

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

**TRATAMENTO POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE LARANJA DE UM
EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

ANA PAULA STRÖHER

Engenheira Química, UEM, 2008

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte integrante dos requisitos
necessários à obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química, área
de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2010

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 Ana Paula Ströher perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador



Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves
Membro



Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros
Membro

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

S915t Ströher, Ana Paula
Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um
efluente da indústria têxtil / Ana Paula Ströher. --
Maringá, 2010.
75 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereirs.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, área de concentração: Desenvolvimento de
Processos, 2010.

1. Efluente têxtil - Tratamento - Bagaço de
Laranja. 2. Efluente têxtil - Filtração em membranas.
3. Efluente têxtil - Adsorção - Bagaço de laranja. I.
Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química. Área de concentração:
Desenvolvimento de Processos. II. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

À Deus pela oportunidade de participar do tão gratificante processo de produção científica, compartilhado com companheiros de jornada em evolução, contribuindo para amadurecimento e crescimento pessoal;

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira pela orientação, estímulo e esforço pessoal dedicado;

Aos alunos de iniciação científica Luiz Eduardo e Ivo que colaboraram de forma enriquecedora no desenvolvimento da parte experimental;

Especialmente à Leila pela atenção e sugestões dadas durante todos os momentos deste trabalho;

Ao Departamento de Engenharia Química e seus funcionários pela ajuda e apoio técnico;

À CAPES pelo apoio financeiro permitindo a dedicação para realização deste trabalho.

TRATAMENTO POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE LARANJA DE UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL.

AUTOR: ANA PAULA STRÖHER

ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

COORIENTADORA: PROF^a. DR^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E-46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil. Defendida em 23 de Fevereiro de 2010.

RESUMO

A grande diversidade das atividades industriais têxteis ocasiona, durante o processo produtivo, a geração de efluentes com características bastante complexas, variando de acordo com o tipo de processo industrial utilizado. No Brasil o setor têxtil possui uma grande importância na economia nacional e regional. Contudo, por consumir quantidades consideráveis de água e corantes sintéticos, esse setor gera grandes quantidades de efluentes altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Porém, a eficiência do processo de adsorção depende da escolha de um adsorvente apropriado. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos, como é o caso do bagaço de laranja.

Neste trabalho foi investigada a eficiência do processo de adsorção em bagaço de laranja de um efluente têxtil, combinado com um pré-tratamento de ultra/microfiltração. Esta etapa de pré-tratamento foi necessária, uma vez que ensaios iniciais mostraram que não ocorreu o processo de adsorção no efluente bruto. Sendo assim, o pré-tratamento separou componentes do efluente que estavam inibindo o processo de adsorção. Foi realizada a caracterização do efluente antes e após cada etapa

do tratamento do efluente, determinando pH, cor, turbidez, sólidos suspensos e voláteis, DQO e DBO. O pré-tratamento foi realizado com membranas cerâmicas de tamanhos 0,01; 0,1 e 0,8 μm . A pressão de trabalho utilizada neste processo foi de 3 bar e temperatura do efluente de 30°C. A etapa de adsorção foi feita em batelada. Para a utilização do adsorvente, o bagaço foi descongelado, lavado e seco em secador convectivo à temperatura de 42° C e vazão de ar de 1,3 m/s. Em seguida, foi caracterizado granulometricamente em tamanhos de partículas de 0,5 mm. O efluente foi ajustado em pH 3, o qual apresentou maior remoção de compostos pelo bagaço de laranja. O tempo de equilíbrio determinado foi de 50 horas, um tempo relativamente alto. Os modelos de isothermas estudados foram o de Langmuir e de Freundlich. As variáveis de processo dos modelos de isothermas foram estimados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do software *STATISTICA*® 6.0, com método de estimativa *Quase-Newton* e o melhor ajuste para as isothermas foi o modelo de Freundlich. A etapa de adsorção reduziu significativamente cor e turbidez, entretanto aumentou os parâmetros de DQO, DBO e sólidos em relação à etapa anterior por se tratar de um adsorvente com matéria orgânica e alta degradabilidade. Ao final da combinação das etapas e comparando com o efluente bruto, foi obtida redução de todos os parâmetros em estudo, porém de acordo com a resolução 357 do CONAMA, o efluente após o tratamento não atende às normas para lançamento em corpos receptores.

TREATMENT BY ADSORPTION IN ORANGE PEEL OF EFFLUENT FROM TEXTILE INDUSTRY

AUTHOR: ANA PAULA STRÖHER

SUPERVISORS: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

PROF^a. DR^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

ABSTRACT

The great diversity of industrial activities textile occasions, during the production process, the generation of effluent with characteristics quite complex, varying according to the type of manufacturing process used. In Brazil, the textile sector has a big importance in the national and regional economy. Nevertheless, by consuming considerable quantities of water and synthetic dyes, the sector creates big quantities of colored effluent. This is possible because of the presence of dyes that do not fix in the fibers during the dyeing process.

Adsorption is one of the techniques that has been used with success for the effective removal of dyes. However, the efficiency of the adsorption process depends on the choice of a proper adsorbent. Because of the high cost of some conventional adsorbent, researches have been directed to the use of alternative adsorbent, such as orange pulp.

In this study was investigated the efficiency of adsorption in orange peel of a textile effluent, combined with a pre-treatment of ultra / microfiltration. This step pre-treatment was necessary, since initial tests showed that there was no adsorption process in the raw effluent. In this way, the pre-treatment effluent separated components that were inhibiting the adsorption. It was performed the characterization the effluent before and after each step of the treatment of effluent, determining pH, color, turbidity, volatile and suspended solids, DQO and DBO. The pre-treatment was carried out with ceramic membranes of sizes 0.01, 0.1 and 0.8 micrometers. The working pressure used in this case was 3 bar and temperature of the effluent of 30 ° C. The adsorption step was made in batch. For the use of the adsorbent, the pulp was thawed, washed and dried in a convective dryer at a temperature of 42 ° C and air flow rate of 1.3 m / s. Next, was featured in granulometric particle sizes of 0.5 mm. The effluent was adjusted to pH 3,

which presented a higher removal of compounds by the orange peel. The equilibrium time was calculated at 50 hours, a relatively high. The isotherm models studied were the Langmuir and Freundlich . The process variables of the model isotherms were estimated using the computational package for nonlinear estimation software *STATISTICA*® 6.0 using the method of estimation *Quasi-Newton*. and the best fit for the isotherms was the model of Freundlich. The adsorption step significantly reduced color and turbidity, however increased the parameters of DQO, DBO and solids in relation to the previous step because it is an adsorbent with organic matter and rapidly degraded. At the end of the combination of steps and comparing with the raw effluent, it showed a reduction of all parameters studied, but according to the CONAMA resolution 357, the effluent after treatment does not meet the standards for release on bodies receptors.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE GERAL	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iii
NOMENCLATURA	iv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.1.1 Processo de produção têxtil	3
2.1.2 Beneficiamento têxtil	4
<i>2.1.2.1 Matéria prima têxtil.....</i>	<i>5</i>
<i>2.1.2.2 Engomagem</i>	<i>6</i>
<i>2.1.2.3 Desengomagem.....</i>	<i>6</i>
<i>2.1.2.4 Cozimento (Pré-alvejamento).....</i>	<i>6</i>
<i>2.1.2.5 Alvejamento</i>	<i>7</i>
<i>2.1.2.6 Mercerização</i>	<i>7</i>
<i>2.1.2.7 Tingimento</i>	<i>7</i>
<i>2.1.2.8 Estamparia</i>	<i>8</i>
<i>2.1.2.9 Acabamento</i>	<i>9</i>
2.1.3 Produtos químicos auxiliares utilizados na indústria têxtil.....	9
2.2 CORANTES TÊXTEIS.....	10
2.2.1 Corantes ácidos	11
2.2.2 Corantes azóicos (naftóis)	12
2.2.3 Corantes básicos (catiônicos).....	12
2.2.4 Corantes a cuba	12
2.2.5 Corantes diretos ou substantivos	12
2.2.6 Corantes dispersos.....	13
2.2.7 Corantes de enxofre.....	13
2.2.8 Corantes reativos	13
2.2.9 Corantes pré-metalizados	14
2.2.10 Corantes branqueadores.....	14
2.3 GERAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL	14

	x
2.3.1 Características do efluente têxtil.....	15
2.3.1.1 <i>Sólidos sedimentáveis (SS)</i>	15
2.3.1.2 <i>Metais pesados</i>	16
2.3.1.3 <i>Hidrocarbonetos</i>	16
2.3.1.4 <i>Compostos orgânicos halogenados</i>	16
2.3.1.5 <i>Detergentes e agentes tensoativos</i>	16
2.3.1.6 <i>Cor, temperatura e pH</i>	17
2.3.2 Legislação brasileira – padrões de lançamento de efluentes líquidos.....	17
2.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	20
2.4.1 Tratamento biológico	20
2.4.2 Tratamento químico	20
2.4.2.1 <i>Oxidação</i>	21
2.4.2.2 <i>Tratamento eletroquímico</i>	21
2.4.2.3 <i>Coagulação química</i>	21
2.4.3 Tratamento físico	22
2.4.3.1 <i>Filtração com membrana</i>	22
2.4.3.2 <i>Troca iônica</i>	22
2.4.3.3 <i>Adsorção</i>	23
2.5 O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	23
2.5.1 Força motriz e mecanismos de transporte em membranas	24
2.6 ADSORÇÃO	27
2.6.1 Remoção de resíduos utilizando adsorventes alternativos.....	28
2.6.2 Isotermas de adsorção	31
2.6.2.1 <i>Isoterma de Henry</i>	33
2.6.2.2 <i>Isoterma de Langmuir</i>	34
2.6.2.3 <i>Isoterma de Freundlich</i>	35
2.7 A LARANJA	36
2.7.1 A laranja no Brasil	36
2.7.2 A indústria da laranja	36
2.7.3 O bagaço e subprodutos da laranja	37
2.7.3.1 <i>Óleos essenciais</i>	38
2.7.3.2 <i>D' Limonene</i>	38
2.7.3.3 <i>Farelo de polpa cítrica ou farelo de casca de laranja</i>	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS	40

	xi
3.1.2 Efluente têxtil	40
3.1.3 Adsorvente	40
3.1.4 Membranas utilizadas no pré-tratamento	41
3.2 MÉTODOS	41
3.2.1 Caracterização do efluente têxtil	41
3.2.1.1 <i>Cor</i>	41
3.2.1.2 <i>pH</i>	42
3.2.1.3 <i>Turbidez</i>	42
3.2.1.4 <i>Sólidos</i>	42
3.2.1.5 <i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	44
3.2.1.6 <i>Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)</i>	45
3.2.2 Pré-tratamento por ultra/microfiltração	45
3.2.2.1 <i>Limpeza do módulo de ultra/microfiltração</i>	46
3.2.3 Preparação do adsorvente	47
3.2.4 Adsorção em batelada	48
3.2.4.1 <i>Avaliação da influência do pH do efluente</i>	48
3.2.4.2 <i>Determinação do tempo de equilíbrio</i>	48
3.2.4.3 <i>Construção das isotermas e ajustes aos modelos matemáticos</i>	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA	50
4.2 PRÉ – TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTEL POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS	51
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS O PRÉ-TRATAMENTO...	52
4.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA	54
4.4.1 <i>Avaliação da influência do pH do efluente</i>	54
4.4.2 <i>Determinação do tempo de equilíbrio</i>	55
4.4.3 <i>Isotermas de adsorção</i>	57
4.4.4 <i>Ajustes das isotermas aos modelos de Freundlich e Langmuir</i>	59
4.4.4.1 <i>Pré-tratamento por ultrafiltração em membrana de 0,01 μm</i>	59
4.4.4.2 <i>Pré-tratamento por microfiltração em membrana de 0,1μm</i>	61
4.4.4.3 <i>Pré-tratamento por microfiltração em Membrana de 0,8μm</i>	63
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO	65
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	69
6 REFERÊNCIAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Etapas características do processamento a úmido de tecidos de algodão e mesclas de algodão	5
Figura 2: Esquema básico de funcionamento de uma membrana.	23
Figura 3: Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados.....	26
Figura 4: Classificação das isotermas segundo GILES <i>et al</i> 1960.....	32
Figura 5: Classificação das isotermas segundo BRUNAUER <i>et al</i> (1940).	33
Figura 6: Rendimento da Laranja	38
Figura 7: Desenho esquemático da unidade piloto de micro/ultrafiltração.....	46
Figura 8: Módulo experimental, sistema convectivo	48
Figura 9: Análise de varredura para o efluente bruto.....	50
Figura 10: Análise de varredura para o efluente pré tratado por ultra/microfiltração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm	51
Figura 11: Fluxos dos permeados referentes ao pré-tratamento do efluente, utilizando membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm	52
Figura 12: Efeito do pH sobre a cor do efluente submetido à adsorção em bagaço de laranja.	54
Figura 13: Variação de cor no efluente em relação ao tempo de contato adsorvente/ efluente.	56
Figura 14: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,01 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 °C.	57
Figura 15: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,1 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 °C.	58
Figura 16: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,8 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 °C.	58
Figura 17: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana.de 0,01 μm	59
Figura 18: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana.de 0,01 μm	60

Figura 19: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 µm.....	60
Figura 20: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 µm.....	61
Figura 21: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 µm.....	62
Figura 22: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 µm.....	62
Figura 23: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1µm.....	62
Figura 24: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 µm.....	63
Figura 25: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 µm.....	64
Figura 26: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 µm.....	64
Figura 27: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 µm.....	64
Figura 28: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 µm.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Processo de separação por membranas comerciais.....	25
Tabela 2: Análises químicas do efluente têxtil antes e após o pré-tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm	53
Tabela 3: Análises químicas do efluente têxtil antes e após o pré-tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm	53
Tabela 4: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isothermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm	61
Tabela 5: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isothermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm	63
Tabela 6: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isothermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm	65
Tabela 7: Análises químicas do efluente têxtil bruto e após o processo de adsorção em bagaço de laranja.	66
Tabela 8: Análises físicas do efluente têxtil bruto e após o processo de adsorção em bagaço de laranja.	66
Tabela 9: Comparação dos parâmetros do efluente bruto, do efluente tratado e dos padrões de lançamento do CONAMA.....	68

NOMENCLATURA

q_{eq}	a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)
C_e	a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)
K_h	constante de Henry
Q_m	quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g)
K_L	constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir
C_{ref}	qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida
R_L	parâmetro de equilíbrio adimensional
K_F	constante relacionadas à capacidade de adsorção e é característica para cada sistema
V	volume da solução (L)
C_0	concentração inicial da fase fluida (mg/L)
C_f	concentração final da fase fluida (mg/L)
m_s	massa de adsorvente seco (g)
n	constante relacionada à intensidade de adsorção, respectivamente e é característica para cada sistema.
DQO	demanda química de oxigênio
DBO	demanda biológica de oxigênio
SST	sólidos suspensos totais
SSF	sólidos suspensos fixos
SSV	sólidos suspensos voláteis
VA	volume da amostra (mL)
P_1	peso inicial da amostra (g)
P_2	peso da amostra após secagem em estufa (g)
P_3	peso da amostra após secagem em mufla (g)

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial está diretamente relacionado com a poluição ambiental.

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

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

Deste modo, métodos para remoção de cor de efluentes industriais têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento destes rejeitos tem sido objetivo de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais (HOLME, 1984; MOTSCHI, 1994). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeitos envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades, a um baixo custo (FIGUEIREDO *et al.*, 2000).

Carvão ativo tem sido até agora o adsorvente mais usado. Devido ao seu alto custo e considerando a enorme quantidade de efluente normalmente produzido pela indústria têxtil, pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais. Estes adsorventes de baixo custo têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência.

Um exemplo desta classe de adsorventes é o bagaço de laranja, que apresenta características naturais adsorptivas que poderiam se assemelhar às do carvão ativado. O bagaço de laranja é um dos subprodutos da indústria de processamento de suco de laranja, gerado em grandes quantidades, pois uma laranja produz em média 42 a 50% deste resíduo (ÍTAVO *et al.*, 2000). Atualmente sua principal utilização é na alimentação animal, na forma de ensilagem ou de farelo de polpa peletizado.

Este trabalho visa estudar a eficiência do bagaço de laranja no processo de adsorção de um efluente de uma indústria têxtil. Para tanto, é necessário um pré-tratamento de filtração em membranas cerâmicas, uma vez que o bagaço de laranja não apresentou remoção de compostos do efluente bruto. O enfoque do trabalho é no processo de adsorção, tendo como objetivos dessa etapa: determinação do pH ideal, tempo de equilíbrio, construção das isotermas e ajustes aos modelos matemáticos. Por fim será analisada a eficiência de cada etapa dos processos de tratamento de filtração em membrana e adsorção, bem como a caracterização do efluente têxtil determinando assim alguns parâmetros ambientais.

A presente dissertação está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil, geração e métodos para o tratamento do efluente têxtil com enfoque no processo de adsorção, bem como do adsorvente, o bagaço de laranja. No Capítulo 3 são apresentados os métodos e materiais empregados nos ensaios experimentais. Os resultados obtidos e a discussão sobre estes são mostrados no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil brasileira é uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Através dela o Brasil iniciou seu processo de industrialização.

Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial, posicionando-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar no que se refere aos tecidos de malha e em 5º em confeccionados, considerando-se as informações fornecidas pelos países membros da International Textile Manufacturers Federation – ITMF (NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC, 2002).

Esta indústria se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial brasileira, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2002).

