	0,220	5,000

Dados referentes as amostras coletadas em Maio de 2010.

Na Tabela 4.14 observa-se que todos os parâmetros apresentaram uma boa remoção com o uso do coagulante *Moringa oleifera* Lam. Portanto, o processo com tal coagulante é eficiente na remoção dos metais, assim como na alcalinidade, acidez volátil, DBO_5 e sólidos totais.

Inúmero estudos utilizando sementes de *Moringa oleifera* Lam para remoção de metais em efluentes são reportados. Foi verificada a remoção de As (III) e As (V) de soluções aquosas pelo pó de semente (KUMARI et al, 2005). As sementes de trituradas de *Moringa oleifera* Lam apresentaram ótimos resultados de remoção de Ag (I) de efluentes Aquosos (ARAÚJO, 2009).

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 o mercúrio presente em reagentes químicos.

A comparação visual entre o efluente bruto e o efluente tratado adicionado a concentração ótima, 2500 mg/L, do coagulante *Moringa oleifera* Lam pode ser vista na Figura 4.12.

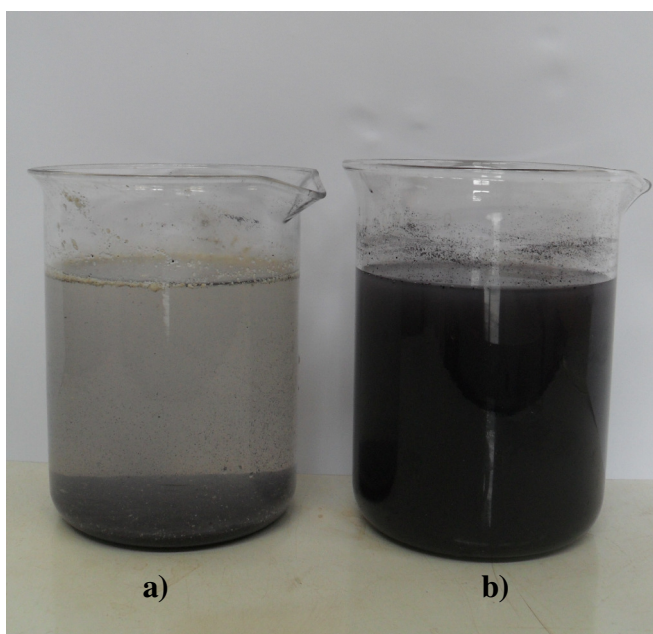


Figura 4.12. Efluente tratado com *Moringa oleifera* Lam a), concentração de 2500 mg/L, e efluente bruto b).

A vantagem atribuída ao uso da *Moringa oleifera* Lam de gerar menos lodo em processos de coagulação/ floculação e sedimentação, quando comparado com o uso do Sulfato de Alumínio, pôde ser comprovada no estudo de SANTOS *et al.*(2007). Foi possível visualizar, que o volume de lodo gerado a partir do tratamento do efluente têxtil em estudo com sulfato de alumínio foi pelo menos duas vezes maior que o volume gerado a partir do tratamento da *Moringa oleifera* Lam. Menor volume de lodo gerado significa maior estabilidade na remoção da coluna de efluente clarificado e menor espaço requerido para disposição final do lodo, o que é uma grande vantagem.

Porém, a utilização de extratos de *Moringa oleifera* Lam está em destaque por apresentar respostas mais eficazes como coagulante primário em tratamentos de água, e em propriedades químicas pode ser comparado ao Sulfato de Alumínio (coagulante convencional).

4.3.3 Coagulante: Tanino

Para os testes de coagulação/floculação realizados em laboratório, utilizou-se um Jar-test e béqueres contendo 500 mL do efluente da estamparia, os quais estes foram adicionadas concentrações diferentes de Tanino.

O coagulante natural empregado nesta investigação é o coagulante Tanino (SG) comercial Tanfloc®, na forma sólida. Para a realização da coagulação/floculação aferiram-se massas diferentes do coagulante em uma balança, realizando em seguida diluições das massas em volumes de 20 mL do efluente, para ser finalmente adicionados nos béqueres.

As concentrações adicionadas do coagulante Tanino foram de 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L e 800 mg/L, variando-se o tempo de mistura rápida e o tempo de floculação e sedimentação para encontrar melhor otimização do processo, conforme já descrito anteriormente na metodologia.

Na Tabela 4.15, encontram-se os valores de pH para as concentrações adicionadas nos ensaios investigados.

Tabela 4.15: Verificação do pH após coagulação/floculação.

Concentração (mg/L)	Ensaio a) pH	Ensaio b) pH	Ensaio c) pH	Ensaio d) pH	Ensaio e) pH	Ensaio f) pH
100	6,78	6,73	6,85	6,87	6,74	7,01
200	6,77	6,69	6,80	6,85	6,70	6,86
400	6,81	6,64	6,79	6,84	6,66	6,66
600	6,73	6,63	6,67	6,74	6,58	6,06
800	6,66	6,58	6,66	6,64	6,52	5,97

A Tabela 4.15 mostra que conforme aumenta a concentração do coagulante Tanino, ocorre uma leve diminuição do pH, porém estes decaimentos não são significativos evidenciando que o coagulante natural utilizado possui estabilização em termos deste parâmetro estudado. Estudos têm mostrado que o Tanino é importante ao ser utilizado, principalmente, para águas de abastecimento ou ainda em efluentes industriais que possuem pH entre 6,0 e 8,0 (CRUZ, 2004).

A Tabela 4.16 apresenta um resumo da eficiência de remoção do coagulante Tanino, para a DQO, Cor e Turbidez, para a concentração ótima adicionada de 400mg/L. Para comparação múltipla das médias da DQO, cor, turbidez das amostras do efluente tratadas com diferentes concentrações do Tanino, adotou-se o teste de Tukey HSD a nível de 5 % de significância. A análise estatística dos resultados foi realizada com apoio do programa Statistica® versão 7 (Statsoft.Inc, Tulsa/OK, USA).

Tabela 4.16: Tempos de misturas, tempo de sedimentação e eficiência do percentual de remoção.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)	%Remoção		
				DQO	Turbidez	Cor
a)	5	30	30	93,22 ± 0,501 ^a	99,43 ± 0,030 ^a	98,86 ± 0,043 ^a
b)	5	20	30	92,14 ± 0,125 ^b	99,55 ± 0,044 ^b	99,09 ± 0,021 ^b
c)	5	20	20	88,52 ± 0,163 ^c	98,68 ± 0,061 ^c	98,98 ± 0,026 ^c
d)	2	30	30	93,77 ± 0,358 ^a	98,60 ± 0,054 ^d	98,79 ± 0,034 ^a
e)	2	20	30	94,81 ± 0,230 ^d	99,65 ± 0,045 ^e	99,17 ± 0,036 ^b
f)	2	20	20	86,69 ± 0,168 ^e	99,16 ± 1,729 ^f	98,99 ± 0,017 ^c

Média ± desvio padrão (3 repetições)

Nota: letras diferentes, na mesma coluna, representam diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 4.16, para avaliação dos resultados de, DQO, cor e turbidez dos efluentes tratados indicou que ao nível de significância de 5 %, existem diferenças

estatisticamente significativas entre os valores determinados para os ensaios investigados, exceto para a DQO dos ensaios *a)* e *d)*, e para a cor dos ensaios *a)* e *d)*, *b)* e *e)*, e *c)* e *f)*, pois de acordo com o Teste de Tukey, letras iguais em subscrito no mesmo parâmetro investigado, não apresentam variação significativa. Contudo nota-se que, dentro dos ensaios realizados, no ensaio *e)* é que houve a melhor otimização do tempo de coagulação/floculação, com concentração ótima adicionada de 400 mg/L.

No entanto, pode-se ressaltar que ao analisar o parâmetro cor, percebe-se que esse não apresenta uma diferença significativa entre os ensaios *b)* e *e)*, mas pode-se utilizar o ensaio *e)* como melhor parâmetro para investigação devido ao tempo de mistura rápida desse ser menor.

A Figura 4.13 demonstra a eficiência na remoção da DQO, cor e turbidez do tratamento de coagulação/floculação do efluente para as diferentes concentrações do coagulante Tanino, referente ao ensaio *e)*, devido ao melhor rendimento encontrado.

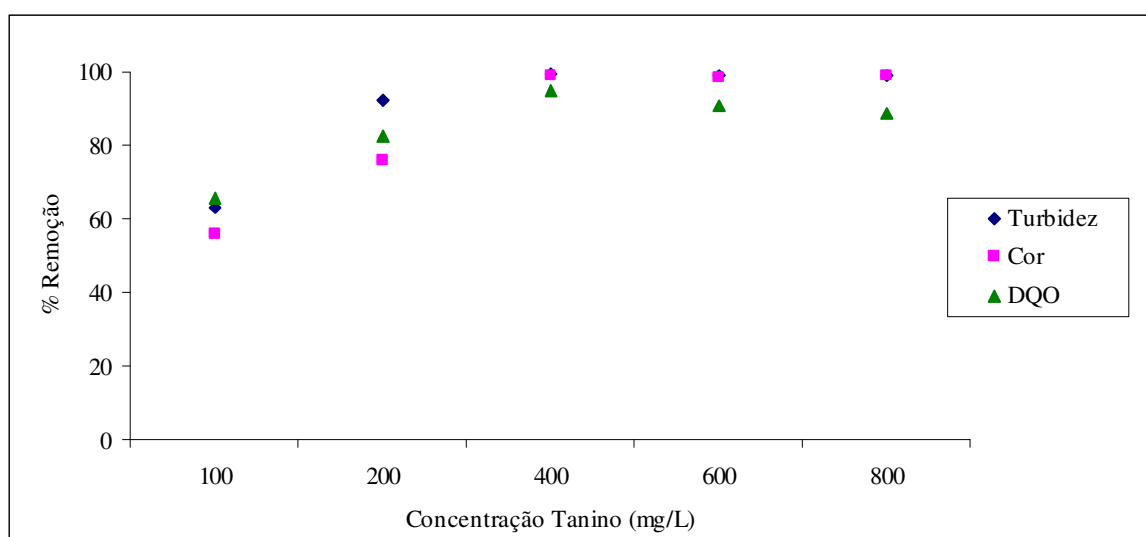


Figura 4.13. Remoção da DQO, cor e turbidez para o coagulante Tanino.

