



Estudo da Tratabilidade de Efluente de Estamparia

Camilla Thomaz da Silva
Cintia da Silva Lima
Daniela de França da Silva

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc

Agosto de 2009

ESTUDO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTE DE ESTAMPARIA

Camilla Thomaz da Silva
Cintia da Silva Lima
Daniela de França da Silva

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia
Química.

Aprovado por:

Prof. Mariana de Mattos Vieira Mello, D.Sc.

Prof. Daniele Maia Bila, D.Sc.

Ysrael Marrero Vera, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2009

Silva, Camilla Thomaz da; Lima, Cintia da Silva; Silva, Daniela de França da
Estudo da Tratabilidade de Efluente de Estamparia / Camilla Thomaz da Silva;
Cíntia da Silva Lima; Daniela de França da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,
2009.

Xii, 99 p.; il

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, 2009.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca
Araújo

1. Coagulação / Floculação 2. Processos de Separação com Membranas 3.
Efluente de Estamparia 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.
Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca Araújo I. Título:
Estudo da Tratabilidade de Efluente de Estamparia.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo que fez, faz e ainda fará por nós.
- Aos nossos familiares pelo incentivo, apoio, compreensão e carinho de sempre.
- Às nossas orientadoras Juacyara e Fabiana pela orientação, paciência e pela oportunidade de realizar este trabalho.
- À Ivy pelo auxílio na operação dos sistemas de membranas.
- À Talita e ao André pela amizade e pelo apoio nos momentos aflitos, dando suporte na execução dos procedimentos analíticos.
- À Carla pela grande ajuda na medição da DBO.
- À professora Valéria por gentilmente ceder espaço em seu laboratório para as análises de viscosidade.
- Aos demais membros do laboratório, que mesmo por um momento colaboraram, ou com palavras amigas, ou pela companhia durante a execução de nossas tarefas.
- E a todos que tiveram a paciência de ouvir as nossas reclamações.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado a Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Estudo da Tratabilidade de Efluente de Estamparia

Camilla Thomaz da Silva
Cíntia da Silva Lima
Daniela de França da Silva

Agosto, 2009

Orientadores: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

A indústria do ramo têxtil vem tentando tratar seus rejeitos para atender aos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais. Essas indústrias possuem grande potencial poluidor dos corpos hídricos naturais devido à diversidade de processos envolvidos na sua produção.

Neste trabalho foram feitos estudos de tratabilidade de um efluente proveniente de uma estamparia localizada no Rio de Janeiro, que utiliza processos de Transfer sublimático e Silk. Os testes foram feitos com o objetivo de obter as melhores condições de remoção de turbidez e DQO (Demanda Química de Oxigênio), de forma a tentar se adequar aos padrões de emissão de efluentes (DZ - 205.R-5, NT - 202.R-10 e CONAMA 357/05).

Foram utilizados ensaios de coagulação/floculação usando sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC e Tanfloc como coagulantes, em diferentes concentrações. Em alguns ensaios, foram utilizados polieletrólitos (catiônico FX-CS7 e aniônico FX-AS6), como auxiliares de floculação. Os experimentos mostraram que as melhores condições de remoção foram obtidas utilizando o sulfato de alumínio como coagulante, com concentração de 3000 mg/L, juntamente com polieletrólito catiônico, em uma concentração de 20 mg/L. A remoção de DQO foi de 45,7% enquanto que a de turbidez foi 99,7%.

Também foram avaliados Processos de Separação com Membranas (PSM), como Microfiltração (0,05 μm), Ultrafiltração (cut off: 50 kDa) e Nanofiltração (80-95% retenção de Na_2SO_4). As filtrações foram realizadas usando membranas planas. Os PSM foram combinados com coagulação/floculação e entre eles.

Os melhores resultados foram obtidos utilizando membranas de microfiltração e em seguida realizada a nanofiltração do permeado, onde obteve-se 99,9% de remoção de turbidez e 89,3% de remoção de DQO. Mas mesmo com esses bons percentuais de remoção, o efluente não se enquadrava aos limites estabelecidos pela normas vigentes.

SUMÁRIO

p.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 - Processos têxteis	5
II.1.1 - Tingimento	5
II.1.2 – Estamparia	6
II.1.2.1 - Transfer sublimático	6
II.1.2.2 - Serigrafia	7
II.2 - Corantes têxteis	9
II.3 - Produtos auxiliares	12
II.4 - Rejeitos industriais têxteis	13
II.5 - Processos de tratamento empregados aos efluentes gerados na indústria têxtil.....	14
II.5.1 - Coagulação/ Floculação.....	14
II.5.1.1 - Coagulação	14
II.5.1.1.1 - Mecanismos de Coagulação	15
II.5.1.1.1 – Coagulantes.....	18
II.5.1.2 - Floculação.....	23
II.5.1.2.1 - Flocculantes.....	26
II.5.1.3 - Metodologia de ensaios de coagulação/floculação – “Jar-Test”	27
II.5.2. Processos de separação por membranas (PSM).....	28
II.5.2.1 – Tipos de filtração	30
II.5.2.2 - Morfologia de membranas.....	31
II.5.2.3 - Geometria de membranas	32
II.5.2.4 - Força motriz para o transporte pela membrana	35
II.5.2.5 – Coeficiente de Rejeição ou Retenção	36
II.5.2.6 - Fluxo de permeado	36
II.5.2.7 - Regime de escoamento	36
II.5.2.8 - Fenômenos que levam a queda de fluxo do permeado.....	37
II.5.2.8.1 - Fouling.....	37
II.5.2.8.2 - Polarização por concentração	38
II.5.2.9 - Processos de filtração	41
II.5.2.9.1 - Microfiltração	41
II.5.2.9.2 - Ultrafiltração.....	41
II.5.2.9.3 - Nanofiltração	42
II.5.2.9.4 Osmose Inversa.....	42
II.6 - Vantagens e desvantagens de processos físico-químicos	44
CAPÍTULO III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
III.1 - Materiais.....	46

III.2 - Descrições dos experimentos	48
III.2.1 - Coagulação/ Floculação	48
III.2.1.1 - Ensaio de Jar-Test.....	48
III.2.2 - Processos com membranas.....	50
II.3 - Parâmetros monitorados para o descarte do efluente.....	54
III.4 - Metodologia analítica	55
III.4.1 - pH.....	55
III.4.2 – DQO	55
III.4.3 - DBO	56
III.4.4 - Turbidez	56
III.4.5 - Amônia.....	56
III.5 - Métodos de cálculo do regime de escoamento	57
III.5.1 - Diâmetro hidráulico.....	57
III.5.2 - Velocidade de circulação	57
III.5.3 - Massa específica.....	58
III.5.4 - Viscosidade	58
III.5.5 - Número de Reynolds.....	58
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
IV.1 - Caracterização do efluente.....	59
IV.2 - Ensaio de Coagulação/ Floculação	60
IV.2.1 - Ensaio de Coagulação utilizando Cloreto Férrico.....	60
IV.2.2 - Ensaio de Coagulação utilizando Tanfloc	61
IV.2.3 - Ensaio de Coagulação utilizando Sulfato de Alumínio.....	63
IV.2.4 - Ensaio de Coagulação utilizando PAC Hiper Plus.....	67
IV.2.5 - Ensaio de Coagulação/Floculação utilizando Floculante Aniônico.....	67
IV.2.6 – Resumo dos Resultados do Processo de Coagulação/Floculação	68
IV.3 - Operação dos Sistemas com Membranas	69
IV.3.1 - Compactação das membranas	69
IV.3.2 - Caracterização inicial das membranas	69
IV.3.3 - Características Operacionais	71
IV.3.3.1 – Microfiltração do efluente bruto.....	71
IV.3.3.2 – Ultrafiltração do efluente clarificado por coagulação/floculação	73
IV.3.3.3 - Nanofiltração do efluente microfiltrado.....	77
IV.3.4 - Eficiência de Limpeza das Membranas	79
IV.3.5 - Avaliação da qualidade dos permeados	80
IV.3.5.1 - Avaliação da qualidade do permeado de microfiltração.....	80
IV.3.5.2 - Avaliação da qualidade do permeado de ultrafiltração.....	82
IV.3.5.3 - Avaliação da qualidade do permeado de nanofiltração	83
IV.4 - Análise dos tipos de tratamento empregados utilizando processos físico-químicos.....	85
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	88

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS	90
ANEXOS	95
Anexo 1 - Curva padrão para medição de amônia no efluente.....	95
Anexo 2 - Curva padrão para medição de amônia nos permeados e no efluente coagulado.....	96
Anexo 3 - Curva de compactação da membrana de microfiltração.....	97
Anexo 4 - Curva de compactação da membrana de ultrafiltração	98
Anexo 5 - Curva de compactação da membrana de nanofiltração	99

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Métodos de aplicações de corantes e o grau estimado de fixação para diferentes combinações de fibras.	12
Tabela II.2 - pH e dosagem ótima dos principais coagulantes	20
Tabela II.3 – PSM utilizando gradiente de pressão como força motriz	35
Tabela II.4 - Quadro comparativo entre processos físico-químicos	44
Tabela III.1 – Características dos materiais utilizados no processo de Transfer Sublimático	47
Tabela III.2 - Reagentes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação	48
Tabela III.3 – Testes de coagulação realizados com relação a tipo e dose de coagulante, pH e floculante usados.	49
Tabela III.4 – Características das membranas utilizadas	52
Tabela III.5 – Condições de operação do sistema de filtração	54
Tabela IV.1 – Parâmetros físico-químicos do efluente obtido em uma estamperia	59
Tabela IV.2 – Varredura de concentração e pH do Cloreto Férrico	61
Tabela IV.3 – Resultado do Jar Test com o coagulante Tanfloc e o floculante Polímero Aniônico	62
Tabela IV.4 – Varredura de concentração e pH do Tanfloc com Polímero Catiônico	62
Tabela IV.5 – Resultado da DQO utilizando 2000 mg/L de Tanfloc e 30 mg/L de floculante	63
Tabela IV.6 – Varredura de concentração e pH com Polímero Aniônico	64
Tabela IV.7 – Resultado de DQO utilizando 2000 mg/L de Sulfato de Alumínio em pH 4 e diferentes concentrações de Polímero Aniônico	64
Tabela IV.8 – Resultado da Análise de DQO e turbidez utilizando 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio e 5 mg/L de Polímero Aniônico	65
Tabela IV.9 – Varredura de concentração de Coagulante e Floculante	67

Tabela IV.10 – Resultado da varredura de pH em função da concentração de floculante	68
Tabela IV.11 – Parâmetros físicos e químicos do efluente e do filtrado da coagulação/ floculação	68
Tabela IV.12 – Parâmetros dos efluentes alimentados para cálculo do regime de escoamento	76
Tabela IV.13 – Parâmetros do efluente (alimentação) e do permeado da microfiltração	81
Tabela IV.14 – Parâmetros físicos e químicos do efluente (alimentação) e do permeado da ultrafiltração	82
Tabela IV.15 – Parâmetros físicos e químicos do efluente (alimentação) e do permeado da nanofiltração	84
Tabela IV.16 – Parâmetros do efluente bruto (alimentação) e do efluente tratado (Permeado final) pelo Processo A	86
Tabela IV.17 – Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto (alimentação) e do efluente tratado (Permeado final) pelo Processo B	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Esquema da dupla camada de uma partícula coloidal	16
Figura II.2 – Diagrama de solubilidade para sulfato de alumínio	22
Figura II.3 – Diagrama de solubilidade para cloreto férrico	23
Figura II.4 – Representação de um sistema de separação por membrana	29
Figura II.5 – Tipos de filtração em membranas	30
Figura II.6 - Representação da seção transversal das diferentes morfologias de membranas sintéticas.	32
Figura II.7 - Módulo Placa e Quadro.	33
Figura II.8 - Módulo Espiral.	33
Figura II.9 – Módulos com membranas na forma Fibras Ocas e Capilares	34
Figura II.10 – Esquema de escoamento e permeação durante a filtração utilizando módulos tubulares.	35
Figura II.11 – Variação no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização da concentração e <i>fouling</i> em fluxo cruzado ..	39
Figura III.1 Fluxograma das rotas avaliadas	45
Figura III.2 – Sistema de separação por membranas utilizado	51
Figura III.3 - (A) Célula de permeação usada, (B) parte superior da célula e (C) parte inferior da célula.	52
Figura IV.1 –Variação de DQO em relação a concentração de floculante, utilizando-se 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio e 5, 10, 15 e 20 mg/L de Polímero Catiônico e Aniônico separadamente	65
Figura IV.2 – Variação de Turbidez em relação a concentração de floculante utilizando-se 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio; 5, 10, 15 e 20 mg/L de Polímero Aniônico e Catiônico separadamente.	66
Figura IV.3 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de MF. Qoperação = 120 L/h. (Permeabilidade Inicial = $397 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	69
Figura IV.4 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de UF. Qoperação = 120 L/h. (Permeabilidade Inicial = $22,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	70

Figura IV.5 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de NF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $4,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	70
Figura IV.6 – Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de microfiltração	71
Figura IV.7 – Membrana de filtração após microfiltração	73
Figura IV.8 - Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de ultrafiltração	74
Figura IV.9 – Membrana de filtração após ultrafiltração	75
Figura IV.10 – Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de nanofiltração	77
Figura IV.11 – Membrana de filtração após nanofiltração	78
Figura IV.12 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de MF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $397,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $304,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	79
Figura IV.13 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de UF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $22,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $9,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	79
Figura IV.14 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de NF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $4,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $4,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	80
Figura IV.15 – Fotografia das amostras de Alimentação, Permeado e Concentrado da Microfiltração	81
Figura IV.16 – Fotografia das amostras de Alimentação (E), Permeado (P) e Concentrado (C) da ultrafiltração	83
Figura IV.17 – Fotografia das amostras de Alimentação (E), Permeado (P) e Concentrado (C) da nanofiltração	84
Figura IV.18 – Fotografia das amostras de Efluente Bruto (E.B.), Permeado da Microfiltração (P.M.) e Permeado da Nanofiltração (P.N.)	85
Figura IV.19 – Fotografia das amostras de Efluente Bruto (E.B.), Sobrenadante da coagulação/floculação (C/F) e permeado da ultrafiltração (P.U.)	86

Capítulo I - Introdução e Objetivos

As indústrias do ramo têxtil desempenham atualmente um papel importante na economia. O Brasil é um tradicional produtor têxtil, figurando entre os oito maiores fabricantes de tecidos no mundo. O consumo anual de fibras têxteis é de 8 quilos por habitante, sendo que para 2020 a projeção é de 9 quilos por habitante/ano. Nos países desenvolvidos o consumo é de 20 quilos por ano (Souza, 2006).

O tratamento de efluentes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como aos possíveis problemas de toxicidade que esse despejo indevido pode causar. (Kammradt, 2004)

Uma indústria têxtil de porte médio polui o equivalente a 7.000 pessoas (em relação à carga hidráulica) e a 20.000 pessoas (em relação a matéria orgânica). No Brasil, esse setor utiliza 20 ton/dia de corantes com cerca de 20% deste total perdendo-se nos efluentes devido a perdas durante o processo de fixação da tintura às fibras (Rufino et al, 2007).

A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas desses compostos. Mais de 700.000 toneladas de 10.000 tipos de corantes e pigmentos são produzidos no mundo anualmente. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), a utilização de corantes no Brasil concentra-se, principalmente, nos corantes reativos para fibras celulósicas, que hoje respondem por 57% do mercado. (www.abiquim.com.br em 13/08/09)

A indústria têxtil vem tentando tratar seus rejeitos para atender a padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais. Essas indústrias possuem grande potencial poluidor dos corpos hídricos naturais devido à diversidade de processos envolvidos na sua produção, onde são consumidas grandes quantidades de água e produtos químicos, conseqüentemente levando a

geração de elevado volume de efluentes líquidos. Os reagentes químicos usados são muito variados em composição química, variando de compostos inorgânicos a polímeros e produtos orgânicos. (Neto et al, 2005)

A presença de cor intensa nos efluentes têxteis, devido à presença de corantes é um dos principais problemas encontrados nas estações de tratamento de efluentes. Estudos recentes indicam que aproximadamente 12% dos corantes é perdido anualmente durante operações de processamento têxtil, e que 20% da cor resultante entra no meio ambiente através de efluentes desse processo (Arslan et al, 2000).

Os efluentes têxteis são um dos resíduos mais difíceis de tratar satisfatoriamente porque eles são altamente variáveis em composição. Além disso, o custo do tratamento do resíduo têxtil está aumentando rapidamente e há um grande esforço de pesquisadores para identificar outros métodos de tratamento eficientes com a intenção de diminuir o custo de tratamento. O aumento da pressão pública tem forçado as autoridades a implementar muitas regras de restrição e regulamentações para a disposição do efluente industrial. (Robinson et al, 2001)

Os efluentes têxteis são caracterizados pela alta coloração, altos níveis de DQO, alta concentração de sais, baixa biodegradabilidade e pH alto. (Kumar, 2007; Fersi , 2008)

Entre os processos de tratamento de efluentes, os processos físico-químicos merecem destaque como a coagulação-floculação e o uso de processos com membranas.

Tratamentos com coagulação-floculação são geralmente usados para eliminar substâncias orgânicas, mas mesmo que esse processo elimine de forma eficiente os corantes insolúveis, o seu benefício é duvidoso por causa do custo do tratamento do lodo formado (Babu et al, 2007).

Os processos de separação com membranas, embora mais recentes, têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração. Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final. (Leite et al, 2008)

Os processos físico-químicos isolados não são considerados adequados para o tratamento de efluentes de origem têxtil, devido ao fato de que eles não conseguem remover os poluentes de forma a adequar o efluente à legislação existente (Rigoni-Stern et al, 1996). Por isso, em geral, uma combinação de vários processos de tratamento é necessária para alcançar uma remoção adequada de todos os contaminantes.

Este trabalho estudou o uso de diferentes processos de tratamento em um resíduo têxtil obtido em uma estamparia de pequeno porte que não realiza nenhum tipo de tratamento do efluente lançado. Buscou-se encontrar um método para o tratamento deste resíduo de forma que este atenda as especificações ambientais dos órgãos vigentes. Foram utilizadas operações simples de tratamento de efluentes para viabilizar uma possível implementação na estamparia, visto que a mesma é de pequeno porte.

Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de processos físico-químicos isolados e combinados, no tratamento de um efluente têxtil proveniente de uma estamparia localizada na cidade do Rio de Janeiro, a fim de que o mesmo se enquadre nos padrões de emissões de efluentes estipulados pelas legislações vigentes.

Objetivos Específicos

- Avaliar parâmetros específicos do efluente a ser tratado e verificar a sua adequação com as normas de lançamento de efluentes;
- Determinar concentrações ideais de coagulante e floculante e condições operacionais ótimas;
- Verificar a redução de DQO e Turbidez do efluente a ser tratado mediante processos físico-químicos;
- Avaliar a eficiência dos processos de separação de membranas, em relação à remoção de DQO, turbidez e ao fluxo de permeado;

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

II.1 - Processos têxteis

Em termos de produção e de número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. A facilidade de produção é muito grande, há desde indústrias com o processamento totalmente automatizado até pequenas instalações artesanais, mas todas consumindo grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. (Dantas, 2005)

II.1.1 - Tingimento

Durante o processo de tingimento, três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais para o sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, 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 viável economicamente (Guaratini et al, 2000).

II.1.2 – Estamparia

O efluente produzido na estampagem deriva principalmente da operação de lavagem de equipamentos (das matrizes de impressão, os tanques para preparação da pasta), a partir de derrame de corantes e da lavagem de produtos têxteis. A sua composição se assemelha muito a dos efluentes da indústria têxtil de tingimento, com a diferença de que poluentes sólidos da preparação de pastas e algumas vezes solventes estão presentes e a concentração dos poluentes é muito maior do que nos efluentes de tingimento tradicionais. Os corantes utilizados são principalmente ácidos (90%) e os 10% restantes são corantes reativos dispersos (Rigoni-Stern, 1996).

A seguir, definiremos os mecanismos de estampagem utilizados no ramo têxtil em questão: Transfer sublimático e Serigrafia.

II.1.2.1 - Transfer sublimático

A estampagem por transferência consiste em estampar um motivo sobre um suporte intermediário, sendo transferido para o tecido sob ação do calor (termo-estampagem), em condições controladas de tempo e pressão exercida. Sendo aplicada a pequenas metragens, permite grande variedade de desenhos, é de fácil aplicação e é uma tecnologia de pequeno investimento (Hassemer,2006).