2.1.1 Processo de produção têxtil

O estudo do processo produtivo e das operações industriais constitui um fator de grande importância para se prever a origem, quantidade e características dos poluentes industriais.

A cadeia têxtil é formada pelos setores de fiação, tecelagem, malharia, beneficiamento e confecção.

A fiação é a etapa em que as fibras têxteis são transformadas em fios. A tecelagem é a etapa de transformação dos fios em tecidos planos. A malharia é a etapa de transformação dos fios em tecidos de malha. O beneficiamento é a etapa de preparação do tecido para seu uso final, podendo envolver os processos de tingimento, estampagem e acabamento. A confecção é a etapa de fabricação dos artigos têxteis que serão colocados à disposição dos consumidores nos pontos de venda.

Na etapa de fiação a matéria – prima (algodão) é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos, pois todas as etapas ocorrem a seco. Na etapa de tecelagem, os fios tingidos ou crus são transformados em tecidos nos teares. Essa etapa trata-se de um processo seco, portanto não ocorre a geração de efluentes líquidos, muito embora a etapa posterior de desengomagem seja uma importante fonte geradora de efluentes líquidos poluidores (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os estágios de formação do tecido pouco contribuem para a geração de efluentes líquidos, quando comparados às operações do estágio de processos molhados ou acabamento; essas operações podem ser divididas em:

- Tratamento prévio ou preparação: é um conjunto de operações necessárias para preparar o material têxtil a ser tingido, estampado ou receber um dado acabamento, essas operações são por vezes designadas apenas por alvejamento;
- Tingimento: operação de coloração uniforme do material têxtil;
- Estamparia: Aplicação de um desenho colorido no material têxtil;
- Acabamento propriamente dito: efetuado sobre o tecido alvejado, tingido ou estampado, conforme o caso, de forma a torná-lo mais adequado para sua aplicação.

Muitas dessas operações podem ser efetuadas não só em fibras, em fios, mas também após a confecção. Nas fases de acabamento têxtil são utilizadas, além do substrato têxtil (fios, fibra, tecidos ou confecções), diversas substâncias como a água, resinas, corantes, tensoativos, etc (ABRAHÃO e SILVA, 2002).

2.1.2 Beneficiamento têxtil

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los, a partir dos estados crus, em artigos

brancos, tingidos, estampados e acabados. A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado das etapas do processo a úmido para os tecidos de algodão e mesclas de algodão de uma indústria têxtil.

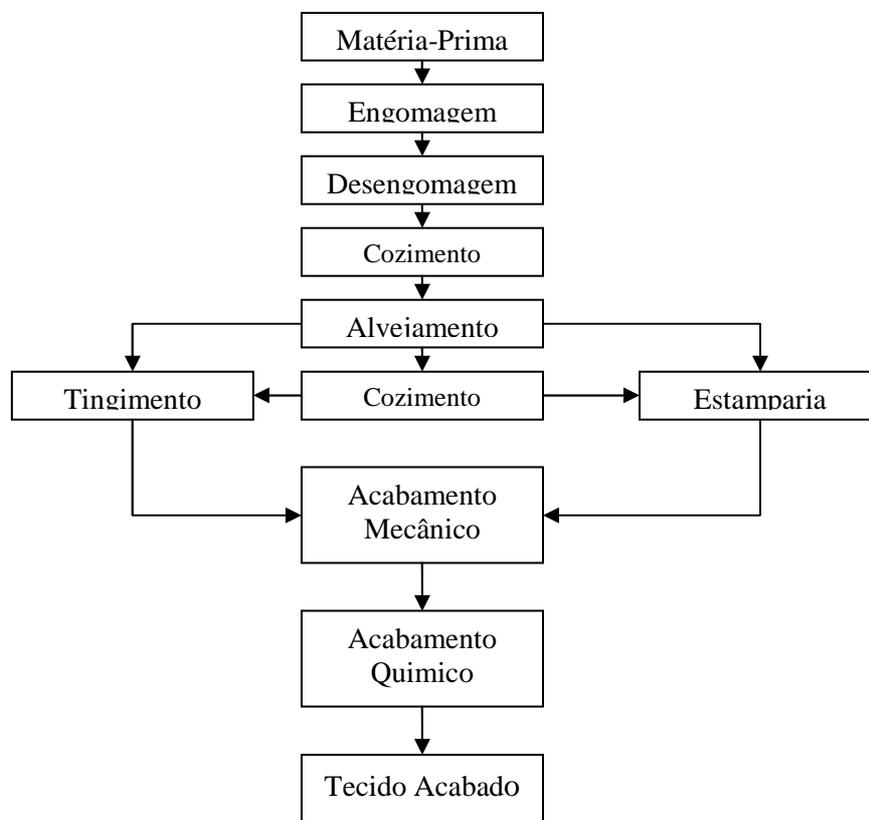


Figura 1: Etapas características do processamento a úmido de tecidos de algodão e mesclas de algodão. Fonte: EPA, (1997).

2.1.2.1 Matéria prima têxtil

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

2.1.2.2 Engomagem

É o processo pelo qual passam os fios visando aumentar a resistência mecânica, passando por uma solução de goma a quente, formando os urdumes engomados para a tecelagem.

Os fios a serem aplicados no urdume podem ser engomados com amido, alfarroba, goma de carboximetilcelulose, álcool polivinílico, etc. Os fios são engomados a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, através de processos contínuos ou por imersão.

2.1.2.3 Desengomagem

A desengomagem é a remoção, através do emprego de produtos químicos, da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem. As fibras sintéticas são geralmente engomadas com gomas solúveis em água, que são facilmente removidas por lavagem com água quente, ou no processo de cozimento. As fibras naturais, tais como algodão, são muitas vezes engomadas com gomas ou mistura de gomas e outros materiais. A remoção das gomas antes do cozimento é necessária porque elas podem reagir e causar a mudança de cor quando exposto ao hidróxido de sódio no cozimento (EPA, 1997).

A carga poluidora do efluente da desengomagem resulta de aditivos usados na receita da goma, surfactantes, enzimas, ácidos, álcalis e a própria goma. Essa operação de desengomagem é responsável por cerca de 50% de carga orgânica do despejo têxtil.

2.1.2.4 Cozimento (Pré-alvejamento)

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

Outro processo bastante usado também com essa finalidade é a purga. É utilizada geralmente para tingimento de cores escuras, pois estas exigem um tecido em condições adequadas para fixação dos corantes.

2.1.2.5 Alvejamento

O alvejamento consiste no branqueamento do substrato têxtil, de forma mais apurada, para a obtenção de uma malha ou tecido com bastante nitidez e uniformidade. Essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras. É um processo de oxidação geralmente realizado com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio. Substâncias auxiliares, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes, são usados durante o processo e no enxágüe final, contribuindo com a carga poluidora. Os efluentes do alvejamento normalmente possuem um alto conteúdo de sólidos com baixo ou moderado nível de DBO (PERES e ABRAHÃO, 1998).

2.1.2.6 Mercerização

A mercerização é um processo químico que proporciona ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento. É realizada exclusivamente em tecidos de algodão, consiste na imersão do tecido em solução forte de soda cáustica, seguido por uma lavagem ácida para neutralizar o pH.

2.1.2.7 Tingimento

A etapa de tingimento é executada para conferir cor aos fios ou tecidos e para aumentar o valor do produto. Os materiais têxteis são tingidos usando uma ampla gama de corantes, técnicas e equipamentos. Os corantes usados pela indústria têxtil são em grande parte sintéticos, tipicamente derivados do alcatrão e derivados do petróleo (EPA, 1997).

O tingimento pode ocorrer em processos contínuos ou em batelada. No tingimento em batelada, uma certa quantidade de substrato têxtil, geralmente de 100 a 1000 Kg, é carregado em uma máquina de tingimento e o substrato é levado a atingir um equilíbrio, ou próximo dele com a solução do banho que contém o corante. Os auxiliares químicos e as condições do banho são controladas (principalmente temperatura) para se obter as condições ótimas de tingimento. O corante é fixado na fibra usando calor e produtos químicos. O substrato tingido é lavado para remover os corantes não fixados e os produtos químicos. No processo contínuo, o material têxtil é alimentado continuamente em solução de corante com velocidade geralmente entre 50 e 250 metros por minuto. O processo de tingimento contínuo consiste tipicamente na aplicação do corante, fixação do corante com produtos químicos ou calor, e lavagem. A fixação do corante nas fibras ocorre mais rapidamente em tingimento contínuo que em batelada (EPA, 1997).

A adsorção e retenção do corante na fibra pode ser química, física ou ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de adsorção é função de vários fatores, tais como temperatura, pH, auxiliares químicos e tempo (PERES e ABRAHÃO, 1998).

2.1.2.8 Estamparia

Os tecidos são muitas vezes estampados com cores e estampas usando uma variedade de técnicas e tipos de equipamentos. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física. Para os tecidos, que receberão estampas em toda sua extensão, são usados rolos gravados que alcançam toda a peça. Das numerosas técnicas de estampar, a mais comum é a tela rotativa (rolos). São usados pigmentos em cerca de 75 a 85% do total das operações de estampagem e não são necessárias etapas de lavagem. Comparados com os corantes, os pigmentos são tipicamente insolúveis e não tem afinidade pelas fibras. Resinas ligantes são usadas para aderir os pigmentos aos substratos. Solventes são usados como veículos para transportar a mistura pigmento e resina para o material têxtil. Após a evaporação dos solventes permanece a camada de resina e pigmento fixa (EPA, 1997).

2.1.2.9 Acabamento

O acabamento é realizado por tratamento mecânico ou químico para melhorar no tecido algumas propriedades como aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade, repelência à sujeira, à água e ao fogo. O acabamento mecânico pode envolver cardação, calandragem ou outros tratamentos físicos usados para aumentar o brilho e toque aos têxteis. O acabamento químico pode conferir aos têxteis uma variedade de propriedades, desde diminuição da eletricidade estática ao aumento de resistência à chama (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

2.1.3 Produtos químicos auxiliares utilizados na indústria têxtil

Para STEINHART (2000), em sua maioria, os auxiliares de tingimento utilizados na indústria têxtil são formulações a base de tensoativos. São substâncias constituídas por uma parte hidrófila (polar) e uma hidrófoba (apolar) que têm a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos. Conforme são combinados os diferentes tensoativos obtém-se uma determinada ação e conseqüentemente uma diferente aplicação. A formulação normalmente baseia-se em uma base (tensoativa ou não) e demais tensoativos auxiliares.

STEINHART (2000) define a ação dos tensoativos nas diferentes aplicações têxteis como:

- “*Carriers*”: Possuem como base de formulação substâncias não tensoativas, porém contêm tensoativos em sua formulação.
- Igualizantes: São produtos específicos para determinadas fibras e corantes. Existem três tipos de ação dos igualizantes; ter afinidade com a fibra, ter afinidade com o corante e ter sua ação exclusivamente na alteração da tensão superficial, não possuindo afinidade com o corante ou fibra.
- Retardantes: São igualizantes constituídos por tensoativos catiônicos.
- Dispersantes: Ou colóides protetores, têm como principal característica impedir a reaglomeração dos sólidos.
- Umectantes: Este tensoativo tem como função principal emulgar (retirar) o ar presente no tecido em água, mais especificamente, substituir as superfícies de contato ar/tecido por uma superfície de contato água/tecido.

- Detergentes: São tensoativos que possuem a propriedade de umectar os substratos têxteis, permitindo que, pela quebra da tensão superficial da água, a sujeira seja facilmente removida do material para fase líquida. Mantém em suspensão as partículas removidas, não permitindo que se reaglomerem e se depositem na superfície do substrato. Têm a propriedade de emulsionar as gorduras ou óleos presentes nos substratos têxteis.
- Antiespumantes: Agem na estrutura da espuma fazendo com que a mesma perca elasticidade e se rompa.
- Amaciantes: Conferem a sensação de maciez e volume, que é dada pela parte hidrófoba da base amaciante. Por esse motivo, a absorção de água dos materiais têxteis fica prejudicada quando da aplicação de um amaciante.

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade. Por toda a história, corantes e pigmentos foram objetos de atividades comerciais. Hoje, são mais de oito mil compostos diferentes sendo vendidos. Estas substâncias podem ser tanto orgânicas como inorgânicas. São elas que dão cor a nossas roupas, papéis, casas ou carros.

Muitos dos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos. O uso de corantes pelo homem tem mais de 4.000 anos. Mesmo nas cavernas, utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres. Eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais. O uso de corantes artificiais só iniciou em 1856. Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados, e em larga escala. Exemplos são o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*) e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos.

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a mauveína - o primeiro corante sintético já produzido. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Até mesmo o índigo, um dos mais utilizados, foi obtido sinteticamente em 1880.

A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes. (CORANTES; www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html)

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN et al., 2000). A fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de ligações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são apresentados a seguir.

2.2.1 Corantes ácidos

São compostos aniônicos com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São solúveis em água. A afinidade fibra – corante é resultante das ligações iônicas entre a parte sulfônica ácida do corante e os grupos amino básicos presentes nas fibras, que são convertidos em grupos catiônicos pela adição de ácido no processo de tingimento. As cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente. Corantes ácidos simples apresentam baixas propriedades de solidez. Corantes ácidos metalizados apresentam boas propriedades de solidez. Esta classe de corante inclui os metais: cromo, cobre, estanho e alumínio, e em função de problemas ambientais, seu uso vem decrescendo continuamente, não sendo praticamente usado nos EUA.

2.2.2 Corantes azóicos (naftóis)

Constituídos de dois compostos quimicamente reativos, que são aplicados à fibra em dois estágios, produzindo pigmento insolúvel dentro da fibra. Produzem tonalidades brilhantes e escuras de amarelo, laranja, vermelho, marrom, preto e azul. O corante apresenta boa solidez à luz e resistência ao peróxido e outros alvejantes. No entanto, seu uso tem declinado nos últimos anos devido aos custos de aplicação e suspeitas quanto à possível presença de naftilaminas carcinogênicas no efluente.

2.2.3 Corantes básicos (catiônicos)

São corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

2.2.4 Corantes a cuba

Apresentam uma boa cartela de cores, mas as tonalidades, geralmente, são opacas. São usados, principalmente, no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas, ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. São fornecidos tanto na forma reduzida leuco, solúvel em água, quanto na forma oxidada, insolúvel em água e solúvel em solução alcalina, que deve ser reduzida. Na forma reduzida, o corante migra para a fibra; uma vez completa a migração, o substrato é lavado e o corante é re-oxidado à sua forma insolúvel dentro da fibra.

2.2.5 Corantes diretos ou substantivos

São compostos aniônicos, solúveis em água. Produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade. A

estrutura molecular dos corantes diretos é estreita e plana, permitindo que estas moléculas se alinhem com as fibrilas planas da celulose, sendo as moléculas de corante retidas por forças de van de Waals e pontes de hidrogênio. Os corantes são absorvidos dentro das fibras hidrofílicas na medida em que elas se expandem na solução aquosa. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos.

2.2.6 Corantes dispersos

São compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa, comercializados na forma pulverizada e líquida. São aplicados como uma dispersão de particulados muito finos no banho. As fibras de poliéster são tingidas quase exclusivamente com corantes dispersos. São também utilizados para a obtenção de cores claras em poliamidas e acrílicos. Apresentam boa solidez à luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco.

2.2.7 Corantes de enxofre

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de dionito de sódio que lhes confere a forma solúvel; são reoxidados subseqüentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. O uso destes corantes tem diminuído devido aos resíduos tóxicos contendo sulfetos, gerados nos processos de tingimento.

2.2.8 Corantes reativos

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e

tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoestilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corantes, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

2.2.9 Corantes pré-metalizados

São úteis principalmente para tingimento de fibras protéicas e poliamidas. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tingimento explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corantes está associada ao alto conteúdo de metal nas águas de rejeito.

2.2.10 Corantes branqueadores

As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. A utilização destes corantes no beneficiamento têxtil, bem como de outros produtos químicos adicionais, acaba gerando um efluente tóxico.

2.3 GERAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos. São necessários aproximadamente 80 Litros de água para produzir 1 Kg de tecido. Contudo, há referência a valores da ordem de 150 Litros, sendo que 80 % deste volume são

descartados como efluente e apenas 12% do total compõem as perdas por evaporação. A característica destes efluentes depende da tecnologia e dos processos industriais utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados. O alto consumo de água demandado pela indústria têxtil é devido às operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos. Os efluentes industriais contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido à intensa utilização de produtos químicos, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente removidas ou tratadas. Muitas dessas substâncias que não foram retiradas no tecido são descartadas com o efluente.

Os poluentes da indústria têxtil apresentam-se em elevadas concentrações que, associado a grandes vazões, proporcionam ao efluente uma carga considerável de difícil tratamento. Geralmente os poluentes resultantes da indústria têxtil são orgânicos e solúveis.

A indústria têxtil, 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).

2.3.1 Características do efluente têxtil

A carga poluidora dos efluentes líquidos provenientes da indústria têxtil pode ser classificada da seguinte maneira:

2.3.1.1 Sólidos sedimentáveis (SS)

Os valores dos SS podem variar muito dependendo de fatores como tipo de processo de beneficiamento aplicado, tipo de fibra, tipo de tecido, tipo de tratamento, etc. Em geral, os valores encontram-se abaixo de 50 ml/L.

2.3.1.2 Metais pesados

A carga de efluentes têxteis por metais pesados é pouca, quando aplicado o alto padrão técnico disponível hoje em dia. O cádmio é praticamente ausente e o mercúrio pode estar presente em poucas quantidades (através de soda cáustica e ácido clorídrico produzidos por eletrodos de mercúrio); cromo, cobalto e cobre podem chegar aos efluentes, dependendo do processo de tingimento usado (em geral abaixo de 1 mg/L); e alguns processos de acabamento tipo “*wash and wear*” usam zinco (poucos mg/L).