Portanto, para o efluente bruto oriundo da estamparia, cuja média da DQO é de 4500 mg O₂/L, aproximadamente, a melhor remoção para DQO, cor e turbidez, de acordo com a Figura 4.13 foi obtida utilizando a dosagem de 400 mg/L de coagulante Tanino.

A Tabela 4.17 apresenta dados referentes à concentração ótima adicionada e pH após a coagulação/floculação.

Tabela 4.17: Variação do tempo de mistura rápida, lenta, e sedimentação. Concentração ótima de coagulação e pH após coagulação/floculação para cada ensaio.

Ensaio	TMR (min)	TML (min)	SED (min)	Concentração Ótima (mg/L)	pH após Coagulação/ floculação
a)	5	30	30	400	6,81
b)	5	20	30	400	6,64
c)	5	20	20	400	6,79
d)	2	30	30	400	6,84
e)	2	20	30	400	6,66
f)	2	20	20	400	6,66

Considerando os dados da Tabela 4.17, nota-se que não ocorreram variações significativas para o pH após a coagulação/floculação, pois houve leve decréscimo do pH em relação ao efluente bruto da estamparia, que possui um pH na faixa de 7 a 7,5. De acordo com Cruz (2004), neste caso não se faz necessária a correção posterior do pH, uma vez que ao contrário dos sais metálicos, taninos catiônicos já possuem carga catiônica e não consomem a alcalinidade do meio durante a sua ação.

A Tabela 4.18 apresenta um resumo dos resultados para os ensaios de coagulação/floculação, em termos de sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD) e sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), utilizando o coagulante Tanino, referente ao ensaio *e*), o qual obteve-se melhor resultados em termos de parâmetros observados.

Tabela 4.18: Eficiência do percentual de remoção.

Concentração (mg/L)	% Remoção					
	ST	SS	SD	SST	SSF	SSV
100	26,60	32,43	16,97	83,33	59,34	88,27
200	40,17	45,86	30,77	89,72	90,24	89,61
400	47,85	46,82	49,54	96,67	93,49	97,31
600	46,31	44,49	49,32	95,00	85,37	96,98
800	43,76	42,37	46,04	94,44	84,55	96,48

Na Tabela 4.18 observa-se que, o melhor resultado de remoção para o ensaio *e*) foi o de concentração de 400 mg/L. As demais concentrações tiveram um rendimento similar, mas não tão significativo quanto a concentração de 400 mg/L.

Assim como na aplicação do tanino no tratamento do efluente de lavanderia industrial, estudada por CRUZ *et al.* (2006), no presente trabalho a aplicação do tanino também removeu sólidos totais e uma carga orgânica considerável.

De acordo com os dados da Tabela 4.18, nota-se uma significativa remoção dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, e uma remoção menos eficiente dos sólidos totais, suspensos e dissolvidos, para a concentração ótima de 400 mg/L, assim como as demais concentrações adicionadas do coagulante.

Na Figura 4.14, referente ao ensaio *e)*, pode se observar que os sólidos totais são formados basicamente pelos sólidos dissolvidos, e o teor de sólidos suspensos é mínimo. Assim, devido a uma grande quantidade de sólidos totais encontrados, pode-se esperar grandes quantidades de lodo gerado.

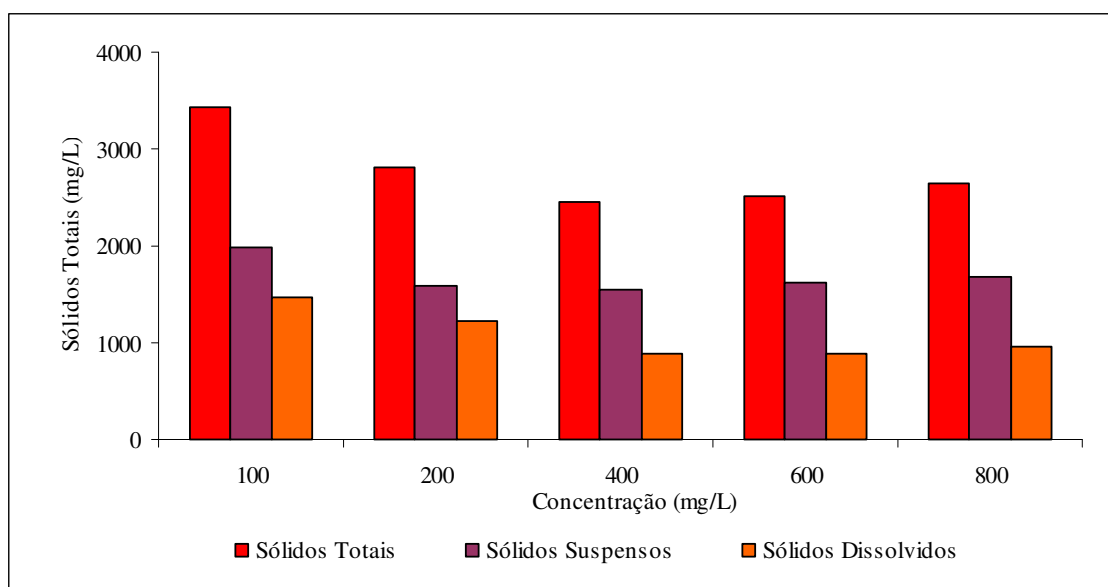


Figura 4.14: Relação entre os sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, para o coagulante Tanino.

Na Figura 4.15, nota-se que dentro dos sólidos suspensos totais, observa-se uma predominância dos sólidos suspensos voláteis, os quais representam a quantidade de matéria orgânica que pode ser removida por tratamento de coagulação/floculação.

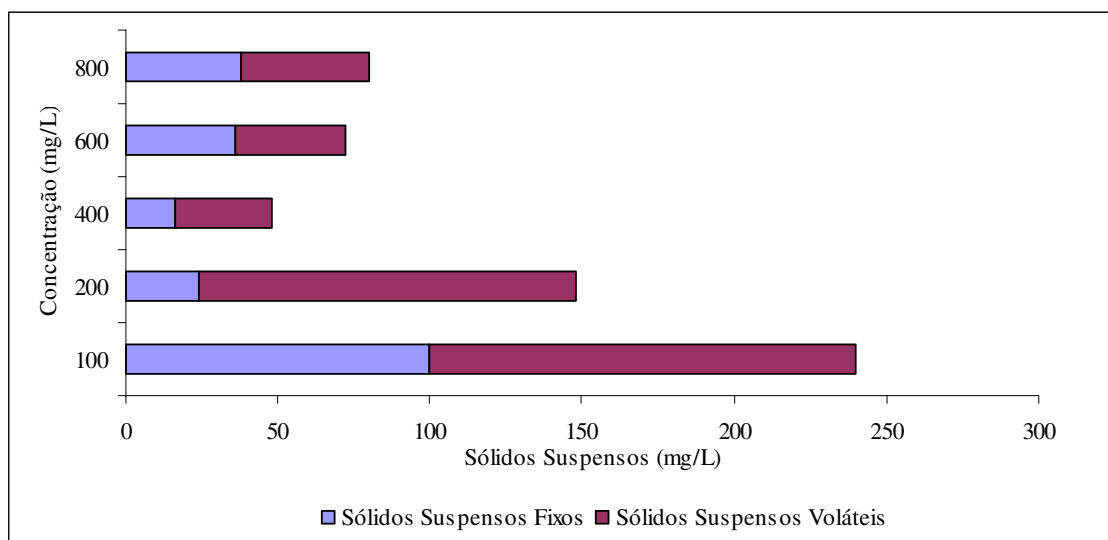


Figura 4.15: Teor de Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.

Na Tabela 4.19 encontram-se as características físico-químicas do efluente tratado com o Tanino no processo de coagulação/floculação e os valores exigidos pela CONAMA/2005 nº 357. Nota-se que os valores dos metais encontram-se dentro dos valores estabelecidos pela CONAMA/2005 nº 357, exceto para o arsênio e mercúrio. Neste processo de tratamento utilizou-se a melhor dosagem do coagulante de 400 mg/L para se obter tais resultados.

Tabela 4.19: Valores médios das características físico-químicas para a concentração ótima, após o tratamento de coagulação/floculação com Tanino.

Descrição	Resultados	CONAMA
Acidez Volátil (mgCH ₃ COOH/L)	120	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	220	-
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	60	-
Sólidos Totais (mg/L)	2444	-
Arsênio (mg/L)	0,952	0,500
Bário (mg/L)	1,100	5,000
Chumbo (mg/L)	0,349	0,500
Cromo (mg/L)	0,011	0,500
Ferro (mg/L)	0,576	15,000
Prata (mg/L)	0,021	0,100
Manganês (mg/L)	0,123	1,000
Mercúrio (mg/L)	0,011	0,010
Níquel (mg/L)	0,114	2,000
Zinco (mg/L)	0,253	5,000

Dados referentes as amostras coletadas em Maio de 2010.

De acordo com ZHAN E ZHAO (2003), o Tanino oferece condições favoráveis para a remoção de metais de águas com características ácidas. De uma forma geral, se observa na Tabela 4.19 todos os parâmetros apresentaram uma remoção com o uso do coagulante Tanino.

Diversos são os estudos em relação a 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.

A comparação visual entre o efluente bruto e o efluente tratado adicionado a concentração ótima, 400 mg/L, do coagulante Tanino, pode ser vista na Figura 4.16.