Esta técnica envolve inicialmente a impressão do desenho em papel, para então transferir o modelo do papel para o tecido. O método mais utilizado usa corantes dispersos que podem ser sublimados, impressos no papel e transferidos para o tecido pelo aquecimento do papel acima da temperatura de sublimação dos corantes enquanto ele está em contato direto com o material têxtil. Esta técnica é utilizada somente com fibras que aceitem facilmente corantes dispersos sublimados, geralmente poliéster, nylon e triacetato. Há também métodos que empregam formulações de pigmentos impressos em papel. Este tipo de papel impresso é também aquecido enquanto está sob

contato direto com o tecido. O calor faz com que a camada de pigmento seja retirada do papel e conseqüentemente fixada no tecido (Moser, 2003).

A sublimação vem da utilização de pigmentos especiais que, ao sofrerem a ação de alta temperatura, evaporam ou sublimam do suporte onde estão aplicados e fixam-se colorindo a superfície dos tecidos 100% sintéticos. O processo de transfer sublimático acontece ao imprimir ou aplicar a tinta sublimática – que pode ser serigráfica, gráfica ou digital – onde papel sulfite branco ou monolúcido será o suporte de transferência. A impressão é geralmente feita em uma tela plana ou rotativa, e após a impressão alguma pasta residual é deixada no resíduo. Após a secagem da tinta e com a ajuda da prensa térmica, a estampa transfere-se para o tecido. As estampas impressas têm como características cores vivas, brilhantes, com ausência de toque ou textura, com excelente resistência a lavagens. O avesso do tecido estampado não é tingido (O serigráfico, 2008).

II.1.2.2 - Serigrafia

A serigrafia, ou “silk screen”, é um processo de impressão bem antigo, sendo bastante artesanal. Consiste num sistema de impressão direta que utiliza como forma uma tela de tecido, plástico ou metal, permeável à tinta nos pontos que compõem a arte final e impermeabilizada nos pontos que não fazem parte do desenho. Sobre essa tela, montada numa moldura, a tinta é espalhada e forçada com auxílio de uma lâmina de borracha, para atingir o suporte (Grubhofer, 2006).

O “screen printing” ou estamparia com tela consiste na aplicação de um padrão ou desenho em tecido por passagem de pasta através de orifícios de uma tela. Esta superfície perfurada pode ser uma placa de metal ou tecido em que os orifícios são os espaços deixados pelo cruzamento da trama com o urdume do tecido (Beltrame, 2000).

As telas são produzidas com fios de monofilamento de nylon ou poliéster para facilitar a lavagem e reter a menor quantidade de pasta. Ela deve ser estendida em um bastidor de madeira e algumas áreas em que a pasta não deve ser aplicada são vedadas pela pintura da tela com substâncias que fechem seus orifícios. A pasta de estampar deve ser viscosa e é espalhada sobre a tela com um rodo. A pressão faz com que a pasta passe pela tela através dos orifícios desimpedidos, colorindo o tecido nas regiões desejadas (Beltrame, 2000).

Na serigrafia, as imagens são gravadas por processo fotográfico em telas sintéticas especiais revestidas com uma finíssima camada de emulsão fotossensível; as regiões gravadas com a imagem são permeáveis às tintas, ao contrário do resto da tela, que permanece impermeável; cada tela é fixada numa moldura rígida e posicionada sobre a superfície a ser impressa. É uma técnica muito utilizada quando se deseja produzir impressões gráficas em média ou grande escala, por ter um custo relativamente menor do que outras técnicas, tais como a impressão de sublimação ou impressão de jato de tinta (Grubhofer, 2006).

A pasta deve ter uma alta viscosidade para que os desenhos não se alastrem. Para isso deve conter um espessante, bem como o corante e uma série de produtos auxiliares necessários a sua fixação (Beltrame, 2000).

Quanto às pastas, suas características reológicas são fundamentais para o bom funcionamento da estamperia. Apresentam um comportamento pseudo-plástico onde sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A penetração no tecido é fundamental para que a coloração não aconteça apenas nas fibras superficiais, pois quanto maior o contato da pasta com o tecido, maior a resistência da estampa (Beltrame, 2000).

Logo após a deposição da pasta sobre o tecido, é necessário proceder a secagem para evitar o alastramento da pasta. Isto torna possível o armazenamento antes da fixação do corante (Beltrame, 2000).

A fixação pode ser feita por calor seco, vaporização ou tratamento úmido. Nesta etapa o corante penetra no interior da fibra para então se fixar. São necessárias lavagens para eliminar os produtos utilizados na preparação da pasta e o corante que não se fixou (Beltrame, 2000).

II.2 - Corantes têxteis

Vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini et al, 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 complexo composto de diferentes aminoácidos), presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e acrílico (polimerização da acrilonitrila) (Guaratini et al, 2000).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações (Guaratini et al, 2000):

Interações iônicas - São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa.

Ex.: tintura da lã, seda e poliamida.

Interações de Van der Waals - São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.

Ex.: tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

Interações de Hidrogênio - São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra.

Ex.: tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Interações Covalentes - São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.

Ex.: tinturas de fibra de algodão.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Pelo Colour Index (publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos.), os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações (www.abiquim.com.br em 13/08/09).

Os principais grupos de corantes utilizados em estampagem são (Guaratini et al, 2000):

Corantes Reativos - são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente 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 sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

Corantes Dispersos - Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

A Tabela II.1 mostra os métodos de aplicações de corantes e o grau estimado de fixação para diferentes combinações de fibras.

Tabela II.1 - Métodos de aplicações de corantes e o grau estimado de fixação para diferentes combinações de fibras.

Classe	Características	Substrato	Método de Aplicação	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Reativos	Aniônico, solúvel em água	Algodão, lã, seda, nylon	O sítio reativo do corante reage com o grupo funcional da fibra para se ligar covalentemente, sobre influência de calor e pH (alcalino).	Celulose	60 - 90	10-50
Dispersos	Solubilidade em água muito baixa	Poliéster, poliamida, acetato, plástico, acrílico	Dispersões aquosas finas geralmente aplicadas em altas temperaturas e pressão	Poliéster	90-100	0-10

Fonte: Adaptado de Lau et al (2009)

II.3 - Produtos auxiliares

Um produto auxiliar pode ser definido como um composto químico, formulação ou preparação, que permite que o processo têxtil seja conduzido de forma mais eficiente, preenchendo os requisitos pretendidos no produto final; a sua seleção é função do sistema fibra-corante. As funções principais destes produtos consistem em (Hassemer, 2006):

- Preparação e/ou melhoria dos artigos têxteis de forma a estarem aptos às condições exigidas nos processos de coloração e acabamento

- Alteração das condições de absorção dos corantes
- Efeito estabilizador do meio reacional
- Alteração do substrato têxtil

Uma classificação sistemática dos auxiliares têxteis é praticamente impossível devido à diversidade de produtos, porém estes podem ser caracterizados de acordo com as funções que lhes são atribuídas. É de notar, que alguns compostos podem acumular mais que uma função, ou quando aplicados em processos diferentes, proporcionar diferentes funções. (Hassemer, 2006)

A aplicação destes produtos é prática comum na estamparia e tinturaria. Entre as duas atividades, os objetivos no efeito final dos artigos têxteis diferem, e a introdução de cor nas fibras processa-se segundo tecnologias completamente distintas: uma coloração uniforme é pretendida no tingimento, enquanto que o desenho com uma ou várias cores é obtido na estampagem. (Hassemer, 2006)

II.4 - Rejeitos industriais têxteis

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (Guaratini et al, 2000).

II.5 - Processos de tratamento empregados aos efluentes gerados na indústria têxtil

II.5.1 - Coagulação/ Floculação

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para neutralizar colóides e agregá-los em flocos que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e em seguida removidos. (Beltrame, 2000)

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou coagulantes inorgânicos apresenta grau variável de sucesso como tratamento de remoção de cor de efluentes têxteis. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos, mas o resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. (Guaratini, 2000)

No entanto, processos físico-químicos sozinhos não podem alcançar resultados satisfatórios, mesmo com a adição de coagulantes que podem aumentar a remoção da cor consideravelmente, além disso, esta alternativa envolve um grande consumo de reagentes e uma substancial produção de lodo. (Hassemer, 2006)

II.5.1.1 - Coagulação

A seguir será descrito o processo de coagulação e os mecanismos de coagulação segundo Libânio (2005).

A coagulação consiste essencialmente na desestabilização das partículas coloidais e suspensas realizada pela união de ações físicas e reações químicas, entre o coagulante (usualmente um sal de alumínio ou de ferro), a água e as impurezas presentes. Em solução aquosa, os íons metálicos de ferro e alumínio, positivamente carregados, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio podendo coordenar até seis moléculas de água ao redor,

liberando os átomos de hidrogênio e reduzindo o pH da suspensão. Esse processo denomina-se hidrólise, e os produtos formados constituem-se as espécies hidrolisadas de ferro e alumínio, podendo resultar, devido à dosagem, no precipitado de hidróxido do metal. Posteriormente, verifica-se o transporte dessas espécies para o contato com as impurezas presentes, etapa denominada de mistura rápida, causando sua desestabilização ou envolvimento nos precipitados. Em seguida, com a aproximação e colisão das partículas desestabilizadas, há formação dos flocos, os quais podem ser removidos por sedimentação, flotação e filtração. Assim, espera-se remover principalmente turbidez, matéria orgânica coloidal, substâncias tóxicas de origem orgânica e inorgânica, e outras passíveis de conferir odor e sabor à água e microorganismos em geral.

II.5.1.1.1 - Mecanismos de Coagulação

Inicialmente, para melhor compreender os mecanismos que interferem no processo de coagulação, é importante lembrar que as partículas suspensas e coloidais dispersas na água apresentam carga predominantemente negativa. Um parâmetro de controle do processo de coagulação que traduz a grandeza da carga superficial das partículas coloidais denomina-se potencial zeta, relacionado à eletroforese e determinado a partir da própria mobilidade eletroforética.

Quando as partículas coloidais são dispersas na água, íons de carga oposta (K^+ , Na^+ e Ca^{++} , por exemplo) tendem a se aproximar de sua superfície formando uma camada de íons positivos e negativos, denominada camada compacta ou camada Stern, decorrente de forças de repulsão eletrostática e de atração de van der Waals. A dupla camada é a junção de duas camadas, a camada de Stern e a camada difusa. A Figura II.1 mostra o esquema da dupla camada.

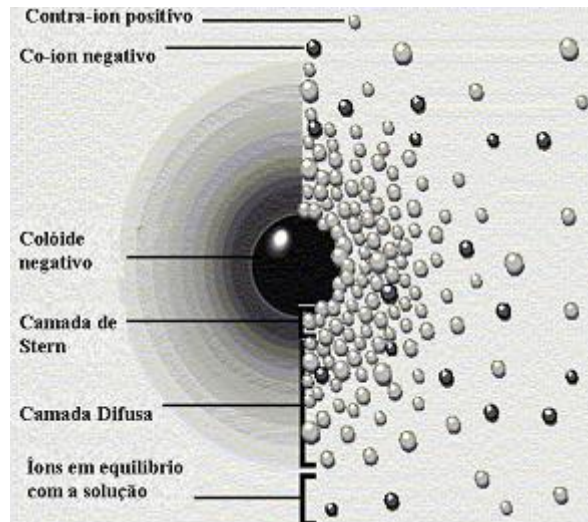


Figura II.1 – Esquema da dupla camada de uma partícula coloidal
 Fonte: Campos, 2008

A essas forças de atração, que somente prevalecem a menores distâncias, contrapõem-se as forças difusivas empurrando os íons, predominantemente positivos, na direção das menores concentrações iônicas. Como conseqüência, há formação de uma segunda camada – denominada camada difusa – ao redor das partículas, cuja espessura dependerá mais da concentração iônica do que propriamente do tamanho da partícula, tendendo a manter a individualidade das partículas e a estabilidade.

A partir da decrescente concentração de íons ao redor da partícula, surgem potenciais elétricos de grande interesse ao processo de coagulação. Entre esses potenciais se destacam o potencial existente na superfície da partícula coloidal, máximo desenvolvido pelo sistema (potencial de Nernst), o potencial existente na interface entre as camadas aderida e difusa e o potencial existente no plano de cisalhamento – o mencionado potencial zeta –, plano que define a porção de água e, conseqüentemente, de íons, que se move juntamente com a partícula. Esse plano está situado entre o limite externo da camada aderida e o limite externo da camada difusa. O potencial zeta consiste na diferença de potencial entre a superfície da camada compacta e o limite da camada difusa.

Dessa forma, a desestabilização referenciada no próprio conceito de coagulação permitirá a aproximação das partículas vencendo a barreira de energia decorrente desses potenciais elétricos. Esse processo constitui-se na conjugação de quatro mecanismos abordados a seguir que podem, inclusive, ocorrer simultaneamente.

Compressão da dupla camada

O primeiro mecanismo da coagulação consiste na compressão da dupla camada. O aumento da força iônica, ou seja, da concentração de íons, ocasiona a compressão da camada difusa.

Os íons de carga positiva atravessam a camada compacta, reduzindo a magnitude do potencial zeta e a espessura da dupla camada, permitindo a posterior aproximação das partículas.

Adsorção-desestabilização

O segundo mecanismo, também denominado adsorção-neutralização, ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na massa líquida. Dependendo do pH do meio, há a formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, desestabilizando-as. Em alguns casos, minúsculas partículas do coagulante, produtos da hidrólise do sal, são adsorvidas pela superfície das partículas coloidais, podendo mesmo acarretar na reversão da carga da partícula e conseqüente restabilização da solução. É importante saber que na maioria dos casos são esses produtos de hidrólise, e não os íons dos metais ferro e alumínio, os principais agentes na coagulação. Dessa forma, o pH – usualmente entre 4,5 e 6,5 – torna-se fator influente, pois conduzirá a formação das espécies predominantes e a eficiência do processo.

A adsorção ocorre em intervalo de tempo inferior a 1 segundo e elevado gradiente de velocidade, podendo suceder com dosagens inferiores às necessárias à compressão da camada difusa. A dosagem de coagulante

necessária à neutralização da carga é diretamente proporcional à concentração e à área superficial do colóide, sendo então influenciada pelo número e distribuição dos tamanhos das partículas que constituem a dispersão.

Varredura

Em função do pH de coagulação, à medida que se eleva progressivamente a dosagem de coagulante, passa a predominar o mecanismo de varredura. Em função das dosagens de coagulante e do pH do meio, as partículas coloidais são adsorvidas e as suspensas envolvidas pelo precipitado de hidróxido de alumínio ou ferro.

O floco formado adquire maior peso, sedimentando-se com maior facilidade nas unidades de decantação, tornando tal mecanismo predominante nas estações convencionais de tratamento de água.

Formação de pontes químicas

Com o objetivo de reduzir as dosagens do coagulante e conferir ao floco maior densidade, são empregados polímeros orgânicos naturais ou sintéticos, usualmente como auxiliares de floculação. Uma classe especial de polímeros denomina-se polieletrólitos, distintos dos polímeros ordinários por possuírem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos na superfície dos colóides.

No emprego dos polímeros, a coagulação pode efetuar-se por intermédio da formação de pontes químicas, quando as partículas coloidais são adsorvidas na superfície das diversas cadeias dos polímeros.

II.5.1.1.1 – Coagulantes

Vários produtos químicos vêm sendo usados na coagulação dependendo da característica do efluente. Em alguns efluentes, a combinação

de 2 ou mais produtos químicos produz resultados melhores do que apenas 1. É geralmente necessário efetuar testes de coagulação em laboratório para decidir que produtos químicos ou combinações devem ser usados. Os coagulantes são na maioria das vezes baseados em sais hidrolisáveis de ferro e alumínio (Tripathy et al, 2006).

Compostos de alumínio

Os principais compostos de alumínio que estão comercialmente disponíveis para a remoção de sólidos suspensos são sulfato de alumínio seco e líquido. O sulfato de alumínio seco comercial mais usado no tratamento de resíduos é conhecido como sulfato de alumínio “filler” e tem a fórmula aproximada $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ e um peso molecular de cerca de 600. O sulfato de alumínio ativado contém cerca de 9% de silicato de sódio, que melhora a coagulação em alguns tipos de efluentes. Outro composto de alumínio utilizado é o aluminato de sódio. É um composto muito mais alcalino que o alumínio (Tripathy et al, 2006).

Coagulantes de polialumínio

Esses compostos tem a fórmula geral $(Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)})_x$ e possuem uma estrutura polimérica totalmente solúvel em água. O comprimento da cadeia polimerizada, a massa molar e o número de cargas iônicas são determinados pelo grau de polimerização. Na hidrólise, várias espécies mono e di poliméricas são formadas (Gebbie, 2001).

Ainda segundo Gebbie (2001), uma propriedade importante dos coagulantes de polialumínio é a sua basicidade, isto é, a razão de hidroxilas para íons de alumínio no complexo hidratado, e em geral quanto maior a basicidade, menor será o consumo de alcalinidade no processo de tratamento e assim o impacto no pH.

No tratamento de água potável, os coagulantes de polialumínio em geral consomem menos alcalinidade do que o sulfato de alumínio. Uma possível

desvantagem dos compostos de polialumínio está relacionada à remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) da água. Uma remoção efetiva de COD é possível com o sulfato de alumínio, principalmente quando a coagulação ocorre a pHs baixos (Gebbie, 2001).

Compostos de ferro

Os compostos à base de ferro possuem coagulação com variação de pH e características de flocos similares aos do sulfato de alumínio. O custo dos compostos de ferro devem ser geralmente menores que os de alumínio. No entanto, os compostos à base de ferro são geralmente corrosivos e na maioria das vezes são difíceis de dissolver e o seu uso pode resultar em altas concentrações de ferro solúvel nos efluentes dos processos. Os sais de ferro mais utilizados como coagulantes incluem o sulfato férrico, o cloreto férrico e o sulfato ferroso. Algumas vezes as partículas são melhor removidas sob condições ácidas e os compostos de ferro dão melhores resultados (Tripathy et al, 2006). A Tabela II.2 mostra alguns tipos de coagulantes, relacionando a faixa de pH e dosagem de coagulante utilizada.

Tabela II.2 - pH e dosagem ótima dos principais coagulantes

Coagulante	Dosagem (mg/l)	Faixa de pH	Remoção de DQO (%)
CaI	1200	-	30%
	2000	-	40%
	600	-	50%
	2500	-	44%
Al₂(SO₄)₃	300	5-9	39%
	500	8,5-10	40%
	250	6-9	31%
	750	5-6	44%
Fe₂(SO₄)₃	250	7,5-11	33%
	500	3-4; 9-11	49%
	250	9,5-11	38%
	1000	9-11	31%

Fonte: Eckenfelder, 2001

A característica fundamental para um coagulante ser empregado consiste na capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas em dissociação no meio aquoso, capazes de desestabilizar ou envolver as partículas suspensas e coloidais presentes (Libânio, 2005).

Outro aspecto que vem sendo progressivamente considerado relevante para a escolha do coagulante refere-se à quantidade e características do lodo gerado no tratamento, as quais dependem das características da água bruta e dos produtos químicos utilizados na coagulação (Libânio, 2005).

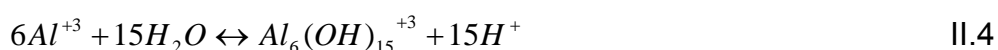
Para reagir e formar flocos é necessário que a água contenha alcalinidade natural ou alcalinidade adicionada através dos auxiliares de coagulação. Os principais auxiliares de coagulação são: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio. Os dois produtos, coagulante e auxiliar de coagulação, são aplicados na água com agitação para se obter uma melhor homogeneização e formação dos flocos. No momento em que um sal de alumínio ou ferro é adicionado no meio aquoso, ocorre inicialmente sua dissociação, seguida pela reação com a água, permitindo a formação de espécies mononucleares e polinucleares. A seguir serão mostradas algumas reações dos coagulantes (Furlan, 2008):

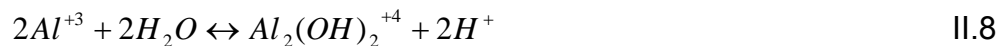
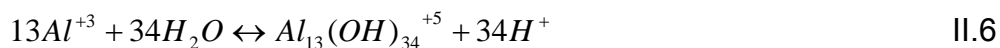
a) Formação de Produtos de Hidrólise

Hidrólise do sulfato de alumínio, formando hidróxido de alumínio:



A seguir, seguem as reações de hidrólise para o íon alumínio (Libânio, 2005):





A figura II.2 mostra o diagrama de solubilidade para o sulfato de alumínio.