2.3.1.3 Hidrocarbonetos

Uma carga importante dos efluentes têxteis constituem-se de hidrocarbonetos provenientes da engomagem dos fios e/ou acabamento do tecido.

2.3.1.4 Compostos orgânicos halogenados

Outra carga importante dos efluentes é formada por compostos orgânicos halogenados, que geralmente são medidos através do parâmetro AOX (compostos orgânicos halogenados adsorvíveis em carvão ativado). Eles compõem uma gama de substâncias diferentes, como hidrocarbonetos clorados, PVC, pigmentos verdes (não tóxicos), fenóis clorados (tóxicos), etc. As principais fontes no processo produtivo são o alveamento, tingimento de fibras sintéticas e corantes reativos (contendo cloro).

2.3.1.5 Detergentes e agentes tensoativos

Essas substâncias são usadas como detergentes para lavagem, emulsificadores, agentes humidificantes, agentes de correção no tingimento e agentes para aumentar a lisura e maciez do tecido. Muitas delas não são biodegradáveis. Os agentes tensoativos (detergentes, emulsionantes e dispersantes) podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis, e, daí, a necessidade de um critério rigoroso na escolha

dos mesmos . Aminas quaternárias usadas, por exemplo, em processos de amaciamento, são muito tóxicas e devem ser evitadas - sempre que possível.

2.3.1.6 Cor, temperatura e pH

Os efluentes têxteis podem apresentar alterações intensas na coloração (dependendo dos colorantes e pigmentos usados), na temperatura (às vezes acima de 40 °C) e no pH. Os efluentes provenientes de um processo com lã mostram, normalmente, um pH baixo (ácido), enquanto processos com algodão têm efluentes com pH altos (alcalino).

2.3.2 Legislação brasileira – padrões de lançamento de efluentes líquidos

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão supremo do meio ambiente brasileiro, estabelece na resolução n.º 20 os padrões de lançamento de efluentes líquidos. A legislação brasileira estabelece, também, que estados e municípios podem ter suas próprias legislações, embora mais restritivas que a federal.

Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.

b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

e) corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;

f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverão ser obedecidos os padrões de qualidade de balneabilidade, previstos na Resolução CONAMA no 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo

menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

- h) DBO 5 dias a 20°C até 3 mg/L O₂;
- i) oxigênio dissolvido, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/L O₂;
- j) turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- l) cor verdadeira: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/L; e
- m) pH: 6,0 a 9,0.

Art 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, à exceção do seguinte:

I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

II - coliformes termotolerantes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA no 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

III - cor verdadeira: até 75 mg Pt/L;

IV - turbidez: até 100 UNT;

V - DBO 5 dias a 20 °C até 5 mg/L O₂;

VI – oxigênio dissolvido , em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/L O₂;

VII - clorofila a: até 30 µg/L;

VIII - densidade de cianobactérias: até 50000 cel/mL ou 5 mm³/L; e,

IX - fósforo total:

a) até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos; e,

b) até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico.

Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;

b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

e) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato secundário não deverá ser excedido um limite de 2500 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. Para dessedentação de animais criados confinados não deverá ser excedido o limite de 1000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 4000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com periodicidade bimestral. A E. Coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

h) cianobactérias para dessedentação de animais: os valores de densidade de cianobactérias não deverão exceder 50.000 cel/mL, ou 5 mm³/L;

i) DBO 5 dias a 20 °C até 10 mg/L O₂;

j) oxigênio dissolvido, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/L O₂;

l) turbidez até 100 UNT;

m) cor verdadeira: até 75 mg Pt/L; e,

n) pH: 6,0 a 9,0.

2.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil.

No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica (CRINI, 2005).

2.4.1 Tratamento biológico

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos. Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO, pode ser convertido em biosólido (CRINI, 2005).

2.4.2 Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos. Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a

acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

2.4.2.1 Oxidação

O processo químico de oxidação para remoção de cor é freqüentemente o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, tais como cloro, ozônio, UV/peróxido, UV/ozônio ou outras técnicas oxidantes ou combinações de técnicas.

2.4.2.2 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno, e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo uma alta eficiência de remoção. Este processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Os controles são fáceis e os reatores eletroquímicos são compactos, e previnem a produção de subprodutos indesejáveis.

O método eletroquímico mostra uma remoção de cor eficiente e econômica e alta eficiência para degradação de poluentes recalcitrantes.

2.4.2.3 Coagulação química

Os sais de metal hidrolizantes de ferro e alumínio são amplamente usados como coagulantes primários 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 (AWWA, 1989).

2.4.3 Tratamento físico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização.

2.4.3.1 Filtração com membrana

Em alguns casos torna-se importante o uso de técnicas mais modernas como os processos de separação por membranas que estão evoluindo como uma solução promissora para muitos problemas associados aos efluentes aquosos têxteis. Os processos com membranas podem ser aplicados na remoção de cor e reuso de corantes, redução de carga orgânica, redução e reuso do sal, recuperação do álcool polivinílico (PVA) e outras gomas, recuperação do látex e principalmente para recuperação e reuso da água (SILVA, 2004)

2.4.3.2 Troca iônica

A troca iônica não tem sido muito utilizada para tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente porque não pode acomodar uma ampla variedade de cores. A vantagem deste método inclui nenhuma perda de adsorvente na regeneração. A maior desvantagem é o alto custo operacional.

2.4.3.3 Adsorção

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias mais importantes utilizada para tratamento de efluentes industriais. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (DUAN *et al.*, 2002; GUILARDUCI *et al.*, 2006.). Grande parte dos materiais presentes em um efluente têxtil, e responsáveis por sua contaminação, não são possíveis de serem removidos pela simples separação física.

2.5 O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

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

A membrana é definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, quando aplicada algum tipo de força externa (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; HABERT *et al.*, 2006), Figura 2. A seletividade da membrana é variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes das membranas.

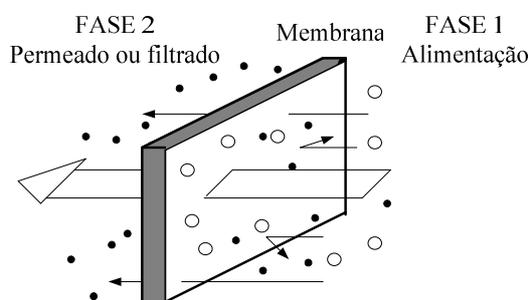


Figura 2: Esquema básico de funcionamento de uma membrana.

A utilização dos Processos de Separação por Membrana (PSM) na indústria é variado, sendo aplicado principalmente nas seguintes áreas (SCOTT e HUGHES, 1996):

- filtração de sólidos suspensos de tamanho micro de líquidos e gases contendo sólidos dissolvidos;
- remoção de macromoléculas e colóides de líquidos contendo espécies iônicas;
- separação de misturas de líquidos miscíveis;
- separação seletiva de gases e vapores;
- transporte seletivo de somente espécies iônicas;
- remoção de materiais suspensos e dissolvidos em água.

2.5.1 Força motriz e mecanismos de transporte em membranas

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de PSM utilizam como força motriz o gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto por convecção quanto por difusão. Na Tabela 1, estão apresentados os principais processos de separação com membranas comerciais, a força motriz empregada e alguns exemplos de aplicações.

Tabela 1. Processo de separação por membranas comerciais

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
MF	ΔP (0,5-2atm)	Material em suspensão, bactérias. MM>500.000	Água e sólidos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> •Esterilização bacteriana •Concentração •Células •Oxigenação sangue
UF	ΔP (1-7 atm)	Colóides, Macromol. MM>5000	Água (solvente) Sais solúveis com menor MM	<ul style="list-style-type: none"> •Recuperação de proteínas •Recuperação de pigmentos •Recuperação de óleos
OI	ΔP (7-60 atm)	Todo material solúvel e/ou suspensão	Água (solvente)	<ul style="list-style-type: none"> •Dessalinização de águas •Concentração de sucos de frutas •Desmineralização de águas
Diálise	ΔC	Moléculas com MM > 5000	Íons e Orgânicos com menor MM	<ul style="list-style-type: none"> •Hemodiálise •Recuperação de NaOH
Eletro-diálise	ΔV	Macromol. e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> •Concentração de soluções salinas •Purificação Águas

Fonte: HABERT *et al.* (2006).

em que: MF é a microfiltração, UF a ultrafiltração, OI a osmose inversa, ΔP a diferença de pressão, ΔC a diferença de concentração, ΔV a diferença de potencial elétrico e MM massa molar.

A diferença entre os processos é mostrada na Figura 3 em função do diâmetro das partículas e/ou moléculas a serem separadas e da pressão utilizada (RIBEIRO, 2005).

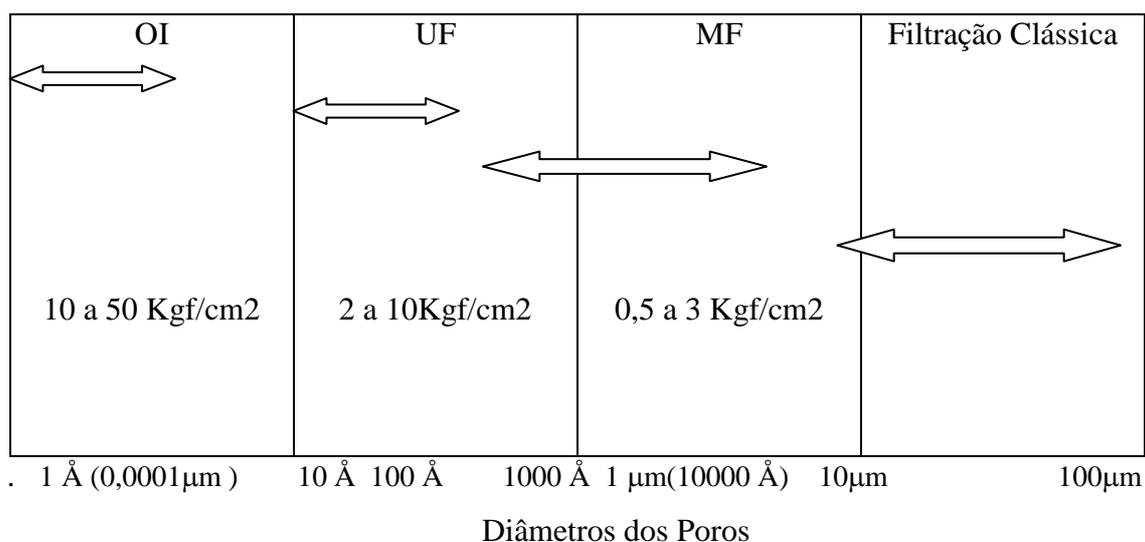


Figura 3: Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados

Na eletrodialise, os íons passam através da membrana de acordo com a carga, sendo sua força motriz, a diferença de potencial elétrico, caracterizando assim um processo de deionização (BASSETI, 2002). Os processos de UF, MF e OI são técnicas similares a processos de filtração comum, nos quais, uma solução contendo sólidos solúveis e/ou suspensão, é forçada através de uma membrana filtrante, por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retendo assim, total ou parcialmente os solutos. As diferenças observadas entre os processos de MF e UF não são significativas e estão basicamente no diâmetro menor dos poros da UF e, portanto, na necessidade de uma maior pressão em relação a MF. Comparando-se a MF e a UF com a OI, as diferenças são significativas. A pressão de trabalho da OI é muito superior, pois a membrana praticamente não apresenta poros (RIBEIRO, 2005).

A ultrafiltração é utilizada quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de UF apresentam poros na faixa de 1-100 nm e podem reter solutos com uma ampla faixa de peso molecular (10³-10⁶ Daltons). A ultrafiltração também emprega membranas microporosas as quais são anisotrópicas e com poros de diâmetros bem menores, variando entre 1 e 500 nm. Por esta razão, a UF é capaz de reter macromoléculas em solução sendo, no entanto, permeáveis a todos os solutos de baixo peso molecular (SUSUKI, 2007). O tamanho do poro define, em princípio, a capacidade seletiva da membrana. A literatura utiliza o termo “Peso Molecular” de corte de uma membrana de UF (*Cut off*) como sendo, o valor de peso

molecular a partir do qual a membrana rejeita 95% ou integralmente este soluto (HABERT *et al.*, 2006).

2.6 ADSORÇÃO

De acordo com as informações na literatura, adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes.

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados (TREYBAL, 1980). O material inicial a ser adsorvido é o adsorbato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade.

A descolorização é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorbato e adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção. Esta capacidade é devida principalmente a sua característica estrutural e à estrutura dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial, e também à natureza química, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Entretanto, carvão ativado apresenta várias desvantagens, como alto custo e ineficiência com corantes dispersos e a cuba. A regeneração do carvão saturado também tem um alto custo, não é simples e resulta em perda de adsorvente.

Nos últimos anos, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram interessadas em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários suportes sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. Custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY *et al.*, 1999). Dentre os materiais com capacidades adsorptivas, destacam-se as cinzas, madeira, sílica gel, argila bentonita, algas e os resíduos agrícolas: bagaço de cana, sabugo de milho, casca de coco, casca de arroz, raspas de couro, restos de maçã, bagaço de laranja, dentre outros (DONMEZ *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2007; ARAMI *et al.*, 2005; AJMAL *et al.*, 2000; ANNADURAI *et al.*, 2002; WALKER e WEATHERLEY, 2001).

2.6.1 Remoção de resíduos utilizando adsorventes alternativos

A seguir, são abordados alguns dos trabalhos que mostram a utilização de resíduos agrícolas como adsorventes na remoção de corantes têxteis e metais pesados.

NAMASIVAYAM *et al.* (1996) utilizaram a casca de laranja como adsorvente para a remoção dos corantes vermelho congo, laranja procion e rhodamine-B. Inicialmente a casca de laranja foi seca ao sol, e em seguida, classificada granulometricamente em partículas de tamanho médio entre 250 e 500 μm . Os testes foram realizados em batelada analisando diferentes concentrações de corante, tempo de equilíbrio, influência do pH da solução e verificando a capacidade de dessorção da casca de laranja. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio para os três corantes em estudo foi de 80 min. Em relação à capacidade de adsorção, os corantes vermelho congo, laranja procion e rhodamine-B apresentaram valores de 22,4, 1,3 e 3,22 mg cor/g ads, respectivamente. Para o corante vermelho congo, o pH da solução mais favorável à adsorção foi igual a 5, enquanto que, para os demais corantes, foi igual a 3. A casca de laranja apresentou as melhores condições de dessorção em pH básico entre 11,0 e 12,0. A adsorção seguiu as isothermas de Langmuir e Freundlich e uma cinética de pseudo-primeira-ordem.

AJMAL *et al.* (2000) estudaram a utilização da casca de laranja como adsorvente na remoção de Zn, Ni, Cu, Pb e Cr de uma solução aquosa. A casca foi seca, moída e lavada com água destilada e seca novamente em estufa a 105 °C por 24 horas. Em seguida, realizaram a classificação granulométrica com partículas de tamanho médio de 150 mesh. A adsorção seguiu a ordem Ni(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cr(II). A remoção do Ni(II) seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem e a adsorção máxima ocorreu em pH 6. O processo foi endotérmico, mostrando a adsorção na monocamada, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich representaram muito bem os dados experimentais. A máxima adsorção foi de 96% na temperatura de 50 °C, para uma concentração inicial de 50 ppm de Ni(II). O processo de dessorção foi realizado utilizando 0,05 M HCl, sendo que em coluna a dessorção foi de 95,83% e, em batelada, de 76%.

SIVARAJ *et al.* (2001) utilizaram a casca de laranja na remoção do corante têxtil ácido violeta 17 e analisaram o tempo de equilíbrio, a quantidade de adsorvente, a concentração inicial de corante, a influência do pH da solução e a capacidade de dessorção da casca. Os resultados mostraram que, na remoção deste tipo de corante, foi necessário um tempo de equilíbrio de 80 min. A taxa de remoção foi de 87%, em pH 2. A adsorção seguiu as isothermas de Langmuir e Freundlich. Em relação ao processo de dessorção, o pH favorável foi de 10, com uma taxa de dessorção de 60%.

ROBINSON *et al.* (2002) estudaram a aplicação dos adsorventes resíduo de maçã e palha de trigo para remover corantes têxteis. Os experimentos foram realizados em concentrações de 10 a 200 mg/L, utilizando um efluente sintético com uma mistura de cinco corantes, Yellow C-2R, Cibracon Red C-2G, Cibracon Blue C-R, Remazol Black B e Remazol Red Rb. Os materiais adsorventes foram secos e classificados em dois diferentes tamanhos de partículas, grossas (2 a 4 mm) e finas (600 µm). Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio para o resíduo de maçã foi de 24 horas, enquanto que, para a palha de trigo, de 50 horas, independente do tamanho de partícula. O resíduo da maçã apresentou melhor adsorção, removendo 81% dos corantes da solução com as partículas grossas e 91%, com as finas. A adsorção do corante pelo resíduo de maçã foi mais rápida em comparação com a palha de trigo. Ambas as isotermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados do resíduo da maçã.