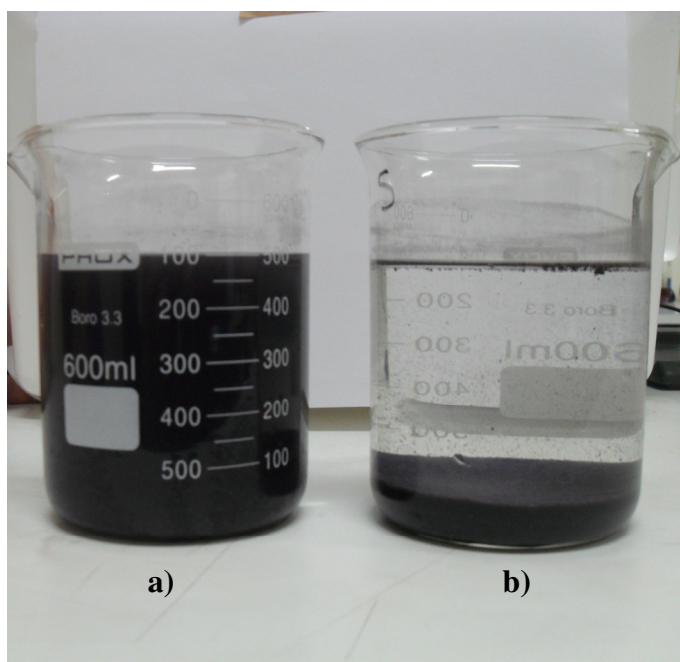


Figura 4.16: Efluente Bruto a) e efluente tratado com Tanino b), concentração de 400 mg/L.

Em relação ao lodo gerado no processo de tratamento de efluente, Richter e Azevedo Netto (1991) indicam que, ao contrário do lodo gelatinoso e volumoso oriundo do uso do Sulfato de Alumínio, o lodo formado pelo uso de coagulantes naturais, como o Tanino é relativamente mais denso e fácil de ser desidratado, facilitando, assim, o manuseio e a disposição do mesmo.

Para Cruz (2004), comparando o Tanino ao agente coagulante tradicional, Sulfato de Alumínio, o coagulante natural apresenta resultado em relação a qualidade do efluente tratado muito parecidos. Entretanto, pode ser citar algumas evidentes vantagens: menor custo, uso de matéria prima renovável, menor contribuição de ânions sulfatos ao efluente final, menor geração de lodo, e obtenção de um logo orgânico com maior facilidade de eliminação.

4.4 Avaliação Comparativa dos Coagulantes

Analisando cada coagulante separadamente, observa-se que cada um tem suas características específicas para o tratamento do efluente têxtil em estudo, utilizando o processo de coagulação/floculação. Contudo, os três coagulantes utilizados possuem semelhanças e diferenças comparando-os em termos de remoção dos parâmetros investigados em laboratório.

Para fins comparativos do efluente têxtil em estudo, foram consideradas as melhores concentrações ótimas encontradas nos ensaios realizados em laboratório, ou seja, de 400 mg/L, 600 mg/L, 2500 mg/L, para os coagulantes Tanino, Sulfato de Alumínio e *Moringa oleifera* Lam, respectivamente.

Nas Figuras 4.17 e 4.18 é possível analisar comparativos entre remoção de DQO e DBO₅, respectivamente, para cada coagulante analisado em laboratório e entre o efluente tratado pela estamparia.

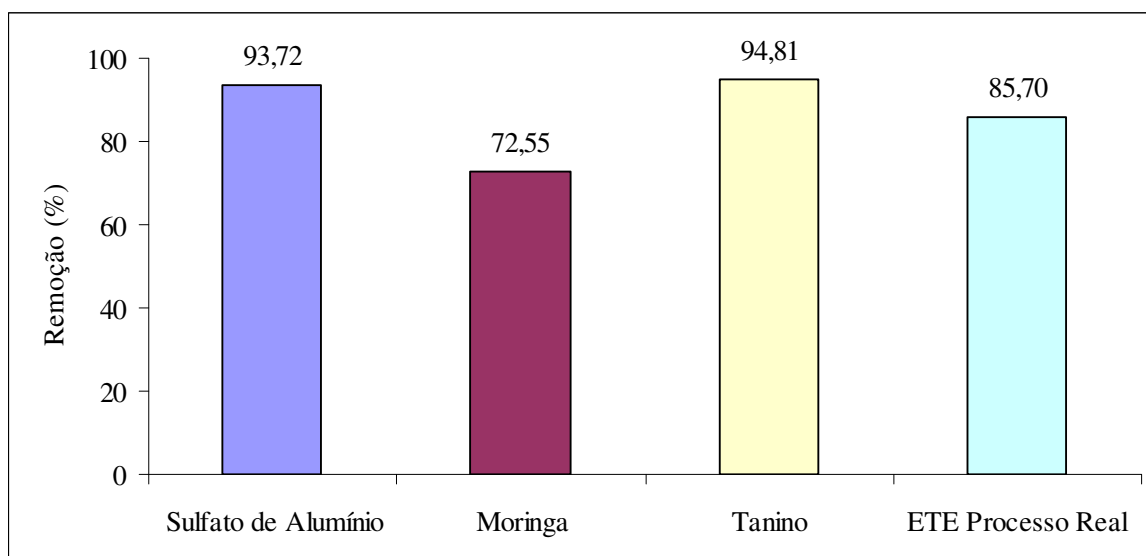


Figura 4.17: Remoção de DQO utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

Na Figura 4.17 é possível analisar a remoção da DQO, sendo que o coagulante natural Tanino, para este caso, foi o mais eficiente. Este coagulante obteve uma remoção de 94,81% de DQO, contra uma remoção de 93,72% para o coagulante químico, Sulfato de Alumínio, que possuiu um remoção significativa e similar a do coagulante Tanino. O coagulante natural *Moringa oleifera* Lam, obteve a pior remoção, 72,55%, sendo inferior ao atual tratamento utilizado na estamparia, que possui uma percentual de remoção de 85,70%. Assim, o tratamento alcançou o objetivo que era de reduzir parte da matéria orgânica recalcitrante representada pelo parâmetro DQO.

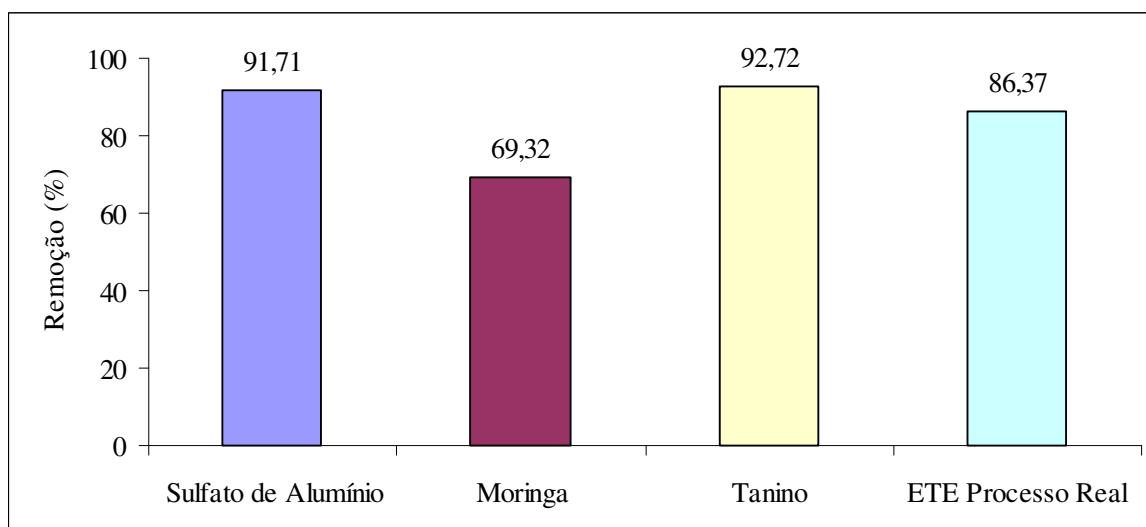


Figura 4.18: Remoção de DBO₅ utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

Para remoção da DBO₅ usando os coagulantes analisados e comparando ao efluente tratado da estamparia (Figura 4.18) observa-se este parâmetro apresentou remoções significativas e similares a remoção de DQO (Figura 4.17), sendo novamente o coagulante Tanino o mais eficiente.

Nas Figuras 4.19 e 4.20 é possível analisar os dados comparativos entre a remoção de cor e turbidez, respectivamente, para cada coagulante analisado em laboratório e entre o efluente tratado pela estamparia.

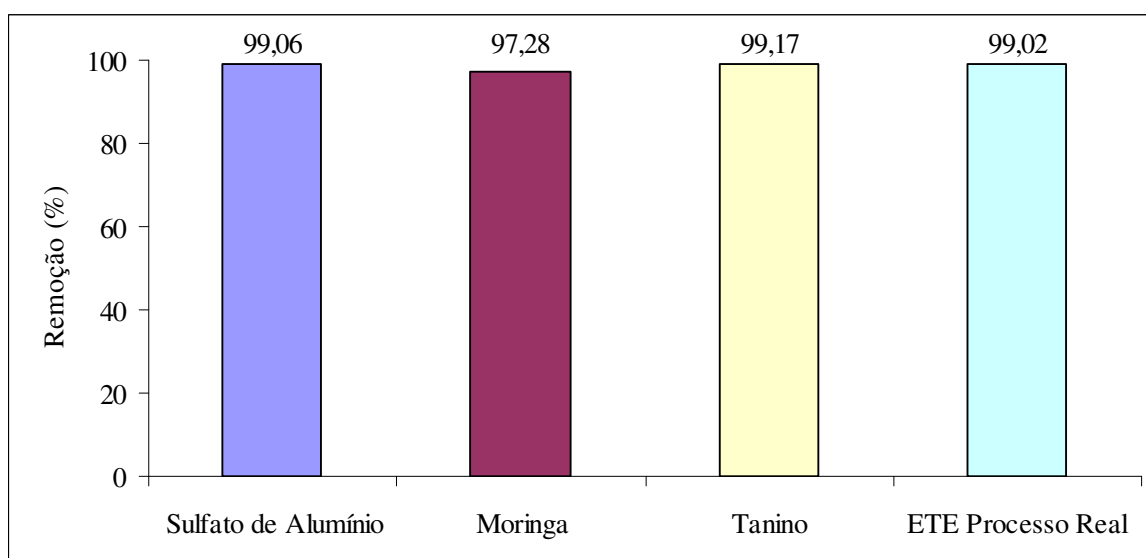


Figura 4.19. Remoção da Cor utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