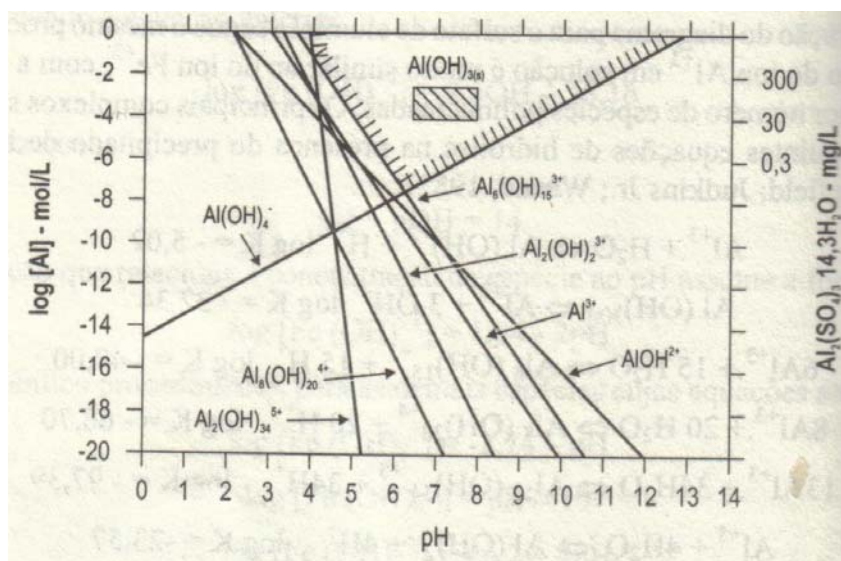
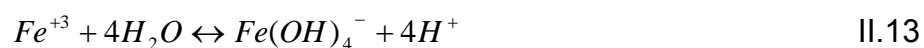
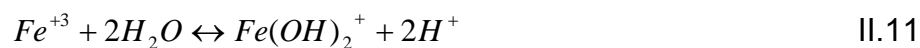


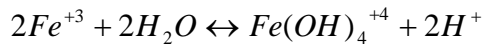
Figura II.2 – Diagrama de solubilidade para sulfato de alumínio
Fonte: Libânio (2005)

Hidrólise do cloreto férrico, formando hidróxido férrico:



A seguir, seguem as reações de hidrólise para o íon Ferro (Libânio, 2005):





II.14

A Figura II.3 apresenta o diagrama de solubilidade para o cloreto férrico.

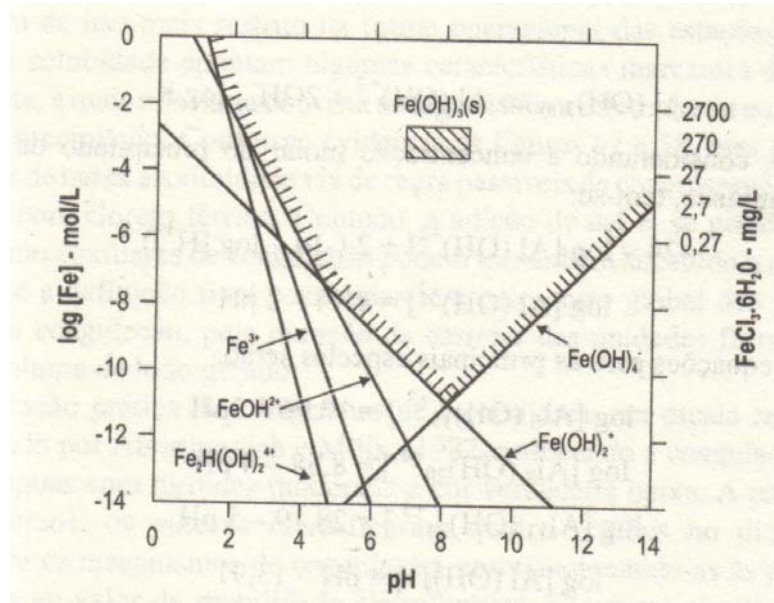


Figura II.3 – Diagrama de solubilidade para cloreto férrico
 Fonte: Libânio (2005)

A seguir será descrito o processo de floculação e os mecanismos de transporte que interferem na floculação, segundo Libânio (2006) e os fatores que afetam a floculação e os floculantes, segundo Tripathy et al (2006).

II.5.1.2 - Floculação

A floculação é uma das operações unitárias da clarificação, ela compreende um conjunto de fenômenos físicos, nos quais se planeja reduzir o número de partículas suspensas e coloidais presentes no líquido. Para tal, fornecem-se condições, em termos de tempo e agitação para que ocorram os choques entre as partículas anteriormente desestabilizadas pela ação do coagulante objetivando a formação dos flocos a serem posteriormente removidos por sedimentação/flotação ou, nas estações de filtração direta, nas próprias unidades de filtração.

Mecanismos de transporte que interferem na floculação

O mecanismo de transporte predominante será função das dimensões das partículas desestabilizadas e da progressiva formação e crescimento dos flocos. O transporte das partículas pode ocorrer devido, basicamente, a três fenômenos:

- 1) Ao movimento Browniano – denominado floculação pericinética;
- 2) Às diferenças de velocidade das linhas de corrente do fluido em escoamento – denominado floculação ortocinética;
- 3) Às distintas velocidades de sedimentação dos flocos (sedimentação diferencial).

O movimento aleatório das partículas coloidais de dimensão inferior a 1 μm permite que ocorram os primeiros choques. Pode-se afirmar que os primeiros contatos entre as partículas desestabilizadas iniciam-se já na unidade de mistura rápida, e que estes contatos são decorrentes do movimento Browniano e da ação da gravidade. Nessa fase, as partículas coloidais desestabilizadas chocam-se e aglomeram-se formando pequenos flocos com dimensões usualmente inferiores a 1 μm .

A floculação ortocinética decorre da introdução de energia externa que estimula a aglutinação das partículas desestabilizadas e dos microflocos (formados inicialmente por intermédio do movimento Browniano), para a formação de flocos de maior peso, sujeitos a serem removidos por sedimentação.

O terceiro mecanismo da floculação refere-se à sedimentação diferencial, decorrente da não uniformidade no volume e nos flocos formados. Assim, os flocos adquirem diferentes velocidades de sedimentação, concorrendo para que, no movimento descendente na unidade de decantação, ocorram os choques e conseqüente formação de flocos mais pesados.

Fatores que afetam a floculação

Para sistemas onde a formação de pontes predomina independente da carga, um aumento na massa molar melhora a floculação. Para uma alta massa específica do floco, à medida que o polímero é adsorvido, ele pode se estender a partir da superfície da partícula e se torna mais lento alcançar o equilíbrio. Isto aumenta o raio da partícula e o número de colisão e com isso a taxa de floculação. Mesmo que a carga aniônica no polímero possa impedir a adsorção sobre uma superfície negativa, ela serve para promover a extensão da cadeia do polímero através da repulsão mútua de carga. A concentração ótima de floculante é independente da massa molar, mas é dependente da força iônica.

O grau de floculação alcançado pode ser afetado também pelas condições de dosagem e mistura. Para altas concentrações de sólido e baixas doses de polímero, a floculação ocorre rapidamente, mas os flocos não são estáveis e podem ser quebrados a taxas de agitação moderadas. Pela redução da taxa de agitação após a dosagem de polímero, o tamanho do floco (e a taxa de decantação) pode atingir um platô, sem o declive subsequente, que, no entanto é difícil de alcançar na prática por causa do controle preciso necessário. A floculação ótima ocorre quando metade da área do sólido é coberta com polieletrólitos. Em concentrações altas, o grau de floculação diminui e as partículas podem ser completamente cobertas pela camada de polímero absorvido. A superdosagem pode ser um grande erro, pois deve criar uma suspensão bem estabilizada que é extremamente difícil de separar.

A configuração do polieletrólito em solução é afetada pela força iônica, e o seu efeito na floculação é indicado pelo aumento da viscosidade em uma solução de polieletrólito com diminuição da força iônica. Cargas similares na cadeia do polímero tendem a expandir a cadeia como resultado da repulsão mútua de carga. Como a força iônica aumenta, esses sítios carregados são protegidos e permitem ao polímero assumir um volume hidrodinâmico menor, como indicado pela diminuição da viscosidade da solução. Para que sistemas com alto teor de sólidos sejam floculados por um polímero carregado de alta

massa molar a diminuição da força iônica expande o polímero na solução e aumenta a formação de pontes pelo aumento do raio efetivo da partícula.

Quando os colóides são hidrofílicos o pH afeta na protonação. Na presença de grupos ácidos ou básicos ionizáveis, a carga das superfícies é afetada pela variação de pH. Na floculação com polímeros orgânicos, o pH pode afetar a atividade do polímero e o mecanismo.

II.5.1.2.1 - Floculantes

A principal função dos floculantes é a remoção de sólidos suspensos, que causam turbidez. Para água residual contendo principalmente compostos inorgânicos, floculantes aniônicos são preferidos enquanto que para compostos orgânicos, floculantes catiônicos são mais aplicados.

Os materiais poliméricos usados como floculantes auxiliares na retenção são na maioria polímeros lineares solúveis em água de peso molecular muito alto. Esses materiais podem ser classificados em duas categorias: naturais e sintéticos. Os materiais sintéticos podem ainda ser classificados de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, os carregados positivamente são chamados de catiônicos, os que são carregados negativamente são os aniônicos e os que não possuem carga elétrica são os não-iônicos. As partes catiônica e aniônica correspondentes desses polímeros são conhecidas como polieletrólitos. Alguns dos polímeros não iônicos solúveis em água algumas vezes não aceitam alguns grupos iônicos.

Os polímeros utilizados como floculantes podem ser:

- Polímeros catiônicos: Os polímeros catiônicos solúveis em água são uma classe de polieletrólitos que derivam suas propriedades únicas a partir da densidade e da distribuição positiva de cargas ao longo da cadeia macromolecular. A conformação da cadeia e a solubilidade de cada floculante dependem do grau de ionização e interação com a água. Os grupos funcionais catiônicos podem reagir fortemente com partículas suspensas

carregadas negativamente ou com gotículas de óleo e por isso são úteis em muitas aplicações.

- Polímeros aniônicos: Para ser classificado como floculante aniônico, os polímeros precisam possuir grupos funcionais aniônicos capazes de reagir fortemente com partículas suspensas carregadas positivamente. As massas molares tendem a ser altamente variáveis.
- Polímeros não iônicos: Para ser classificado como floculante não iônico, um polímero precisa ter menos que 1% das unidades de monômero carregadas. Em sistemas aquosos a função do polímero como floculante é dada primeiramente pelo mecanismo de formação de pontes. Assim, eles devem ser de massa molar elevada ou muito elevada para aplicações práticas.

II.5.1.3 - Metodologia de ensaios de coagulação/floculação – “Jar-Test”

Os equipamentos conhecidos como *Jar-Test* são utilizados para obter a dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura. O Jar-Test é usado para avaliar as melhores condições de pH e dosagem de coagulante e floculante.

Os testes consistem em utilizar jarros (béqueres) idênticos contendo o mesmo volume e concentração de alimentação, aos quais são adicionadas diferentes doses de coagulante. Os jarros são misturados simultaneamente em velocidades conhecidas, passando por uma agitação rápida e posteriormente por uma lenta. Após a etapa de mistura as amostras são deixadas em repouso para decantar. A velocidade rápida corresponde ao processo de dispersão de coagulante sobre as partículas em sua superfície, e na velocidade lenta ocorre a formação dos flocos. No fim do período de sedimentação algumas amostras do sobrenadante são removidas dos béqueres para realizar medidas de turbidez e DQO (Tripathy et al, 2006).

II.5.2. Processos de separação por membranas (PSM)

A partir da década de 1970, surgiu uma nova classe de processos utilizando membranas sintéticas como barreira seletiva, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros. De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Habert et al, 2006).

Os processos utilizando membranas não destroem os poluentes, só os separam em uma corrente mais diluída e uma mais concentrada, a finalidade dos processos é clarificar, concentrar e separar corantes de forma contínua dos efluentes. (Robinson et al, 2001)

A escolha do sistema de membrana deve ser feita de forma a obter uma boa razão custo/benefício e geralmente necessita de testes em escala piloto já que os resíduos têxteis diferem de uma indústria para a outra (Marcucci et al, 2001).

Três fatores são de grande importância para a seleção de membrana (Marcucci et al, 2001):

- o tamanho do poro da membrana, que determina quais substâncias passam pela membrana e quais ficam retidas.
- o material da membrana, que determina a resistência química e a tendência à *fouling*.
- a forma da membrana porque ela determina a tendência à entupimentos, a eficiência da limpeza e o pré-tratamento requerido.

A Figura II.4 mostra uma representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana.

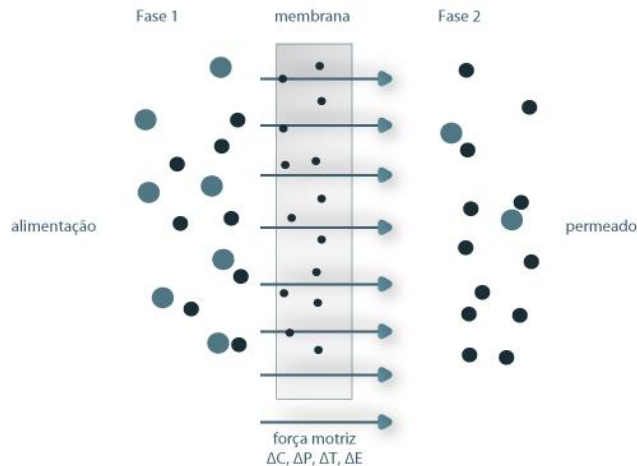


Figura II.4 – Representação de um sistema de separação por membrana

Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt/>

Os processos mais usados na área de tratamento de efluentes são: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI).

Esses processos incluem várias técnicas nas quais a pressão é utilizada para passar o efluente por uma membrana semi-permeável. As membranas mais “fechadas” oferecem uma maior resistência à transferência de massa. Assim, para que seja possível obter fluxos permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, quando se vai da MF para a OI. (Habert et al, 2006)

A utilização de tecnologias de membranas tem se tornado muito atrativa devido ao fato de possibilitarem o reúso da água no processo industrial. Isto é extremamente importante mediante as perspectivas futuras de escassez, elevação dos custos para captação de água e modificação na legislação, tornando-a cada vez mais restritiva em relação à emissão de efluentes. (Hassemer, 2006)

Susanto et al (2009) explica que por causa da sua estabilidade mecânica, térmica e química, assim como a sua excelente capacidade de formação de filmes, os polímeros sulfonados como a poliétersulfona tem sido muito utilizados para a fabricação de membranas. A única desvantagem desse

tipo de material é que por serem hidrofílicas, elas são mais suscetíveis a fenômenos de queda de fluxo.

Segundo Majewska-Nowak et al (1996), o processo de filtração usando membranas hidrofílicas são menos suscetíveis ao *fouling* do que membranas feitas de polímeros hidrofóbicos. A importância da hidrofilicidade para a prevenção da adsorção está baseada no fato de que a superfície hidrofílica da membrana é capaz de atrair partículas de água. E por esse motivo, membranas de polisulfona e poliétersulfona costumam exibir permeabilidade menor.

II.5.2.1 – Tipos de filtração

Os processos de Separação por Membranas podem ser classificados quanto ao tipo de filtração. Para a filtração convencional, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação transiente, já que a concentração de soluto próximo a membrana aumenta com o tempo. Na filtração de fluxo cruzado a solução ou suspensão escoam paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a ela, onde esse escoamento paralelo à membrana limita o acúmulo de material retido sobre a mesma, minimizando o aumento da concentração das espécies retidas próximo a superfície (Habert et al, 2006).

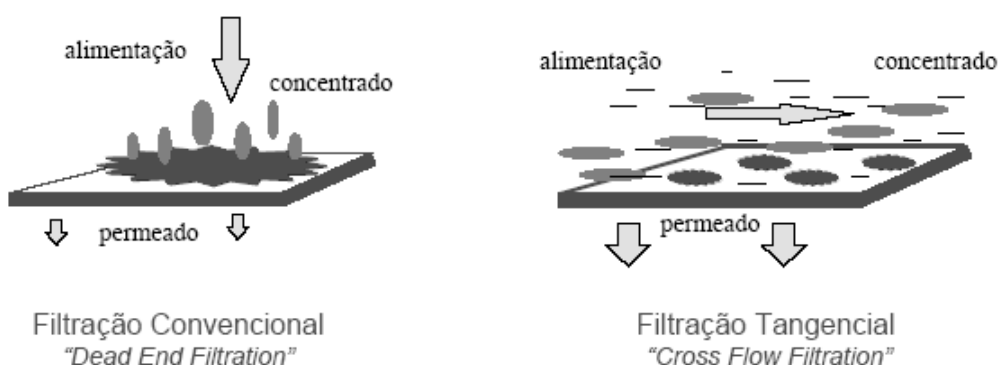


Figura II.5 – Tipos de filtração em membranas
Fonte: Habert et al (2006)

II.5.2.2 - Morfologia de membranas

As membranas comerciais são preparadas, na maioria, a partir de materiais poliméricos. Em função do tipo de aplicação, as membranas apresentam variação em relação a sua morfologia. Elas podem ser classificadas em dois tipos: *densas* e *porosas*. (Habert et al, 2006)

Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes, onde o transporte de moléculas envolve a sorção dos componentes na superfície da membrana, difusão do material que a constitui e uma posterior dessorção do componente (Habert et al, 2006).

No caso de membranas porosas, a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes, já que o transporte de partículas é fundamentalmente convectivo, ocorrendo através de seus poros (Habert et al, 2006).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas como (Habert et al. (2006):

- Homogêneas** – constituídas por um único material,

- Compostas ou Heterogêneas** – constituídas por mais de um material,

- Simétricas ou Isotrópicas** – apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura,

- Assimétricas ou Anisotrópicas** – apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à sua superfície.

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características

morfológicas ao longo de sua espessura. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução é que definem sua classificação. (Habert et al, 2006). A Figura II.6 ilustra a seção transversal de diferentes morfologias de membranas.

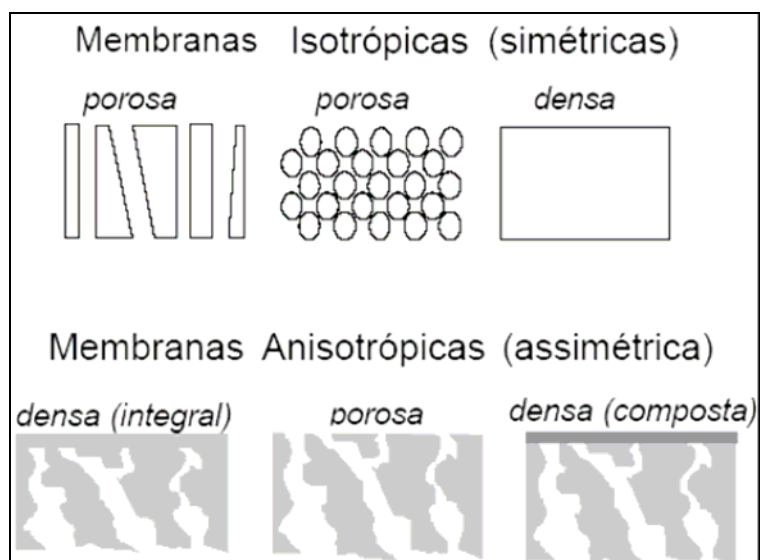


Figura II.6 - Representação da seção transversal das diferentes morfologias de membranas sintéticas.

Fonte: Habert et al, 2006

II.5.2.3 - Geometria de membranas

As membranas podem ser preparadas em diversas configurações, como planas ou cilíndricas, dependendo do processo de separação a que se destinam. Os principais aspectos a serem considerados na seleção da geometria adequada são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada. (Habert et al, 2006)

Módulos preparados a partir de membranas planas

Praticamente todas as membranas fabricadas na geometria plana são depositadas sobre um suporte poroso para aumentar a resistência mecânica, facilitar o manuseio e reduzir a espessura de espalhamento da solução. Os módulos mais empregados para membranas planas tem sido os de Placa-e-Quadro (Figura II.7) e Espiral (Figura II.8) (Habert et al, 2006).

No caso de Placa-e-Quadro, a alimentação ocorre simultaneamente em toda a membrana, sendo o concentrado retirado por um duto central. Este tipo de módulo possui alto custo e baixa relação entre a área de permeação e o volume do módulo. Entretanto as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas. (Habert et al, 2006)

No módulo espiral, utiliza-se a membrana entre dois espaçadores, onde um serve como canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas conjuntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoar. O custo de fabricação do módulo é baixo e apresenta uma relação entre área de permeação e volume do módulo mais elevada. (Habert et al, 2006)

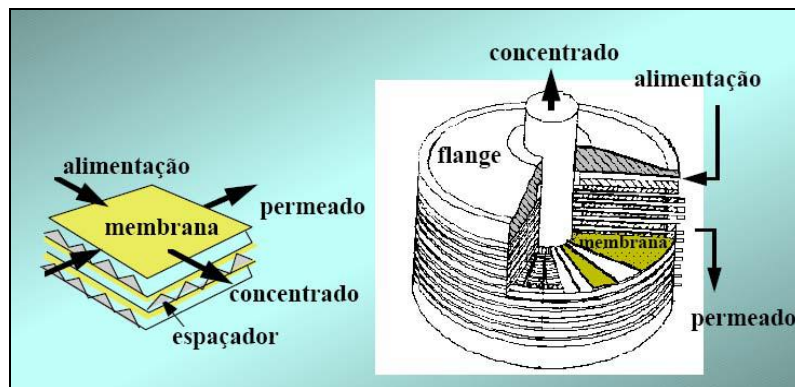


Figura II.7 - Módulo Placa e Quadro.
Fonte: Habert et al. (2006).