ARAMI *et al.* (2005) estudaram a utilização da casca de laranja para remover os corantes sintéticos DR23 e DR80 de uma solução aquosa. Os estudos foram realizados em batelada, determinando o tempo de equilíbrio, a cinética de adsorção e a influência do pH da solução. Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais. Na preparação do adsorvente, a casca de laranja foi seca à temperatura de 25 °C por 36 horas e caracterizada granulometricamente com peneiras da série Tyler em partículas de tamanho médio de 3,36 mm. Foram realizados testes de adsorção na faixa de pH 2 a 10. No teste cinético, variaram as concentrações dos corantes (DR23 e DR80) entre 50 e 125 mg/L, em temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio foi atingido após 15 min de contato e o pH da solução apresentou influência no processo de adsorção, sendo o pH 2, o mais favorável. Por meio das isotermas, verificaram que a capacidade de adsorção para os corantes DR23 e DR80 foi de 10,72 e 21,05 mg/g, respectivamente, e que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

FIorentin (2009) utilizou o bagaço da casca de laranja na remoção do corante reativo azul 5G, no processo em batelada com concentração de corante de 25 a 100 ppm, e analisou o tempo de equilíbrio, a granulometria, a influência do pH da solução e a capacidade de dessorção da casca. Os resultados mostraram que, na remoção deste tipo de corante, foi necessário um tempo de equilíbrio de 40 min. A maior taxa de remoção foi em pH 2 e granulometria das partículas adsorventes 0,17 mm. A adsorção seguiu as isotermas de Langmuir e Freundlich. Em relação ao processo de dessorção, o pH favorável foi de 10.

Como observado nos trabalhos mencionados, a casca de laranja possui elevado potencial para a remoção de corantes têxteis e metais pesados em efluentes. Apresenta, como diferencial, o baixo custo, a elevada disponibilidade não sendo necessário realizar qualquer tipo de ativação na casca para sua utilização como adsorvente, onde a secagem é a única operação realizada para a eliminação da água presente nos poros adsorptivos. Mesmo que o processo de secagem promova um aumento de custo na obtenção do adsorvente alternativo, comparando este custo com o do processo de ativação do carvão, ainda assim a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes é economicamente viável.

2.6.2 Isotermas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI e TEZE, 2004).

As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

GILES *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 4.

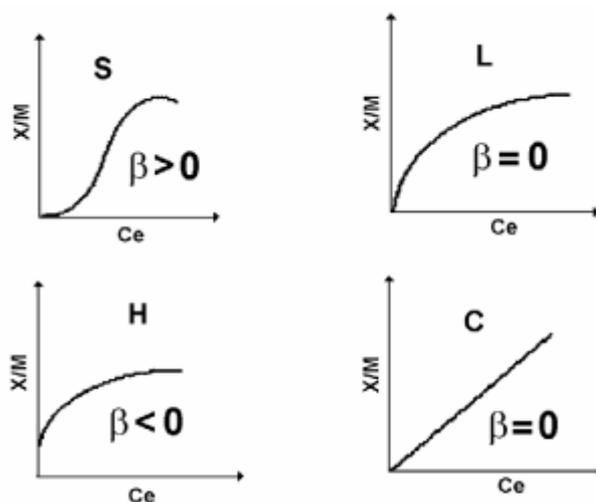


Figura 4: Classificação das isotermas segundo GILES *et al.* (1960).

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

BRUNAUER *et al.* (1940) dividiram as isotermas para fisissorção em cinco classes diferentes, como pode ser observado na Figura 5.

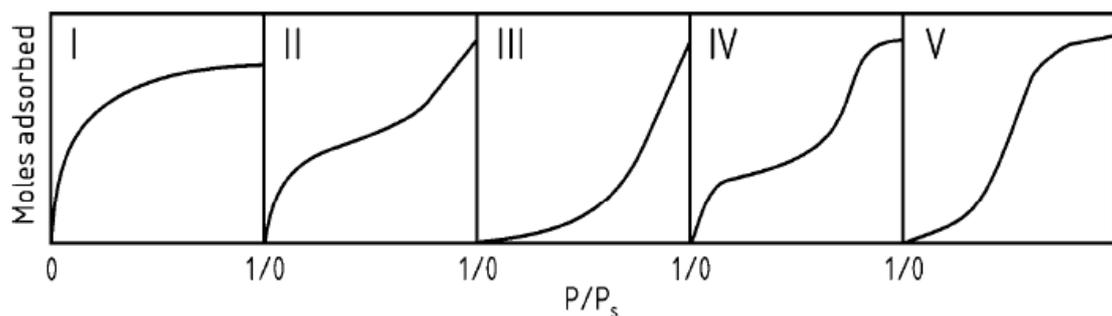


Figura 5: Classificação das isothermas segundo BRUNAUER *et al* (1940).

A isoterma do tipo I caracteriza sistemas que empregam adsorventes microporosos, nos quais o diâmetro do poro é da mesma ordem de grandeza que o diâmetro da molécula de adsorbato. Com tais adsorventes há uma saturação limite definitiva correspondente ao preenchimento completo dos microporos, ou seja, há formação de uma única monocamada de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As isothermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas nestas isothermas de adsorção caracterizam a progressão de adsorção de monocamada para multicamada.

A isoterma do tipo IV adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros.

A isoterma do tipo V caracteriza sistemas em que as interações entre as moléculas de adsorbato são intensas.

2.6.2.1 Isoterma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo proposto por Henry. Neste, a adsorção ocorre com baixas concentrações de soluto, tal que as moléculas do adsorbato não interagem com as moléculas adjacentes. A relação de equilíbrio entre as concentrações da fase fluida e fase adsorvida é linear e é descrita pela Equação 1:

$$q_e = K_h \cdot C_e \quad (1)$$

em que:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L) e

K_h = constante de Henry.

2.6.2.2 *Isoterma de Langmuir*

Irving Langmuir (1916), um químico americano, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. A equação de Langmuir pode ser reduzida à lei de Henry para baixas concentrações iniciais.

Entretanto, para altas concentrações a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (KUMAR e SIVANESAN, 2006). A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação 2:

$$q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (2)$$

em que:

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

Q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g) e

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir.

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido pela equação 3:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_{ref}) \quad (3)$$

em que:

C_{ref} é qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Para uma adsorção favorável os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$), enquanto $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável. $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível (BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004b).

2.6.2.3 Isoterma de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich (1906), um físico-químico alemão, apresentou uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Esta isoterma é expressa pela seguinte equação:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

em que:

C_e = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

q_{eq} = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

K_F e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema.

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, ou seja, quando C_e tende ao infinito, q_{eq} também tende ao infinito (SILVA, 2001).

A equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem os dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas e carvões (MURILLO *et al.*, 2004).

2.7 A LARANJA

2.7.1 A laranja no Brasil

Com mais de 1 milhão de hectares de plantas cítricas em seu território, o Brasil tornou-se, na década de 80, o maior produtor mundial. A maior parte da produção brasileira de laranjas destina-se à indústria do suco, concentrada no estado de São Paulo, responsável por 70% das laranjas e 98% do suco que o Brasil produz.

A partir de 1530 o governo colonial português decidiu efetivamente colonizar as terras brasileiras, repartindo o território da colônia entre uma dezena de seus homens de confiança, que tinham que povoar e produzir açúcar em áreas chamadas de capitânicas. Com a chegada de novos habitantes apareceram as primeiras árvores frutíferas e é a partir daí, 1530/40, que os estudiosos costumam situar o princípio da citricultura no Brasil. Os documentos e livros que retratam o Brasil do início da colonização citam a excelente adaptação climática das árvores cítricas na costa brasileira.

Na primeira metade do século XIX, o Brasil foi alvo de grande interesse dos pesquisadores europeus, surgindo na época muitos estudos e livros sobre a flora brasileira. Não foram poucos os viajantes que mencionaram a existência de laranjeiras selvagens no interior do Brasil, levando muitos a acreditar que a laranja era uma fruta nativa. Na realidade, a boa adaptação da laranja ao clima e ao solo brasileiros produziu uma variedade particular, reconhecida internacionalmente: a laranja Bahia, baiana ou "de umbigo", que teria surgido por volta de 1800 (TODAFRUTA, 2009).

2.7.2 A indústria da laranja

A primeira fábrica de suco concentrado e congelado implantada no Brasil, nos anos 50, foi praticamente um transplante feito dentro dos moldes norte-americanos. Foi somente na década de 60 que a indústria brasileira de suco e outros subprodutos da laranja ganhou impulso. A motivação foi a grande geada que em 1962 destruiu grande parte da citricultura dos Estados Unidos. Os danos foram enormes e a recuperação muito lenta. A falta de suco provocada pela geada transformou o Brasil em um

promissor pólo alternativo para os mercados norte-americanos e europeus. Foram sendo criadas então pequenas fábricas, quase experimentais, no interior paulista.

As estatísticas oficiais registram algumas exportações experimentais de suco de laranja em 1961 e 1962. Mas para todos os efeitos, a indústria brasileira de cítricos, voltada para a exportação nasceu em 1963, quando exportou mais de 5 mil toneladas de suco, arrecadando pouco mais de 2 milhões de dólares (TODAFRUTA, 2009).

2.7.3 O bagaço e subprodutos da laranja

O Brasil é atualmente o maior produtor e exportador mundial de laranja e de bagaço de laranja. O bagaço de laranja “in natura” é um subproduto, que após a extração do suco é abundante.

A laranja está entre as frutas mais produzidas e consumidas no mundo, sendo que sua produção ultrapassa 80 milhões de toneladas/ano. Em média, 34% da produção é transformada em suco, mas em grandes países produtores (Brasil e Estados Unidos), esta percentagem chega a 96%, o que gera grande quantidade de resíduos. Este material equivale a 50% do peso da fruta e tem uma umidade aproximada de 82%.

Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos, com valor comercial, são obtidos durante o seu processo de fabricação. Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias processadoras de suco de laranja é o grande volume de resíduos sólidos e líquidos, produzidos diariamente. Os sólidos são constituídos pelas cascas, sementes e polpas são na grande maioria dos casos utilizados como componente de ração animal, húmus, farelo de polpa cítrica, cama de frangos, adsorvente, e silagem. Dentre os despejos líquidos, temos a “água amarela” e o óleo que pode ser feito etanol celulósico, óleo essencial, D’limoneno, essência de laranja, entre outros produtos. Eles possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, as quais incluem fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, substâncias para aplicação em indústrias de tintas, cosméticos, complemento para ração animal, entre outros. (ABECITRUS, 2009). A Figura 6 mostra o rendimento da laranja para o produto principal, o suco, e os subprodutos anteriormente citados.

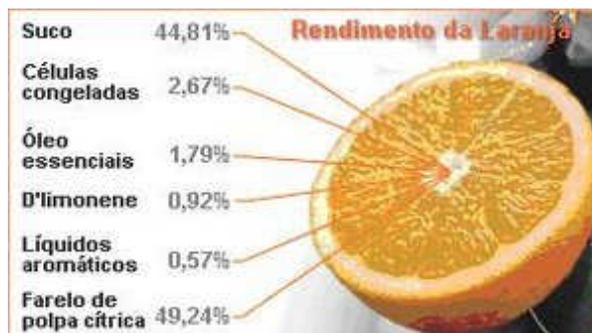


Figura 6: Rendimento da Laranja. Fonte: ABECITRUS, (2009).

2.7.3.1 Óleos essenciais

Os óleos essenciais são óleos voláteis que são retirados da casca das frutas cítricas. Durante o processo de extração do suco, as bolsas de óleo da casca se rompem, liberando o produto, que é então removido por meio de jatos de água. Em seguida ele é separado por meio de centrifugação e depois é resfriado.

Esses óleos têm maior aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Podem ser usados diretamente para dar o sabor em bebidas, sorvetes e outros alimentos, e na fabricação de medicamentos e cosméticos, como sabonetes e perfumes. São usados ainda pelas indústrias fabricantes de produtos de limpeza.

Há ainda subprodutos do óleo essencial, que são obtidos com a remoção de compostos oxidantes, como o d'limonene, e com a concentração das suas frações aromáticas. Os óleos essenciais concentrados também são usados basicamente pelas indústrias alimentícia e farmacêutica (ABECITRUS, 2009).

2.7.3.2 D' Limonene

O d'limonene é um líquido incolor, com leve odor cítrico, obtido da destilação do licor cítrico. Este licor provém da prensagem do resíduo úmido da laranja (casca, bagaco, sementes) após a extração do suco.

O óleo no licor é removido durante a evaporação e condensado separadamente. O d'limonene é a fração oleosa e é considerada uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico.

Há várias aplicações para esse produto, entre elas: solvente industrial, componente aromático, matéria prima para a fabricação de outros compostos químicos.

O d'limonene é usado, por exemplo, em solventes de resinas, borracha, pigmentos, tintas, na fabricação de adesivos etc. Além disso, ele é usado pelas indústrias farmacêutica e alimentícia como componente aromático e para dar sabor, sendo usado, por exemplo, na obtenção de sabores artificiais de menta e hortelã na fabricação de doces, balas e gomas de mascar (ABECITRUS, 2009).

2.7.3.3 Farelo de polpa cítrica ou farelo de casca de laranja

O farelo de polpa cítrica peletizado ou farelo de casca de laranja é obtido por meio do tratamento de resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco. Entre esses resíduos estão cascas, sementes e polpas de laranjas. Este material equivale a 50% do peso de cada fruta e tem uma umidade de aproximadamente 82%. Após passar pelo processo de industrialização onde a polpa é triturada e seca até chegar a 12% de umidade, o produto é peletizado.

O farelo de polpa cítrica peletizado é usado principalmente como complemento para a ração animal, principalmente na pecuária. Tem boa aceitação como insumo na ração de rebanhos bovinos (leite e corte). Sua utilização deve restringir-se a no máximo 30% da matéria seca para cada animal adulto.

No entanto é indispensável que o pecuarista consulte um veterinário, agrônomo ou zootecnista especializado para adaptar a polpa cítrica à dieta de cada tipo de rebanho.

Por tratar-se de um produto que absorve a umidade, é muito importante que o farelo seja transportado e armazenado em locais muito secos, ventilados e totalmente cobertos. Do contrário podem surgir microorganismos causadores de fermentação e bolor. Neste caso o produto não poderá ser utilizado na composição da ração. Recomenda-se não armazenar este produto por mais de 60 dias (ABECITRUS, 2009).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência do adsorvente em estudo para remoção de compostos presentes em efluentes têxteis, bem como o procedimento utilizado para verificar a qualidade do efluente antes e após cada etapa do processo de tratamento. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

3.1 MATERIAIS

3.1.2 Efluente têxtil

O efluente têxtil utilizado foi fornecido pela CLI, Lavanderia Industrial, situada nas proximidades de Maringá-PR. Este efluente foi oriundo da lavagem exclusiva de jeans que contém o corante reativo azul 5G. Coletou-se um lote de efluente contendo 60 litros. Após a coleta o efluente foi acondicionado em embalagens de 10 litros e armazenado em refrigerador à -5°C.

3.1.3 Adsorvente

O adsorvente utilizado, bagaço de laranja, constituído de casca, albedo e filamentos de membrana, foi obtido da indústria de suco de laranja COCAMAR/S.A., localizada na cidade de Paranaíba PR/BR, constituído das variedades Valência, Pêra, Murgote e Folha Murcha processadas durante o período de coleta do material. Após a coleta, o bagaço foi armazenado em embalagens de capacidade de 1 Kg e acondicionado em refrigerador à -15°C.

3.1.4 Membranas utilizadas no pré-tratamento

Foram utilizadas três membranas nos ensaios experimentais:

- Membrana Cerâmica ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) Shumacher GmbH-Ti 01070, em módulo tubular, com diâmetros de poro de $0,01 \mu\text{m}$ e área de filtração de $0,005 \text{ m}^2$;
- Membrana Cerâmica($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) Shumacher GmbH-Ti 01070, em módulo tubular, com diâmetros de poro de $0,1 \mu\text{m}$ e área de filtração de $0,005 \text{ m}^2$.
- Membrana Cerâmica ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) Shumacher GmbH-Ti 01070, em módulo tubular, com diâmetros de poro de $0,8 \mu\text{m}$ e área de filtração de $0,005 \text{ m}^2$.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do efluente têxtil

O ponto de coleta do efluente na lavanderia industrial deu-se na saída da máquina de lavagem final do tecido pronto. O lote foi caracterizados em relação a sua coloração específica (PtCo APHA e Absorbância), pH, turbidez, sólidos, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO).

O efluente foi submetido a um processo de varredura, em um espectrofotômetro FEMTO modelo 435, para determinação do comprimento de onda em que se encontra o maior índice de absorvância (pico de absorvância), o qual serviu como parâmetro principal de medida de concentração (mg/L) no desenvolvimento desse estudo.

3.2.1.1 Cor

A cor das amostras foi determinada de acordo com o método padrão *Platinum-Cobalt*, o qual consiste na medida da absorvância 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.

Procedimento

Entrar no programa 120 e ajustar o comprimento de onda de 455nm no equipamento. Acrescentar 10 mL de água destilada (o branco) na cubeta e zerar o equipamento. Após, acrescentar 10 mL de amostra na cubeta e realizar a leitura.

3.2.1.2 pH

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.

3.2.1.3 Turbidez

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 modelo DR/2010, para a leitura da turbidez de forma direta, com os resultados expressos em FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

3.2.1.4 Sólidos

O método utilizado determina a porção do resíduo da amostra por meio de pesagem da amostra seca e calcinada.

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 20 mL 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 à 110 °C por 1 hora e após, à mufla a 550°C por 30 min. 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 equação 5:

$$SST(mg/L) = \frac{(P_2 - P_1) \times 1.000.000}{V_A} \quad (5)$$

em que,

V_A : 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, as equações 6 e 7:

$$SSF(mg/L) = \frac{(P_3 - P_1) \times 1.000.000}{V_A} \quad (6)$$

$$SSV(mg/L) = \frac{(P_2 - P_3) \times 1.000.000}{V_A} \quad (7)$$

em que,

V_A é o volume da amostra (mL).

