

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL  
USANDO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO  
COMBINADO COM PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Patricia Fortino**

**Porto Alegre**

**2012**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL USANDO  
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COMBINADO COM PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

**Patrícia Fortino**

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de  
Transporte e Operações Unitárias

**Orientadores:**

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Isabel Cristina Tessaro**  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliana Amaral Féris**

**Porto Alegre**

**2012**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL USANDO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COMBINADO COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**, elaborada por **Patrícia Fortino**, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio – DEQUI/UFRGS

---

Prof. Dr. Élvis Carissimi – Eng. Sanitária e Ambiental/UFSM

---

Dr. Mário Sáffer – Engebio/RS

“Se a própria natureza faz da água um recurso renovável, quando esta é reciclada através de sistemas naturais por diversas vezes, por que o homem, que se beneficia deste recurso, não pode se dedicar ao melhor aproveitamento seja através da economia, limpeza ou do reuso planejado?.”

R. Bernardis

## Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo acesso ao programa de pós-graduação em Engenharia Química.

Às minhas orientadoras, Isabel e Liliana, que, quando tudo parecia impossível, não me deixaram desistir e nem desistiram de mim. Obrigada pelas palavras de incentivo e fé de que tudo iria dar certo, mesmo quando eu pensava ser improvável. Vocês me mostraram que eu teria um doce e mágico motivo para não desanimar, a Júlia.

À Júlia, minha filha, que me deu forças nem sei de onde, para não desistir mesmo quando até a bancada do laboratório parecia um obstáculo invencível. Me fez enxergar que sou capaz de enfrentar qualquer dificuldade quando estamos juntas.

Ao bolsista de IC, Éverton, que foi meus braços e minhas mãos em muitos momentos.

Aos colegas do DEQUI, Maurício Kipper e Carolina Kechinski, pela paciência e disponibilidade.

À minha amiga Lu Amaral, por tornar minha vida tão mais fácil e feliz.

À minha amiga Gi, por ser simplesmente especial.

À empresa Paramount Têxteis pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Maurício, meu amor, porque ao teu lado tudo em minha vida faz um enorme sentido.

À minha mãe, meu exemplo de mulher, pela educação, pelo meu caráter e pelas oportunidades.

À Deus, pela saúde, pela vida e por colocar a cada dia em meu caminho pessoas que me fazem crescer de uma forma ou de outra.

## Resumo

A indústria têxtil utiliza elevados volumes de água em seus processos, principalmente na etapa de tingimento, em que são utilizadas também quantidades elevadas de corantes e auxiliares têxteis. A presença desses produtos no efluente gera um efeito prejudicial e claramente visível ao ambiente, pois causam alteração nos parâmetros da qualidade da água do corpo receptor.

O presente estudo apresenta o pós-tratamento de um efluente têxtil, objetivando o reciclo deste efluente para água de processo de tingimento. Para isso foi utilizada uma combinação de processo físico-químico de coagulação/floculação (CF) e processo de separação por membrana (PSM) de Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI). Os parâmetros analisados antes e após os tratamentos foram: turbidez, condutividade elétrica, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e cor.

Na etapa de CF foram testados dois tipos de coagulantes, o Sulfato de Alumínio e o Cloreto Férrico, nas concentrações de 30, 50, 70 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Foram testadas três concentrações de floculante comercial: 0,2, 0,3 e 0,4 mg.L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram conduzidos em pH 7. As etapas de PSM foram conduzidas em módulo plano de Ultrafiltração e em módulos plano e espiral na membrana de Osmose Inversa.

O melhor desempenho foi obtido com a dosagem de 50 mg.L<sup>-1</sup> do coagulante cloreto férrico e a de 0,3 mg.L<sup>-1</sup> de floculante comercial, que apresentou uma redução de 98% na turbidez com relação ao efluente de alimentação. No PSM de Ultrafiltração a remoção de cor não foi satisfatória por ainda apresentar coloração. No PSM de Osmose Inversa com o módulo plano o objetivo da remoção de cor foi atingido com sucesso na análise visual, porém, a vazão de permeado mostrou-se muito baixa inviabilizando o processo. No PSM de Osmose Inversa em módulo espiral a cor foi removida com sucesso, a turbidez ficou abaixo de 1 NTU, a DQO ficou abaixo do limite de detecção do equipamento e a vazão de permeado foi satisfatória.

Assim, o estudo aponta como resultado a aplicação CF combinado à OI no tratamento eficaz deste efluente.

**Palavras-chave:** Efluente Têxtil; Reciclo de Água; Coagulação; Floculação; Processo de Separação por Membranas; Ultrafiltração; Osmose Inversa.

## Abstract

The textile industry uses large volumes of water in their processes, especially in the dyeing step, which are also used large quantities of coloring agents and textile auxiliaries. The presence of these products in the effluent generates a harmful effect and clearly visible to the environment because they cause changes in the parameters of the receiving body of water.