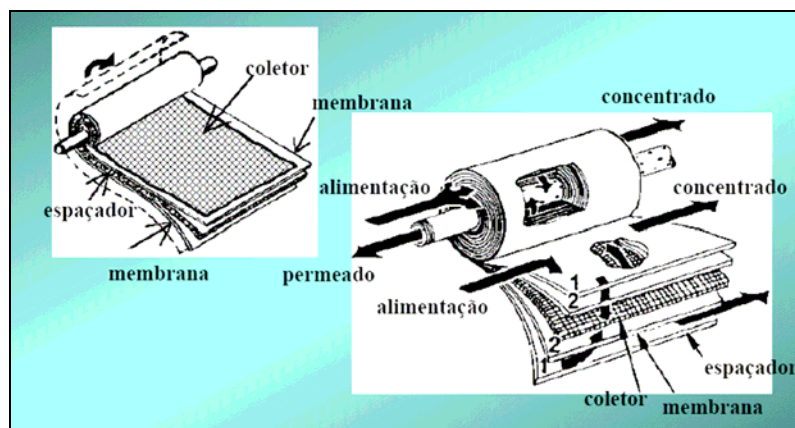


Figura II.8 - Módulo Espiral.
Fonte: Habert et al. (2006)

Módulos de membrana cilíndricas

a) Fibras Ocas e Capilares

A principal vantagem dessa geometria é o fato das fibras dispensarem suporte, reduzindo significativamente o custo de produção do módulo. A divisão entre fibras e capilares é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm, e capilar quando o diâmetro externo se situar na faixa de 0,5 a 3 mm. A relação área/volume é elevada e dependente do diâmetro da fibra ou capilar. (Habert et al, 2006). A Figura II.9 mostra esquematicamente módulos contendo fibras ocas e tubulares.

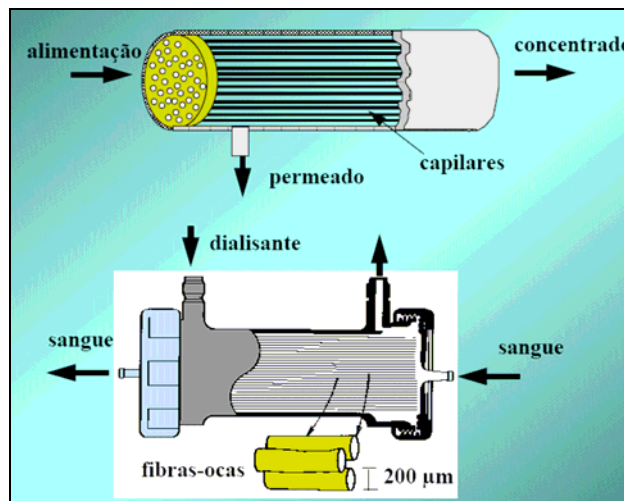


Figura II.9 – Módulos com membranas na forma Fibras Ocas e Capilares
Fonte: Habert et al. (2006)

b) Tubulares

As membranas tubulares são produzidas depositando um filme de solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando esse filme a precipitação. O módulo é similar aos de fibras ocas e capilares. Entretanto devido ao número de etapas envolvido no processo de fabricação, a utilização de um suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre a área de permeação e o volume do equipamento, o custo de fabricação é bem mais elevado (Habert et al, 2006). A Figura II.10 mostra o esquema de escoamento utilizando módulos tubulares.

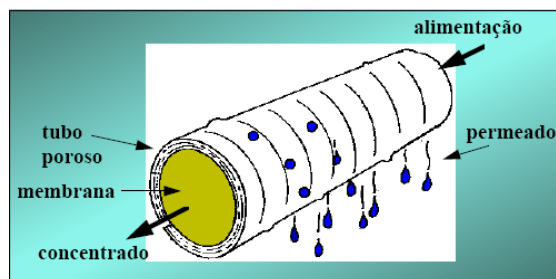


Figura II.10 – Esquema de escoamento e permeação durante a filtração utilizando módulos tubulares.

Fonte: Habert et al, 2006

II.5.2.4 - Força motriz para o transporte pela membrana

Para que ocorra transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre ela. Os processos de separação com membrana usam como força motriz o gradiente de potencial químico ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos de separação geralmente não são influenciados pela variação de temperatura, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração. Para os quatro processos de separação com membranas citados anteriormente, a força motriz empregada é o gradiente de pressão, como observado na Tabela II.3 (Habert et al, 2006):

Tabela II.3 – PSM utilizando gradiente de pressão como força motriz

Processo	Força Motriz	Material retido	Material que permeia
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5 kDa	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média. $500 < MM < 2000$ Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)

Fonte: Habert et al (2006)

II.5.2.5 – Coeficiente de Rejeição ou Retenção

O coeficiente de rejeição ou retenção (R) define se o soluto é retido parcialmente ou totalmente pela membrana em misturas líquidas aquosas. A expressão utilizada para a determinação da retenção é dada por (Fersi et al, 2008):

$$R = \frac{(C_a - C_p)}{C_a} = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (\text{II.15})$$

Onde:

C_a - concentração de soluto na alimentação (mg/L)

C_p – concentração de soluto no permeado (mg/L)

R - coeficiente de rejeição ou retenção (adimensional)

II.5.2.6 - Fluxo de permeado

O fluxo de permeado (J_p) é definido por:

$$J_p = \frac{Q_p}{A} \quad (\text{II.16})$$

onde:

Q_p – vazão total de permeado (L/h)

A – área da membrana (m^2)

J – Fluxo de permeado ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

II.5.2.7 - Regime de escoamento

O número de Reynolds caracteriza o regime de escoamento. Em geral, para $Re < 2300$ o fluxo é laminar e para $Re > 4000$ o fluxo é turbulento. A

expressão utilizada para determinação do número de Reynolds é dada por (Fox, 2001):

$$Re = \frac{Dh * U_c * \rho}{\mu} \quad (II.17)$$

onde:

U_c equivale a velocidade de circulação (cm/s)

μ – viscosidade da solução alimentada (g /cm.s)

ρ – massa específica da solução alimentada (g/cm³)

D_h - corresponde ao diâmetro hidráulico (cm)

Re – Número de Reynolds (adimensional)

Para configurações tubulares, o diâmetro hidráulico corresponde ao diâmetro de um tubo de seção circular constante e para módulos planares de largura w (cm) e altura h (cm), o diâmetro hidráulico é calculado como(<http://labvirtual.eq.uc.pt>):

$$Dh = \frac{2 * w * h}{(w + h)} \quad (II.18)$$

II.5.2.8 - Fenômenos que levam a queda de fluxo do permeado

II.5.2.8.1 - Fouling

Nos PSM, que utilizam membranas porosas, é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, devido à deposição e acumulação dos componentes da alimentação na superfície da membrana ou entre os poros da membrana. Este fenômeno transiente, normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. Esta variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocadas pelas espécies presentes na solução processada. O conjunto dessas alterações é conhecido como *fouling* da membrana e, em

alguns casos, pode levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação. (Habert et al,2006)

Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* são (Habert et al, 2006):

- **Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana** ou/e no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana;
- **Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão:** pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior.
- **Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana** com formação de uma torta de filtração. Solutos de baixa massa molar, como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitarem na superfície da membrana.

Song (1998) explica que o *fouling* da membrana reduz a taxa de produção e aumenta a complexidade das operações de filtração já que o sistema precisa ser interrompido freqüentemente para restaurar o fluxo pela lavagem da membrana para a remoção da torta.

Devido à alta concentração de sólidos, é interessante utilizar a combinação de tratamento físico-químico e membranas para evitar *fouling* e deterioração da membrana. (Fersi et al, 2008)

II.5.2.8.2 - Polarização por concentração

Quando se filtra uma solução com solutos de baixa massa molar ou macromoléculas utilizando membranas, sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana. O fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do

que na solução, provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar a solução. No caso da filtração convencional, mesmo havendo este retorno de soluto pelo mecanismo difusivo, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima à membrana e o processo será transiente. Por outro lado, se o sistema é operado em fluxo cruzado é possível obter um equilíbrio entre quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, arrastado pelo fluxo de solvente que permeia a membrana, e a quantidade de soluto de se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção a solução. O resultado deste equilíbrio é um perfil de concentração de soluto, próximo a membrana, independente do tempo, o que possibilita o sistema ser operado em condições de fluxo permeado constante. Este fenômeno conhecido como **polarização de concentração**. (Habert et al, 2006)

A Figura II.11 mostra os efeitos causados pela polarização da concentração e pelo *fouling* no gráfico de variação de fluxo permeado em função do tempo e operação.

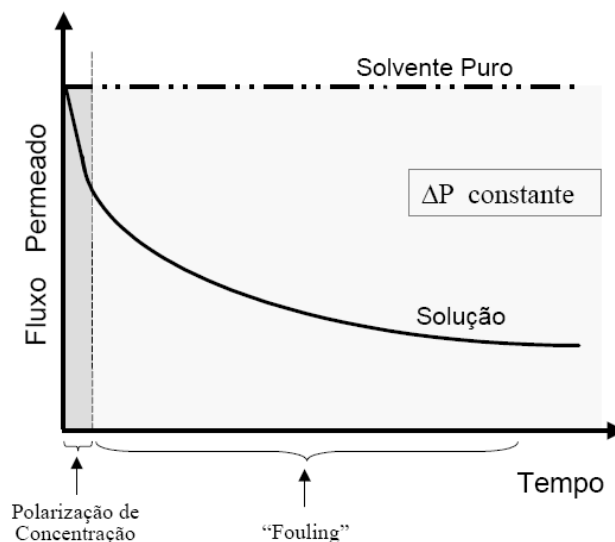


Figura II.11 – Variação no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização da concentração e *fouling* em fluxo cruzado
Fonte: Habert (2006)

Segundo Simonic et al (2009), a redução de fluxo de água pura, que é assumida ser uma medida do *fouling* irreversível (*Fir*) da membrana promovida

pela adsorção de compostos orgânicos pela membrana, é calculada pela comparação dos fluxos de água pura antes (F_{aa}) e após a filtração (F_{ad}), onde:

$$F_{ir} = \frac{(F_{aa} - F_{ad})}{F_{aa}} * 100 \quad (II.19)$$

onde

F_{aa} – Fluxo de água pura antes da filtração (L/m².h)

F_{ad} – Fluxo de água pura após a filtração (L/m².h)

F_{ir} – Declínio de Fluxo causado por *fouling* Irreversível (%)

Simonic et al (2009) não especifica se o fluxo de água pura após a filtração é medida antes ou após os procedimentos de limpeza da membrana.

Ainda segundo Simonic et al (2009), o *fouling* reversível (F_r) é devido a diferença entre o declínio do fluxo permeado total (F) e o declínio do fluxo irreversível (F_{ir}). A redução do fluxo permeado pode ser calculada pela comparação do fluxo permeado estabilizado com o fluxo de água pura após a filtração:

$$F = \left(\frac{F_{aa} - F_{ef}}{F_{aa}} \right) * 100 \quad (II.20)$$

$$F_r = F - F_{ir} \quad (II.21)$$

onde

F_{ef} - fluxo permeado estabilizado de efluente. (L/m².h)

F – Declínio do fluxo permeado total por *fouling* (%)

F_r - Declínio de Fluxo causado por *fouling* Reversível (%)

Ainda de acordo com Simonic et al (2009), valores baixos de *fouling* se encontram abaixo de 0,1 e podem ser considerados elevados valores acima de 0,5.

Segundo Wang et al (2008), quando a concentração de material orgânico no efluente a ser filtrado é alta, há uma grande possibilidade de ocorrer *fouling* irreversível na membrana. O *fouling* irreversível está freqüentemente associado a agregação de macromoléculas orgânicas dissolvidas sobre as membranas.

II.5.2.9 - Processos de filtração

II.5.2.9.1 - Microfiltração

A microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo indicada para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são baixas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na MF o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido. (Habert et al,2006)

II.5.2.9.2 - Ultrafiltração

Segundo Habert et al (2006), a ultrafiltração permite a passagem de moléculas pequenas e eletrólitos e retêm macromoléculas. As membranas de UF apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm, portanto mais fechadas do que as membranas de MF. Como os poros das membranas de UF são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. E por esse motivo, as diferenças de pressão através da membrana variam entre 2 a 10 bar.

Ainda segundo o autor esse tipo de membrana é normalmente especificada através da retenção nominal (*cut off*), que é definida como o valor da massa molar a qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. Fluxos permeados baixos para a ultrafiltração podem ser obtidos em função da polarização da concentração e do *fouling* em função do tipo de soluto presente na solução a ser filtrada e das condições operacionais do sistema.

II.5.2.9.3 - Nanofiltração

Os processos de nanofiltração são operados a pressões entre 3 a 15 bar, utilizada para a remoção de íons divalentes e trivalentes e matéria orgânica dissolvida. Essas membranas também são capazes de rejeitar íons monovalentes, mas com coeficientes de rejeição baixos (Schneider et al, 2001).

Segundo Habert et al (2006), trata-se de um processo capaz de efetuar separações de moléculas entre 500 e 2000 Da, entre os limites da ultrafiltração e da osmose inversa. Por isso, a membrana de nanofiltração é considerada ser uma membrana "fechada" de ultrafiltração ou uma membrana "aberta" de osmose inversa.

A nanofiltração é utilizada na separação de partículas de poucos nanômetros de diâmetro. Apenas pequenos íons a atravessam, ficando retidos íons e moléculas orgânicas grandes e sais polivalentes. A nanofiltração permite a separação de compostos orgânicos de baixa massa molar (<1000 Da) e sais. (Chakraborty, 2003) O permeado produzido na nanofiltração é geralmente sem cor e possui baixa salinidade total. (Fersi et al, 2008)

II.5.2.9.4 Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de separação com membranas usada quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. Por este motivo, as membranas

de OI devem ser mais fechadas (poros menores) apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, as pressões de operação são mais elevadas do que as utilizadas em UF. Na verdade, as membranas de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas usadas em MF e UF e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases. O nome Osmose Inversa se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico normal (Habert et al, 2006).

A maior inconveniência dos processos de membrana é o custo de instalação do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente muitas vezes sua utilização (Robinson et al, 2001).

A eficiência da membrana é determinada por dois fatores: fluxo de permeado (volume que passa através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo) e a retenção (Teixeira, 2003).

II.6 - Vantagens e desvantagens de processos físico-químicos

A Tabela II.4 mostra as vantagens e desvantagens dos principais processos físico-químicos em tratamento de efluentes: coagulação/floculação, ultrafiltração e nanofiltração.

Tabela II.4 - Quadro comparativo entre processos físico-químicos

Processo	Vantagem	Desvantagem
Coagulação-floculação	<ul style="list-style-type: none">• Eliminação de corantes insolúveis• Equipamentos simples• Remoção de cor relativamente rápida• Redução significativa da DQO	<ul style="list-style-type: none">• Grandes volumes de lama podem ser gerados• Adição contínua de produtos químicos• Não há a remoção de corantes reativos• O produto geralmente não é adequado para reúso• Necessário um controle preciso do pH• Os polieletrólitos podem afetar o processo de tratamento de esgotos• Alto custo de produção
Ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none">• Baixa pressão	<ul style="list-style-type: none">• O concentrado contém praticamente todas as impurezas• O concentrado deve ser tratado por outro método antes de ser descartado• Alto custo de capital• Necessita de limpeza regularmente• O efluente precisa de um pré-tratamento na maioria dos casos
Nanofiltração	<ul style="list-style-type: none">• Separação de compostos orgânicos de baixa massa molar e íons divalentes a partir de sais monovalentes.	

Fonte: Adaptado de The Pollution Research Group (2000)

Capítulo III - Metodologia Experimental

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes da EQ/UFRJ.

Inicialmente os processos de coagulação/floculação e os processos de separação com membranas foram realizados separadamente, porém como os resultados obtidos não foram satisfatórios, optou-se por utilizar combinações desses processos, obtendo-se, então, duas rotas de tratamento. A primeira rota consistiu na microfiltração do efluente seguida por nanofiltração, já na segunda o efluente passou primeiro por um processo de coagulação/floculação para então ser ultrafiltrado. A Figura III.1 mostra o fluxograma com as rotas avaliadas.

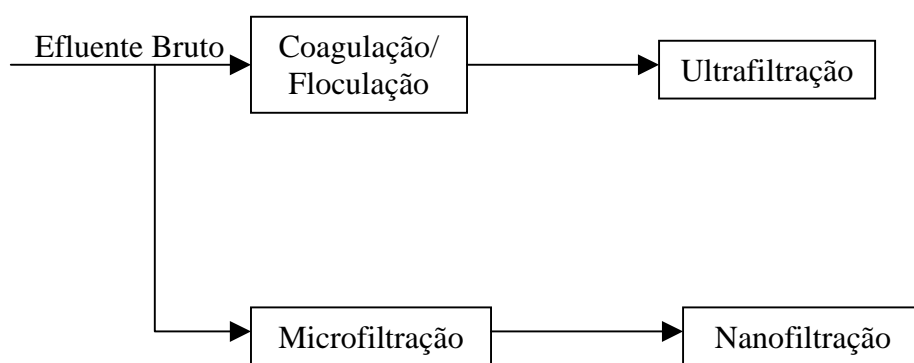


Figura III.1 Fluxograma das rotas avaliadas

III.1 - Materiais

O efluente utilizado foi proveniente de uma estamperia localizada no município do Rio de Janeiro, que utiliza processos de Transfer sublimático e Silk. Esta estamperia é considerada de pequeno porte, possuindo uma vazão de geração baixa ($< 2 \text{ m}^3/\text{dia}$). Foi efetuada uma única amostragem do efluente proveniente da empresa, de aproximadamente 80 litros, objetivando-se trabalhar com o mesmo tipo de efluente para todos os ensaios programados no desenvolvimento do estudo, evitando assim problemas com variabilidade do mesmo.

A Tabela III.1 mostra o tipo de material utilizado no processo de estampagem por sublimação e seus principais componentes. Para o processo de silk screen, foram utilizados produtos à base de água.

A Tabela III.2 mostra os reagentes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação.

Tabela III.1 – Características dos materiais utilizados no processo de Transfer Sublimático

Materiais	Característica
Solvente serigrafico	Solvente vinílico a base de solvesso 100, butil glicol e isoforona, incolor e com odor aromático. Não corrosivo e não reativo.
Tintas sublimáticas	Dispersão aquosa de um copolímero a base de acrilato de etila e estireno, não biodegradável, com pH alcalino.
Etanol	Solvente orgânico
Removedor ER10	Concentrado líquido biodegradável usado para a limpeza das telas
Pasta Remove H3R	Pasta biodegradável usada para eliminar manchas e imagens fantasmas do tecido para reutilização do quadro.
Tintas serigáficas saturno	Tinta vinílica composta de resina vinílica, poliisocianato alifático, pigmentos orgânicos, inorgânicos, metálicos e fluorescentes
Emulsão diazo-fotopolímera mi-com murakami	Mistura da emulsão fotopolímera (que é fabricada com resinas que já são, por si só, sensíveis à luz, por isto não precisam ser sensibilizadas) com uma pequena dose da emulsão diazótica, também conhecida por Emulsão de dupla-cura por terem um duplo sistema de sensibilização.
Emulsão Diazo murakami mi-com	Fabricada com resinas e já é sensível à luz, não precisa ser sensibilizada.

Referência: empresa de estamparia em estudo

Tabela III.2 - Reagentes utilizados nos ensaios de coagulação/floculação

Característica	Material
Coagulantes	Cloreto Férrico VETEC
	Tanfloc (Tanato Quaternário de Amônio) TANAC
	Sulfato de Alumínio VETEC
	PAC (Policloreto de Alumínio) Pan Americana S.A.
Floculantes	Polímero Aniônico FX-AS6 Faxon
	Polímero Catiônico FX-CS7 Faxon

III.2 - Descrições dos experimentos

III.2.1 - Coagulação/ Floculação

III.2.1.1 - Ensaio de Jar-Test

Para simular a coagulação química em escala de bancada foi realizado o ensaio em Jar-Test. O equipamento utilizado para os ensaios foi o Jar-Test modelo 218 LDB da marca Nova Ética e o experimento foi realizado da seguinte forma: em seis béqueres foram adicionadas determinadas quantidades de efluente e quantidades iguais de coagulante em cada béquer. Após a adição do coagulante o pH de cada solução foi medido e ajustado, utilizando-se diferentes valores de pH em cada béquer.

De posse das soluções prontas os béqueres foram colocados no equipamento de Jar-Test e iniciou-se o experimento. Este foi realizado com duas velocidades, uma rápida de 100 RPM por 3 min e posteriormente uma lenta de 40 RPM por 30 min.