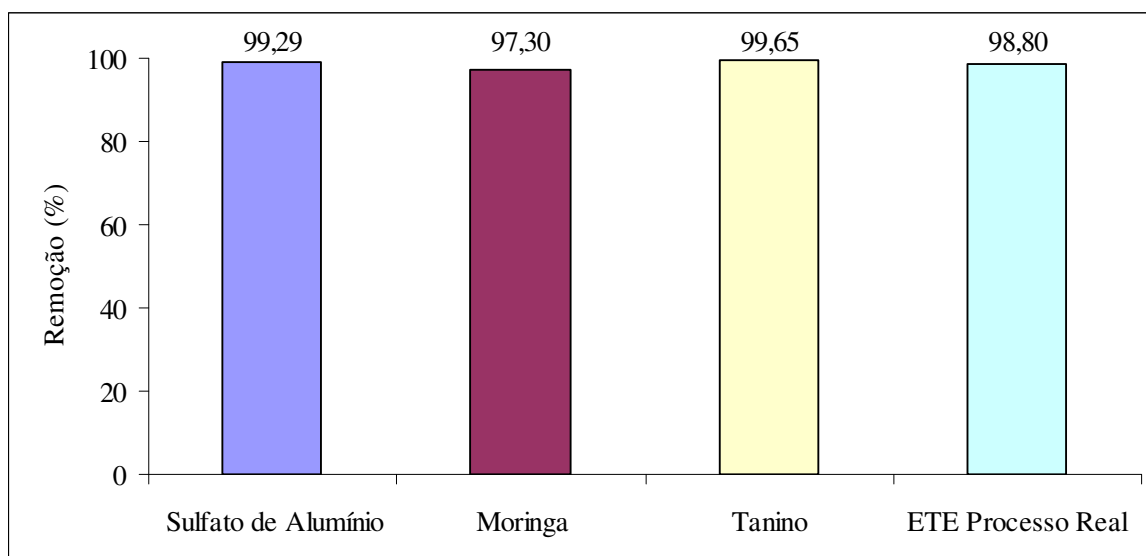


Figura 4.20. Remoção de Turbidez utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

Analizando as Figuras 4.19 e 4.20, nota-se que para a remoção da cor e turbidez, todos os coagulantes obtiveram uma remoção similar e significativa. Como o Tanino apresentou os melhores resultados, isto é, maior percentual de remoção, nota-se que este é o melhor coagulante investigado.

É importante citar que a cor e turbidez do efluente bruto, sempre se apresentaram em elevadas quantidades, com médias aproximadas de 17400 PtCO, e 4680 FTU, respectivamente. Estes altos valores demonstram quão significativa e eficiente foi a remoção destes dois parâmetros, pelos coagulantes empregados.

De acordo com MÁXIMO (2007), a turbidez mostrou-se outro parâmetro importante na indicação da performance dos coagulantes, pois a sua redução indica a remoção dos sólidos em suspensão no seu tratamento e a cor pela facilidade da realização das análises, pois sua redução pode ser correlacionada com a remoção de compostos dissolvidos potencialmente tóxicos.

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, representam respectivamente o percentual de remoção para os sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD) em relação aos coagulantes investigados e para o tratamento realizado na estamparia.

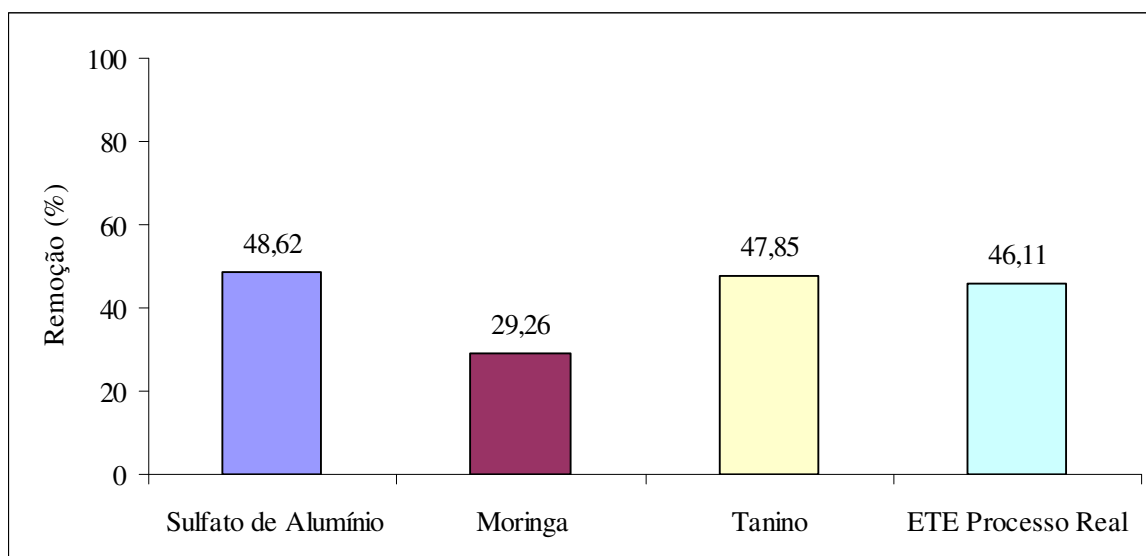


Figura 4.21. Remoção de sólidos totais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

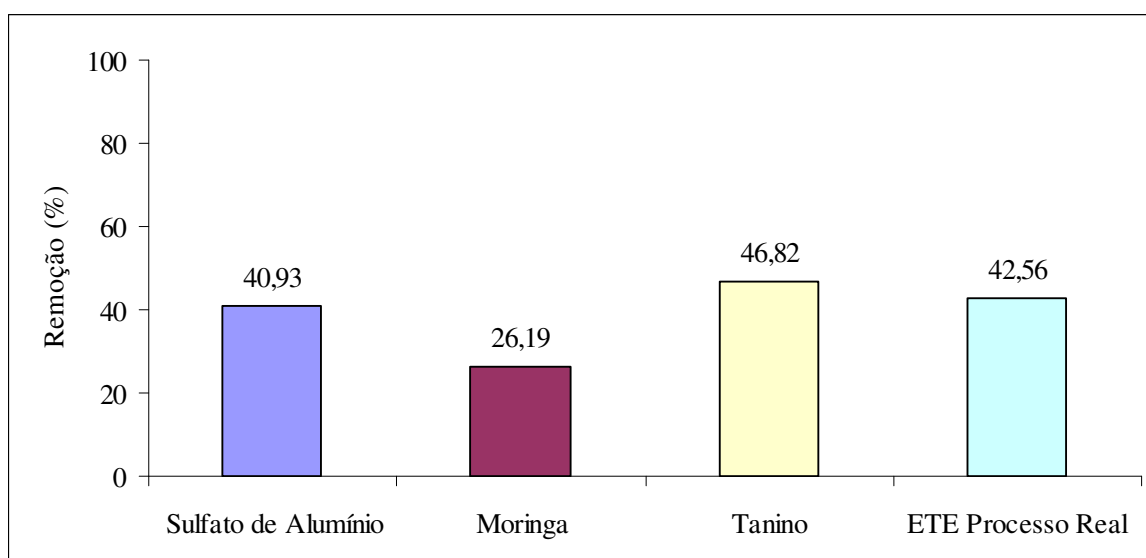


Figura 4.22. Remoção de sólidos suspensos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

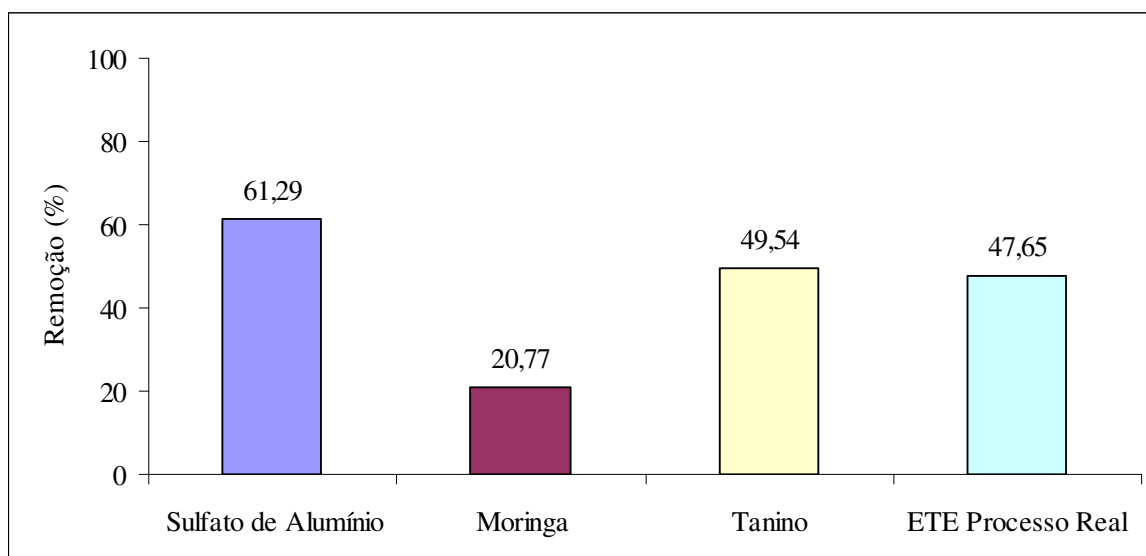


Figura 4.23. Remoção de sólidos dissolvidos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

De acordo com a Figura 4.21, pode-se observar que o coagulante químico, Sulfato de Alumínio, obteve a melhor eficiência na remoção dos sólidos totais, 48,64%. O coagulante natural, Tanino, teve para este parâmetro uma remoção similar de 47,85%. E por último encontra-se a *Moringa oleifera* Lam, com 29,26% de remoção. O efluente tratado pela estamparia teve uma remoção de 47,65%, inferior ao Sulfato de Alumínio e Tanino.