This paper presents the post-treatment effluent from a textile industry, in order to recycle it as process water for dyeing. A combination of physico-chemical process were carried out applying coagulation / flocculation (CF) and Ultrafiltration (UF) membrane separation process (MSP) and reverse osmosis (RO). The parameters analyzed before and after treatments were: turbidity, electrical conductivity, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and color.

In CF stage two types of coagulants were tested, aluminum sulphate and ferric chloride at concentrations of 30, 50, 70 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Three concentrations of commercial flocculants were evaluated: 0,2, 0,3 e 0,4 mg.L<sup>-1</sup>. The experiments were conducted at pH 7. MSP steps were conducted in plan Ultrafiltration module, and in the Reverse Osmosis membrane, plan and spiral modules were tested.

The best performance was obtained with a dosage of 50 mg.L<sup>-1</sup> of the coagulant ferric chloride and 0.3 mg.L<sup>-1</sup> commercial flocculant, which showed a 98% reduction in turbidity in respect to the raw effluent. MSP Ultrafiltration color removal was not satisfactory because color was still present. In MSP Reverse Osmosis using the plan module the goal of color removal was successfully achieved in the visual analysis, however, the membrane flow was extremely low compared with the UF permeate flow and prevented the process. The color in MSP Reverse Osmosis spiral module has been successfully removed, the turbidity was below 1 NTU, the COD was below the detection limit of the the equipment and the permeate flow was satisfactory.

In this way, the study showed the best application for this effluent is CF combined with RO.

**Keywords:** textile effluent; water recycle; coagulation; flocculation; membrane separation process; ultrafiltration; reverse osmosis.

# Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>3</b>
<b>2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL</b>	<b>3</b>
2.1.1 PANORAMA DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS NO BRASIL	3
2.1.2 FIBRAS TÊXTEIS	4
2.1.2.1 ALGODÃO	6
2.1.2.2 POLIACRILONITRILA	9
2.1.3 TINGIMENTO TÊXTIL	11
2.1.3.1 AUXILIARES TÊXTEIS	13
2.1.4 INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA NO PROCESSO	16
2.1.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	17
<b>2.2 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES</b>	<b>20</b>
2.2.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	20
2.2.1.1 COAGULAÇÃO	20
2.2.1.2 FLOCULAÇÃO	21
2.2.1.3 AGENTES QUÍMICOS DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	22
<b>2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)</b>	<b>23</b>
2.3.1 DEFINIÇÕES, CLASSIFICAÇÃO E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS PSM	23
2.3.2 PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DO PROCESSO	25
2.3.3 PSM QUE UTILIZAM O GRADIENTE DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ	28
2.3.4 FENÔMENOS QUE LIMITAM O FLUXO DE PERMEADO	29
2.3.5 ULTRAFILTRAÇÃO	31
2.3.6 OSMOSE INVERSA	33
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>39</b>