Os ensaios realizados foram agrupados em duas etapas, de modo a facilitar a apresentação. A primeira teve como objetivo avaliar qual o melhor

valor de pH e qual o melhor valor de concentração de coagulante. Para este fim foram feitos, no efluente clarificado, análises de turbidez e DQO para que as condições ótimas fossem escolhidas. Na segunda etapa o objetivo foi a busca da melhor concentração de floculante, dados os pontos ótimos de pH e concentração de coagulante. Foram testados dois tipos de floculante: catiônico e aniônico e as concentrações variaram de 5 a 20mg/L. A Tabela III.3 mostra os coagulantes e floculantes utilizados na coagulação/floculação assim como as doses utilizadas e as faixas de pH aplicadas.

Tabela III.3 – Testes de coagulação realizados com relação a tipo e dose de coagulante, pH e floculante usados.

Tipo de Coagulante	Concentração de coagulante (mg/L)	pH	Tipo de Floculante	Concentração de floculante (mg/L)
Cloreto férrico	100, 200 e 500	5 a 10	Polímero aniônico	5
	1000 e 3000	4 e 6	Polímero aniônico	5
Tanfloc	500 e 1000	4 a 8	Polímero aniônico	5
	500 e 1000	4 a 8	Polímero catiônico	5
	2000	6 e 7	Polímero aniônico	5, 10, 15, 20, 25 e 30
	2000	6 e 7	Polímero catiônico	5, 10, 15, 20, 25 e 30
PAC	300, 500, 1000, 2000 e 3000	9	Polímero catiônico	5
Sulfato de alumínio	100, 200 e 500	5 a 10	Polímero aniônico	5
	1000, 2000 e 3000	4 e 6	Polímero aniônico	5
	3000	4 e 5	Polímero aniônico	5, 10,15 e 20
	3000	4 e 5	Polímero catiônico	5, 10,15 e 20
-	-	4 a 8	Polímero aniônico	5, 10, 15, 20 e 25

Na busca pelas condições ótimas de pH e concentração de coagulante, procedeu-se o experimento da seguinte forma:

Em béqueres de 500 ml foram colocados 200 mL de efluente e a esse efluente adicionado um determinado volume de solução coagulante de forma a obter a concentração desejada. A estas soluções foi feita a variação de pH. Depois de ajustado este parâmetro, os béqueres foram colocados no equipamento de jar-test.

Após a decantação é feita uma filtração simples do sobrenadante da decantação com papel de filtro (porque haviam flocos muito finos na solução que não decantaram e poderiam interferir nos resultados analíticos) e realizados testes de turbidez e DQO.

De posse do melhor valor de pH e concentração, avaliou-se o uso de um floculante. Realizou-se o mesmo procedimento anterior, no pH e concentração ótimas de coagulante, porém antes da etapa de sedimentação, adicionou-se concentrações pré-estabelecidas de floculante e agitou-se em velocidade lenta.

III.2.2 - Processos com membranas

A Figura III.2 mostra o sistema de separação por membranas (fabricado pela PAM Membranas Seletivas) utilizado nos ensaios de permeação. Este consistia em um tanque de alimentação com capacidade para 5 L, retificador de corrente, rotâmetro, manômetro, termômetro, indicador de vazão e bomba de engrenagem, como indicado. Visando a minimização do aumento de temperatura pelo trabalho de bombeamento, foi adaptado ao equipamento de nanofiltração um sistema de resfriamento, pela imersão de uma serpentina de aço inox no tanque de alimentação, e a temperatura do banho (Banho ultratermostato Nova Ética modelo 521-2D) mantida a 18°C.

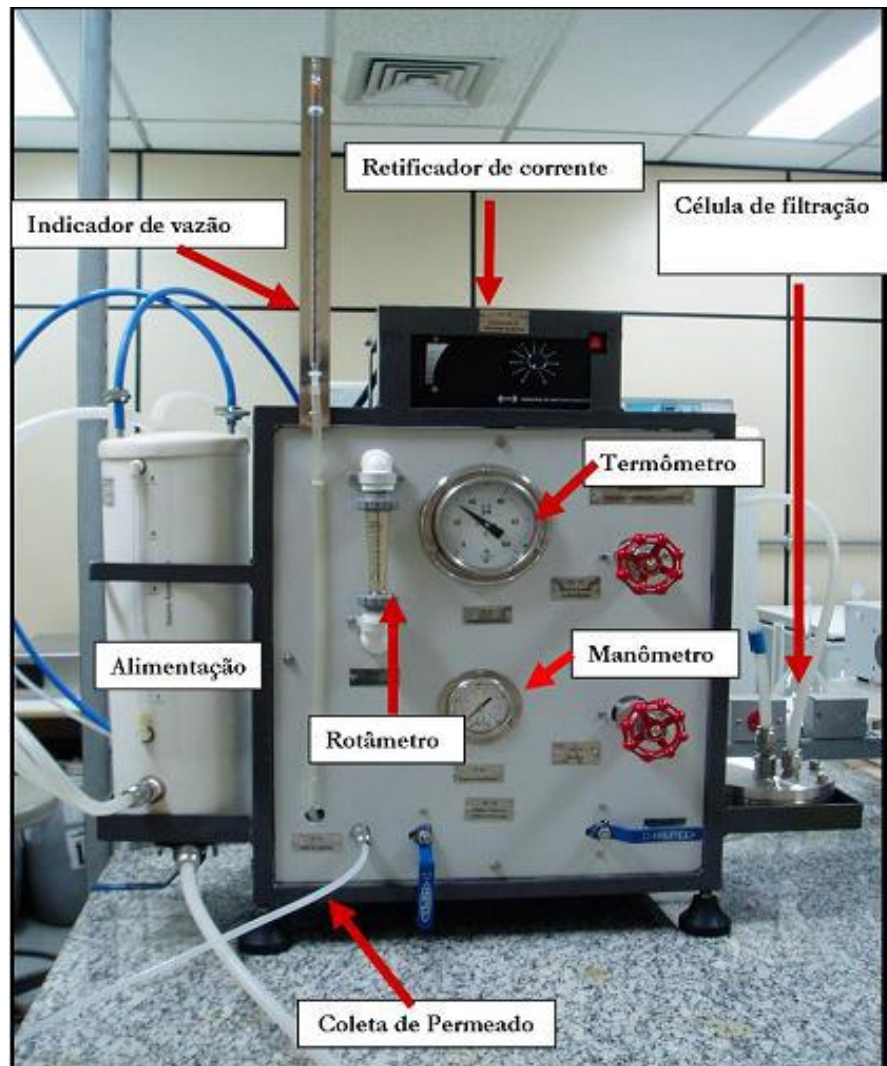


Figura III.2 – Sistema de separação por membranas utilizado

Como as filtrações foram realizadas utilizando membranas planas, foi adaptada ao sistema uma célula de permeação (Figura III.3), cujas características são descritas a seguir:

- Material da célula: Aço inoxidável 316
- Dimensões da célula: diâmetro = 15,3 cm ; altura = 3,1 cm
- Geometria: Plana
- Área nominal de permeação: 77,7 cm²
- O efluente (alimentação) escoa transversalmente à superfície seletiva da membrana
- O efluente filtrado (permeado) escoa nas ranhuras na parte inferior da célula (câmara de permeado)

- Operação com pressurização do compartimento superior (alimentação e concentrado) da célula
- Pressão máxima de operação: 10 bar
- Na entrada e nas saídas da célula (alimentação, concentrado e permeado) foram utilizadas conexões NPT fêmea de ¼”
- Espaçamento entre as membranas: 1 mm.

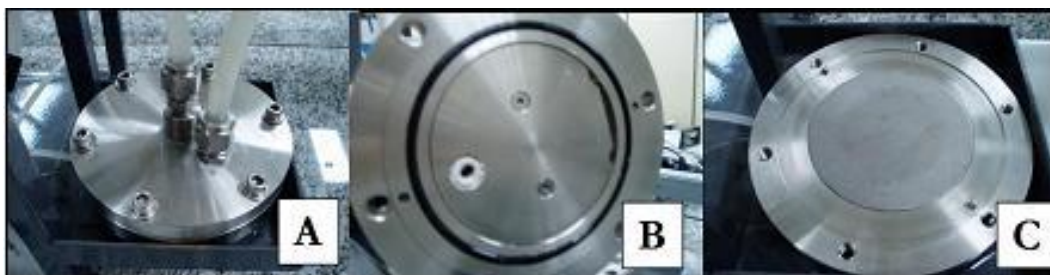


Figura III.3 - (A) Célula de permeação usada, (B) parte superior da célula e (C) parte inferior da célula.

Todas as membranas utilizadas são da marca Microdyn Nadir e suas características encontram-se descritas na Tabela III.4. Para uma melhor distribuição da alimentação sobre a membrana, foi colocada uma tela de nylon do tamanho do suporte poroso.

Tabela III.4 – Características das membranas utilizadas

Tipo de Filtração	Material da membrana	Característica da membrana	Fluxo de Água (L/m ² .h)*
Microfiltração	Poliétersulfona	Diâmetro do poro: 0,05 µm	>500 ⁽¹⁾
Ultrafiltração	Poliétersulfona permanentemente hidrofílica	Cut-Off: 50 kDa	> 250 ⁽²⁾
Nanofiltração	Poliétersulfona	80-95% retenção de Na ₂ SO ₄	> 40 ⁽³⁾

* dados fornecidos pelo fabricante

⁽¹⁾ medido à 0,7 bar, 20 °C

⁽²⁾ medido à 3 bar, 20 °C

⁽³⁾ medido à 40 bar, 20 °C

Os ensaios de permeação envolviam:

- Compactação da membrana

Antes de iniciar o processo de filtração, as membranas foram dispostas nos módulos de permeação e compactadas. A compactação foi utilizada para que as membranas tivessem sua estrutura mecânica adaptada à pressão de operação do sistema. Foram colocados no sistema 1 litro e meio de água microfiltrada, e as pressões utilizadas nos processos foram:

Microfiltração : 0,75 bar

Ultrafiltração: 3 bar

Nanofiltração: 7 bar

- Determinação da permeabilidade hidráulica inicial

Após a compactação das membranas, foram colocados no sistema 1 litro e meio de água microfiltrada, variou-se a pressão do sistema em 3 valores distintos e mediu-se o fluxo permeado para cada valor de pressão. O coeficiente angular da reta permitiu o cálculo da permeabilidade hidráulica inicial da membrana.

- Operação

Durante a primeira meia hora de ensaio, as correntes de permeado e concentrado retornaram ao tanque de alimentação para estabilização do sistema. No restante do tempo, o permeado retornou ao tanque de alimentação e foi coletado para caracterização analítica. Durante a operação, foi medida a evolução do fluxo permeado. As condições de operação estão resumidas na Tabela III.5.

Tabela III.5 – Condições de operação do sistema de filtração

Processo de separação	Volume de alimentação (L)	Pressão de Operação (bar)	Vazão de Operação (L/h)
Microfiltração	2	0,5	60
Ultrafiltração	2	2	120
Nanofiltração	1	5	90

As vazões de operação utilizadas encontram-se abaixo de valores disponíveis na literatura, por indicação do fabricante do equipamento devido à possibilidade de vazamentos no sistema pela interface que une os lados do módulo.

- Limpeza do sistema de membranas

Ao final de cada filtração, era adicionada ao tanque de alimentação água destilada, com quantidade suficiente para obter um permeado visualmente límpido. Após essa pré-limpeza, foi adicionado ao tanque 3L de uma solução de NaClO a uma concentração de 500 mg/L para a limpeza das membranas, recirculando esta solução no sistema por aproximadamente uma hora. Após a retirada da solução de NaClO, passava-se água destilada exaustivamente pelo sistema para eliminar resíduos da solução.

- Ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica pós-limpeza.

Para determinar a eficiência do procedimento de limpeza, a permeabilidade hidráulica de cada membrana foi determinada conforme o procedimento para determinação da permeabilidade hidráulica inicial.

II.3 - Parâmetros monitorados para o descarte do efluente

Para saber se o efluente em questão poderia ser descartado após tratamento, analisou-se alguns parâmetros como DQO, turbidez, pH e nitrogênio amoniacal. Como o efluente é proveniente de uma estamperia de

pequeno porte, não foram estudados outros parâmetros, pois não haveria a possibilidade real de aplicação.

III.4 - Metodologia analítica

Para a caracterização das amostras, alguns métodos analíticos foram utilizados. A metodologia de análise baseou-se no Standard Methods 21st (APHA, 2005).

III.4.1 - pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Quimis, modelo Q-400M), previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, conforme indicado pelo método 4500 H⁺ no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (APHA, 2005).

III.4.2 – DQO

A DQO ou Demanda Química de Oxigênio representa a quantidade de oxigênio requerida para oxidar a fração orgânica de uma amostra, susceptível à oxidação por um oxidante químico forte em meio ácido, sendo expressa em mg O₂/L.

As análises de DQO das amostras de efluente bruto e das amostras tratadas foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo método 5220 D (APHA, 2005). Utilizou-se um reator Hach para a digestão das amostras e a leitura da DQO foi efetuada, após o resfriamento dos tubos de ensaio, em espectrofotômetro Hach modelo DR-2800.

III.4.3 - DBO

A DBO ou Demanda Bioquímica de Oxigênio representa a quantidade de oxigênio requerida para oxidar a matéria orgânica biodegradável contida em uma amostra por ação bioquímica aeróbia. Portanto, a DBO representa o teor de matéria orgânica biodegradável presente num efluente, sendo expressa em mg O₂/L.

O método aplicado para medida de DBO₅ foi o 5210 B descrito pelo Standard Methods (APHA, 2005). Este método mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica numa amostra, após 5 dias e à temperatura de 20 °C.

III.4.4 - Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água produzindo uma aparência turva nela. A medida da turbidez depende de variáveis como o tamanho, forma e propriedades de refração das partículas não dissolvidas.

A turbidez foi determinada no turbidímetro da marca Hach, modelo 2100P previamente calibrado seguindo a metodologia 2130 descrita no APHA

III.4.5 - Amônia

A concentração de N-NH₃ foi determinada através do método de Análise de Nitrogênio Amoniacal com eletrodo seletivo seguindo a metodologia 4500D descrita no APHA. Utilizou-se um eletrodo específico, marca Thermo-Orion, Modelo 95-12. A concentração era obtida por meio de uma curva padrão de NH₄Cl que era feita no momento da análise.

A curva padrão utilizada para caracterização do efluente encontra-se no Anexo 1 e a curva utilizada para as demais caracterizações encontra-se no Anexo 2.

III.5 - Métodos de cálculo do regime de escoamento

III.5.1 - Diâmetro hidráulico

Como visto anteriormente, o diâmetro hidráulico (Dh) pode ser calculado utilizando a equação II.4:

$$Dh = \frac{2 * w * h}{(w + h)} \quad (\text{em cm})$$

onde para módulos planares w representa a largura (em cm) e h o espaçamento entre as placas planas do módulo que contêm a membrana (em cm).

Como o módulo utilizado durante o trabalho não possuía área quadrada para se adequar a equação II.4 e sim circular, o Dh do módulo foi calculado de modo aproximado, utilizando o diâmetro do módulo como a largura (w).

III.5.2 - Velocidade de circulação

A velocidade de circulação (Uc) é calculada através da equação III.1:

$$Uc = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot Dh^2}{4}} \quad (\text{em cm/s}) \quad \text{III.1}$$

onde Q (cm³/s) é a vazão de alimentação.

III.5.3 - Massa específica

A massa específica (ρ) da corrente de alimentação pode ser calculada através da equação III.2:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{em g/cm}^3) \quad \text{III.2}$$

onde V (em cm³) é o volume do líquido alimentado e m é a massa (em g) equivalente a esse volume.

III.5.4 - Viscosidade

A viscosidade foi medida utilizando viscosímetro da marca Brookfield modelo LVDV-II+.

III.5.5 - Número de Reynolds

Como visto anteriormente, o número de Reynold é calculado segundo a equação II.3:

$$\text{Re} = \frac{Dh * U_c * \rho}{\mu}$$

onde:

U_c equivale a velocidade de circulação (cm/s)

μ – viscosidade da solução alimentada (g /cm.s)

ρ – massa específica da solução alimentada (g/cm³)

D_h - corresponde ao diâmetro hidráulico (cm)

Capítulo IV - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho.

IV.1 - Caracterização do efluente

Como já mencionado anteriormente, uma amostra do efluente da estamparia foi recolhida de forma a obter um material único equivalente aos dois processos; silk e transfer sublimático.

A Tabela IV.1 apresenta a caracterização do efluente utilizado nos ensaios de coagulação/floculação e microfiltração, bem como os padrões de lançamento vigentes.

Tabela IV.1 – Parâmetros físico-químicos do efluente obtido em uma estamparia

Parâmetros	Valores	Padrões de emissão
pH	10,32	Entre 6 e 9 ⁽³⁾
DQO (mg O ₂ / L)	38 375	<200 ⁽¹⁾
DBO (mg O ₂ / L)	298	3 ⁽³⁾
Turbidez (NTU)	16 300*	40 ⁽³⁾
Nitrogênio Amoniacal (mg N – NH ₃ /L)	177	5 ⁽²⁾

1 DZ - 205.R-5

2 NT - 202.R-10

3 CONAMA 357/05

* Valor estimado, obtido pela diluição do efluente

Comparando os valores dos parâmetros do efluente com os padrões de emissão estipulados, observamos que os parâmetros do efluente recolhido encontram-se acima dos padrões de emissão permitidos pelas legislações vigentes.

A baixa biodegradabilidade pode ser representada pela relação DQO/DBO₅ (neste caso, em torno de 129), confirmando a impossibilidade de se realizar um tratamento biológico. De um modo geral, os efluentes são considerados biodegradáveis quando apresentam uma razão DQO/DBO₅ menor do que 3,0.

IV.2 - Ensaio de Coagulação/ Floculação

Uma das tecnologias utilizadas para tratamento deste efluente foi Coagulação/Floculação. Para tal, foram testados diversos coagulantes e dois tipos de floculantes: o Polímero Aniônico FX-AS6 e o Catiônico FX-CS7.

Os Coagulantes testados foram: Cloreto Férrico, Tanfloc (Tanato Quaternário de Amônio), Sulfato de Alumínio e PAC (Policloreto de Alumínio).

IV.2.1 - Ensaio de Coagulação utilizando Cloreto Férrico

Foi feita varredura na faixa de pH de 5 a 10 para as concentrações de 100, 200 e 500 mg/L de FeCl₃, mas como não houve coagulação optou-se por testar outras concentrações de coagulante nos valores de pH 4 e 6, pois nestes valores de pH observou-se a formação de flocos muito finos, que entretanto, não se separavam da solução.

A Tabela IV.2 apresenta os resultados referentes aos ensaios com FeCl₃, com as concentrações de polímero aniônico utilizadas.

Tabela IV.2 – Varredura de concentração e pH do Cloreto Férrico

Concentração de Cloreto Férrico (mg/L)	pH	Concentração de Polímero Aniônico (mg/L)	Resultado
100	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
200	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
500	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
1000	4 e 6	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
3000	4 e 6	0	Não coagulou
		5	Não coagulou

Como já mencionado, utilizou-se diferentes concentrações de $FeCl_3$, mas não houve coagulação em nenhuma delas. Com o objetivo de favorecer a formação dos flocos foi usado como floculante o polímero aniônico FX-AS6, entretanto não foi observada a formação de flocos.

Devido à não coagulação do efluente, bem como ao fato da amostra permanecer excessivamente escura, não foram feitos os testes de DQO e turbidez após a coagulação/floculação, visto que não houve possibilidade de obter filtrado após o experimento.

IV.2.2 - Ensaios de Coagulação utilizando Tanfloc

Este outro coagulante foi testado da mesma forma que o cloreto férrico, fazendo variação na concentração e no pH, entretanto sem obter a coagulação.

Também foi avaliado o emprego polímero catiônico FX-CS7, uma vez que não se obteve coagulação com o polímero aniônico, entretanto nenhuma alteração significativa foi observada.

Para as concentrações de 500 e 1000 mg/L de coagulante (Tanfloc) foi feita a varredura de pH de 4 a 8. A Tabela IV.3 apresenta a discriminação dos resultados de coagulação/floculação com o Polímero Aniônico e a Tabela IV.4 com os resultados do Polímero Catiônico.