Na Figura 4.22, para a remoção do percentual de sólidos suspensos nota-se que o Tanino possuiu o maior percentual de remoção, 46,82%. Ao contrario da *Moringa oleifera* Lam, que possui a menor remoção de 26,19%. O Sulfato de Alumino, apresentou uma remoção, 40,93%, que assim como os outros coagulantes não conseguiram ter uma remoção muito eficiente.

Para a Figura 4.23, pode-se analisar o comparativo entre o percentual de remoção dos sólidos dissolvidos. Para este parâmetro investigado, o coagulante químico, Sulfato de Alumínio, teve o melhor rendimento (61,29%), seguido pelos coagulantes naturais, Tanino (49,54%) e *Moringa oleifera* Lam (20,77%). No caso do tratamento de efluente já tratado pela estamparia, esse se caracterizou com um percentual de remoção de 47,65% , próximo e inferior ao coagulante Tanino.

No estudo realizado por Coral *et al* (2009), as amostras de efluente tratadas com o Tanino resultaram em um maior teor de sólidos sedimentáveis em comparação ao Sulfato de Alumínio, embora ambos os coagulantes tenham demonstrado maior eficiência de remoção de sólidos em função do aumento de sua concentração.

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 representam o comparativo do percentual de remoção dos sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV). Observa-se que para as remoções destes, o coagulante Tanino foi o melhor coagulante empregado, seguido pelo coagulante Sulfato de Alumínio, que apresenta um percentual similar e tão significativo quanto o Tanino, e por final o coagulante *Moringa oleifera* Lam, que apresentou a menor eficiência. É importante evidenciar que para a remoção desses parâmetros investigados, o efluente tratado na estamparia obteve a mais baixa remoção.

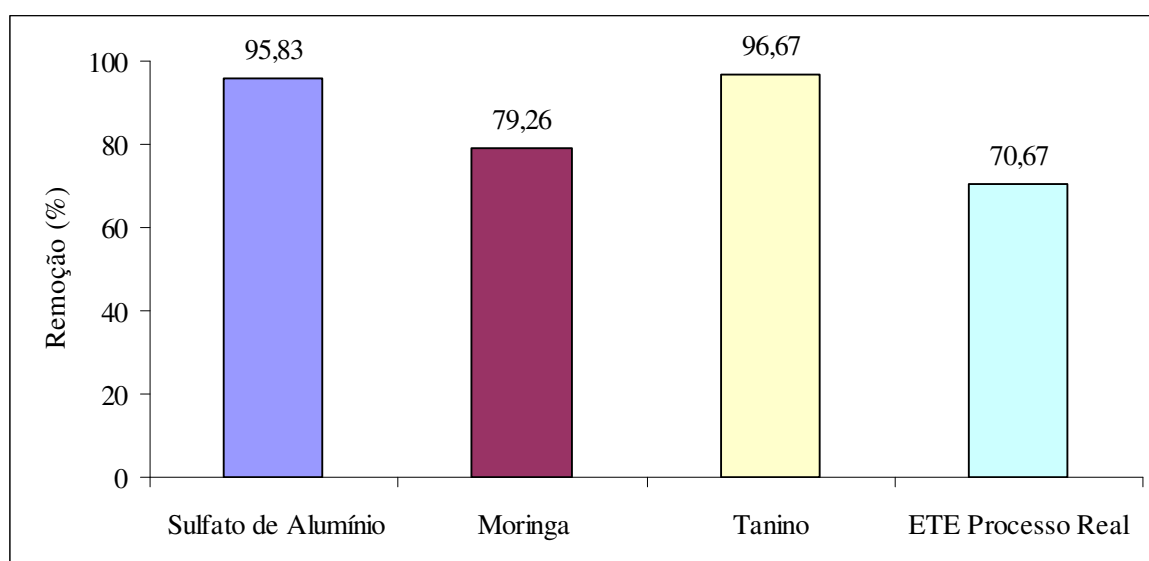


Figura 4.24. Remoção de sólidos suspensos totais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

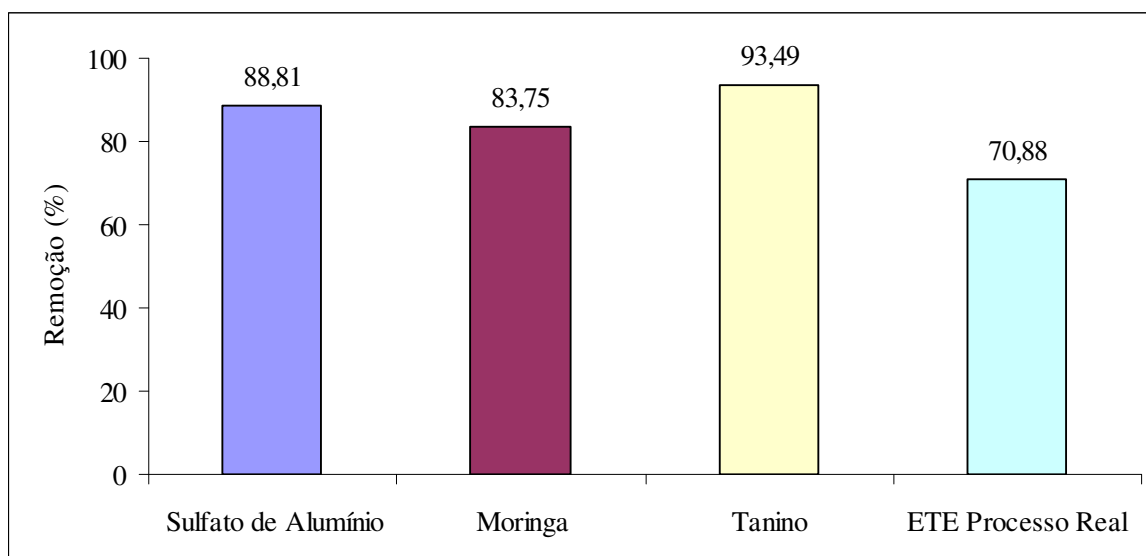


Figura 4.25: Remoção de sólidos suspensos fixos utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

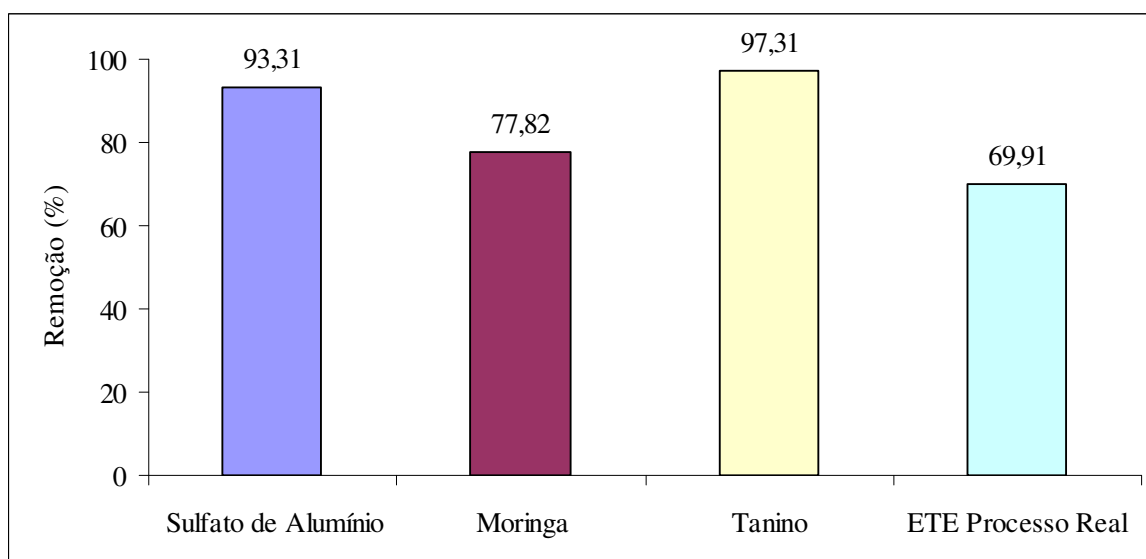


Figura 4.26: Remoção de sólidos suspensos voláteis utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

Conclui-se que o Tanino foi o coagulante que apresentou o melhor percentual de remoção para os sólidos suspensos totais (96,67), sólidos suspensos fixos (93,49%) e sólidos suspensos voláteis (97,31%). Assim, pode-se caracterizá-lo como o coagulante com maior rendimento em termos de remoção de matéria inorgânica e orgânica, para o efluente investigado.

A remoção de metais do efluente bruto, utilizando os três coagulantes estudados e para o tratamento realizado na estamparia, este é mostradas nas Figuras 4.27. Considerando que foram adicionadas as melhores concentrações ótimas encontradas nos ensaios realizados em laboratório, para o Tanino, Sulfato de Alumínio, e *Moringa oleifera* Lam, respectivamente.