<b>3.1 A EMPRESA</b>	<b>39</b>
3.1.1 A ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NA EMPRESA	40
3.1.2 A ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES NA EMPRESA	41
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
<b>4.1 MATERIAIS</b>	<b>44</b>
4.1.1 EFLUENTE INDUSTRIAL	44
4.1.2 PRODUTOS QUÍMICOS	45
4.1.3 MEMBRANAS	45
4.1.4 EQUIPAMENTOS	46
<b>4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>49</b>
4.2.1 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES	49
4.2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) - ULTRAFILTRAÇÃO	50
4.2.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) – OSMOSE INVERSA	51
4.2.4 LIMPEZA DO SISTEMA DE MEMBRANAS	52
4.2.5 TINGIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL	53
4.2.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>56</b>
<b>5.1 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO</b>	<b>56</b>
5.1.1 COAGULAÇÃO	57
5.1.2 FLOCULAÇÃO	59
<b>5.2 ULTRAFILTRAÇÃO</b>	<b>61</b>
<b>5.3 OSMOSE INVERSA</b>	<b>65</b>
5.3.1 MÓDULO PLANO	65
5.3.2 MÓDULO ESPIRAL	68
<b>5.4 ENSAIOS DE VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS</b>	<b>71</b>
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO A - LAUDO DE QUALIDADE DE VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO B - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO EFLUENTE DE ALIMENTAÇÃO</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO C - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO EFLUENTE APÓS COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO D - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO CONCENTRADO</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO E - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO PERMEADO</b>	<b>84</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> Classificação das fibras naturais. <i>Fonte: Pita, v.1, 1996.</i>	5
<b>Figura 2</b> Classificação das fibras químicas. <i>Fonte: Pita, v.1, 1996.</i>	5
<b>Figura 3</b> Fórmula química da unidade repetitiva da Acrilonitrila	9
<b>Figura 4</b> Representação esquemática da interação entre o corante e a fibra. <i>Fonte: Golden Química, 2006.</i>	12
<b>Figura 5</b> Representação esquemática de um processo de separação por membranas. <i>Fonte: Adaptado de Foust, 1982.</i>	24
<b>Figura 6</b> Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. <i>Fonte: Habert, et al, 2006.</i>	24
<b>Figura 7</b> Representação esquemática do fluxo osmótico, equilíbrio osmótico e osmose inversa.	34
<b>Figura 8</b> Fluxograma de processo da ETA da Unidade de Sapucaia.	40
<b>Figura 9</b> Fluxograma de processo da ETE.	41
<b>Figura 10</b> Fotografia do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (10) Corrente de permeado, (11) Corrente de concentrado, (C1) Retorno de concentrado, (C2) Coleta do concentrado, (P1) Retorno do permeado e (P2) Coleta do permeado.	48
<b>Figura 11</b> Fotografia do módulo plano de UF, com vista do compartimento com a membrana.	48
<b>Figura 12</b> Fotografia do módulo espiral de OI utilizado nos experimentos.	49
<b>Figura 13</b> Análise visual do resultado do teste de jarros com coagulante sulfato de alumínio: a) 30 mg.L <sup>-1</sup> , b) 50 mg.L <sup>-1</sup> , c) 70 mg.L <sup>-1</sup> e d) 100 mg.L <sup>-1</sup> .	57
<b>Figura 14</b> Turbidez do efluente tratado em função da dosagem e do tipo de coagulante.	58
<b>Figura 15</b> Efeito da dosagem de floculante no efluente tratado com 70 mg.L <sup>-1</sup> de sulfato de alumínio	59
<b>Figura 16</b> Efeito da dosagem de floculante no efluente tratado com 50 mg.L <sup>-1</sup> de cloreto férrico	60
<b>Figura 17</b> Resultados de turbidez para experimentos de C/F com sulfato de alumínio ou cloreto férrico (50 mg L <sup>-1</sup> ) para diferentes dosagens de floculante.	60
<b>Figura 18</b> Fluxo de permeado em função do tempo para os experimentos de compactação das membrana de 10 kDa (pressão de 6 bar, temperatura de 25 °C).	62
<b>Figura 19</b> Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para água e para o efluente (25°C). PH=permeabilidade hidráulica; PE=permeabilidade do efluente	62
<b>Figura 20</b> Fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção para o efluente no processo de UF (25 °C ; 3 bar; $y = 176,7x^2 - 123,9x + 103,2$ ; $R^2=0,979$ )	64
<b>Figura 21</b> Resultados visuais de coloração do efluente de alimentação, do efluente coagulado e floculado, do concentrado e do permeado obtidos com a UF	65
<b>Figura 22</b> Fluxo permeado em função da pressão transmembrana para água (em azul) e para o efluente (em vermelho) a 25°C.	66
<b>Figura 23</b> Resultados visuais de coloração do concentrado e permeado obtidos com o módulo plano de OI	67
<b>Figura 24</b> Fluxo permeado em função da pressão (25°C).	68
<b>Figura 25</b> Fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção da solução com membrana espiral de OI (25 °C e 5 bar).	70
<b>Figura 26</b> Resultados visuais de permeado e concentrado obtidos com a membrana espiral de OI	71
<b>Figura 27</b> Tricôs avaliados pelo Controle de Qualidade da Paramount Têxtil.	72

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> Classificação dos corantes por aplicação. _____	13
<b>Tabela 2</b> Classificação dos tensoativos quanto ao seu valor de HLB. _____	14
<b>Tabela 3</b> Características operacionais das membranas de osmose inversa. _____	46
<b>Tabela 4</b> Caracterização do Efluente De alimentação. _____	56
<b>Tabela 5</b> Resultados de condutividade elétrica e turbidez para as diferentes dosagens de coagulantes. _____	58
<b>Tabela 6</b> Resultados de turbidez e condutividade elétrica para as melhores dosagens de coagulante ( $Al_2(SO_4)_3$ 70 ppm e $FeCl_3$ 50 ppm) e diferentes dosagens de floculante. _____	61
<b>Tabela 7</b> Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de fluxo permeado (y) em função da pressão transmembrana (x) para os experimentos de UF. _____	63
<b>Tabela 8</b> Resultado das análises do efluente de alimentação e das correntes tratadas por C/F e UF. _____	64
<b>Tabela 9</b> Resultados de retenção salina do módulo plano de OI _____	66
<b>Tabela 10</b> Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de fluxo permeado versus pressão transmembrana para os experimentos de OI realizados com módulo plano. _____	67
<b>Tabela 11</b> Resultados de retenção salina do módulo espiral de OI _____	68
<b>Tabela 12</b> Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de permeabilidades com módulo espiral de OI _____	69
<b>Tabela 13</b> Resultados das análises físico-químicas do efluente de alimentações e das correntes tratadas por C/F e OI. _____	70
<b>Tabela 14</b> Comparativo dos resultados físico-químicos entre UF e OI _____	70

# Capítulo 1

## 1. Introdução

A indústria têxtil utiliza grandes volumes de água em seus processos, principalmente na etapa de tingimento. Esse processo faz uso de uma quantidade muito grande de corantes e auxiliares têxteis (surfactantes, emulsionantes, anti-espumante, dispersantes, umectantes, detergentes, igualizantes, retardantes e amaciantes). A presença desses produtos no efluente produz um efeito prejudicial e claramente visível no ambiente. Estas influências causam problemas ambientais e alteração dos parâmetros de pH, DQO, cor, toxicidade e salinidade.