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

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)

3.2.1.5 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é o método que determina a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável presente em uma amostra. 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 o valor médio.

Procedimento:

Preparo da solução oxidante:

Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ (Dicromato de Potássio), previamente seco à 103 °C por 2 horas, adicionar 33,3 g de $HgSO_4$ (Sulfato de Mercúrio) e 167 mL 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 10 g de Ag_2SO_4 (Sulfato de Prata) em 1000 mL de H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico) concentrado.

Análise de DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante; 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de O_2/L); 3,5 mL de solução catalítica. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 150 °C durante 2 horas. Ler a absorbância a 600 nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

3.2.1.6 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados pelo sistema manométrico utilizando o programa de pressão do equipamento Oxitop OC 110. O sistema manométrico é constituído por um microprocessador sem mercúrio que permite a determinação de DBO de acordo com a pressão exercida dentro do frasco. Os microorganismos, ao degradarem o material orgânico, consomem o oxigênio de dentro do frasco ocorrendo uma redução de pressão. Essa redução é identificada pelo sensor e é diretamente proporcional ao material orgânico presente. As medidas da diferença de pressão podem ser realizadas e registradas ao longo de vinte oito dias. Os gases formados nos frascos foram analisados por cromatografia gasosa, no cromatógrafo modelo Varian 1420.

3.2.2 Pré-tratamento por ultra/microfiltração

Os ensaios de filtração foram realizados em uma unidade piloto UF/MF NETZSCH, modelo 027.06-1C1/07-0005/AI construída em aço inoxidável, equipada com membranas cerâmicas tubulares.

A unidade piloto de UF/MF utiliza o princípio de filtração tangencial. Para controlar a pressão é necessário utilizar uma válvula de contrapressão. No painel de controle há um controlador de frequência que permite ajustar a velocidade, sendo o máximo de 60 Hz.

Conforme ilustra a Figura 7, o módulo é composto basicamente por um manômetro (PI), um reservatório (R1), uma bomba (B1), uma chave de fluxo (FS), um rotâmetro (FI), um módulo de filtração (F1), uma válvula reguladora de pressão (V1), um pressostato (PS) e válvulas manuais (V2, V3, V4, V5, V6). A bomba (B1) permite o controle da pressão e da velocidade tangencial.

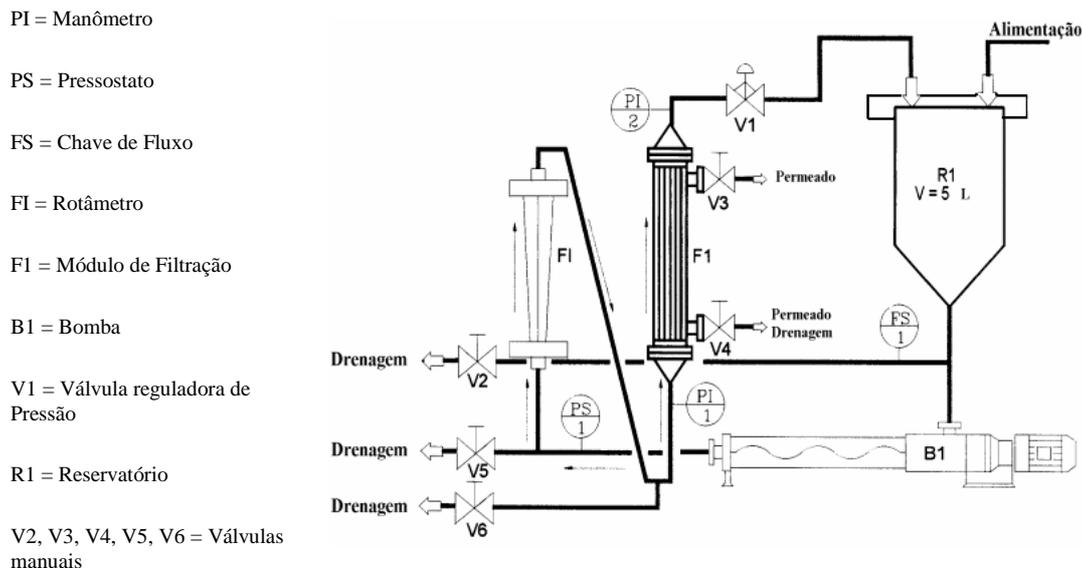


Figura 7: Desenho esquemático da unidade piloto de micro/ultrafiltração.

O procedimento experimental nesta etapa, baseou-se em resultados obtidos por MENDES (2008) para as membranas de 0,01 e 0,1 μm , e utilizou-se também a membrana de 0,8 μm (membrana com a maior porosidade disponível no laboratório). Fixou-se a velocidade tangencial máxima disponível no equipamento (750 L.h⁻¹) e utilizou uma pressão de trabalho de 5 bar para as três membranas (0,01; 0,1 e 0,8 μm), com a temperatura mantida sempre constante em 30 °C. O módulo foi operado em batelada, com reciclo completo do retido.

O permeado obtido foi submetido às análises físico-químicas, e posteriormente realizado ensaios de adsorção em batelada utilizando como adsorvente o bagaço de laranja.

3.2.2.1 Limpeza do módulo de ultra/microfiltração

Ao término de cada processamento, a unidade piloto foi imediatamente limpa para preservar todos os equipamentos, restaurar a permeabilidade e as propriedades funcionais da membrana utilizada.

A seguinte seqüência foi obedecida, segundo recomendações do fabricante:

- Primeiramente drenou-se o efluente da unidade;
- Enxaguou-se com água destilada;

- Solução de hidróxido de sódio (0,8%) a 45 °C foi recirculada por 30 minutos;
- Enxaguou-se novamente com água destilada até neutralização do pH;
- Verificou-se o fluxo de água;
- Se o fluxo de água não retornou ao original, repetiu-se os passos anteriores.

3.2.3 Preparação do adsorvente

O bagaço de laranja apresenta capacidade adsorptiva natural, não sendo necessária a realização de qualquer tipo de ativação na sua superfície. Sendo assim, o único tratamento realizado no bagaço foi a secagem convectiva, a fim de eliminar a água presente nos poros para uma melhor adsorção do efluente.

Após sua obtenção, o bagaço de laranja foi armazenado em refrigerador e mantido a temperatura de -150° C. Segundo estudos de FIORENTIN (2009), para a utilização do adsorvente, o bagaço foi descongelado, lavado e seco em secador convectivo à temperatura de 42° C e vazão de ar de 1,3 m/s. Em seguida, foi caracterizado granulometricamente em tamanhos de partículas de 0,5 mm.

A secagem convectiva do bagaço de laranja foi realizada no módulo experimental apresentado na Figura 8. O módulo consiste de um soprador de ar com ajuste de velocidade realizado por um damper, ligado a um duto metálico equipado com quatro resistências elétricas. A saída do duto metálico é conectada a uma caixa de aço por onde passa o ar aquecido, que segue até uma bandeja perfurada que serve de suporte para a amostra. A temperatura do ar de secagem é ajustada a partir de resistências elétricas, controladas por um reostato. A indicação da temperatura do ar é feita por um termopar inserido logo abaixo da tela perfurada do secador.

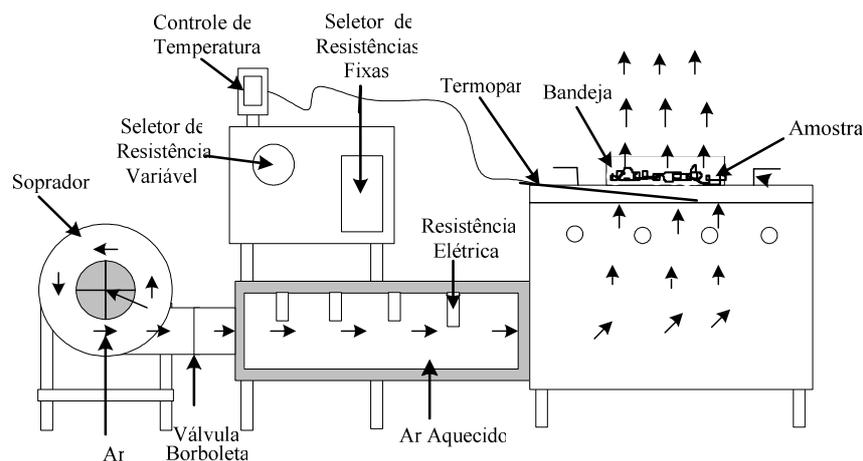


Figura 8: Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006)

3.2.4 Adsorção em batelada

Com o permeado obtido do processo de ultra/microfiltração com as três membranas, realizou-se o estudo de adsorção em batelada utilizando o bagaço de laranja como adsorvente seguindo as etapas descritas a seguir.

3.2.4.1 Avaliação da influência do pH do efluente

Inicialmente avaliou-se a influência do pH, determinando assim o pH ótimo para o processo de adsorção. O pH do efluente foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH (0,1M) e H₂SO₄ (0,1M). Variou-se o pH de 1 a 10 e deixou-se por 24 horas em repouso com 0,025 g do adsorvente. Após esse período realizou-se a leitura de cor do efluente e analisou-se a remoção de cor pelo bagaço em cada pH.

3.2.4.2 Determinação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio corresponde ao tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido.

Inicialmente mediu-se 25 mL de efluente têxtil e colocou-se em cada um dos 32 erlenmeyers, em duplicata. Em seguida, fez-se o ajuste do pH do efluente no valor do

pH ideal determinado na etapa anterior. Os *erlenmeyers* foram levados ao *shaker* (90 rpm, e 25 °C) e adicionou-se 0,025 g do bagaço de laranja. Em cada intervalo de tempo, pré-determinado, foram retirados frascos e realizada a leitura da cor em espectrofotômetro Hach DR/2010, durante 120 horas, determinando-se assim o tempo necessário de contato entre o adsorvente e o efluente.

3.2.4.3 Construção das isotermas e ajustes aos modelos matemáticos

O efluente foi ajustado no valor do pH ideal. Utilizando 18 erlenmeyers em duplicata, variou-se a massa do adsorvente na faixa de 0,05 até 0,085g, mantendo-se fixo o volume de solução de 25 ml. A solução foi levada ao *shaker* (90 rpm) e deixada por um determinado tempo (tempo de equilíbrio). Atingido esse tempo realizou-se a leitura da absorvância em um espectrofotômetro Shimadzu Modelo UV-1601PC no comprimento de onda de 285 nm. A absorvância lida no espectrofotômetro correspondeu às medidas de concentração do efluente. A quantidade adsorvida (q_{eq}) foi calculada, em cada amostra, conforme mostra a equação 8.

$$q_{eq} = \frac{V (C_0 - C_f)}{m_s} \quad (8)$$

O mesmo procedimento foi realizado para as temperaturas de solução de 25 e 45°C, determinando-se a concentração de equilíbrio (C_{eq} em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q_{eq} em mg/g).

Os modelos de isotermas estudados foram o de Langmuir e de Freundlich representados pelas equações 2 e 4, respectivamente. As variáveis de processo dos modelos de isotermas foram estimados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do software *STATISTICA® 6.0*, com método de estimativa *Quase-Newton*.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Esse teste valida a utilização da absorvância como medida de concentração de um efluente, em um determinado comprimento de onda. O comprimento de onda utilizado para determinação da concentração do efluente é obtido a partir do maior valor do índice de absorvância, ou seja, o comprimento em que ocorre o “pico de Absorvância”. As Figuras 9 e 10 ilustram as varreduras efetuadas para o efluente bruto e para o efluente após o pré-tratamento por ultra/microfiltração, com o espectrofotômetro FEMTO modelo 435.

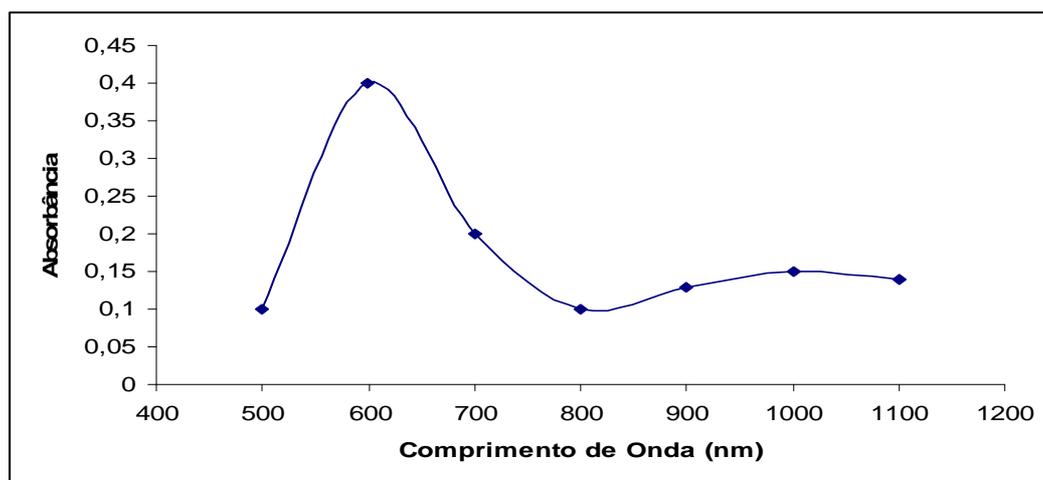


Figura 9: Análise de varredura para o efluente bruto.

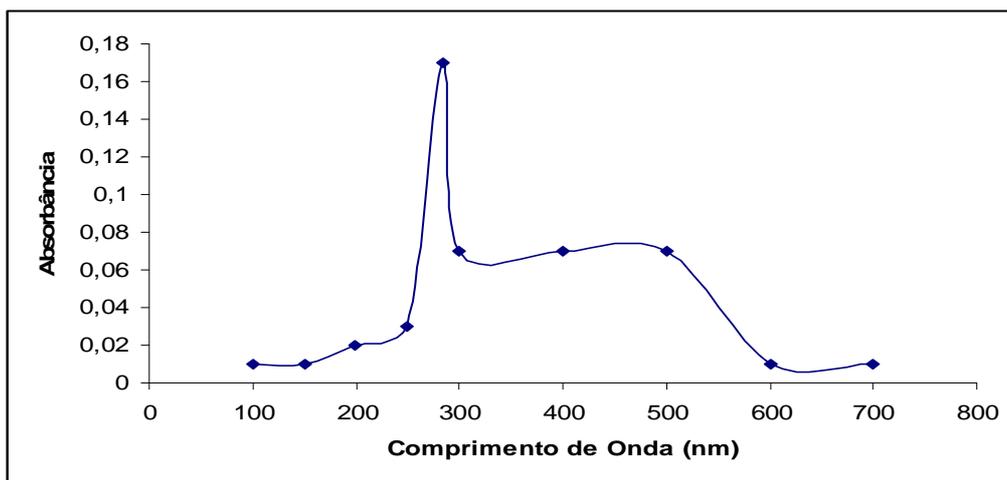


Figura 10: Análise de varredura para o efluente pré-tratado por ultra/microfiltração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μ m.

Na Figura 9, observa-se o maior índice de absorbância para o comprimento de onda de 600 nm, o qual representa a presença do corante azul. Após a etapa de pré-tratamento, através da análise de varredura, verificou-se que os permeados obtidos das três membranas em estudo apresentaram o mesmo comportamento mostrado na Figura 10. Notou-se a ausência do pico anterior, ou seja, o corante foi eliminado na etapa de ultra/microfiltração. O maior índice de absorbância após a etapa de pré-tratamento se dá no comprimento de onda de 285 nm, que corresponde aos compostos que permearam através das membranas. Portanto, para o posterior estudo da etapa de adsorção, as leituras de concentração do efluente serão dadas nesse comprimento de onda.

4.2 PRÉ – TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS

Foram realizados testes de adsorção em batelada com o efluente bruto, e estes mostraram a necessidade de um pré-tratamento, visto que compostos do efluente inibiam o processo de adsorção em bagaço de laranja. Utilizou-se então o processo de ultra/microfiltração para remoção desses inibidores. Baseado em estudos de MENDES (2008), determinou-se a pressão de trabalho 5 bar e temperatura do efluente 30°C. A Figura 11 mostra o fluxo do permeado para as três membranas.

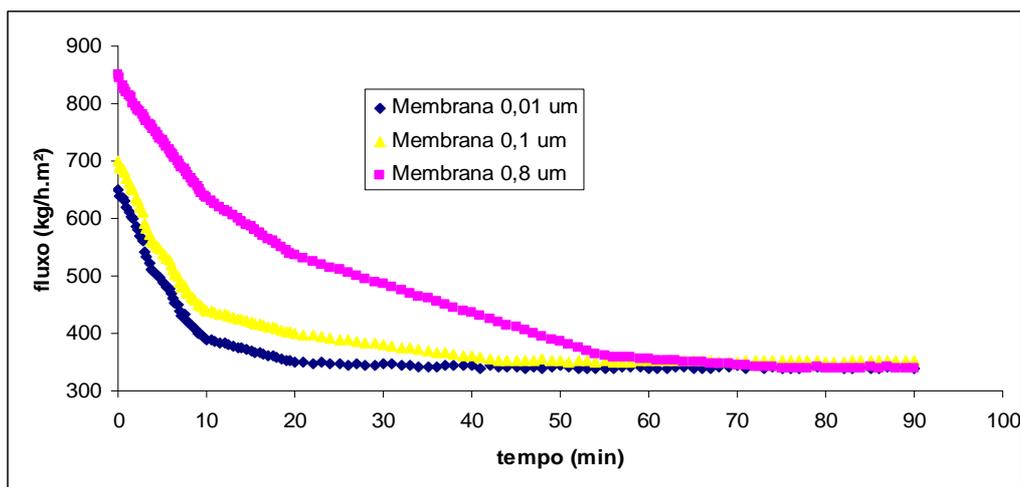


Figura 11: Fluxos dos permeados referentes ao pré-tratamento do efluente, utilizando membranas de 0,01; 0,1 e 0,8µm.