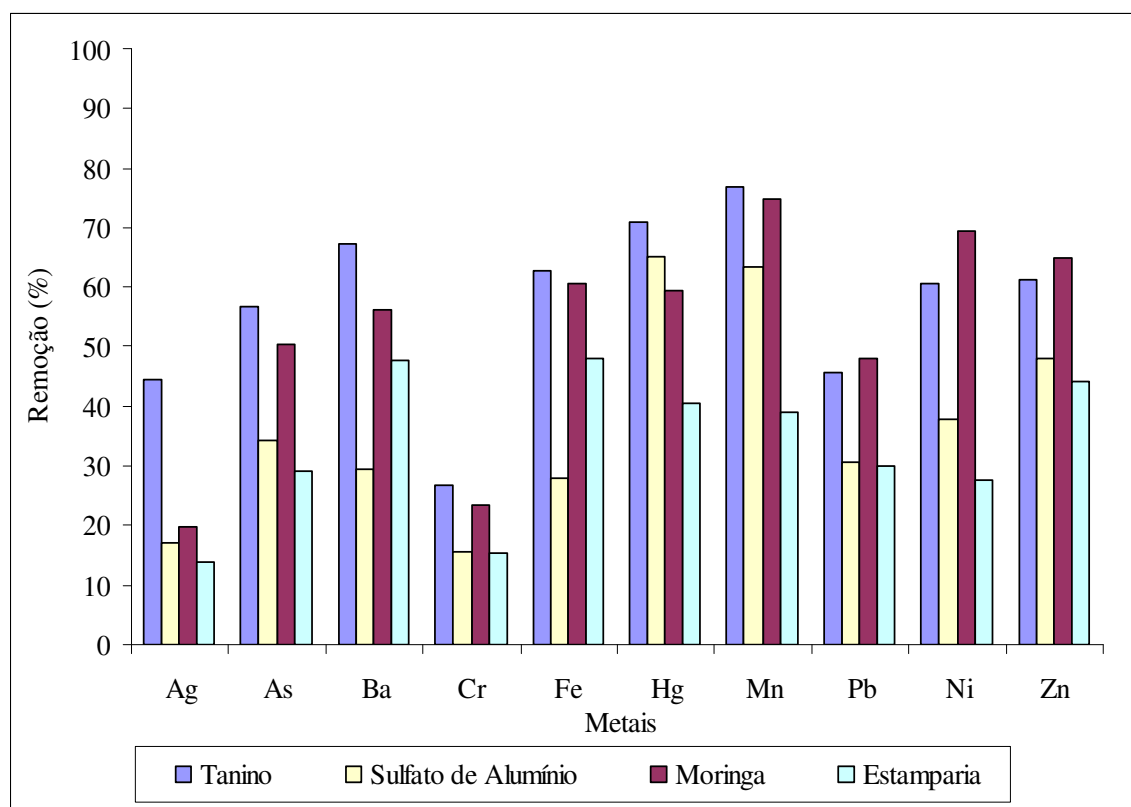


Figura 4.27: Percentual de remoção dos metais utilizando os coagulantes, Sulfato de Alumínio, *Moringa oleifera* Lam, e Tanino, bem como o processo convencional aplicado à estamparia.

Os materiais removidos do efluente bruto foram transferidos para o lodo obtido. Dentre estes se verifica que os metais mercúrio e manganês foram os mais removidos (~60%) pelos coagulantes. Remoções inferiores a 30% foram observadas para o cromo e a prata, com exceção do Tanino, que apresentou uma remoção superior. Nota-se que dentro os metais removidos, o coagulante que obteve maior eficiência foi o Tanino, seguido pela *Moringa oleifera* Lam.

De acordo com SILVA (1999), a vantagem do uso de tanino se deve ao fato de este possuir propriedade de adsorção dos metais dissolvidos na água, aglutinando-os por precipitação no meio, e permitindo, dessa forma, sua remoção.

4.5 Avaliação Econômica Preliminar dos Coagulantes Sulfato de Alumínio e Tanino

Com o objetivo de proporcionar uma visão dos aspectos econômicos envolvidos na aplicação dos coagulantes no tratamento do efluente, foi estabelecido um comparativo de custos para cada coagulante, tomando-se como base as condições ótimas obtidas nos ensaios, conforme é demonstrado nas Tabelas 4.20 e 4.21.

Tabela 4.20: Custo envolvido no tratamento utilizando o coagulante Sulfato de Alumínio.

Coagulante	Sulfato de Alumínio
Vazão da Estamparia	20 m ³ /dia
Custo do Sulfato de Alumínio	R\$ 1,37 / kg
Concentração ótima encontrada	600 g/ m ³
Dias de funcionamento	30 dias
<i>Custo estimado</i>	R\$ 493,20 mês⁻¹

Tabela 4.21: Custo envolvido no tratamento utilizando o coagulante Tanino.

Coagulante	Tanino
Vazão da Estamparia	20 m ³ /dia
Custo do Tanino	R\$ 1,60 / kg
Concentração ótima encontrada	400 g/ m ³
Dias de funcionamento	30 dias
<i>Custo estimado</i>	R\$ 384,00 mês⁻¹

Realizando um comparativo de custo entre estes dois coagulantes, o uso do Tanino permite uma economia maior de que 22% ao mês, mesmo sendo seu preço inicial de compra mais caro. E esta avaliação de custo poderá ter uma maior variação, pois o pH para o Sulfato de Alumínio decai seu valor na concentração ótima adicionada, como visto anteriormente nos resultados e para realizar esta correção é necessário o uso de agentes reguladores, o que acarretaria numa elevação ainda maior no preço para o tratamento.

Além disso, vale ressaltar que a influência da concentração do Tanino nos parâmetros investigados é menos significativa do que o Sulfato de Alumínio e a *Moringa oleifera* Lam. Assim sendo, se eventualmente ocorrer uma adição menor do Tanino, o percentual de redução não é tão comprometido.

Em relação a *Moringa oleifera* Lam, não se realizou uma avaliação de custo econômico, pois não se encontra disponível no mercado o produto em pó para emprego de tratamento de efluentes.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As principais características do efluente bruto gerado na estamparia industrial são: cor, turbidez e DQO em elevada quantidade, embora tenham significativas variações de uma coleta para outra, pH variando de neutro a levemente alcalino, grandes quantidades de sólidos totais e sólidos suspensos totais. Para os sólidos totais, ocorreu a maior presença de sólidos suspensos do que sólidos dissolvidos. E entre os sólidos suspensos totais, os sólidos suspensos voláteis apresentaram-se em maior quantidade do que os sólidos suspensos dissolvidos.

O efluente tratado gerado na estamparia industrial apresentou variações significativas de DQO durante os meses de coleta, estando em elevadas quantidades em algumas coletas. Houve uma remoção eficiente da cor e turbidez, embora terem apresentado variações significativas durante os meses de coletas. O pH variou de neutro a levemente alcalino. Para os sólidos totais e sólidos suspensos não houve uma relevante remoção desses parâmetros.

As otimizações dos tempos de mistura rápida foram de 2 minutos, para o Tanino e Sulfato de Alumínio e de 5 minutos para a *Moringa oleifera* Lam. Os melhores tempos encontrados para o tempo de mistura lenta foram de 20 minutos, para o Tanino e Sulfato de Alumínio, e de 30 minutos para a *Moringa oleifera* Lam. O tempo de sedimentação foi de 30 minutos, para todas as melhores condições encontradas.

As melhores concentrações adicionadas, foram de 400 mg/L, 600 mg/L e 2500 mg/L para os coagulantes Tanino, Sulfato de Alumínio e *Moringa oleifera* Lam, respectivamente.

O tratamento do efluente utilizando o Tanino foi o que apresentou a melhor remoção dos parâmetros investigados, exceto dos sólidos dissolvidos, considerando os três coagulantes que foram estudados.

O coagulante químico, Sulfato de Alumínio, obteve uma remoção de cor e turbidez com grande eficiência. As remoções de 99,29% e 99,06% para turbidez e cor, respectivamente, ocorrem para o melhor tempo de otimização encontrado.

O Tanino apresentou melhor resultado para a remoção de metais, mercúrio e manganês, que tiveram remoções acima de 70% e para a prata, cromo e chumbo remoções

inferiores a 50%. Faz-se exceção a remoção de chumbo, níquel e zinco que obtiveram uma melhor resultado com a adição do coagulante *Moringa oleifera* Lam.

O tempo de sedimentação ótimo foi de 30 minutos, para todas as condições estudadas.

A coagulação com o Tanino possui maior investimento inicial. Porém, há uma redução do custo mensal se comparado com o Sulfato de Alumínio.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Verificar a eficiência e otimização de outros coagulantes;
- Avaliação do impacto ambiental do lodo gerado comparando-o com os resultados obtidos no tratamento convencional com Sulfato de Alumínio;
- A classificação do lodo gerado pelo tratamento de água com coagulantes, de acordo com a NBR 10.004/2004 - “Resíduos sólidos - classificação”, da Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- A avaliação do coagulantes empregados em processos de tratamento de efluentes por flotação;
- Estudo da biodegradabilidade do lodo gerado após tratamento com *Moringa oleifera* Lam, Sulfato de Alumínio, e Tanino, utilizando cromatografia gasosa como ferramenta;
- Verificar a toxicidade dos clarificados gerados no processo de coagulação/floculação.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley Sons, Inc. 5th Edition, 1992.

AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. *Aspecto de tratamento de efluente líquidos têxteis no Brasil e Alemanha – uma comparação*. Revista Têxtil. São Paulo: R. Da Silva Haydu e Cia. Ltda, p 100-114, 1995.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIN, D., *A química do processo têxtil*, Química Nova, v.19 n. 3, 1996.

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. Anais, 1989.

AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. *Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation. Water quality and treatment*. 1^a Edition. Toronto. Ed. McGraw-Hill., p. 220, 1990.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. , *Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation*. JAWWA, p 74. V 4, 1982.

APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edição. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

ARAÚJO, C. S. T. “*Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a Moringa Oleifera Lam*” Tese de Doutorado. p 95., Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – 2009.

AWWA. Coagulation Committee report. *Coagulation as an integrated water treatment process*. J. Am. Water Wks Assoc., v. 81, n.10, p. 72-78, 1989.

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.

AZEVEDO NETTO, J. M. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 2ª Edição. São Paulo: CETESB, 1976.

BARRADAS, J. L. *Tanino - Uma solução ecologicamente correta: Agente floculante biodegradável de origem vegetal no tratamento de água*, Novo Hamburgo – RS, Brasil, 2004.