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de coagulação, floculação, processos de separação por membranas, adsorção, precipitação, degradação química (processos oxidativos), eletroquímica e fotoquímica, biodegradação.

A técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. Seu emprego pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios aos níveis de padrões permitidos. O resultado

depende do tipo de corante a ser removido, sua composição e concentração, como também, da vazão do rejeito.

O uso de processos de separação com membranas (PSM), tais como a ultrafiltração e a osmose inversa, também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas da corrente de permeado.

A fim de aumentar a eficiência dos PSM, uma combinação com o tratamento físico-químico é sugerido para remover os colóides orgânicos, que podem incrustar a membrana.

O objetivo geral do trabalho é reutilizar o efluente tratado de uma empresa têxtil como água de processo de tingimento, através de tratamento complementar de processo físico-químico combinado com processos de separação por membranas.

O objetivo específico é remover principalmente a cor e a turbidez, obtendo uma água que atenda às exigências do controle de qualidade da empresa, permitindo o reciclo da água.

## **Capítulo 2**

### **2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos**

Este capítulo apresenta um panorama da Indústria Têxtil no Brasil e no mundo, apresentando um breve histórico, descrevendo as fibras têxteis estudadas, bem como os processos de tingimento avaliados e os tratamentos de água e efluentes aplicados.

#### **2.1 Indústria Têxtil**

##### ***2.1.1 Panorama das indústrias têxteis no Brasil***

A indústria têxtil brasileira tem uma participação histórica e decisiva no processo de desenvolvimento industrial do País, pois foi um dos primeiros setores industriais a ser implantado, remontando aos tempos do Império. Empresas espalhadas pelo País geram milhões de empregos diretos e indiretos, contemplando produção de matérias-primas e outros insumos.

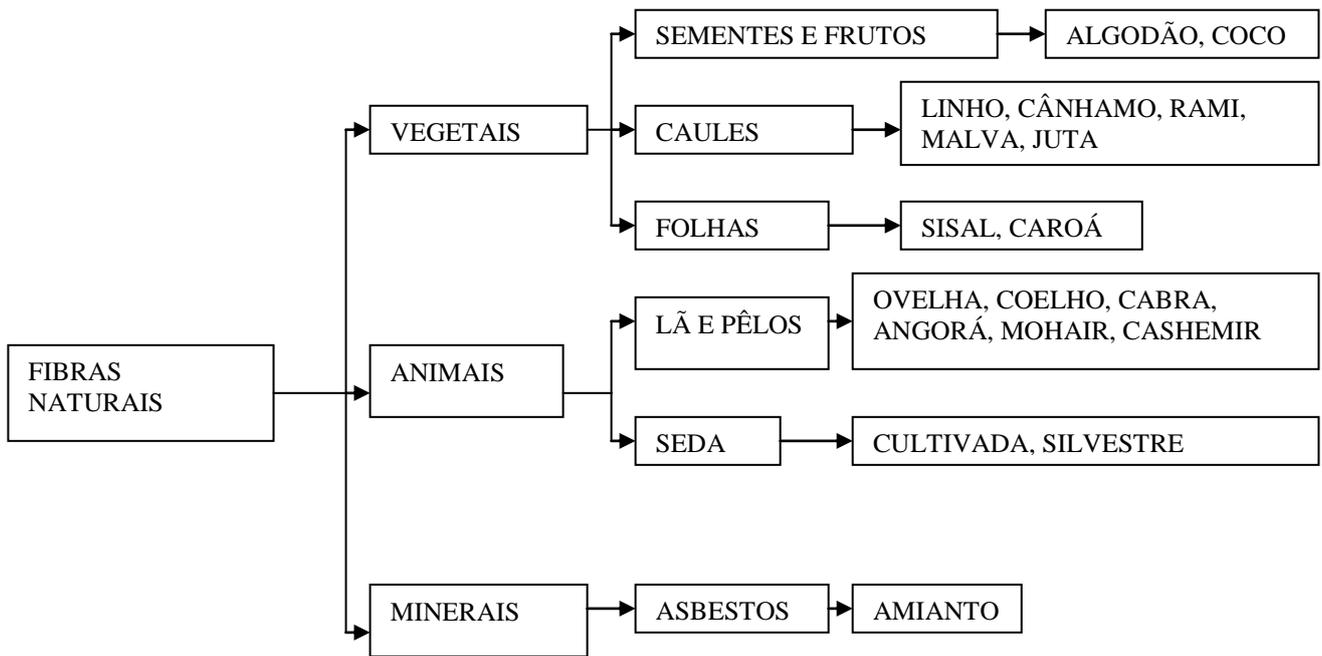
A indústria têxtil possui uma grande importância no cenário econômico brasileiro, por possuir uma geração líquida de divisas de cerca de um bilhão de dólares anuais. Estima-se que a mão de obra empregada no setor fica em torno de um 1,7 milhões de pessoas. Em 2010, este setor alcançou quase R\$ 100 bilhões em vendas. Isso mostra também a representatividade em faturamento e não somente em mão de obra intensiva. (Sinditêxtil, 2011).