Tabela IV.3 – Resultado do Jar Test com o coagulante Tanfloc e o floculante Polímero Aniônico

Concentração de Tanfloc (mg/L)	pH	Concentração de Polímero Aniônico (mg/L)	Resultado
500	4, 5, 6, 7 e 8	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
1000	4, 5, 6, 7 e 8	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
2000	6 e 7	0	Não coagulou
		5, 10, 15, 20, 25	Não coagulou
		30	Flocos discretos de polímero

Tabela IV.4 – Varredura de concentração e pH do Tanfloc com Polímero Catiônico

Concentração de Tanfloc (mg/L)	pH	Concentração de Polímero Catiônico (mg/L)	Resultado
500	4, 5, 6, 7 e 8	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
1000	4, 5, 6, 7 e 8	0	Não coagulou
		5	Não coagulou
2000	6 e 7	0	Não coagulou
		5, 10, 15, 20, 25	Não coagulou
		30	Flocos discretos de polímero

Como foi observada uma formação discreta de flocos, porém sem sucesso na filtração, decidiu-se aumentar a concentração de floculante para tentar formar flocos, porém sem sucesso. Devido à cor bastante escura, não foi possível medir a turbidez, porém foi realizada a análise de DQO e os resultados encontram-se na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 – Resultado da DQO utilizando 2000 mg/L de Tanfloc e 30 mg/L de floculante

Tipo de Floculante	pH	DQO (mg/L)	% de Remoção
Polímero Catiônico	6	27.475	28
	7	27.050	29
Polímero Aniônico	6	25.400	34
	7	26.075	32

A DQO se manteve praticamente constante independente do pH, entretanto o Polímero Aniônico obteve melhor resultado que o Catiônico, embora estes resultados não tenham sido significativos.

IV.2.3 - Ensaio de Coagulação utilizando Sulfato de Alumínio

O coagulante Sulfato de Alumínio foi testado em paralelo com o cloreto férrico, o primeiro, no entanto, obteve melhores resultados, embora com concentrações muito elevadas, mas optou-se por testar apenas os valores de pH 4 e 6 para as concentrações maiores de coagulante devido à quantidade limitada de efluente. A Tabela IV.6 apresenta os resultados do uso de sulfato de alumínio com o polímero aniônico.

Tabela IV.6 – Varredura de concentração e pH com Polímero Aniônico

Concentração de Sulfato de Alumínio (mg/l)	pH	Concentração de Polímero Aniônico (mg/l)	Resultado
100	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não floculou
200	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não floculou
500	5, 6, 7, 8, 9 e 10	0	Não coagulou
		5	Não floculou
1000	4 e 6	0	Não coagulou
		5	Não floculou
2000	4 e 6	0	Não coagulou
		5 e 10	Floculação discreta em pH 4
3000	4 e 6	0	Não coagulou
		5	Floculou

Como houve floculação discreta com o uso de 2000 mg/L de coagulante e 5 mg/L de polímero aniônico decidiu-se aumentar a concentração do floculante para 10 mg/L como forma de tentar obter melhores resultados, como descrito na Tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Resultado de DQO utilizando 2000 mg/L de Sulfato de Alumínio em pH 4 e diferentes concentrações de Polímero Aniônico

Concentração de Polímero Aniônico (mg/l)	DQO (mg/L)	Remoção (%)
5	21.050	45%
10	28.000	27%

Analisando a Tabela IV.7, pode-se observar que o aumento da concentração de floculante levou a um aumento de DQO.

Para uma concentração de 3000 mg/l de coagulante observou-se um ligeiro decaimento na DQO do efluente em pH 4. A Tabela IV.8 mostra os

resultados da coagulação/floculação usando 3000 mg/l de Sulfato de Alumínio e 5 mg/l de Polímero Aniônico.

Tabela IV.8 – Resultado da Análise de DQO e turbidez utilizando 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio e 5 mg/L de Polímero Aniônico

pH	DQO (mg/l)	Turbidez (NTU)	Remoção de DQO (%)	Remoção de Turbidez (%)
4	19175	150	50%	99%
6	19425	426	49%	97%

Como só houve formação de flocos com concentração de 3000 mg/l de Sulfato de Alumínio e utilizando floculante aniônico, decidiu-se avaliar o emprego do polímero catiônico nas mesmas condições dos ensaios anteriores.

Em pH 4, um resultado razoável foi obtido em relação a DQO, e em relação a turbidez o resultado foi melhor. Segundo Harrelkas et al (2009), esses resultados estão condizentes, visto que a turbidez aumenta com o aumento do pH, fixando-se certa dosagem de sulfato de alumínio. Por esse motivo os polímeros foram testados em pH 4 e no pH resultante após a adição de coagulante. Após essa adição o pH da solução ficou em torno de 4,8. A Figura IV.1 mostra o resultado da DQO variando o tipo de polímero, a concentração do mesmo e o pH da solução.

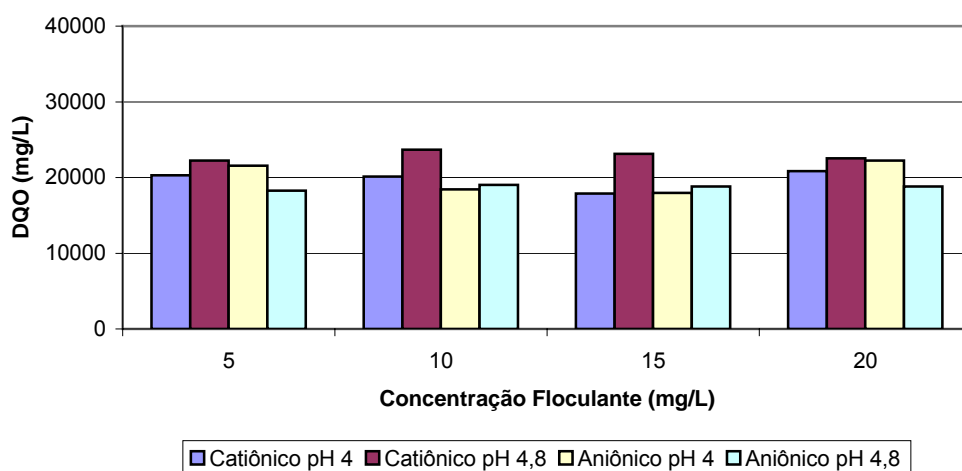


Figura IV.1 –Variação de DQO em relação a concentração de floculante, utilizando-se 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio e 5, 10, 15 e 20 mg/L de Polímero Catiônico e Aniônico separadamente

Pela análise do gráfico da Figura IV.1, observamos que a DQO se manteve praticamente constante independente da variação na concentração de floculante, entretanto, uma menor diminuição da DQO foi obtida com o uso do polímero catiônico em relação ao polímero aniônico. Segundo Golob et al (2005), conforme aumentamos a concentração de floculante acima da dosagem ótima a DQO aumenta. Isto ocorre porque quando utilizamos floculante em excesso, o polímero que não formou flocos resta na solução como matéria orgânica. Entretanto em nossos experimentos a DQO se manteve praticamente constante, e isso pode ser devido ao valor elevado da DQO inicial do efluente.

A Figura IV.2 mostra o resultado da variação na turbidez para diferentes condições experimentais. As condições experimentais são: 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio e 5, 10, 15 e 20 mg/L de Polímero Aniônico e Catiônico separadamente.

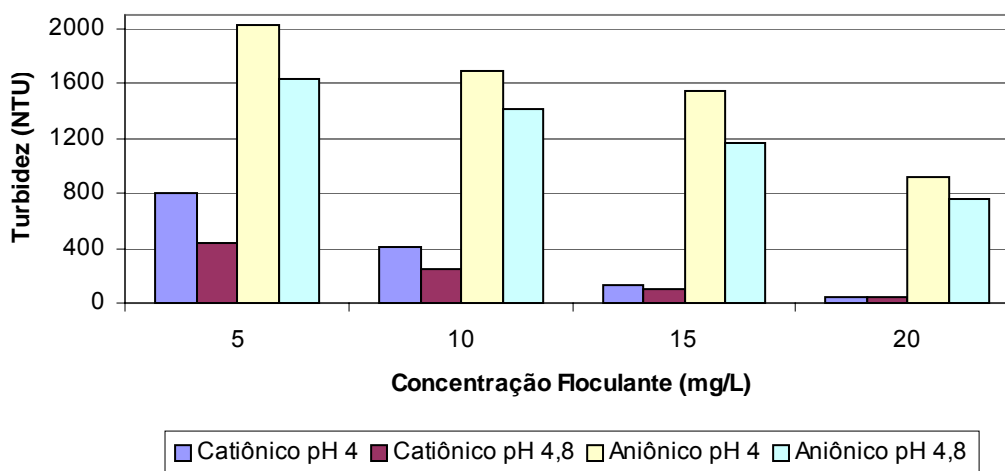


Figura IV.2 – Variação de Turbidez em relação a concentração de floculante utilizando-se 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio; 5, 10, 15 e 20 mg/L de Polímero Aniônico e Catiônico separadamente.

Observando o gráfico da Figura IV.2, percebe-se uma redução da turbidez com o aumento da concentração de floculante. Obteve-se melhor resultado de turbidez com o Polímero Catiônico e em relação ao pH, a remoção de turbidez foi maior em pH 4,8. Ainda segundo Golob et al (2005), o fato do floculante catiônico apresentar valores de turbidez residual baixos demonstra uma provável existência de cargas negativas em excesso no efluente, o que é

confirmado quando se observa o valor da turbidez residual muito maior utilizando o Polímero Aniônico em comparação com o Polímero Catiônico.

IV.2.4 - Ensaio de Coagulação utilizando PAC Hiper Plus

Também foi avaliado o emprego do coagulante PAC Hiper Plus. A vantagem deste produto é que ele é capaz de atuar em uma ampla faixa de pH. Devido a pouca quantidade de efluente e a necessidade de diminuir os custos não houve varredura de pH, realizando a coagulação/floculação no pH obtido após a adição do coagulante. No entanto não houve coagulação. Como foi obtida uma melhor remoção de turbidez com o Polímero Catiônico FX-CS7 nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio, optou-se por testar apenas este para o coagulante PAC. Na Tabela IV.9 estão relacionadas as concentrações de coagulante e de floculante utilizados, assim como o pH em que foram feitos os experimentos.

Tabela IV.9 – Varredura de concentração de Coagulante e Floculante

Concentração de PAC Hiper Plus (mg/L)	pH	Concentração de Polímero Catiônico (mg/L)	Resultado
300, 500, 1000 e 2000	9,0	5	Não coagulou
3000			Flocos discretos

Como os flocos obtidos utilizando 3000 mg/L de coagulante foram muito discretos, não houve a possibilidade de fazer a medição da turbidez, efetuou-se somente a avaliação da DQO, que foi de 31.225 mg/L.

IV.2.5 - Ensaio de Coagulação/Floculação utilizando Floculante Aniônico

Testou-se apenas o Floculante Aniônico para avaliar os efeitos deste sozinho no efluente. Entretanto os resultados não foram satisfatórios. Isso condiz com experimentos de Golob et al (2005), onde observou-se que o floculante sozinho não é eficiente tendo em vista que ele age em conjunto com o coagulante promovendo a melhor formação dos flocos. Como não foram

obtidos flocos e a quantidade de efluente era reduzida, o floculante catiônico não foi testado. Na Tabela IV.10 foram fixados os valores da concentração de floculante e da varredura de pH.

Tabela IV.10 – Resultado da varredura de pH em função da concentração de floculante

Floculante	pH	Resultado
5 mg/L	4, 5, 6, 7 e 8	Não floculou
10 mg/L	4, 5, 6, 7 e 8	Não floculou
15 mg/L	4, 5, 6, 7 e 8	Não floculou
20 mg/L	4, 5, 6, 7 e 8	Não floculou
25 mg/L	4, 5, 6, 7 e 8	Não floculou

IV.2.6 – Resumo dos Resultados do Processo de Coagulação/Floculação

Os resultados das análises de DQO e Turbidez após coagulação/floculação, assim como os percentuais de remoção de cada variável estão apresentados na Tabela IV.11. Esta análise foi feita para o Sulfato de Alumínio em concentração de 3000 mg/L, utilizando-se como floculante o Polímero Catiônico FX-CS7 em concentração de 20 mg/L e pH 4.

Tabela IV.11 – Parâmetros físicos e químicos do efluente e do filtrado da coagulação/ floculação nas condições: 3000 mg/L de Sulfato de Alumínio, 20 mg/L de Polímro Catiônico e ph 4

Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente tratado	Padrões de emissão	Remoção (%)
DQO (mg/L)	38375	20825	200 ⁽¹⁾	45,73
Turbidez (NTU)	16300	43,1	40 ⁽²⁾	99,74

¹ DZ - 205.R-5

² CONAMA 357/05

Analisando a Tabela IV.11, verifica-se que o efluente após coagulação/floculação não atende padrão de emissão em relação à turbidez e DQO, embora a remoção de turbidez tenha sido alta.

IV.3 - Operação dos Sistemas com Membranas

IV.3.1 - Compactação das membranas

Anteriormente a cada ensaio de permeação com o efluente, todas as membranas utilizadas foram previamente compactadas com água microfiltrada para condicioná-las. Os gráficos referentes à compactação encontram-se listados nos Anexos 3, 4 e 5. Foi observado uma queda muito acentuada na membrana de ultrafiltração, podendo ter interferido nos resultados obtidos durante a filtração do efluente.

IV.3.2 - Caracterização inicial das membranas

Após a compactação, ensaios com água microfiltrada foram feitos com cada membrana selecionada de forma a determinar a permeabilidade hidráulica inicial. A permeabilidade hidráulica é uma propriedade intrínseca à membrana e foi determinada variando a pressão do sistema em valores distintos, medindo-se o fluxo permeado para cada valor de pressão. O valor do coeficiente angular da reta é a permeabilidade hidráulica de cada membrana.

As Figuras IV.3, IV.4 e IV.5 mostram as retas obtidas para o cálculo das permeabilidades hidráulicas iniciais em $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ para as membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração respectivamente.

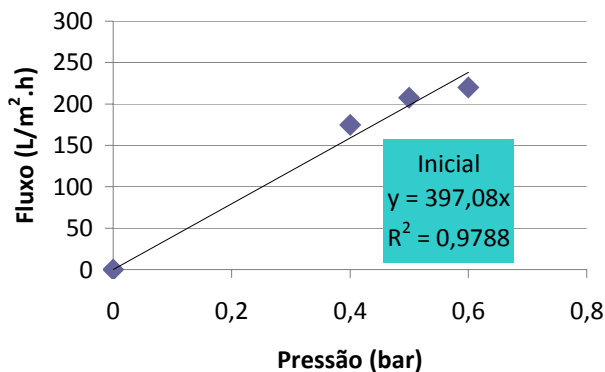


Figura IV.3 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de MF. Qoperação = 120 L/h. (Permeabilidade Inicial = $397 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)

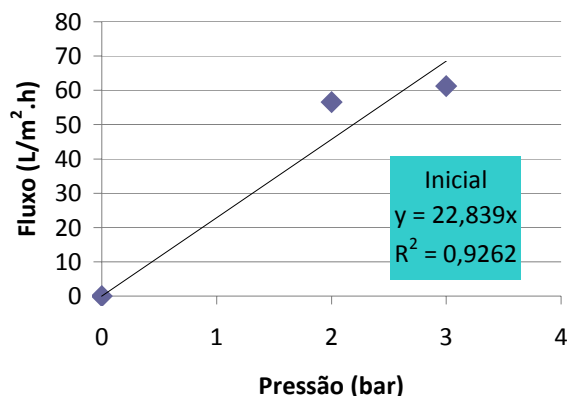


Figura IV.4 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de UF. Qoperação = 120 L/h. (Permeabilidade Inicial = 22,8 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹)

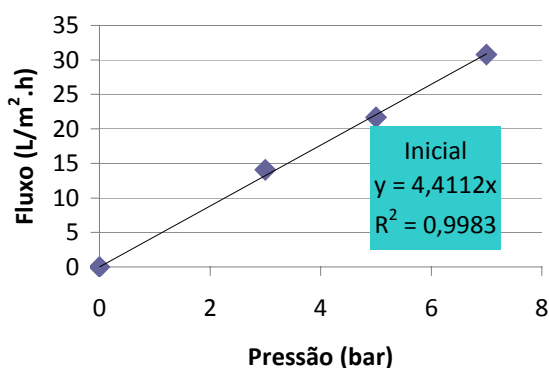


Figura IV.5 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de NF. Qoperação = 120 L/h. (Permeabilidade Inicial = 4,4 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹)

Bes-Pia et al (2003) obteve permeabilidade de 0,481 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ para uma membrana de nanofiltração com capacidade de retenção de NaCl de 85 a 95% e vazão de operação de 200 L/h. Comparando os dados da literatura com o observado em laboratório, pode-se concluir que o valor encontrado está dentro da faixa normalmente obtida com membranas comerciais, que variam de 1 a 50 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ segundo Petrinic et al (2007).

IV.3.3 - Características Operacionais

IV.3.3.1 – Microfiltração do efluente bruto

Nos ensaios de microfiltração foi utilizado o efluente bruto, mantendo-se constante as condições operacionais: pressão de 0,5 bar e temperatura 23°C. Tanto neste ensaio de microfiltração como nos processos de filtração seguintes, a baixa pressão foi selecionada com a intenção de minimizar o efeito de *fouling* na membrana.

O sistema foi operado com 2 litros de efluente em circuito fechado, e teve a duração de aproximadamente 5 horas. Foi medido o fluxo inicial de permeado após 30 minutos para a estabilização do sistema e sucessivamente até se obter fluxo constante, como mostra a Figura IV.6. A queda de fluxo de permeado foi de aproximadamente 27%.

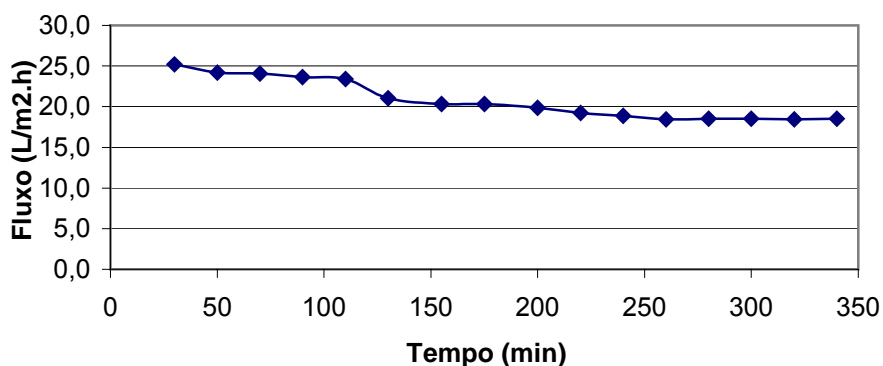


Figura IV.6 – Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de microfiltração

De acordo com valores encontrados na literatura, o fluxo inicial é muito baixo indicando um possível entupimento dos poros da membrana e início de formação de torta em sua superfície logo no início da filtração. Isso se deve ao fato do efluente possuir um aspecto viscoso e uma DQO muito alta. Ainda com

base na literatura, a diminuição gradual do fluxo com o tempo deve-se a fenômenos de queda de fluxo como a polarização da concentração e *fouling*.

Pelo gráfico da Figura IV.6, pode-se observar que o fenômeno de *fouling* está evidenciado. Como os primeiros 30 minutos de filtração não foram monitorados, não foi possível marcar os pontos equivalentes ao fenômeno de polarização da concentração. Foram então calculados os percentuais de reversibilidade e irreversibilidade, conforme descrito em Simonic et al (2009). Como dito anteriormente, Simonic et al (2009) não especifica se o fluxo de água pura após a filtração é medida antes ou após os procedimentos de limpeza da membrana. Por esse motivo, assumimos para cálculos que esse valor se refere ao fluxo da membrana após uma limpeza, sendo que para este trabalho não foi avaliado qual seria o melhor procedimento de limpeza.

Os percentuais relativos a *fouling* são:

Fouling irreversível: 26%

Fouling reversível: 55%

Ainda segundo Simonic et al (2009), esses valores mostram que houve grande formação de torta na membrana (*fouling* reversível) e moderada adsorção de corante pelos poros da mesma (*fouling* irreversível).

Schäfer et al (2000) explica que o carbono orgânico dissolvido no efluente não pode ser facilmente removido pela MF, a menos que os compostos orgânicos estejam associados com os particulados. Isso pode ser obtido pela adição de coagulantes e adsorventes. Partículas muito menores que os poros da membrana podem se depositar internamente, eventualmente levando ao fechamento do poro. Partículas de tamanho similar ao poro podem causar bloqueio total do mesmo enquanto que as partículas de tamanho maior se depositam como uma torta sobre a membrana. Para pequenos colóides estabilizados capazes de passar através da membrana, a rejeição de partículas pela membrana será baixo e ocorre a possibilidade de acontecer *fouling* interno irreversível.

A Figura IV.7 mostra uma foto tirada ao final do processo que mostra a formação de torta.