Conforme observado pela Figura 11, para as três membranas, ao decorrer do tempo, houve uma diminuição do fluxo de permeado, devido à ação do fouling, até atingir um patamar. Observou-se ainda uma estabilização do fluxo em 20 min utilizando a membrana de 0,01 µm, 40 min utilizando a membrana de 0,1 µm e 60 min para a membrana de 0,8 µm. Os fluxos médios estabilizados para estas membranas correspondem à 350, 360 e 380 kg/h.m² respectivamente. Portanto uma membrana de maior porosidade permitiu fluxo mais alto do que outra de menor porosidade, e estabilizou o fluxo em um tempo maior. Por outro lado a membrana de menor porosidade permitiu um permeado de baixa concentração, e maiores reduções dos parâmetros ambientais em estudo.

MENDES (2008), utilizando as membranas de 0,01 e 0,1 µm e as mesmas condições de pressão de trabalho e temperatura do efluente têxtil, obteve fluxos médios estabilizados próximos de 300 kg/h.m² em 50 e 70 minutos respectivamente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS O PRÉ-TRATAMENTO

A Tabela 2 apresenta as análises químicas do efluente têxtil, antes e após o tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 µm. As análises físicas deste processo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2: Análises químicas do efluente têxtil antes e após o pré-tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm .

Efluente	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SF (mg/L)	SV (mg/L)
Bruto	387	1210	318	246	72	3835	2144	1691
Permeado (0,01μm)	23	150	77	62	15	935	777	158
Permeado (0,1μm)	51	210	93	75	18	1135	967	168
Permeado (0,8μm)	77	315	121	88	33	1327	1115	212

Tabela 3: Análises químicas do efluente têxtil antes e após o pré-tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm .

Efluente	pH	Cor (PtCo APHA)	Turbidez (FAU)
Bruto	10,4	1700	435
Permeado (0,01μm)	10,2	183	15
Permeado (0,1μm)	10,2	332	22
Permeado (0,8μm)	10,2	494	15

A Tabela 2 mostra os parâmetros DBO e DQO que se obteve uma redução de 94,05% e 87,60% respectivamente, utilizando pré-tratamento com a membrana de 0,01 μm . Analisando a quantidade de sólidos totais, com esse pré-tratamento, obteve-se redução de 75,62%. Para os parâmetros cor e turbidez houve redução de 89,24% e 96,55%, respectivamente, segundo a Tabela 3.

Utilizando pré-tratamento por filtração em membrana de 0,1 μm , a Tabela 2 mostra para os parâmetros DBO e DQO, que se obteve uma redução de 86,82 e 82,64%. Analisando a quantidade de sólidos totais, com esse pré-tratamento, obteve-se redução de 70,40%. Para os parâmetros cor e turbidez houve redução de 80,47% e 94,94% , respectivamente, segundo a Tabela 3.

Já, para o pré-tratamento por filtração em membrana de 0,8 μm , a Tabela 2 mostra para os parâmetros DBO e DQO, que se obteve uma redução de 80,10 e 73,97%. Analisando a quantidade de sólidos totais, com esse pré-tratamento, obteve-se redução

de 65,30%. Para os parâmetros cor e turbidez houve redução de 70,94% e 92,87% , respectivamente, segundo a Tabela 3.

Como era esperado, o pré-tratamento com a membrana de menor porosidade, 0,01 μm , resultou as maiores reduções de todos os parâmetros em estudo.

4.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os permeados obtidos na etapa de pré-tratamento por filtração em membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm seguiram para a etapa de adsorção em batelada. Para tanto, determinou-se a condição ótima de pH, o tempo de equilíbrio e a construção das isotermas para as temperaturas de 25 e 45° C, bem como seus ajustes aos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir.

4.4.1 Avaliação da influência do pH do efluente

A casca de laranja é composta de vários grupos funcionais, tais como amino e carboxil, os quais podem também ser afetados pelo pH da solução (FIORENTIN, 2009). Assim, procurou-se analisar a influência que o pH da solução possui em relação à porcentagem de remoção de cor do efluente, conforme mostra a Figura 12.

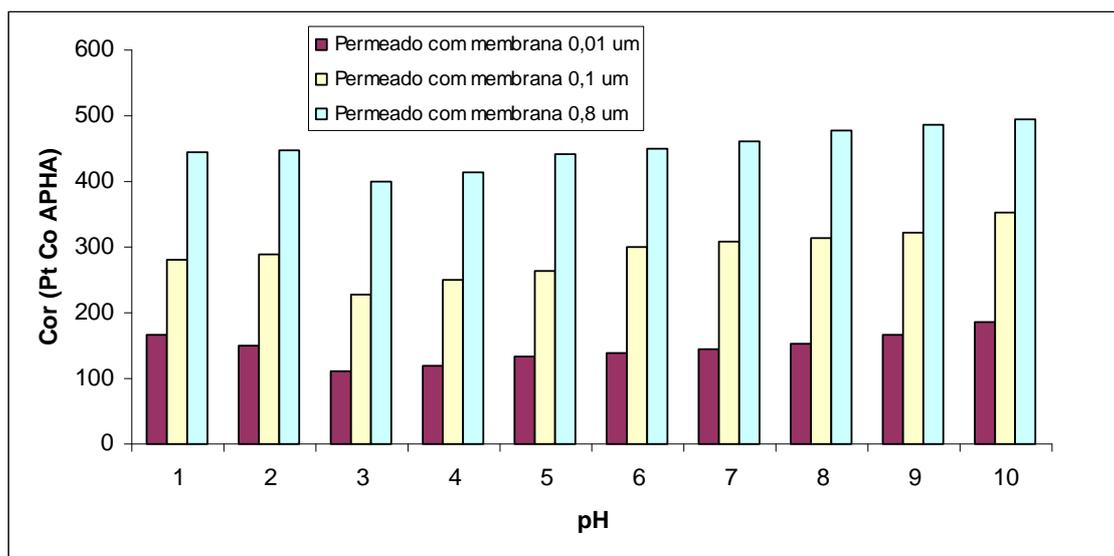


Figura 12: Efeito do pH sobre a cor do efluente submetido à adsorção em bagaço de laranja.

A Figura 12 mostra que no pH ajustado no valor igual a 3, ocorreu a maior remoção de cor do efluente para os permeados obtidos das três membranas utilizadas. À medida que se aumenta o pH se tem uma diminuição da remoção de cor pelo bagaço de laranja.

FIorentin (2009) estudou a capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G utilizando o bagaço de laranja como adsorvente em processo batelada. Os resultados mostraram que o pH 2 foi o que mais favoreceu a adsorção. SIVARAJ *et al.* (2001) também utilizaram a casca de laranja para realizar testes de adsorção em batelada para a remoção de um corante ácido, violeta 17. Em seus estudos, verificaram que o pH mais favorável a adsorção foi 6,3. BORGES (2006) realizou um estudo de adsorção em batelada com o corante reativo azul 5G na concentração de 70 ppm, utilizando como adsorvente o carvão proveniente da casca de coco. Os testes mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável a adsorção do corante reativo azul 5G. Desta maneira, nota-se que o pH da solução depende basicamente de dois fatores: o tipo de adsorvente empregado e o adsorvato em questão. Logo, ambos os fatores devem ser analisados quando se deseja encontrar as melhores condições de adsorção.

4.4.2 Determinação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio corresponde ao tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido e é uma função de vários fatores, entre eles, o tipo de adsorvente (quantidade e tipos de sítios envolvidos na adsorção), estado do adsorvente (ativado ou inativo), temperatura da solução, além do material que se deseja remover.

A Figura 13 mostra a variação de cor no efluente durante 120 horas de experimentos em batelada.

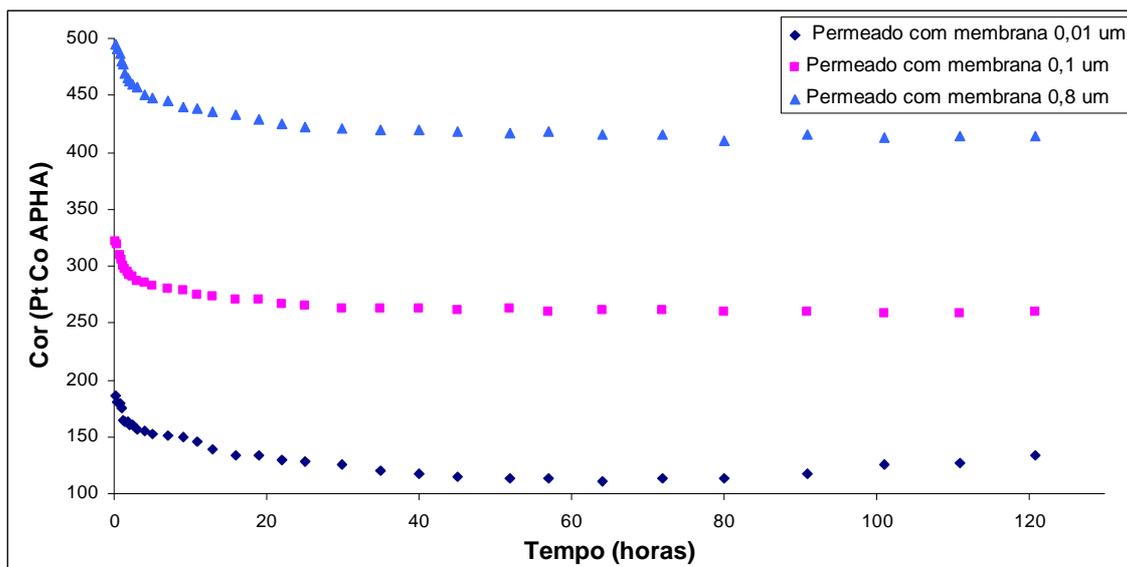


Figura 13: Variação de cor no efluente em relação ao tempo de contato adsorvente/efluente.

Da Figura 13 observa-se que para os três permeados da etapa de pré-tratamento, a cinética de adsorção é lenta, uma vez que só com aproximadamente 50 horas de operação é que se tem o equilíbrio. Verifica-se ainda, que a maior remoção de cor do efluente ocorre nas 20 primeiras horas. Nota-se também que a partir de 60 horas tem-se um aumento de cor no sistema, onde provavelmente inicia-se o processo de dessorção, onde os componentes do efluente adsorvidos pelo bagaço retornam para a solução. Desta forma, verificou-se que o adsorvente alternativo em questão, apresenta lenta adsorção, porém grande capacidade de retenção de compostos do efluente têxtil.

A etapa de decaimento mais rápida da cinética, até 20 horas, é governada pela difusão na camada limite e o restante da curva onde a velocidade de difusão é menor tem-se forte influência da difusão interna. Este comportamento é observado em vários processos de adsorção de diversos corantes e outros compostos orgânicos sobre carvão ou outros adsorventes porosos (MCKAY, OTTERBURN e SWEENEY, 1980).

Portanto, o tempo de contato adotado nos ensaios de levantamento das isotermas de adsorção foi de 50 horas no qual o equilíbrio praticamente ficou estabelecido.

4.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas representam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. As Figuras 14, 15 e 16 mostram as isotermas de adsorção para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 °C, para os permeados obtidos da filtração com as membranas 0,01; 0,1 e 0,8 μm respectivamente.

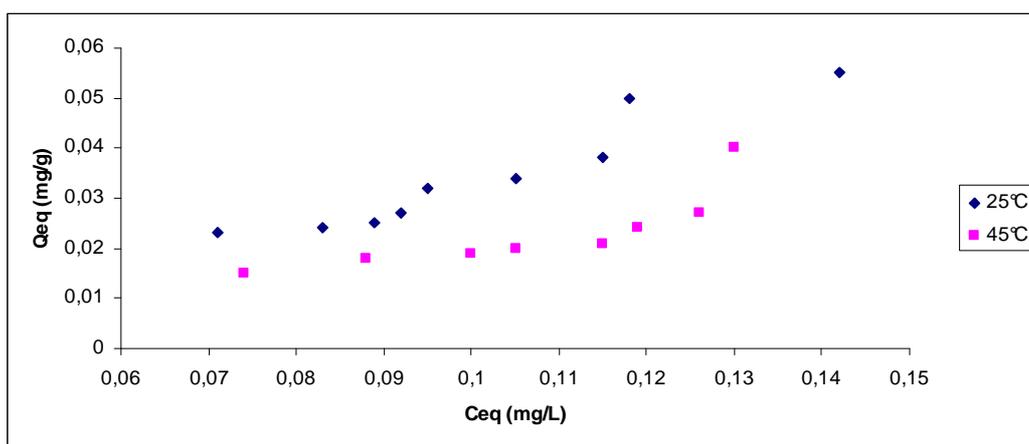


Figura 14: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,01 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 °C.

Nota-se na Figura 14 que o aumento de 20 °C na temperatura diminuiu consideravelmente a quantidade adsorvida pelo bagaço de laranja. Assim, para uma concentração de equilíbrio correspondente à 0,12 mg/L, tem-se uma remoção de 0,04 mg/g do efluente na temperatura de 25°C e para um aumento a 45°C mantida a concentração de equilíbrio, ocorreu uma remoção de 0,025 mg/g.

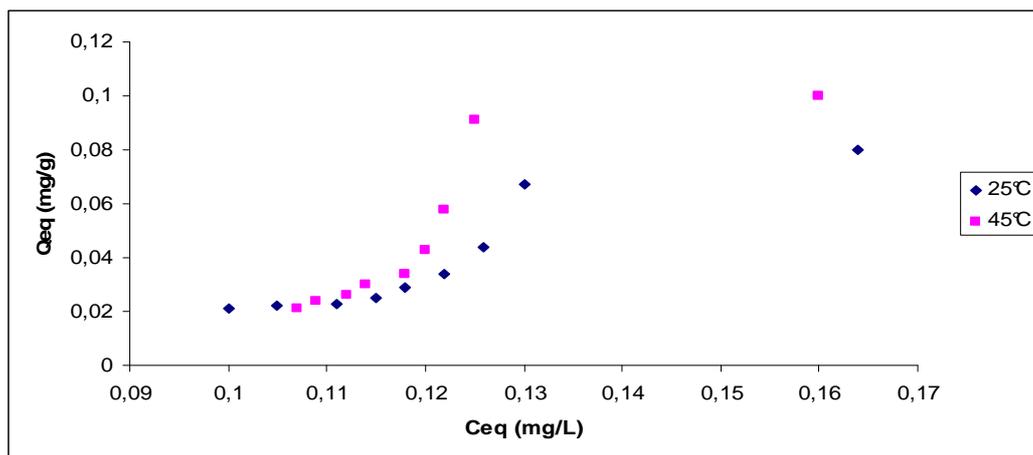


Figura 15: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,1 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 $^{\circ}\text{C}$.

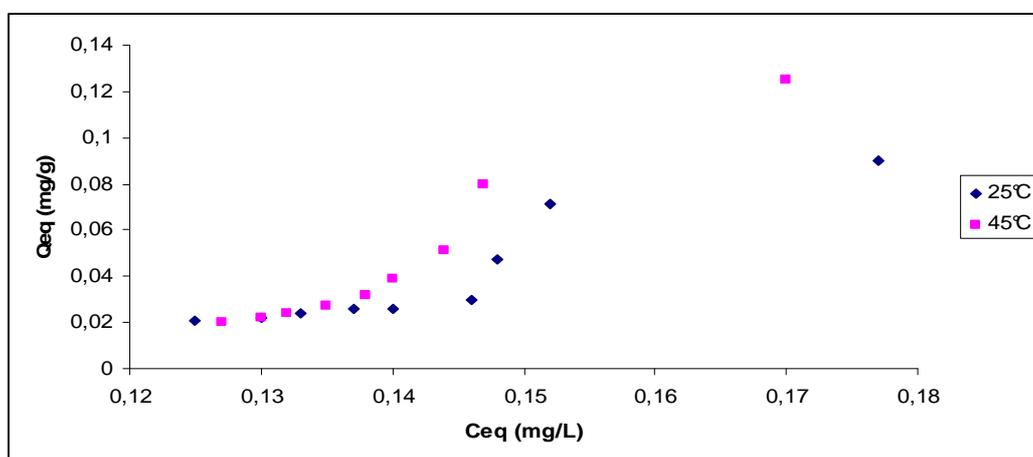


Figura 16: Isotermas de adsorção do permeado utilizando membrana de 0,8 μm , para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25 e 45 $^{\circ}\text{C}$.

Analisando as Figuras 15 e 16, nota-se que o aumento em 20 $^{\circ}\text{C}$ na temperatura do efluente não exerce influência significativa na quantidade adsorvida pelo bagaço de laranja. Para uma concentração de equilíbrio correspondente à 0,13 mg/L na Figura 13, tem-se uma remoção de 0,07 mg/g do efluente na temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ e 0,10mg/g a 45 $^{\circ}\text{C}$. Na Figura 14, para uma concentração de equilíbrio correspondente à 0,13 mg/L tem-se uma remoção de 0,02 mg/g para ambas temperaturas em estudo.

As isotermas de equilíbrio mostraram que, utilizando o pré-tratamento com membrana de 0,01 μm , um aumento de 20 $^{\circ}\text{C}$ na etapa de adsorção diminuiu a capacidade de adsorção do bagaço. Já para o pré-tratamento utilizando membranas de 0,1 e 0,8 μm um aumento de 20 $^{\circ}\text{C}$ não influencia na quantidade adsorvida pelo bagaço.