BAUMANN, E. R. *Water quality and treatment: a handbook of public water supplies*. 3ª Edition. New York: McGraw-Hill, 1971.

BELTRAME, L. T. C. *Caracterização de um efluente têxtil proposta de tratamento*. p. 24 -161. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN: PPGEQ; 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 seed coagulant*. Journal of Hazardous Materials 142, p. 477-482; 2007.

BORBA, L. R. *Viabilidade do uso da Moringa oleifera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades*. p. 43- 92. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2001.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de Tratamento de Água Residúrias*. 18. ed., São Paulo: CETESB, 1993.

BRATBY, J. *Coagulation and Flocculation: with as Emphasis on Water and Wastewater Treatment*. Croydon: Upland Press, 1980.

BRITO, L. P. *Reutilização de água residuária tratada*. Publicação em Meio Digital (CD-ROM). V. 01, p. 215. PPGES/CT/UFRN, Natal-RN, 1999.

CAD. SAÚDE PÚBLICA vol.17 nº. 3 Rio de Janeiro Maio/Junho 2001. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2001000300026, acessado em Outubro de 2010.

CAMPOS, S. X., DI BERNARDO, L., VIEIRA, E. M., 2005, *Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio*. Engenharia Sanitária e Ambiental, p 194-199, 2005.

CHERNICHARO, C.A.L. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: PROSAB, 2001. 544p.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M.I.; *Chemosphere*, 48, p. 393, 2002.

CONCHON, J. A. *Indústria têxtil e o meio ambiente*. Química Têxtil, São Paulo: ABQCT, (40), p. 13-16, 1995.

COPPER, P. Removing color from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, MPB Information Division, 109 (March), p. 97-100, 1993.

CORAL et al. *Estudo da Viabilidade de utilização do Polímero Natural (TANFLOC), em substituição ao Sulfato de Alumínio no tratamento de águas para consumo*. Internacional Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.

CORBITT, R. A. *Standard handbook of environmental engineering*. 2 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1998.

CRUZ, J. G. H. *Alternativas para aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial*. Porto Alegre, p. 34 - 52, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

CRUZ, J. G. H., MENEZES, J. C. S. S., RUBIO, J., SCHNEIDER, I. A. H. *Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial*. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2006, Campo Grande, MS.

DALLA ROSA, K. R. *Moringa oleifera: a perfect tree for home gardens*. Hawaii: NFTA, Agroforestry Species Highlights, 1993

- DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 168, n. 1-2, p. 39-45, 2004.
- DI BERNARDO, L. *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Métodos e técnicas de tratamento de água*. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1993.
- DI BERNARDO, A. S. *Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação*. São Carlos. p. 207. 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* Ed. RIMA, São Carlos, 2005.
- DUKE, J. A. *Moringaceae: horseradish-tree, drumstick-tree, sohnja, moringa, murungakai, mulungay*. In: BENGE, M. D. (Ed.) *Moringa a multipurpose tree that purifies water*. Boston, Science and Technology for Environment and Natural Resources, p.19-28, 1987.
- DUKE, J.A. *The quest for tolerant germplasm*. p. 1–61. 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, (32), p. 26-33, 1991
- EMBRAPA-Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária. *Sistema simplificado para melhoria da qualidade de água consumida nas comunidades rurais do semi-árido do Brasil*. 2006. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br>>. Acesso em: 9 nov. 2010.
- 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.
- FRUTUOSO, A. M. A.; VASCONCELOS, J. D.; ESCALEIRA, R. P. C. *Coagulação*. Processo de tratamento de águas residuárias, 1999. Disponível: <www.esb.ucp.pt/biblio/diogo/coag_p.html>. Artigo acessado em 18 de Junho de 2010.

FURLAN, R. F., *Avaliação do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 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. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, 2006.

GAO, B.Y.; HAHN, H.H.; HOFFMANN, E. *Evaluation of aluminum-silicate polymer composite coagulant for water treatment*. Water Research, v.36, n.14, p.3573-3581, 2002.

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.

GHANDI, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. p. 5-46, 2005.

GHEBREMICHAEL, K. A.; GUNARATNA, K. R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMAR, G. *A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed*. Water Research 39 (2005) 2338–2344.

GIORDANO, G. *Tratamento e controle de efluentes industriais*. p 11-15. Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ, 2004.

GIRARDI, F. *Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais*. p 26. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual de Maringá - Maringá, 2008.

GÓES, N. A. *Tratamento e controle de água de piscina*. Dossiê Técnico. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC, 2007.

GRAHAM, N.; GANG, F.; FOWLER, G.; WATTS, M. *Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: a preliminary assessment*. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 327, p. 9-16. 2008.

GUEDES C. D. *Coagulação/floculação de águas superfícies de minerações de ferro de turbidez alta*. Tese de Doutorado, p 159, Departamento de Geográfico, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2004.

GUEYRARD, D. et al. *First synthesis of an O-glycosylated glucosinolate isolated from Moringa oleifera*. *Tetrahedron Letters*, London, v. 41, n. 43, p. 8307–8309, Oct. 2000.

HAGERMAN, A.E. *Tannin Chemistry*. 2002. Disponível em <<http://www.muohio.edu/hagermae>> Acesso em: 02 Outubro 2010.

HALLER, M. *Tratamento de efluentes*. Textília, p. 48-49, 1993.

HOTZA, D. *Colagem de Folhas Cerâmicas*. Cerâmica vol n. 283-284 São Paulo. 1997.

HUNTER, R.J. *Zeta Potential in Colloid Science*. London: Academic Press, p. 386, 1981.

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, 76(1/2), E13-E17, 1995.

KERMER, W. D.; RICHTER, I. S. Decolorization of dyehouse waste water by ino-pair extraction. *Melliand Textilberichte*, Frankfurt: Druckerei Schwenk & Co. GmbH, 76(6), E116-E120, 1995.

KHANBABAEE, 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*, 194, p. 232-238, 2006.

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.*, 78. 2005.

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.

LEOCÁDIA, T. C. B. Caracterização do Efluente Têxtil e Proposta de Tramento. Natal. p. 35. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Rio Grande do Norte, 2000.

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.

LIN, S. H. e LIU, W. Y. *Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation*. Journal of Environmental Engineering, v.120, p.437-446, 1994.

MACHADO, E.L. *Descolorimento de efluente têxtil através de métodos de coagulação/floculação e eletrofrotação*- Universidade de Santa Catarina – UNISC. p 3 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.

MARINELLI, P. S.; FROLLINI, E.; DI BERNARDO, A. S.; DI BERNARDO, L. *Emprego de amidos de milho catiônico comum e hídrico como auxiliares de coagulação/floculação*. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, Dezembro de 2000.

MATOS, E. A. *Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias*. Rio Grande do Sul, UFRGS, 2005.

MÁXIMO, V.A., *Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados dos aterros sanitário da região metropolitana de Florianópolis*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2007.

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.

MENDES, C. G. N. *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, 1989.

METCALF & EDDY, Inc. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*, 3. ed New York: McGraw Hill Inc., 1991. Cap. 1 e 3.

MORAES, L. C. K. *Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá – UEM, 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, Campo Grande, MS.

MORAES, L. C. K; BERGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G.; GIMENES, M. L. *Ultrafiltration after coagulation/floculation process to obtain potable water*. In: FILTECH 2007 International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, 2007, Wiesbaden. Filtech 2007. Wiesbaden, 2007. v. I. p. 335-341.

MORGADO, A. F., *Águas naturais.*, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. 1999. Disponível :<<http://lema.enq.ufsc.br/Arquivos/AGUAS%20NATURAIS.htm>>. Acesso em 25 de agosto de 2010.

MORTON, J. *The horseradish tree, Moringa pterygosperma (Moringaceae) – a boon to arid lands?* Economy Botany, 1991

MOZETO, A. A.; JARDIM, W. F. *A química ambiental no Brasil*. Revista Química Nova, v. 25, n. 1, p. 7-11, 2002.

M. PRITCHARD et al. *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.

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. 2689-2695, Apr. 1995.

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, S. K. *Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera*. Water Resouces. 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*. Wat. Res. Vol. 32, Nº 3. p. 781-791, 1998.
- NIETO, R. Atividade têxtil e a poluição dos rios. *Textília*, São Paulo: Editora Brasil Têxtil Ltda, (10), p. 51-55, 1993.
- NOOR, M.J.M.M. et al. *Effects of storage conditions of Moringa oleifera seeds on its performance in coagulation*. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 1455-1460,. 2005.
- 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, Feb. 2001.
- OLIVEIRA et al., *Avaliação Centesimal da Semente de Moringa oleifera Lam*. Seminário de Iniciação Científica. p 3. IFTM – Uberaba, MG. 2009
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. *Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge*. *Water Res*. 34, p. 1407–1412, 2000.
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 229; p. 85–96, 2003.
- PALADA, M. C. *Moringa (Moringa oleifera Lam.): a versatile tree crop with horticultural potential in the Subtropical United States*. *Horticulture Science*, 1996.
- PENG, R. Y.; FAN, H. J. *Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution*. *Dyes and Pigments*, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.
- PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. *Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – uma primeira abordagem*. *Química Têxtil, São Paulo: ABQCT*. (52), p. 22-39, 1998.
- PIO, C. M. *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*. Rio de Janeiro: IBDF, 1984.
- PITOLI, M. *Iso 14.001 no Setor Têxtil*. *Revista Textília*, n. 37, 2000.

RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2003.

RAVINA, L. Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Zeta Meter Inc., 1993.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. *Tratamento de água*. Tecnologia atualizada. Edgard Blücher, São Paulo, 2003.

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, Março 1997.

SANTOS et al. *Uso da semente de Moringa Oleifera para o tratamento de efluentes têxteis*. p. 4 - 7. Universidade Tiradentes - UNIT. Aracaju. 2007

SARASA, J., ROCHE, M. P., ORMAD, M. P., GIMENO, E., PUIG, A. e OVELLEIRO, J. L. *Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation*. Water Research. V.32, N^o9, p.2721-2727, 1998.