Convém ressaltar que apenas grandes e médias empresas detêm algumas fases do processo têxtil, por exigirem elevados investimentos e grande conhecimento técnico. Os gastos com pesquisa e desenvolvimento realizados pelas empresas do setor têxtil são reduzidos quando comparados com os realizados por indústrias de outros setores. As inovações tecnológicas são de natureza incremental e não alteram fundamentalmente o processo de fabricação. As justificativas para tal são o alto custo, as dificuldades de importação de equipamentos e peças de reposição e a oferta limitada de equipamentos no mercado interno.

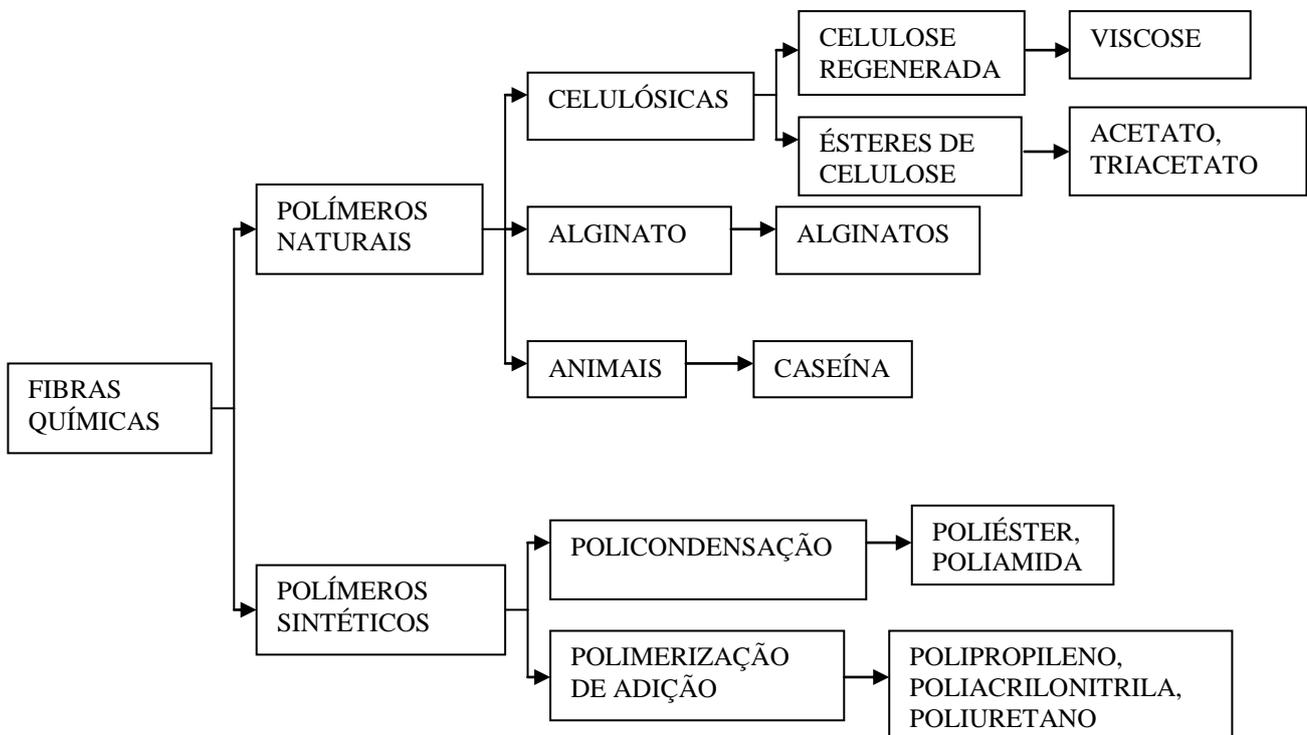
### ***2.1.2 Fibras Têxteis***

Fibra Têxtil é definida como todo elemento de origem química ou natural, constituído de macromoléculas lineares, que apresente alta proporção entre seu comprimento e diâmetro e cujas características de flexibilidade, suavidade e conforto ao uso, tornem tal elemento apto às aplicações têxteis (Resolução CONMETRO 01/01).

A natureza da fibra, o comprimento, a largura, a resistência à tensão, a absorção, o alongamento e a elasticidade são alguns dos principais parâmetros que caracterizam as fibras têxteis. Elas podem ser naturais ou artificiais. Estas últimas são produzidas fazendo uso de materiais vegetais e/ou minerais. As Figuras 1 e 2 apresentam a classificação geral das fibras naturais e das fibras químicas, respectivamente.



**Figura 1** Classificação das fibras naturais. *Fonte: Pita, v.1, 1996.*



**Figura 2** Classificação das fibras químicas. *Fonte: Pita, v.1, 1996.*

Entre as fibras existentes, merecem destaque o algodão e a poliacrilonitrila, muito utilizadas na indústria. As características das mesmas serão abordadas em detalhe a seguir.