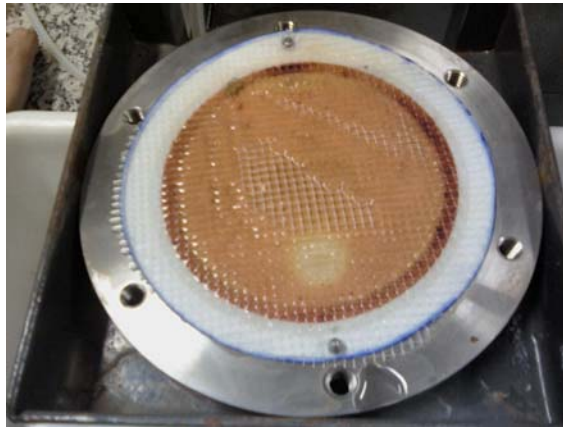


Figura IV.7 – Membrana de filtração após microfiltração

IV.3.3.2 – Ultrafiltração do efluente clarificado por coagulação/floculação

Nos ensaios de ultrafiltração foi utilizado o sobrenadante do processo de coagulação/floculação. Os melhores resultados desta etapa foram alcançados com 3000 mg/l de coagulante sulfato de alumínio e 20 mg/l de polímero catiônico FX-CS7. Portanto, para realizar a etapa de ultrafiltração, o efluente bruto foi coagulado/floculado com as concentrações ótimas obtidas nos ensaios de coagulação/floculação, porém não houve formação de flocos.

Devido a essa descaracterização do efluente com o tempo, essas concentrações de coagulante e floculante não foram suficientes para promover a coagulação/floculação do efluente em estudo. Por isso, para promover uma coagulação equivalente a obtida no início do estudo, foi necessário adicionar ao efluente 87 mg/L de floculante. A concentração de coagulante permaneceu em 3000 mg/L. Assim, houve formação de flocos e o efluente coagulado foi decantado e em seguida filtrado em funil de Buchner, pois ainda havia pequenos flocos que não tinham sedimentado. Então esse material filtrado alimentou o sistema de ultrafiltração.

O sistema foi operado com 2 litros de efluente (sobrenadante da coagulação/floculação) em circuito fechado, mantendo-se constante a pressão operacional em 2 bar, e duração de aproximadamente 4 horas. Foi medido o fluxo inicial de permeado após 30 minutos para a estabilização do sistema e sucessivamente até se obter fluxo constante, como mostra a Figura IV.8. A queda de fluxo de permeado foi de aproximadamente 46%.

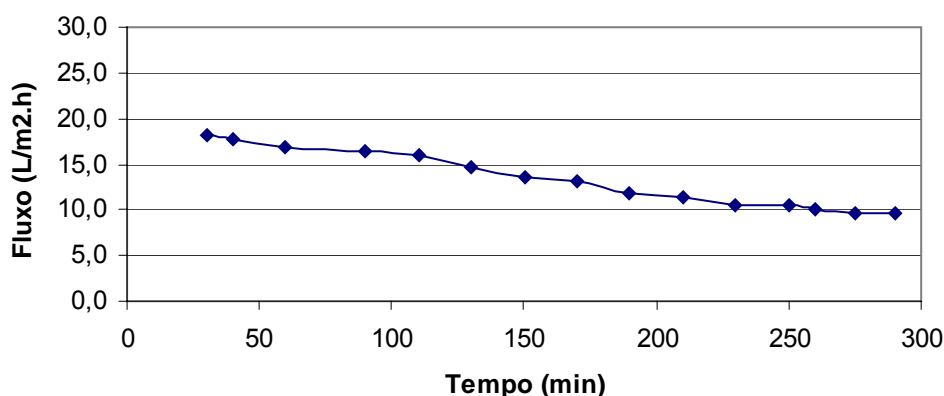


Figura IV.8 - Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de ultrafiltração

De acordo com a Figura IV.8, pode-se observar uma queda do fluxo do permeado no decorrer do tempo de operação, e ao final uma estabilização do valor do mesmo. O fluxo inicial baixo indica a presença de sólidos no efluente que não foram removidos durante a coagulação.

Também podemos perceber o fenômeno de *fouling* evidenciado nesse caso, e assim como na microfiltração, não houve medições nos primeiros 30 minutos de filtração devido a não - estabilização do sistema nesse tempo e conseqüentemente não foi possível marcar os pontos equivalentes ao fenômeno de polarização da concentração. Assim, foram calculados os percentuais de reversibilidade e irreversibilidade do *fouling*, conforme descrito em Simonic et al (2009).

Calculando os valores de *fouling*, temos:

Fouling irreversível: 60%

Fouling reversível: 26%

Esses valores mostram que houve grande adsorção de moléculas grandes como corante pela membrana, e significativa formação de torta sobre a membrana.

De acordo com Kowalska et al (2004), para membranas com valores de *cut-off* acima de 30 kDa, a diminuição do fluxo é mais acentuada devido a maior facilidade de deposição de sólidos sobre os poros da membrana.

Segundo Kabsch-Korbutowicz (2006), a pré-coagulação de efluentes têxteis aumenta a eliminação de substâncias orgânicas (exceto sobre condições alcalinas) e bons resultados são obtidos utilizando coagulantes a base de alumínio. E essa pré-coagulação também favorece o processo pela diminuição de *fouling* na membrana, já que a coagulação remove predominantemente substâncias macromoleculares.

A Figura IV.9 refere-se a uma foto tirada ao final do processo que mostra a formação de torta.

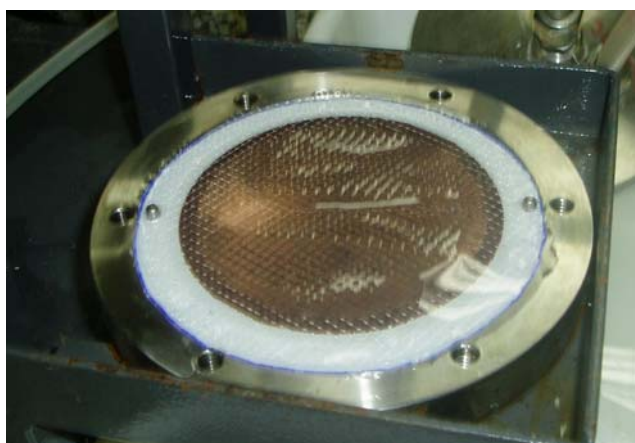


Figura IV.9 – Membrana de filtração após ultrafiltração

Segundo Majwska-Nowak et al (1989), quando a ultrafiltração é aplicada para o tratamento de soluções aquosas contendo corantes orgânicos, a eficiência do processo depende do fluido que escoar pelo módulo da membrana. O fluxo laminar da alimentação ($Re < 2320$) faz com que o fluxo e a retenção diminuam como resultado da deposição de partículas de corante na

superfície da membrana. O aumento linear da velocidade de alimentação do módulo promove um aumento contínuo do fluxo e no coeficiente de retenção. Esses parâmetros alcançam valores máximos sobre condições de regime turbulento ($Re > 6306$).

Por conta da suspeita de que o regime do sistema não estivesse adequado a proporcionar melhores resultados de filtração, decidiu-se investigar o regime de escoamento da alimentação. Foram efetuados cálculos do número de Reynolds para os efluentes alimentados nos processos de ultrafiltração e microfiltração.

Como visto anteriormente, o diâmetro hidráulico (D_h), a velocidade de circulação (U_c) e a massa específica do fluido foram calculados utilizando as equações:

$$D_h = \frac{2 * w * h}{(w + h)} \quad \text{II.4;}$$

$$U_c = \frac{Q}{\frac{\pi * D_h^2}{4}} \quad \text{III.1}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{III.2}$$

Com isso, temos os resultados descritos na Tabela IV.12:

Tabela IV.12 – Parâmetros dos efluentes alimentados para cálculo do regime de escoamento

Parâmetros	Ultrafiltração	Microfiltração
Diâmetro hidráulico – D_h (cm)	0,2	0,2
Velocidade de circulação – U_c (cm/s)	531	1061
Massa específica do fluido (g/cm^3)	0,9742	0,9818
Viscosidade do fluido (g/cm.s)	0,077	0,14
Número de Reynolds	1343	1488

Pelos valores obtidos para o número de Reynolds, verificamos que o regime de escoamento é laminar ($Re < 2300$) e por esse motivo, a deposição de partículas sobre as superfícies de ultrafiltração e microfiltração é excessiva e prejudicial à filtração.

IV.3.3.3 - Nanofiltração do efluente microfiltrado

Nos ensaios de nanofiltração foi utilizado o permeado dos ensaios de microfiltração, mantendo-se constante as condições operacionais: pressão de 5 bar e temperatura 18°C .

O sistema foi operado com 1 litro de alimentação em circuito fechado, e o procedimento de filtração teve a duração de aproximadamente 4 horas. Foi medido o fluxo inicial de permeado após 30 minutos para a estabilização do sistema e sucessivamente até se obter fluxo constante, como mostra a Figura IV.10.

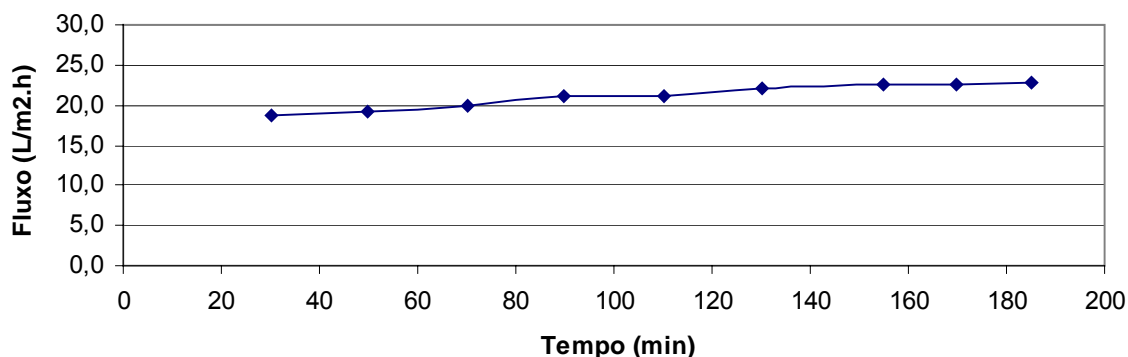


Figura IV.10 – Variação do fluxo de permeado com o tempo no processo de nanofiltração

O gráfico da figura IV.10 mostra que não foram observados fenômenos de queda de fluxo de permeado, e que o mesmo se manteve aproximadamente constante durante todo o processo de filtração, com valores em torno de $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$. A Figura IV.11 mostra uma foto tirada da membrana logo após o experimento.

Segundo Van der Bruggen et al (2004), as membranas de nanofiltração são capazes de reter a maior parte da fração orgânica, mas permitem a permeação de sais para o permeado. Ainda segundo esse estudo, altos valores de fluxo são obtidos apenas em membranas com baixa rejeição de sal.

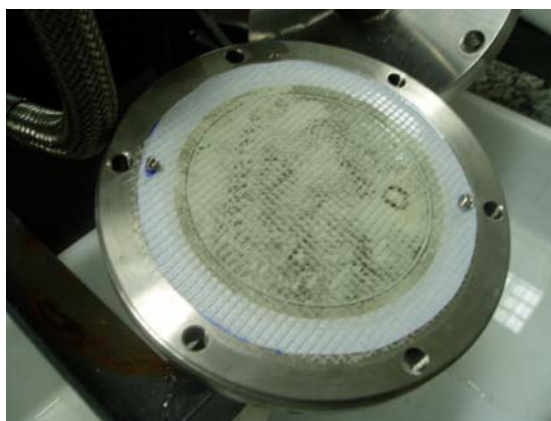


Figura IV.11 – Membrana de filtração após nanofiltração

Fluxos menores indicam que a rejeição de sais é muito maior do que em membranas com valores de fluxo mais elevados. Valores menores de fluxo e o fluxo permeado constante podem também estar relacionados ao pequeno volume de alimentação utilizado.

Bes-Pia et al (2003) obtiveram fluxo de 2,8 L/m².h utilizando uma pressão de 10 bar e vazão de alimentação de 200 L/h de um efluente pré-tratado de origem têxtil.

Como a nanofiltração não apresentou queda de fluxo durante a filtração, não foi calculado o número de Reynolds desse sistema visto que a investigação sobre o regime de escoamento surgiu como uma forma de explicar a deposição de corantes sobre a superfície da membrana.

IV.3.4 - Eficiência de Limpeza das Membranas

O procedimento de limpeza das membranas consistiu na recirculação no sistema, de uma solução de NaClO 500 mg/l . As Figuras IV.12, IV.13 e IV.14 mostram as retas obtidas para o cálculo das permeabilidades hidráulicas iniciais e finais para os processos de filtração.

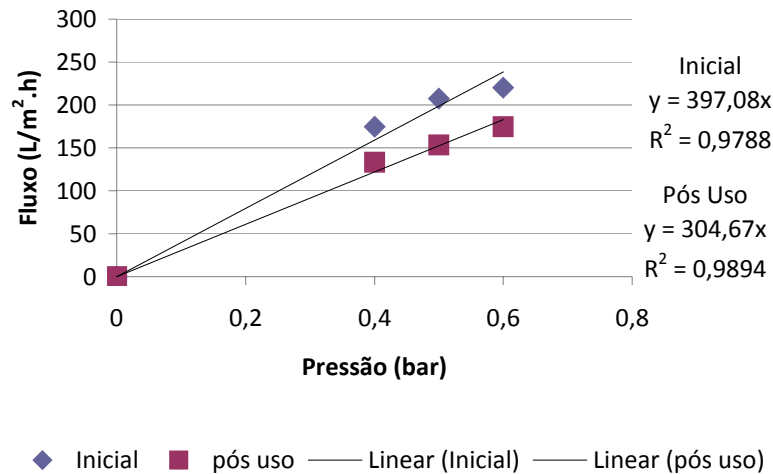


Figura IV.12 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de MF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $397,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $304,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

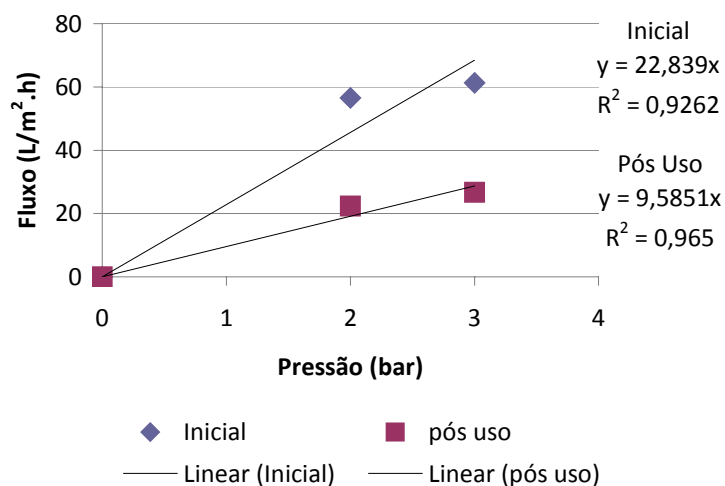


Figura IV.13 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de UF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $22,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $9,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

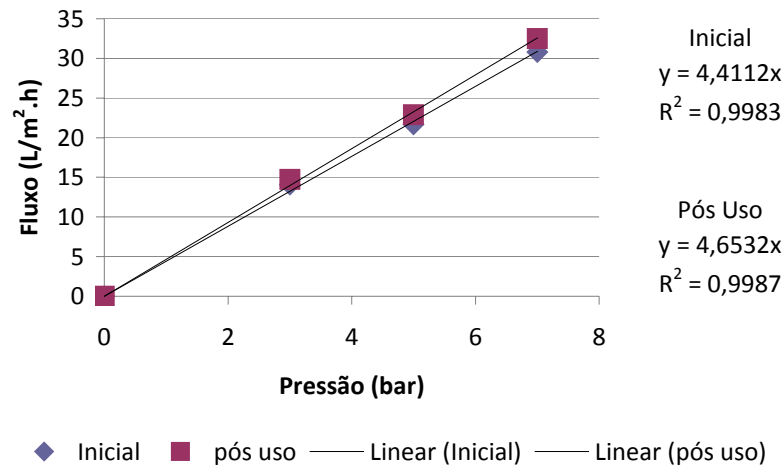


Figura IV.14 – Variação do fluxo de permeado com a pressão para o processo de NF. $Q_{\text{operação}} = 120 \text{ L/h}$. (Permeabilidade Inicial = $4,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Permeabilidade Pós Uso = $4,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

Após o procedimento de limpeza houve uma recuperação média do fluxo de 76,4%; 38,4% e 100% para as membranas de MF, UF e NF respectivamente; enquanto que as permeabilidades das membranas de MF, UF e NF apresentaram restauração de 76,7% ; 41,9% e 100% , respectivamente. Esses valores mostram que para as membranas de microfiltração e ultrafiltração, a limpeza utilizada não foi efetiva.

De acordo com Van der Bruggen et al (2004), se a taxa de restauração de fluxo é alta, significa que o *fouling* não teve efeito significativo. Mas essa restauração depende do agente de limpeza empregado. A restauração total de fluxo obtida para a membrana de nanofiltração comprova a teoria de que não houve *fouling* na membrana, provocada pela ausência de compostos orgânicos.

IV.3.5 - Avaliação da qualidade dos permeados

IV.3.5.1 - Avaliação da qualidade do permeado de microfiltração

Os resultados de pH, DQO, Turbidez e Nitrogênio Amoniacal da alimentação e do permeado da microfiltração foram analisados, assim como os percentuais de remoção de cada variável estão apresentados na Tabela IV.13.

Tabela IV.13 – Parâmetros do efluente (alimentação) e do permeado da microfiltração

Parâmetros	Alimentação	Permeado	Remoção (%)
pH	10,32	9,96	-
DQO (mg O ₂ / L)	38.375	17.500	54
Turbidez (NTU)	16 300	11	100
Nitrogênio Amoniacal (mg N – NH ₃ /L)	177	87	51

O bom desempenho da membrana de MF na remoção de turbidez está associado à capacidade de rejeição de sólidos em suspensão e material coloidal presentes no efluente a unidade de microfiltração. A Figura IV.15 apresenta o aspecto visual comparativo do efluente, permeado e concentrado da microfiltração.



Figura IV.15 – Fotografia das amostras de Alimentação, Permeado e Concentrado da Microfiltração

Observando a Figura IV.15 percebe-se uma melhora visual do permeado em relação ao efluente bruto.

IV.3.5.2 - Avaliação da qualidade do permeado de ultrafiltração

Como já mencionado, o efluente utilizado como alimentação do processo de ultrafiltração passou antes por uma etapa de coagulação/floculação. Os resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados da ultrafiltração, assim como os percentuais de remoção de cada variável estão apresentados na Tabela IV.14.

Tabela IV.14 – Parâmetros físicos e químicos do efluente (alimentação) e do permeado da ultrafiltração

Parâmetros	Alimentação	Permeado	Remoção (%)
pH	4,02	4,13	-
DQO (mg O ₂ / L)	22 600	11 475	49
Turbidez (NTU)	607	9,3	98
Nitrogênio Amoniacal (mg N – NH ₃ /L)	189	130	32

O bom desempenho da membrana de UF na remoção de turbidez está associado à capacidade de rejeição de sólidos em suspensão e material coloidal presentes no efluente na unidade de ultrafiltração.

Segundo Bottino et al (2001), a ultrafiltração no geral é altamente dependente do tipo de material que constitui a membrana e a remoção de poluentes nunca é completa. A DQO para efluentes têxteis utilizando membranas de UF costuma reduzir de 21 a 77%, e com alta probabilidade de *fouling*. Mediante isso, comprovamos que o percentual de remoção de DQO está dentro da faixa encontrada na literatura. Para Majwska-Nowak et al (1989), sob regime de escoamento turbulento, a remoção de DQO em

efluentes com corantes pode variar de 75 a 85%, a um fluxo de permeado de 0,6 a 1 m³/m².d.

A Figura IV.16 apresenta o aspecto visual comparativo do efluente, permeado e concentrado da ultrafiltração.



Figura IV.16 – Fotografia das amostras de Alimentação (E), Permeado (P) e Concentrado (C) da ultrafiltração

Observando a Figura IV.16 percebe-se uma melhora visual do permeado em relação ao efluente bruto.

IV.3.5.3 - Avaliação da qualidade do permeado de nanofiltração

Como citado anteriormente, o efluente utilizado como alimentação do processo de nanofiltração passou antes por uma etapa de microfiltração.

Os resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados da nanofiltração, assim como os percentuais de remoção de cada variável estão apresentados na Tabela IV.15.

Tabela IV.15 – Parâmetros físicos e químicos do efluente (alimentação) e do permeado da nanofiltração

Parâmetros	Alimentação	Permeado	Remoção (%)
pH	9,96	8,84	-
DQO (mg/ L O ₂)	17 500	4 100	77
Turbidez (NTU)	11	8,3	24
Nitrogênio Amoniacal (mgN/L)	87	16	81

Como os sólidos em suspensão e material coloidal presentes no efluente já haviam sido removidos na unidade de microfiltração, a remoção de DQO e turbidez desse processo se devem basicamente pela remoção de sólidos dissolvidos. A Figura IV.17 apresenta o aspecto visual comparativo do efluente, permeado e concentrado da nanofiltração.