SCHWARZ, D. *Water clarification using Moringa oleifera*. 2000. Disponível em: <http://www.deutschaethiopischer-verein.de/Gate_Moringa.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2010.

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*, 143, p. 567-574, 2007.

SILVA FILHO, M. N. *Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica*. Química têxtil, São Paulo: ABQCT, (36), p. 11-16, 1994, In; BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. 161p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN : PPGEQ,2000.

SILVA, J.; GOMES, L.P.; DECUSATI, O.; LAMB, L.H. *Aplicação de floculante vegetal no tratamento de águas*. IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, RS, 2004.

SILVA, M. R., SILVA, M. A. A. P. *Aspectos nutricionais de fitatos e taninos*. Revista de Nutrição, Campinas, v.12, n.1, p.21-32, 1999.

SILVA, P. F. e SANTOS, E. C. X. *Estudos da remoção de picos de turbidez através da escolha adequada de coagulantes e auxiliares de floculação na estação de tratamento de água de Belo Oriente/MG*. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte, MG.

SILVA, C. A. *Estudos aplicados ao uso da moringa oleífera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

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*. Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 28, n. 2, p. 178-190, dez. 2007.

SILVA, S. S. T. *Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto*. 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz , São Paulo, 1999.

SILVA, F. J. A; SOUZA L. M. M.; MAGALHÃES S. L.; *Uso Potencial de Biopolímero de origem vegetal na descolorização de efluente têxtil índigo*. 22º Congresso Brasileira de Engenharia Química, Joinville - Santa Catarina, 2004.

SILVEIRA NETO et al., *Descolorização de Efluente Textil de Indústria Textil, utilizando coagulante natural (Moringa Oleífera e Quitosana)*. Fortaleza-CE.. Universidade de Fortaleza – UNIFLOR., 2001.

SILVEIRA NETO, J. W. *Reaproveitamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos de indústrias têxteis*. Exame de qualificação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – DEHA. Universidade Federal pessoal sobre Técnicas de Tratabilidade, 2001.

SOUTO SILVA, K. K. O. *Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil.*, Dissertação (Mestrado), Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p. 22, 2007.

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.

SPINELLI, V.A.; SENS, M.L.; FÁVERE, V.T. *Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável.* In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa, PB. 2001.

TANAC, *Manual Prático para Uso em Estações de Tratamento de Água de Abastecimento.* 1º Ed, Montenegro, 2003.

TANAC. *Tanfloc: Coagulante/Floculante de origem vegetal.* Tanac S.A – T. Weibull, 199 – Montenegro, Rio Grande do Sul. Brasil. 2008.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. Flocculation modeling: a review. *WaterResearch*, v. 33, n. 7, p. 1579-1592, 1999.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. *Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC.* *Desalination*, 161, p. 79–87, 2004.

TRALLI, V. J. *Noções Básicas para Engomagem.* Revista Textília, n. 37, 2000.

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, 2007, Belo Horizonte.

VIEIRA, A. M. S; MADRONA, G; SILVA, F. V; BERGAMASCO, R.. *Estudo da extração do composto ativo da semente de Moringa oleifera, capaz de coagular compostos responsáveis por cor e turbidez de águas residuárias rurais.* In: Workshop de uso e reuso de águas residuárias e salinas, Viçosa, 2007.

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.

ANEXOS

Anexo 1

ALCALINIDADE E ACIDEZ VOLÁTIL

(SILVA, 1977)

Materiais, Reagentes e Equipamentos:

- Ácido Sulfúrico;
- Hidróxido de Sódio;
- Bequer de 250 mL;
- Pipeta volumétrica;
- Bureta

Procedimento:

Utilize um volume de amostra definido (preferencialmente 100 mL), meça o pH da amostra e titule com ácido sulfúrico 0,02 ou 0,01 N até pH 4,0.

O volume gasto na titulação é utilizado para calcular a alcalinidade total em CaCO_3 , com a seguinte equação:

$$\text{Alcalinidade (mg CaCO}_3\text{/L ou Kg)} = \frac{V_a \cdot N \cdot 50000}{\text{amostra}}$$

V_a = Volume de ácido sulfúrico gasto na titulação;

N = Normalidade do ácido sulfúrico;

amostra = quantidade de amostra utilizada (mL ou g).

Coloque o béquer sobre uma tela de amianto e aqueça levemente (para eliminar o CO_2 formado durante a ebulição) por exatamente 3 minutos. Esfrie em um banho de água até a temperatura ambiente.

Com NaOH 0,1 ou 0,05 N eleve o pH da solução para 4,0 (V_1). Anote a leitura da bureta. Em seguida, complete a titulação até pH 7,0 (V_2). A acidez volátil será calculada com a fórmula abaixo:

$$\text{Acidez Volátil (mg CH}_3\text{COOH/L ou Kg)} = \frac{V_B \cdot N \cdot 60000}{\text{amostra}}$$

V_b = Volume de hidróxido de sódio gasto na titulação para o aumento do pH de 4,0 a 7,0 (mL) = $V_2 - V_1$;

N = Normalidade do hidróxido de sódio;

amostra = Quantidade de amostra utilizada (mL ou g).

Anexo 2
COR
(APHA, 1995)

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 25mL de água destilada (o branco) na cubeta e zerar o equipamento. Após, acrescentar 25mL de amostra na cubeta e realizar a leitura.

Anexo 3**DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)**

(APHA, 1995)

Metodologia:

Determinação da demanda química de oxigênio através do micro método.

Materiais, 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 $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (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 100mL	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 4**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO**

(Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)

(APHA – 1998)

Reagentes**Lista de reagentes**

- Fosfato monobásico de potássio, KH_2PO_4 p.a;
- Fosfato dibásico de potássio, K_2HPO_4 p.a;
- Fosfato dibásico de sódio heptahidratado, $\text{NaHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a;
- Cloreto de amônio, NH_4Cl p.a;
- Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a;
- Cloreto de cálcio, CaCl_2 anidro p.a;
- Cloreto férrico hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a;
- Hidróxido de sódio, NaOH p.a;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 p.a;
- Sulfito de sódio, NaSO_3 p.a.

Solução tampão de fosfatos

Dissolver 8,5g KH_2PO_4 p.a, 21,75g de K_2HPO_4 p.a, 33,4g de $\text{NaHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a e 1,7g de NH_4Cl 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 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_2 e diluir a 1000ml. Armazenar em frasco plástico opaco.

Solução de ácido sulfúrico 0,5M

Diluir 28ml de H_2SO_4 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_3 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
- Frascos padrão de DBO;
- Béqueres de 500 e 1000ml;
- Pipetas volumétricas de 1 a 5 ml;
- Provetas com tampas de 100, 500 e 1000ml;
- Frascos de diluição de leite;
- Pipetas graduadas de 1 a 25ml;
- Frasco de Mariot.

Equipamentos

1. Incubadora a 20°C ±1°C, sem luz;
2. 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 2000ml. 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 3: 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 5**DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, BÁRIO, CHUMBO, CROMO, FERRO,
MANGANÊS, MERCÚRIO, NÍQUEL, PRATA, E ZINCO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

(Analytical Methods for Flame Spectroscopy)

Materiais:

- 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:

6H₂O.5HCL.1HNO₃

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 6
SÓLIDOS SUSPENSOS
(APHA, 1995)

Metodologia:

Determinação de sólidos, pelo método gravimétrico.

Materiais, Reagente e Equipamentos:

- Cápsula de porcelana;
- Água destilada;
- Mufla 550°C;
- Estufa 105-110°C;
- Dessecador;
- Balança analítica;
- Papel de filtro de fibra de vidro;
- Bomba de sucção à vácuo;
- Proveta graduada;

Procedimento:

Preparo do material para Determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST), Fixos (SSF) e Voláteis (SSV):

Colocar um disco de papel de fibra de vidro no aparelho de sucção com a bomba de vácuo ligada, lavando o filtro com 3 sucessivos volumes de 20mL de água destilada. Remover toda a água com a aplicação de vácuo. Retirar o papel de filtro de fibra de vidro do aparelho e levar à estufa por 1h e após, à mufla a 550°C por 30min. Deixar no dessecador até resfriamento total.

Análise de Sólidos Suspensos Totais (SST):

Pesar o papel de fibra de vidro preparado acima, obtendo-se $P_1(g)$. Agitar a amostra e tomar 10mL em uma proveta graduada e filtrar. Remover cuidadosamente o papel com o resíduo retido. Levar à estufa a 105-110°C durante 12h, ou até peso constante. Esfriar no dessecador e pesar, obtendo $P_2(g)$.

Para calcular os sólidos suspensos totais utiliza-se a fórmula;

$$SST(mg/L) = \frac{(P_2 - P_1) \times 1.000.000}{V_A}$$

em que,

VA: volume da amostra (mL).

Análise de Sólidos Suspensos Fixos e Voláteis (SSF e SSV):

Levar o papel com o resíduo à mufla a 550°C por 1h. Deixar em seguida no dessecador até esfriamento total, pesar, obtendo-se $P_3(g)$. As equações para se determinar os sólidos suspensos fixos e voláteis são, respectivamente;

$$SSF(mg/L) = \frac{(P_3 - P_1) \times 1.000.000}{V_A}$$

$$SSV(mg/L) = \frac{(P_2 - P_3) \times 1.000.000}{V_A}$$

em que,

VA é o volume da amostra (mL).

A metodologia para determinação dos sólidos dissolvidos é análoga à metodologia para a determinação dos sólidos suspensos, sendo que os sólidos dissolvidos são determinados pela amostra filtrada que passou pelo papel de filtro para a determinação dos sólidos suspensos.

Os sólidos totais podem ser determinados pelas seguintes equações:

- Sólidos Totais (ST) = Sólidos Suspensos (SS) + Sólidos Dissolvidos (SD)
- Sólidos Totais Fixos (STF) = Sólidos Suspensos Fixos (SSF) + Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)
- Sólidos Totais Voláteis (STV) = Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) + Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)

Anexo 7
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.