### **2.1.2.1 Algodão**

A palavra algodão deriva do arábico “qoton” ou “qutum”, que significa “planta encontrada numa terra conquistada”. Por séculos, acreditou-se que o algodão era um produto do Velho Mundo e que foi introduzido pelos exploradores vindos de lá. Entretanto, sabe-se hoje que os indígenas da América do Norte e do Sul, da África e da Ásia já usavam o algodão para confeccionar fios e tecidos.

O algodão se desenvolve adequadamente nas zonas costeiras das regiões tropicais. O plantio precisa de um terreno argiloso ou arenoso e dependerá também do clima. A época de plantio no Brasil inicia em dezembro, terminando em março. O impulso na agricultura do algodão ocorreu após a invenção do descaroçador, uma máquina para separar a fibra do caroço de algodão, inventada por Eli Whitney (1765-1825).

As principais propriedades físicas do algodão estão apresentadas a seguir.

a) Estrutura molecular: as fibras do algodão são compostas por uma cutícula externa, de natureza gordurosa e resistente aos ácidos e solventes da celulose, porém suscetível aos álcalis. Também é constituída por uma parede primária, formada principalmente por celulose e por uma parede secundária, composta por celulose depositada em camadas concêntricas ao longo e em torno da membrana primária. Há ainda um canal chamado lúmen, o qual contém o citoplasma e o núcleo responsáveis pelo crescimento da fibra.

b) Comprimento: é a propriedade mais importante. Está relacionado com a finura, a resistência e o número de torções que formam o fio. Dele também dependem os ajustes no processamento e também a construção dos equipamentos.

c) Maturidade: este parâmetro relaciona a espessura da parede celular ao diâmetro da fibra, influenciando diretamente nas propriedades mecânicas da fibra. Fibras com grandes paredes secundárias são consideradas maduras. Fibras imaturas provocam inconveniências como interrupções desencadeadas por quebras e embolamento de uma fibra com outras, ocasionando irregularidades no processo de tingimento de fios e tecidos.

d) Resistência: a força necessária para romper a fibra do algodão depende da parede da fibra e das avarias sofridas. As fibras mais grossas são mais resistentes do que as finas. Quando molhado sua resistência aumenta entre 10 a 20%.

e) Finura: é a medida de massa da fibra por unidade de comprimento e está relacionada com a quantidade de celulose depositada. A finura influi diretamente na qualidade e na aparência dos fios e tecidos.

f) Lustro: refere-se à reflexão da luz, ou seja, quanto maior a reflexão à luz, maior o lustro.

g) Alongamento e Elasticidade: o alongamento é determinado pelo conteúdo de umidade na fibra, variando entre 5 e 10%. A umidade diminui o alongamento das fibras.

h) Resiliência: consiste na recuperação total ou parcial à dobra, à compressão ou ao amarrotamento. A resiliência das fibras de algodão é baixa, embora superior à das demais fibras naturais celulósicas.

i) Porosidade: as fibras de algodão apresentam elevada porosidade e, conseqüentemente, elevado grau de efeitos capilares. Quanto maior a porosidade maior o nível de absorção.

j) *Regain*: este termo é usado para medir a umidade do algodão, que possui grande impacto sobre a resistência da fibra. Quanto maior a umidade maior o paralelismo entre as fibrilas. A fibra seca é quebradiça e fraca, além de ser áspera gerando eletricidade estática. Por esse motivo são usados umidificadores na indústria como medida de prevenção.

k) Estabilidade Dimensional: os tecidos de algodão tendem a encolher como resultado das tensões aplicadas durante a fabricação, precisando, portanto, de tratamento para prever essa possibilidade.

No que se refere às propriedades químicas do algodão, este é bastante resistente aos álcalis. A maioria dos detergentes e auxiliares utilizados na indústria têxtil é de natureza alcalina, portanto, o algodão pode ser submetido a esses produtos sem que problemas sejam observados. No entanto, os ácidos minerais fortes destroem o algodão e os ácidos diluídos a quente provocam sua degradação. Os ácidos minerais diluídos a frio degradam as fibras gradualmente em um processo lento.

Em relação às propriedades térmicas, a fibra do algodão queima rápida e completamente. A exposição prolongada acima de 150 °C poderá decompô-la gradualmente e temperaturas acima de 246 °C poderão causar rápida deterioração. Exposições normais não causam dano ao algodão, mas podem amarelá-lo se submetido a temperaturas altas.

No que se refere às propriedades biológicas, o algodão cru apresenta depósitos de graxas e outras substâncias que o tornam repelente à água. Em temperatura ambiente, a absorção de água é muito lenta, porém vai se tornando mais rápida com o aumento da temperatura. Para a remoção dessas substâncias utiliza-se NaOH e a cor creme, característica do algodão, pode ser removida por alvejamentos brandos. A esse processo dá-se o nome de mercerização.