Figura IV.17 – Fotografia das amostras de Alimentação (E), Permeado (P) e Concentrado (C) da nanofiltração

IV.4 - Análise dos tipos de tratamento empregados utilizando processos físico-químicos

Para elaborar o método mais eficiente de tratamento utilizando processos de separação com membranas, utilizamos duas rotas de tratamento: Processo A e Processo B.

Processo A: O efluente é microfiltrado e em seguida nanofiltrado

Processo B: O efluente é coagulado e em seguida ultrafiltrado

Dessa forma, é possível determinar as condições adequadas para obtenção do processo de maior eficiência para a clarificação desse efluente.

Processo A: Microfiltração - Nanofiltração

Para diminuir a intensidade do fenômeno de *fouling*, o efluente antes de passar na membrana de nano, passou por uma etapa de microfiltração. A Figura IV.18 mostra o aspecto visual do efluente bruto antes e após as etapas de tratamento.



Figura IV.18 – Fotografia das amostras de Efluente Bruto (E.B.), Permeado da Microfiltração (P.M.) e Permeado da Nanofiltração (P.N.)

A Tabela IV.16 mostra os resultados finais dos ensaios de microfiltração – nanofiltração e a comparação com os padrões vigentes.

Tabela IV.16 – Parâmetros do efluente bruto (alimentação) e do efluente tratado (Permeado final) pelo Processo A

Parâmetros	Alimentação	Tratado	Remoção (%)	Padrões
pH	10,32	8,84	-	Entre 6 e 9
DQO (mg/ L O ₂)	38.375	4.100	89,3	<200
Turbidez (NTU)	16.300	8,3	99,9	40
Nitrogênio Amoniacal (mgN/L)	177	16	90,8	5

Os valores obtidos mostram que apenas a turbidez e o pH atendem a legislação vigente. A DQO obtida ainda está muito acima do permitido. Em relação ao nitrogênio amoniacal, os valores encontram-se um pouco acima dos padrões, mas como a remoção de amônia não havia sido o foco desse trabalho, não foi estudado nenhum processo para remoção da mesma.

Processo B: Coagulação/Floculação – Ultrafiltração

Para diminuir a intensidade do fenômeno de *fouling*, o efluente antes de passar na membrana de ultra, passou por uma etapa de coagulação/floculação. A Figura IV.19 mostra o aspecto visual do efluente bruto antes e após as etapas de tratamento.



Figura IV.19 – Fotografia das amostras de Efluente Bruto (E.B.), Sobrenadante da coagulação/floculação (C/F) e permeado da ultrafiltração (P.U.)

A Tabela IV.17 mostra os resultados finais dos ensaios de coagulação/floculação – ultrafiltração e a comparação com os padrões vigentes.

Tabela IV.17 – Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto (alimentação) e do efluente tratado (Permeado final) pelo Processo B

Parâmetros	Alimentação	Permeado Final	Remoção (%)	Padrões
pH	10,32	4,13	-	Entre 6 e 9
DQO (mg/ L O ₂)	38.375	11.475	70,1	<200
Turbidez (NTU)	16.300	9,3	99,9	40
Nitrogênio Amoniacal (mgN/L)	177	130	26,9	5

A Tabela IV.18 mostra que apenas o valor de turbidez se enquadra nos padrões de emissão de efluentes, apesar do bom percentual de remoção de DQO e Turbidez. Esses valores comprovam a dificuldade de tratamento desse tipo de efluente por técnicas de tratamento menos complexas.

Comparando-se os processos A e B, o melhor sistema de tratamento foi verificado utilizando o processo A, que consistia no uso da microfiltração como pré-tratamento para a alimentação da nanofiltração, onde obteve-se remoção de DQO de quase 90%, 91% de remoção de amônia e quase 100% de remoção de turbidez.

A estamparia em questão possui uma vazão de geração de efluente baixa (< 2 m³/dia), uma outra alternativa seria a identificação de todos os efluentes gerados e levantamento dos mais recalcitrantes, estes poderiam ser enviados para uma empresa especializada em tratamento de efluentes, para tratamento ou até mesmo uma possível incineração. Pode-se pensar também em técnicas para minimização desses efluentes mais recalcitrantes, que possuem um potencial poluidor e devem atender a padrões específicos a fim de se adequarem à legislação.

Capítulo V - Conclusões e Sugestões

O presente estudo avaliou a utilização de processos físicos e físico-químicos como alternativa para o tratamento de um efluente gerado em uma estamperia no estado do Rio de Janeiro. A partir dos resultados obtidos, podemos enumerar as seguintes conclusões:

- Os ensaios de coagulação apenas com o coagulante sulfato de alumínio e o auxílio do polímero catiônico como floculante foi possível a obtenção de flocos. Os demais coagulantes não promoveram bons resultados. Mesmo assim foi necessário utilizar elevadas dosagens de produtos químicos fazendo com que o processo não fosse economicamente viável, embora os percentuais de remoção tenham sido satisfatórios;
- A descaracterização do efluente com o tempo teve grande impacto, e fez com que a quantidade de floculante a ser utilizada fosse quase 4 vezes maior do que se tivesse tratado logo após a sua coleta;
- Nos processos de separação por membranas, o baixo fluxo inicial indica um maior entupimento dos poros da membrana e um aumento da quantidade de sólidos sobre a sua superfície logo no início da filtração. Isso se deve ao fato do efluente possuir um aspecto viscoso e uma DQO muito alta;
- Na UF e na MF o fenômeno de *fouling* foi evidenciado. Foi obtido para a membrana de UF um alto valor de *fouling* irreversível e para a MF foi observado um elevado valor de *fouling* reversível. Para a nanofiltração não houve queda de fluxo, indicando que a alimentação estava isenta de partículas responsáveis pelo entupimento dos poros;
- Ficou evidenciado que um dos fatores que teve grande influência para a queda de fluxo durante a filtração foi o regime de escoamento laminar do processo, mostrado pelo valor encontrado para o número de Reynolds. Um dos motivos que levou a esse regime foi a utilização de valores baixos de vazão de alimentação, recomendado pelo fabricante do equipamento de filtração;

- O melhor sistema de tratamento verificado foi obtido utilizando a microfiltração como pré-tratamento para a alimentação da nanofiltração, onde obteve-se remoção de DQO de quase 90%, 91% de remoção de amônia e quase 100% de remoção de turbidez.
- De todos os parâmetros observados, a turbidez do efluente foi o único que se enquadrou nas normas vigentes, conseguindo atingir valores que permitem o seu descarte, e uma remoção de 99,9 % para os dois processos empregados.
- Mesmo após diversas etapas de tratamento, o efluente não se enquadrou nos padrões vigentes para lançamento.

Com vistas à continuidade deste trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- Aplicar técnicas de produção mais limpa na empresa em questão para identificar as correntes de efluente mais problemáticas assim como as suas vazões, para com isso tentar minimizar a sua produção e até mesmo segregá-las das demais.

Referências Bibliográficas

- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition. New York. (2005)
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments* 47: 207-218 (2000)
- BABU, B.R.; PARANDE, A.K.; RAGHU, S.; KUMAR, T.P. Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science* 11:141–153 (2007)
- BELTRAME, L.T.C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. (2000)
- BES-PIA, A.; MENDOZA-ROCA, J.A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; IBORRA-CLAR, M.I. Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry. *Desalination* 157: 73-80. (2003)
- BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; TOCCHI, G.; MARCUCCI, M.; CIARDELLI, G. Membrane separation processes tackle textile wastewater treatment. *Membrane Technology* 130: 9-11. (2001)
- BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.
- CAMPOS, J.C. Notas de aula: Condicionamento Industrial de Águas. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.(2008)
- CHAKRABORTY, S., PURKAIT, M.K., DASGUPTA, S.; BASU, J.K. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD Separation and Purification Technology 31: 141-/151. (2003)
- Corantes e Pigmentos. ABIQUIM. Disponível em: http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp em 13/08/09.
- DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de um efluente têxtil por reagente de fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. (2005)

- ECKENFELDER, W.W. Industrial Water Pollution Control. Third Edition. McGrawHill. (2001)
- FERSI, C., DHAHBI, M. Treatment of textile plant by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. Desalination 222: 263-271. (2008)
- FOX, R.W.;MACDONALD, A.T. Introdução à mecânica dos fluidos. 5ª edição. Editora LTC. (2001)
- FURLAN, F.R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. (2008)
- GEBBIE, P. Using polyaluminium coagulants in water treatment. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference. (2001)
- GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method, for the treatment of dyebath effluents. Dyes and Pigments 67: 93-97. (2005)
- GRUBHOFER, F.O.N.F. Minimização de resíduos em uma indústria gráfica de cartões plásticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná. (2006)
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. QUÍMICA NOVA, 23(1). (2000)
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Série Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. (2006)
- HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M.N. Treatment of textile dye effluents using coagulation– flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. Desalination 235: 330–339. (2009)
- HASSEMER, M.E.N. Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Tese (Doutorado em engenharia ambiental), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. (2006)
- KABSCH-KORBUTOWICZ, M. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. Desalination 194: 232–238 (2006)

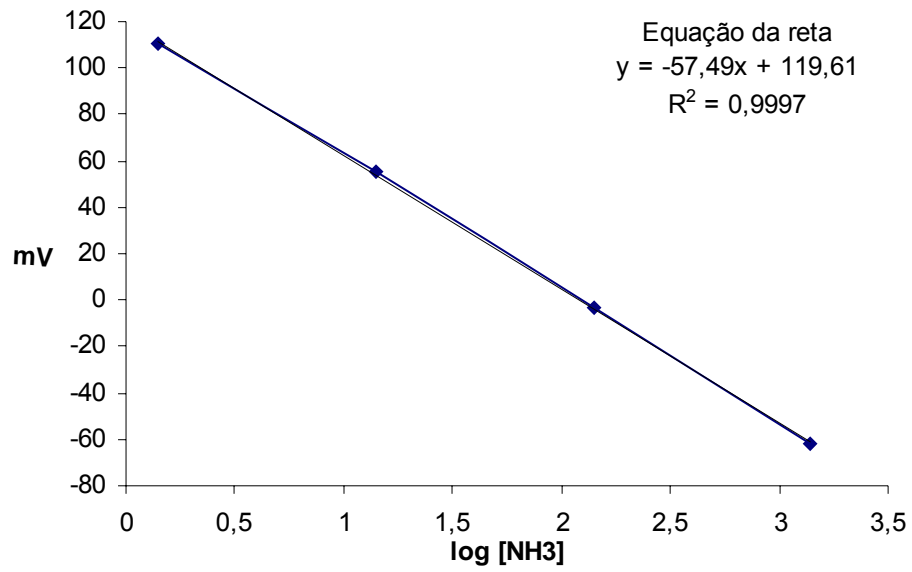
- KAMMRADT, P.B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação (Mestrado em engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná. (2004)
- KOWALSKA, I., KABSCH-KORBUTWICZ, M.; MAJEWSKA-NOWAK, K.; WINNICKI, T. Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, *Desalination* 162:33-40 (2004)
- LAU, W.J.; ISMAIL, A.F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. *Desalination* 245: 321-348 (2009)
- LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Editora Átomo. Campinas, SP. (2005)
- LEITE, A. M. D., MAIA, L.F., ARAUJO, E. M., LIRA, H. L. Membranas para separação água-óleo obtidas a partir de nanocompósitos de nylon6/argila bentonita regional. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas. Anais do 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v. 1. p. 10937-10945. (2008)
- MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANNELLI, G.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination* 138: 75-82. (2001)
- MAJEWSKA-NOWAK, K.; WINNICKI, T.; WISNIEWSKI, J. Effect of Flow Conditions on Ultrafiltration Efficiency of Dye Solutions and Textile Effluents. *Desalination* 71: 127-135 (1989)
- MAJEWSKA-NOWAK, K.; KABSCH-KORBUTOWICZ, M.; WIRMICKI, T. Salt effect on the dye separation by hydrophilic membranes. *Desalination* 108: 221-229. (1996)
- MOSER, L.S. ITMA 2003 Review : Textile Printing . *Journal of textile and apparel, technology and management*, Vol 3, Issue 3. (2003)
- NETO, H. G. B., YOKOYAMA, L., MONTALVAO, A. F. F. Estudo da Ozonização de Corantes Azo utilizados na Indústria Têxtil. 23o

- Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande. Anais do 23 CBESeA da ABES. (2005)
- O serigráfico – edição 149. 2008. Disponível em <<http://www.oserigrafico.com.br>>. Acesso em 08/08/2009.
 - PETRINIC, I., ANDERSEN, N.O.R., SOSTAR-TURK, S., LE MARECHAL, A.M. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments* 74: 512 – 518. (2007)
 - Portal de Engenharia Química – Membranas. Disponível em <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view> . Acesso em 07/08/2009.
 - RIGONI-STERN, S.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F. Treatment of silk and lycra printing wastewaters with the objective of water reuse. *Wat. Sci. Tech.* Vol.33, No 8, pp 95-104. (1996)
 - Rio de Janeiro. FEEMA. DZ-205.R-5. Aprovada pela Deliberação CECA nº 2491, de 05 de outubro de 1991. Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial. Diário Oficial (do Estado do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, 24 de outubro de 1991.
 - Rio de Janeiro. FEEMA. NT-202.R-10. DZ-205.R-5. Aprovada pela Deliberação CECA nº 2491, de 05 de outubro de 1991. Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial. Diário Oficial (do Estado do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, 24 de outubro de 1991. aprovada pela Deliberação CECA no1007, de 04 de dezembro de 1986. Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Diário Oficial (do Estado do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 1986.
 - ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77: 247-255. (2001)
 - RUFINO, E.C.G.; FARIA, L.A.; Degradação de corantes têxteis através de ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PBO₂. *Horizonte Científico* V.1 N.7. (2007)

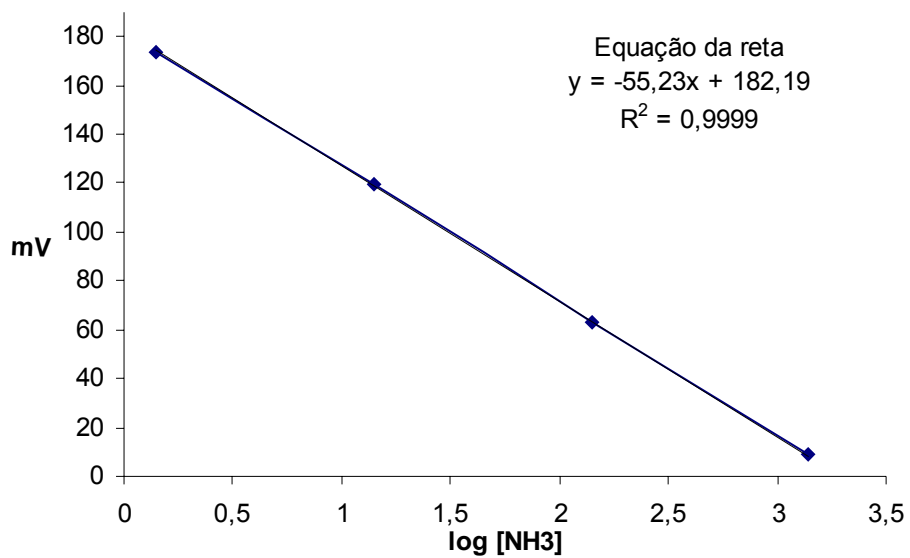
- SCHÄFER, A.I.; SCHWICKER, U.; FISCHER, M.M.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. Microfiltration of colloids and natural organic matter, *Journal of Membrane Science* 171: 151–172 (2000)
- SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 1ª Edição, São Paulo. (2001)
- SIMONIC, M. Efficiency of ultrafiltration for the pre-treatment of dye-bath effluents. *Desalination* 245: 701–707. (2009)
- SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 139: 183-200 (1998)
- SOUZA, C.R.L. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná. (2006)
- SUSANTO, H.; STAHL, N.; ULBRICHT, M. High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property. *Journal of Membrane Science* 342: 153–164 (2009)
- TEIXEIRA, P.C. Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a reciclagem da água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. (2003)
- THE POLLUTION RESEARCH GROUP. Waste Minimisation Guide for the Textile Industry: A Step Towards Cleaner Production. Volume I - - University of Natal - South Africa. (2000)
- TRIPATHY, T.; DE, B.R. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water. *Journal of Physical Sciences*, Vol. 10: 93 – 127. (2006)
- VAN DER BRUGGEN, B.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *Journal of Environmental Management* 73: 267–274. (2004)
- WANG, L.; WANG, X.; Fukushi, K. Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling. *Desalination* 229: 181–191. (2008)

Anexos

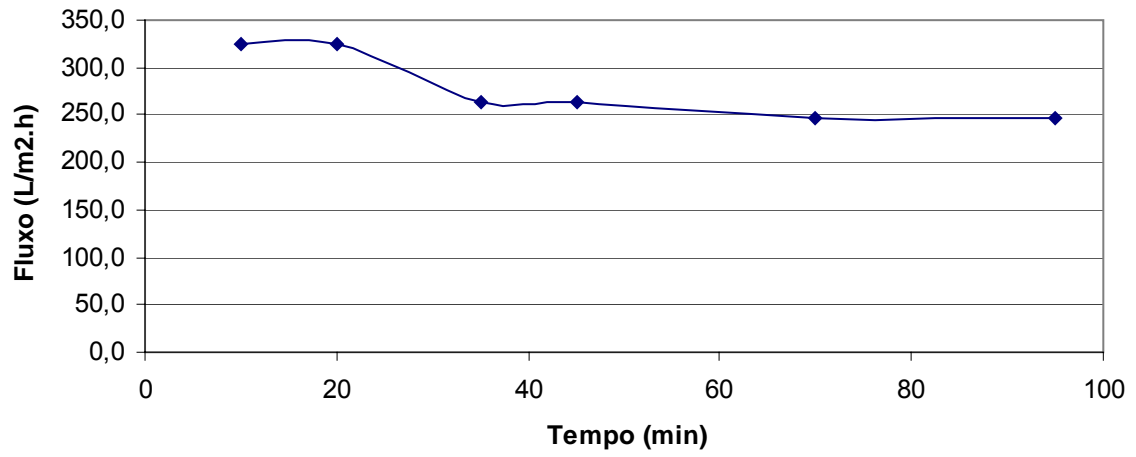
Anexo 1 - Curva padrão para medição de amônia no efluente



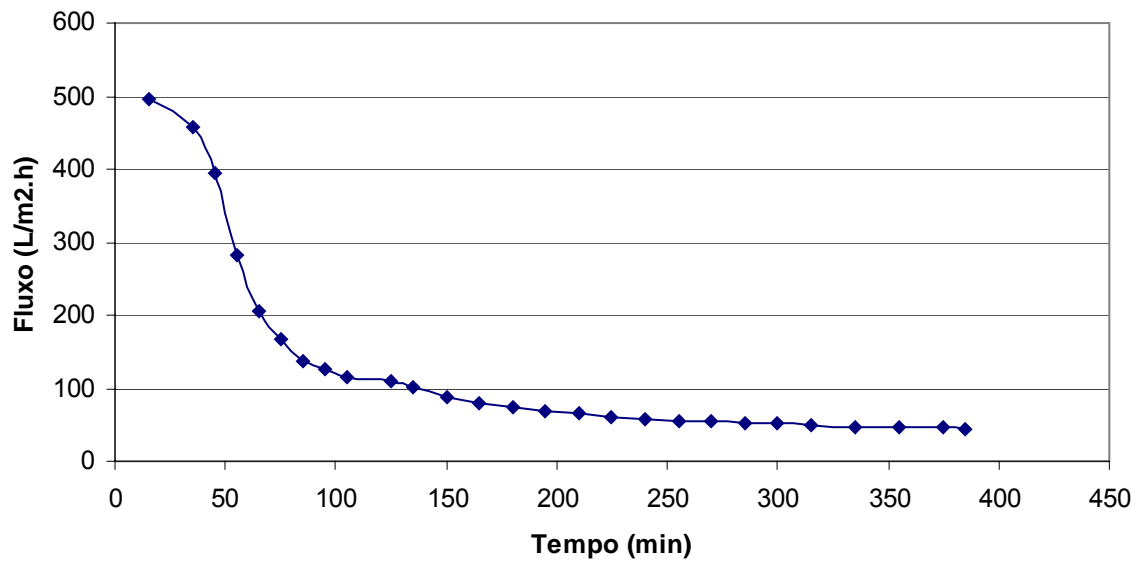
Anexo 2 - Curva padrão para medição de amônia nos permeados e no efluente coagulado



Anexo 3 - Curva de compactação da membrana de microfiltração



Anexo 4 - Curva de compactação da membrana de ultrafiltração



Anexo 5 - Curva de compactação da membrana de nanofiltração