Essa diferença pode ter sido causada por algum componente do efluente que permeou através dessas membranas e ficou retido na membrana de menor porosidade.

4.4.4 Ajustes das isotermas aos modelos de Freundlich e Langmuir

Aos dados experimentais obtidos para os permeados da etapa de pré-tratamento, ajustou-se os parâmetros dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir na determinação da isoterma de adsorção do efluente usando o bagaço de laranja, para as temperaturas de solução de 25 e 45 °C.

4.4.4.1 Pré-tratamento por ultrafiltração em membrana de 0,01 μm

As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram os ajustes dos coeficientes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais, na determinação da isoterma de adsorção utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm , para as temperaturas de 25 e 45 °C.

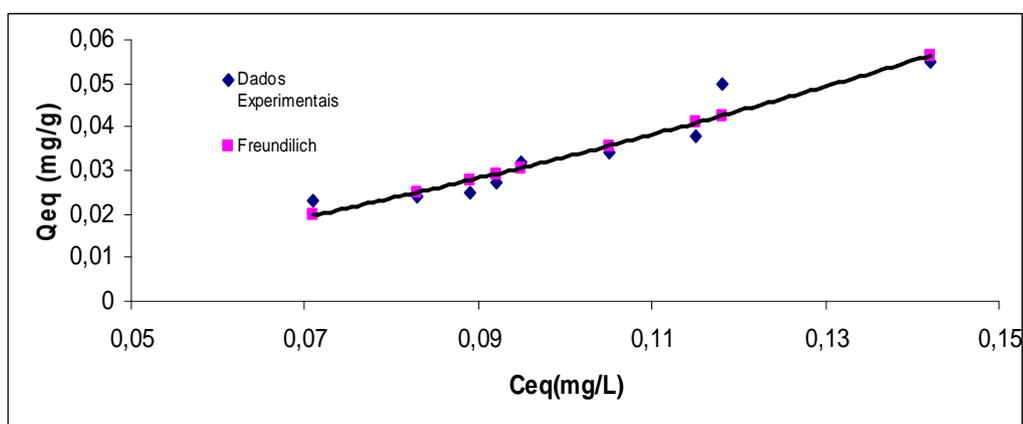


Figura 17: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm

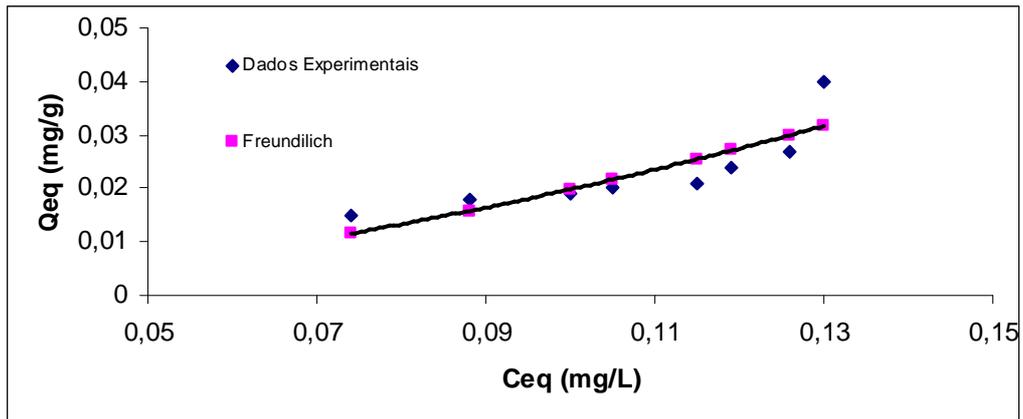


Figura 18: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45°C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm .

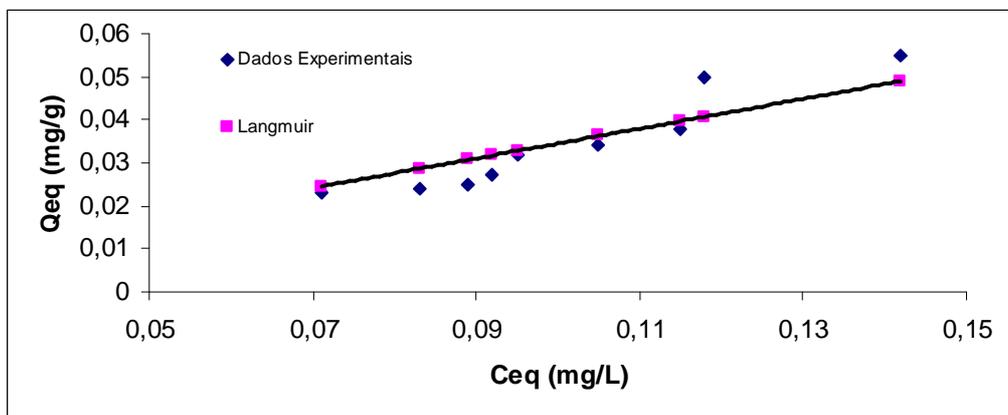


Figura 19: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm

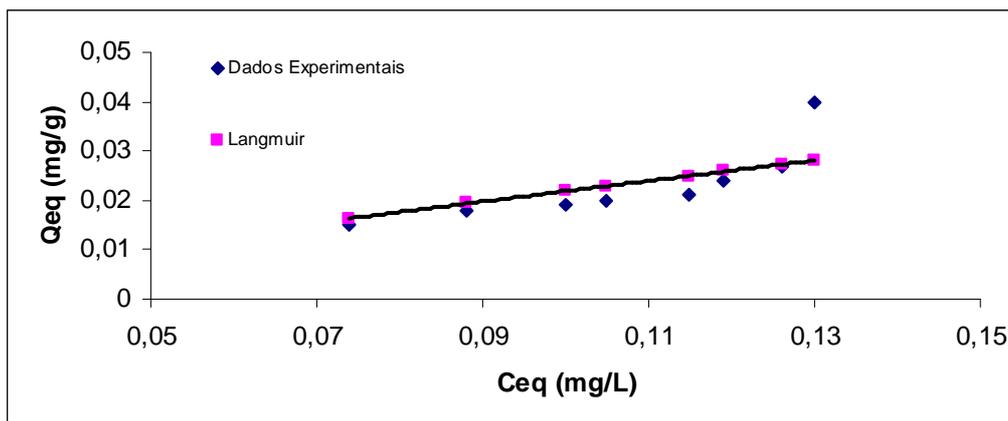


Figura 20: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm .

Tabela 4: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isotermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm .

Freundlich T = 25 °C	$R^2 = 0,9114$	$K_F = 1,08667 \text{ (L/g)}$	$n = 0,65966$
Freundlich T = 45 °C	$R^2 = 0,7003$	$K_F = 1,2146 \text{ (L/g)}$	$n = 0,55958$
Langmuir T = 25 °C	$R^2 = 0,8037$	$K_L = 0,0005 \text{ (L/mg)}$	$Q_m = 0,67200 \text{ (mg/g)}$
Langmuir T = 45 °C	$R^2 = 0,5709$	$K_L = 0,4441 \text{ (L/mg)}$	$Q_m = 0,51450 \text{ (mg/g)}$

Observa-se pelos valores do coeficiente de correlação apresentado na Tabela 4, que os modelos de Freundlich e Langmuir para isotermas a 25 e 45 °C representam razoavelmente os dados experimentais conforme as Figuras 17 a 20. Porém comparando os dois modelos, o modelo de Freundlich representou melhor esses dados.

4.4.4.2 Pré-tratamento por microfiltração em membrana de 0,1 μm

As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os ajustes dos coeficientes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais, na determinação da isoterma de adsorção utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm , para as temperaturas de 25 e 45 °C.

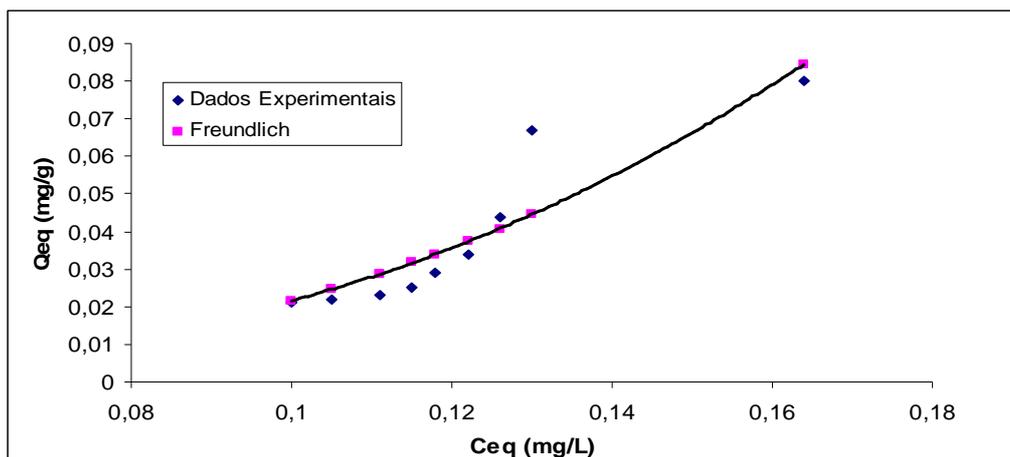


Figura 21: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm .

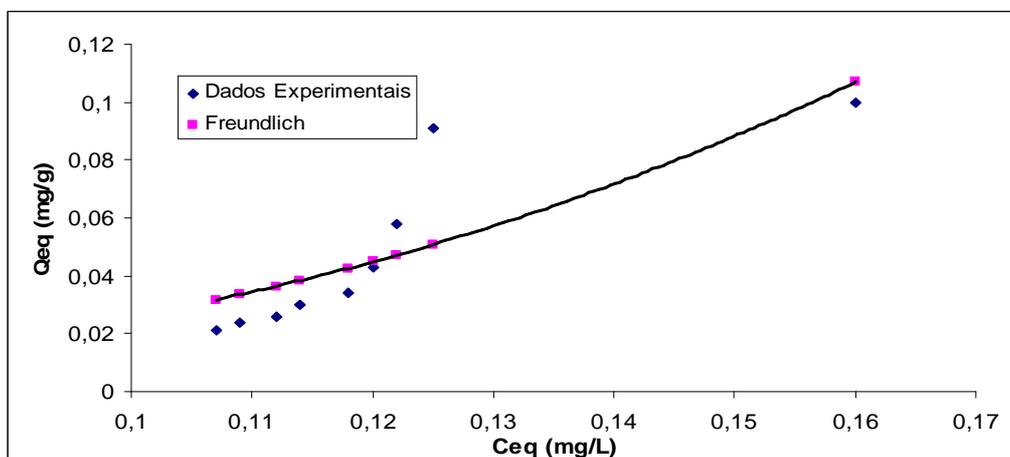


Figura 22: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm .

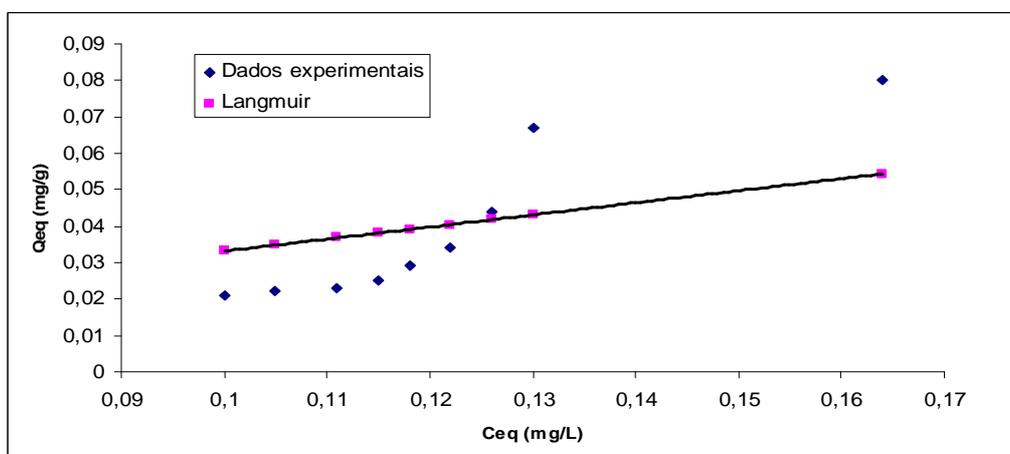


Figura 23: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm .

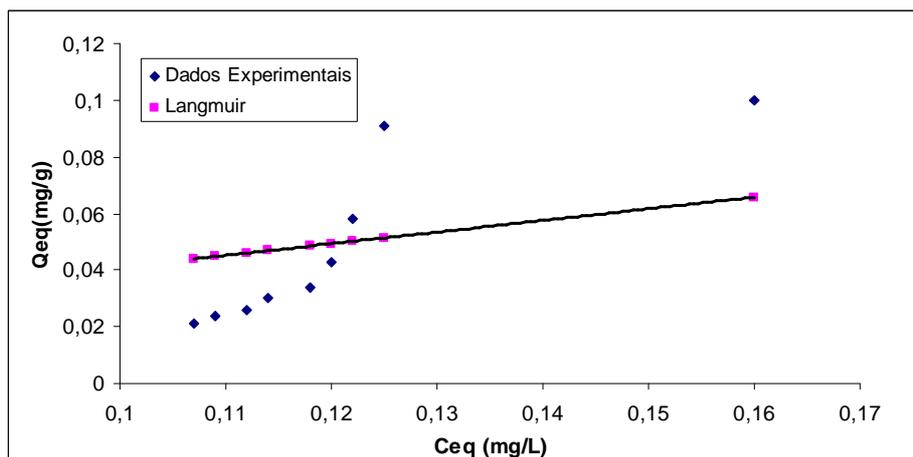


Figura 24: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm .

Tabela 5: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isotermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,1 μm .

Freundlich T = 25 °C	$R^2 = 0,82061$	$K_F = 12,52683$ (L/g)	$n = 0,361698$
Freundlich T = 45 °C	$R^2 = 0,67779$	$K_F = 26,88720$ (L/g)	$n = 0,331510$
Langmuir T = 25 °C	$R^2 = 0,44188$	$K_L = 0,00026$ (L/mg)	$Q_m = 0,12931$ (mg/g)
Langmuir T = 45 °C	$R^2 = 0,32701$	$K_L = 0,00025$ (L/mg)	$Q_m = 0,16394$ (mg/g)

De acordo com os valores dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 5, o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparado ao modelo de Langmuir, uma vez que este último apresentou coeficientes de correlação muito baixos.

4.4.4.3 Pré-tratamento por microfiltração em Membrana de 0,8 μm

As Figuras 25, 26, 27 e 28 mostram os ajustes dos coeficientes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais, na determinação da isoterma de adsorção utilizando permeado obtido da ultrafiltração em membrana de 0,01 μm , para as temperaturas de 25 e 45 °C.

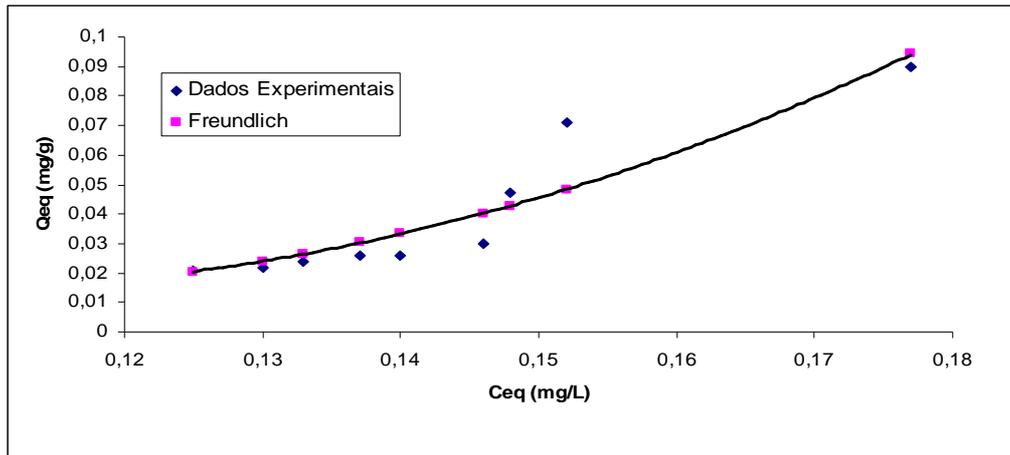


Figura 25: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm .

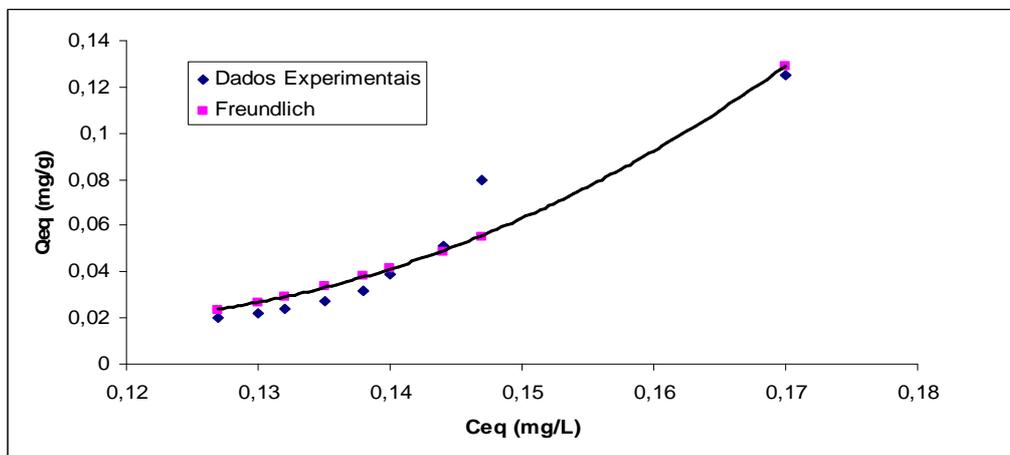


Figura 26: Ajuste ao modelo de Freundlich para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm .

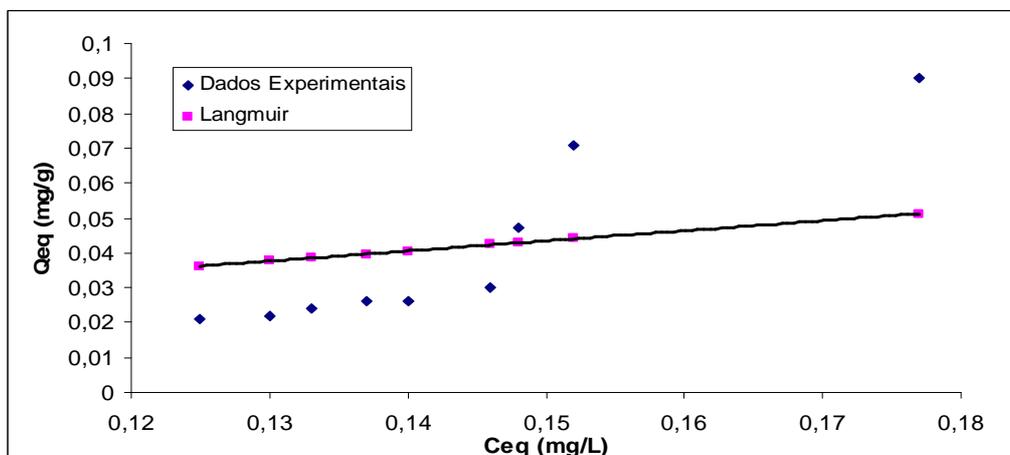


Figura 27: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 25 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm .

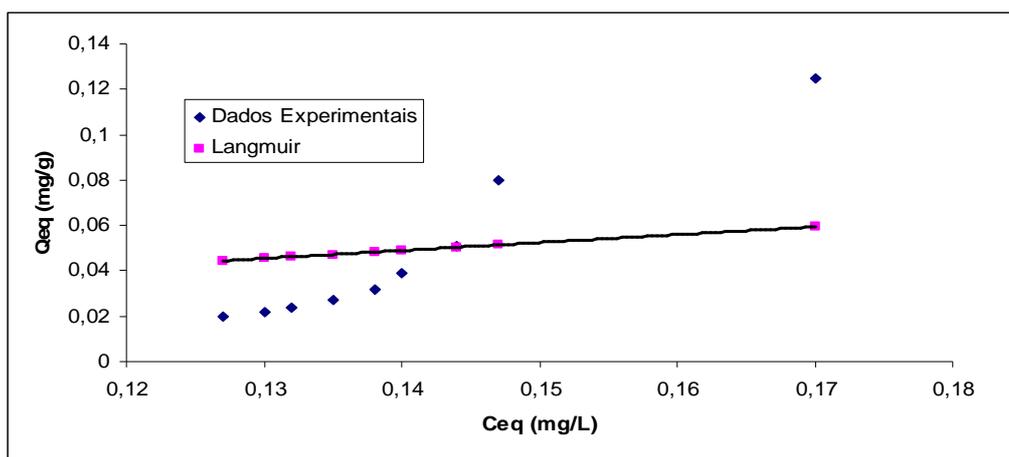


Figura 28: Ajuste ao modelo de Langmuir para isoterma a 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm .

Tabela 6: Valores dos coeficientes de Freundlich e Langmuir para isotermas a 25 e 45 °C utilizando permeado obtido da microfiltração em membrana de 0,8 μm .

Freundlich T = 25 °C	$R^2 = 0,84771$	$K_F = 198,6332$ (L/g)	$n = 0,22623$
Freundlich T = 45 °C	$R^2 = 0,91917$	$K_F = 4177,6721$ (L/g)	$n = 0,17010$
Langmuir T = 25 °C	$R^2 = 0,29542$	$K_L = 0,00027$ (L/mg)	$Q_m = 0,10608$ (mg/g)
Langmuir T = 45 °C	$R^2 = 0,32701$	$K_L = 0,00024$ (L/mg)	$Q_m = 0,14738$ (mg/g)

Analisando os valores dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 6, o modelo de Freundlich representou bem os dados experimentais, já o modelo de Langmuir apresentou coeficientes de correlação muito baixos, portanto não se ajustou bem aos dados experimentais.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A Tabela 7 apresenta as análises químicas em cada etapa do processo de tratamento do efluente têxtil. As análises físicas deste processo estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 7: Análises químicas do efluente têxtil bruto e após o processo de adsorção em bagaço de laranja.

Efluente	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)	ST (mg/L)	SF (mg/L)	SV (mg/L)
Bruto	387	1210	318	246	72	3835	2144	1691
Pré-tratado (0,01 µm) e adsorvido	44	220	109	84	25	1125	813	312
Pré-tratado (0,1 µm) e adsorvido	97	305	128	92	36	1195	993	202
Pré-tratado (0,8 µm) e adsorvido	144	460	161	129	32	1402	1183	219

Tabela 8: Análises físicas do efluente têxtil bruto e após o processo de adsorção em bagaço de laranja.

Efluente	pH	Cor (PtCo APHA)	Turbidez (FAU)
Bruto	10,4	1700	435
Pré-tratado (0,01 µm) e adsorvido	3	82	8
Pré-tratado (0,1µm) e adsorvido	3	219	10
Pré-tratado (0,8 µm) e adsorvido	3	266	15

De acordo com a Tabela 7, utilizando o pré-tratamento com membrana de 0,01 µm, a etapa de adsorção em bagaço de laranja proporcionou um aumento nos parâmetros DBO e DQO de 91,30% e 46,66%. A quantidade de sólidos totais aumentou 4,63%. O aumento desses parâmetros se deve ao fato de o adsorvente em questão ser

constituído basicamente de matéria orgânica, e em contato com o efluente em um intervalo de tempo consideravelmente alto, ele passa a se degradar, liberando essa matéria orgânica para o meio. Para os parâmetros cor e turbidez, na etapa de adsorção houve redução de 55,19% e 46,67%, respectivamente, de acordo com a Tabela 8.

Utilizando o pré-tratamento com membrana de 0,1 μm , a adsorção em bagaço de laranja nesse caso, resultou aumento de 90,19% e 45,24% para os parâmetros DBO e DQO, respectivamente, segundo a Tabela 7. Para a quantidade de sólidos totais houve um aumento de 5,29%. Esses aumentos se devem à degradação do bagaço de laranja, como dito anteriormente. Para os parâmetros cor e turbidez, na etapa de adsorção houve redução de 34,03% e 54,54%, respectivamente, de acordo com a Tabela 8.

Para o pré-tratamento com membrana de 0,8 μm , obteve-se um aumento dos parâmetros DBO e DQO de 87,01% e 46,03%, respectivamente, de acordo com a tabela 7, e também a quantidade de sólidos totais aumentou 5,65%. Os parâmetros cor e turbidez reduziram 46,15% e 51,61%, respectivamente, de acordo com a Tabela 8.

As maiores reduções dos parâmetros ambientais em estudo foram obtidas utilizando como pré-tratamento o processo de ultrafiltração em membrana de 0,01 μm . O bagaço de laranja apresentou praticamente as mesmas remoções, independente do pré-tratamento utilizado. Portanto, pode-se afirmar que o pré-tratamento nesse caso foi a etapa determinante no processo.

A seguir, a Tabela 9 apresenta os parâmetros em estudo do efluente bruto, do efluente após o tratamento proposto neste trabalho e dos padrões de lançamento do CONAMA.

Tabela 9: Comparação dos parâmetros do efluente bruto, do efluente tratado e dos padrões de lançamento do CONAMA.

	Efluente bruto	Efluente tratado	Padrões do CONAMA
DBO (mg/L)	387	44	3 a 5
DQO (mg/L)	1210	220	5
Sólidos totais (mg/L)	3835	1125	500
pH	10,4	3	6 a 9
Cor (Pt Co APHA)	1700	82	75
Turbidez (FAU)	435	8	100

Embora tenha ocorrido um aumento de DQO, DBO e sólidos na etapa de adsorção, a combinação dos dois processos de separação reduziu significativamente os parâmetros estudados, porém de acordo com a resolução 357 do CONAMA, o efluente após o tratamento não atende às normas para lançamento em corpos receptores, conforme mostra a Tabela 9.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os principais resultados deste trabalho sobre o tratamento de um efluente têxtil por adsorção em bagaço de laranja utilizando como pré-tratamento filtração em membranas cerâmicas, são apresentados a seguir.

O bagaço de laranja apresenta uma grande capacidade de adsorção na remoção de compostos de efluente proveniente de indústria têxtil.

Há necessidade de um pré-tratamento do efluente têxtil para posterior adsorção em bagaço de laranja para separação de compostos do efluente que inibem a adsorção.

O pré-tratamento com membranas de 0,01; 0,1 e 0,8 μm promoveu a separação total do corante do efluente e apresentou boa redução de todos os parâmetros em estudo.

A variação do pH da solução de corante na faixa de 1 a 10 mostrou que para a adsorção as melhores remoções de cor pelo bagaço ocorrem em pH baixo, e a melhor redução observada foi em pH 3.

O tempo de contato determinado foi de 50 horas, um tempo consideravelmente alto, que causou a degradação do bagaço de laranja em contato com o efluente, aumentando assim a quantidade de sólidos e matéria orgânica, mas por outro lado proporcionou significativa redução de cor e turbidez do efluente.

As isotermas de equilíbrio mostraram que, utilizando o pré-tratamento com membrana de 0,01 μm , um aumento de 20 °C na etapa de adsorção diminuiu a capacidade de adsorção do bagaço. Já para o pré-tratamento utilizando membranas de 0,1 e 0,8 μm um aumento de 20 °C não influencia na quantidade adsorvida pelo bagaço.

O ajuste dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir mostrou que com o primeiro modelo foram obtidos os maiores coeficientes de determinação, portanto foi o que melhor representou os dados experimentais.

As maiores reduções dos parâmetros ambientais em estudo foram obtidas utilizando como pré-tratamento o processo de ultrafiltração em membrana de 0,01 μm . O bagaço de laranja apresentou praticamente as mesmas remoções independente do pré-tratamento utilizado. Portanto pode-se afirmar que o pré-tratamento nesse caso foi a etapa determinante no processo.

Embora tenha ocorrido um aumento de DQO, DBO e sólidos na etapa de adsorção, a combinação dos dois processos de separação reduziu significativamente os parâmetros estudados, porém de acordo com a resolução 357 do CONAMA, o efluente após o tratamento não atende às normas para lançamento em corpos receptores.

Sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros, o estudo da utilização do bagaço de laranja para tratamento de efluente têxtil em coluna de leito fixo, pois neste trabalho, todos os experimentos foram realizados em batelada.

Além disso, verificar possíveis alternativas para reduzir a degradabilidade do bagaço, para evitar o aumento de matéria orgânica e sólidos presentes no efluente.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS

ABECITRUS. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em <<http://www.abecitrus.com.br>>. Acesso em 5 de maio de 2009.

ABRAHÃO, J.A; SILVA, G.A; Influência de Alguns Contaminantes na Toxicidade Aguda de Efluentes da Indústria Têxtil. *Revista Química Têxtil*, nº 67, p.8-34, 2002.

AJMAL, M., RAO, R. A. K., AHMAD R., AHMAD J. Adsorption Studies on *Citrus Reticulate* (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni (II) from Electroplating Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B79, p. 117-131, 2000.

APHA/AWWA.; Standard Methods for the examination of water and wastewater. In: CLESCERI, L.S, GREENBREG, E.; EATON, A.D. (Ed). American public health association. 20th ed. Washington, 1995.

ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., MAHMOODI, N. M. Investigation on the Adsorption Capability of Egg Shell Membrane Towards Model Textile Dyes. *Chemosphere*, v. 65, p. 1999-2008, 2006.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., Manual de Engenharia Têxtil, v.2. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Revista Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BASSETI, F. DE. J. *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas*. 2002. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, v. B113, p. 97-109, Jul 2004b.

BORGES, E. R. Remoção do corante reativo azul 5G através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A, Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo, CETESB, 1993.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc. v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante

adsorción en materiales de carbón.2004. Dissertação (Mestrado). Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Espana.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/05 Art. 18, 1986. Disponível em <http://www.lei.adv.br/020-86.htm>. Acesso em 14 de novembro de 2009.

CORANTES. A Química das Cores. Revista eletrônica do departamento de química, UFSC. Disponível em: www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html Acesso em: 27 outubro 2008.

CRINI, G. “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review”, Bioresource Technology. Vol. 97, n. 9, p.1061-1085, 2005.

DUAN, J.; WILSON, F.; GRAHAM, N.; TAY, J. H. Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. Desalination, 151, p. 53–66, 2002.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. “Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes”, Chemosphere. Vol. 40, p. 369-373, 2000.

EPA – Environmental Protection Agency. Profile of the Textile Industry. Washington, September, 1997.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. “Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation”, Separation and Purification Technology, Vol. 20, p. 129-141, 2000.

FIORENTIN, L.D. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. 2009. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. A system of

classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption. *Journal Chem. Soc.*, 3973, 1960.

GONÇALVES, G. DA. C. Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar Utilizando Processos com Membranas e Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Bagaço de Cana. 2006. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

GUARATINI, C. C.I. e ZANONI, M. V. B. “Corantes Têxteis”, *Química Nova*, v.23, pp. 71-78, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Revista Química Nova*, v. 29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

HABERT, S. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. COPPE/UFRJ, E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HOLME, J. *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. J. Griffiths Ed., Blackwell Scint. Publ., Oxford, 1984.

ÍTAVO, L. C. V., SANTOS, G. T. DOS., JOBIM, C. C., VOLTOLINI, T. V., BORTOLASSI, J. R., FERREIRA, C. C. B. Aditivos na Conservação do Bagaço de Laranja in Natura na Forma de Silagem. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 29, n. 5, p. 1474-1484, 2000.

ITMF -International Textile Manufacturers Federation (NÚCLEO DE COMUNICAÇÃO DO SISTEMA FIEC, 2002; www.fiec.org.br/publicacoes/jornalfiec/edicoes/1102/default.asp?URL=4). Acesso em 15 de maio de 2008.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. B134, 237–244, Jan 2006.

LUZ, G. R. Modelagem Matemática e Análise do Secador Rotativo de Farelo de Soja. 2006. Dissertação (Mestrado), p. 11, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

MCKAY, G., OTTERBURN, M. S., SWEENEY, A. G.:. The removal of colour from effluent using various adsorbents - IV Silica equilibria and column studies, *Water Research*. v. 14, p. 21- 27, 1980.

MENDES, M. Recuperação da Água de uma Lavanderia Industrial Utilizando Processo Combinado com Membrana e Posterior Adsorção. 2008. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

MOTSCHI, H.; Chemical Safety. M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., p.329, 1994.

MURILLO, R. GARCÍA, T. AYLÓN, E. et al. "Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling". Carbon 42, pp. 2009-2017. 2004.

NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMI, N., GAYATRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K. Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Technology*, v. 57, p. 37-43, 1996.

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 , Vol 52, p. 22-39, 1998.

PITOLI, M. Iso 14.001 no Setor Têxtil. Revista Textília, n. 37, 2000.

RIBEIRO, R. M. *Preparo e utilização de membranas poliméricas assimétricas para produção de águas potáveis*. 2005. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P. Removal of Dyes From a Synthetic Textile Dye Effluente by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. *Water Research*, v. 36, p. 2824-2830, 2002.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. PERALTA-VIDEA, J.R. RODRÍGUEZ, E. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto Agave lechuguilla biomass. *Journal of Chemical Thermodynamics* Vol.37, p.347-351, 2005.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 70, n. 2, p. 157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons. New York, p. 433 , 1984.

SCHNEIDER, R. P., TSUTIYA, M. T. Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso. *Edição I, ABES*, São Paulo, 2001.

SCOTT, K., HUGHES, R. Industrial Membrane Separation Technology. Blackie Academic & Professional, Ireland, 1996.

SILVA, A. F. DA. Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas de Poli(fluoreto de vinilideno) para a Redução de Cor de Efluente Têxtil Modelo. 2004. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Campinas-SP.

SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre(II) em colunas de leito fixo utilizando a alga marinha *Sargassum* sp. como biossorvente. 2001. Tese (Doutorado), FEQ/Unicamp, Campinas-SP.

SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions. *Waste Management*, v. 21, p. 102-110, 2001.

SOUZA, K. V. DE, ZAMORA-PERALTA, P. Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processo Foto-Fenton Modificado. In VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental VI-033, Vitória-ES, 5 de setembro de 2002.

STEINHART, M. R. V. Auxiliares Têxteis do Ponto de Vista dos Tensoativos. *Química Têxtil*, p. 76 – 80, Dezembro 2000.

SUSUKI, F. F. M. *Preparo e Utilização de Membranas para a Remoção de Contaminantes Remanescentes do Processo de Tratamento de Água Potável*. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

TODAFRUTA, A História da Laranja, Disponível em:
http://www.todafruta.com.br/todafruta/mostra_conteudo.asp?conteudo=2382 Acesso em 15 de maio de 2008.

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

TREYBAL, R. E. *Mass-Transfer Operation*. 3 Ed. New York, McGraw-Hill, p. 784, 1980.