A mercerização, processo de intumescimento, criada por John Mercer em 1844 é feito com adição de solução concentrada de hidróxido de sódio, e possibilita uma melhor penetração dos agentes químicos, devido à diminuição da cristalinidade da celulose. Inicialmente, este processo foi criado para o tratamento de fibras de algodão com soluções de hidróxido de sódio em uma concentração de 12 a 20%. (SJÖRSTROM,1981).

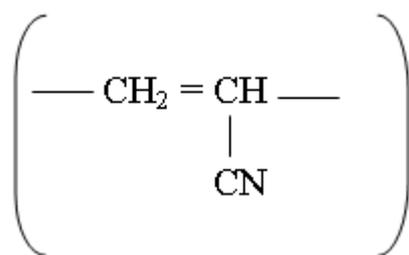
O algodão, ao ser submetido à ação do NaOH, apresenta intumescimento e perda de comprimento, mas também se torna mais resistente e mais suscetível ao tingimento.

Para evitar a perda de comprimento realiza-se o tensionamento do algodão. Com este processo, um acentuado brilho se desenvolve na superfície e as fibras adquirem um maior paralelismo, o que se traduzia como maior resistência. Atualmente, utiliza-se esse processo também para gerar economia de corantes e obtenção de cores mais nítidas e brilhantes.

### **2.1.2.2 Poliacrilonitrila**

De acordo com os monômeros presentes em sua estrutura, as fibras de poliacrilonitrilas são subdivididas em dois grupos: as fibras acrílicas e as modacrílicas, Desta forma, são originados, materiais com diferentes propriedades e aplicações.

As fibras acrílicas são produzidas a partir de um polímero que possui 85% em massa de acrilonitrila (Figura 3) como unidades repetitivas da cadeia polimérica. Os 15% restantes são monômeros que possibilitam a solubilidade e a fiabilidade do polímero, além de proporcionar propriedades mecânicas e melhorar a tingibilidade.



**Figura 3** Fórmula química da unidade repetitiva da Acrilonitrila

As modacrílicas formam a segunda classe de poliacrilonitrilas, apresentando de 35 a 85% de acrilonitrila em massa com unidades repetitivas. O restante consiste de outros monômeros que darão as propriedades necessárias à fibra.

A qualidade das fibras sintéticas fabricadas no Brasil é comparável às observadas no mercado internacional, já que neste segmento existe um elevado grau de controle de qualidade e rigor nas especificações técnicas. A qualidade também provém da atualização das empresas em tecnologia de processo. Este é um importante fator de

competitividade deste segmento (Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L, CETESB, 2009).

A produção inicia com a polimerização da acrilonitrila (ACN) em combinação com outros monômeros. Como a poliacrilonitrila (PACN) e seus copolímeros se decompõem antes de fundir, as fibras acrílicas são produzidas em solução de fiação.

Os solventes utilizados na preparação da solução de fiação são a dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC), dimetilsulfóxido (DMSO), soluções concentradas de tiocianato de sódio (NaSCN), cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ).

A solução é extrudada através de furos da fieira para formar os filamentos. Os tratamentos de acabamento dos filamentos formados estão descritos a seguir.

- Estiragem: alongamento do cabo em até cinco vezes de comprimento.
- Lavagem: remoção do excesso de DMF (ou outro solvente) utilizado na etapa de dissolução da poliacrilonitrila.
- Aplicação de lubrificante e anti-estático.
- Secagem.
- Crimpagem: aplicação de vapor para promover a ondulação do cabo com o objetivo de fornecer maior coesão das fibras.
- Termofixação: o cabo é enviado a uma estufa para adquirir estabilidade evitando sua retração.
- Prensagem.
- Enfardagem.

### Propriedades físicas da fibra PAC

No que se refere a propriedades físicas, o acrílico é uma fibra bastante leve e sua resistência à tensão é melhor do que a da lã e igual à do algodão. As fibras sintéticas são menos higroscópicas do que as naturais. Possuem excepcionais propriedades de estabilidade e resistência às condições climáticas. São resistentes à abrasão e possuem durabilidade considerável. Vestimentas confeccionadas com fibras acrílicas não precisam ser passadas a ferro, após lavagem e secagem.

As propriedades das fibras PAC envolvem uma combinação muito conveniente de propriedades químicas totalmente adequadas para a maioria das aplicações em vestimentas. São somente limitadas em sua resistência aos álcalis fortes que causam o amarelecimento, aos ácidos fortes e solventes orgânicos. Elas possuem elevado ponto de fusão, boa resistência à luz do sol e boa retenção de cor em processamento; possuem, também, notável leveza, tingibilidade, resistência à sujidade e facilidade de remoção de sujidades.

Os tecidos de acrílico podem ser passados a 150°C, mas os contínuos aquecimentos a elevadas temperaturas causam o seu escurecimento. A decomposição dos artigos acrílicos começa em 250°C. Fibras acrílicas não são afetadas por fungos, bactérias ou insetos e são fisiologicamente não alérgicas.

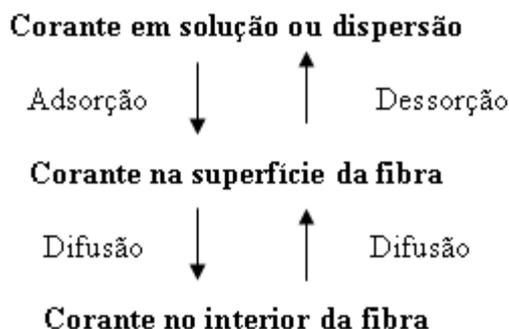
#### ***2.1.3 Tingimento Têxtil***

O tingimento consiste em uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. As substâncias químicas que proporcionam cor a inúmeros substratos são denominadas corantes ou pigmentos.

Corantes são solúveis no meio de aplicação. No tingimento os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra.

Pigmentos são insolúveis em água, aplicados na superfície da fibra e fixados mediante resinas sintéticas.

A Figura 4 apresenta um esquema da interação entre o corante e a fibra que ocorre basicamente através de processos de sorção, difusão e desorção.



**Figura 4** Representação esquemática da interação entre o corante e a fibra. Fonte: *Golden Química, 2006*.

Os processos de tingimento podem ser contínuos ou por esgotamento. No processo contínuo o banho de impregnação permanece estacionado enquanto o substrato passa continuamente por ele, é espremido mecanicamente e fixado por calor seco, vapor ou por repouso prolongado. No processo por esgotamento o corante é deslocado do banho para a fibra mediante movimentação do banho ou da fibra ou de ambos. O corante se desloca para a fibra devido à substantividade, que é a propriedade do corante de se deslocar do banho para a fibra. As propriedades necessárias aos corantes são:

- a) cor intensa que se refere à tonalidade desejada;
- b) afinidade é a propriedade que define quando o corante se torna parte integrante da fibra;
- c) solubilidade permanente ou temporária, uma vez que alguns corantes são solúveis em água, outros apenas dispersos. Isso é necessário para que se inicie a reação para posterior fixação na fibra, quando daí devem se tornar insolúveis, do contrário, sairiam na primeira lavagem;
- d) solidez representa o grau de resistência aos diversos agentes que causam alteração e desgaste (luz, lavagens, fricção, cloro, etc).

Na Tabela 1 encontra-se representada a classificação dos corantes para cada aplicação.

**Tabela 1** Classificação dos corantes por aplicação.

CORANTES	CEL	WO	S	CA	CT	PA	PES	PAC
Diretos	X	(X)	X			(X)		
Reativos	X	(X)	X			(X)		
Sulforosos	X							
Azóicos	X							
A Tina	X							
Leuco esterés	X							
Básicos	N	N	N	N	N	N	N	N
Catiônicos								X
Ácidos		X	X			X		
Complexos metálicos		X	X			X		
Cromo		X				X		
Dispersos				X	X	(X)	X	(X)
Pigmentos	X							

CEL=celulose; WO=lã; S=seda; CA=Acetato; CT=Triacetato; PA=Poliamida; PES=Poliéster; PAC=Acrílica; N=não aplicável; X=aplicável

*Fonte: Golden Química, 2003*

Como se pode observar para o tingimento do acrílico (PAC) é recomendado o uso de corante catiônico e o disperso com algumas restrições quanto à solidez ou afinidade. O corante básico não é recomendado para têxteis devido à má solidez.

### **2.1.3.1 Auxiliares Têxteis**

Os auxiliares de tingimento utilizados na indústria têxtil são formulações a base de tensoativos. Tensoativo é toda substância que altera a tensão de uma camada superficial que separa duas fases em contato. Tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar ou estender a superfície do fluido em uma unidade de área. Os tensoativos, também denominados surfactantes, são constituídos por uma parte solúvel e outra insolúvel em água. A parte solúvel em água é também denominada hidrófila ou polar, a parte insolúvel em água é também conhecida como lipofílica, hidrófoba ou apolar. A solubilidade em água de um tensoativo diminui com o aumento da cadeia lipofílica.

Os tensoativos são classificados conforme o seu valor HLB (*Hidrofílic-Lipofílic Balance*) dentro de uma escala de valores de 0 a 20 em que 0 representa um surfactante totalmente lipofílico e 20 um surfactante hidrofílico. Os valores menores que 10 indicam substâncias com maior caráter lipofílico (solúveis em óleo) e maiores que 10 caracterizam os produtos com maior solubilidade em água (hidrófilos). A Tabela 2 apresenta os valores de HLB para a classificação dos tensoativos.

**Tabela 2** Classificação dos tensoativos quanto ao seu valor de HLB.

VALOR HLB	APLICAÇÃO
0-3	Anti-espumante
4-6	Emulsionantes água em óleo (A/O)
7-9	Umectantes
8-15	Emulsionantes óleo em água (O/A)
13-15	Detergentes
15-18	Solventes (solubilizantes)

*Fonte: Golden Química, 2003*

Conforme os diferentes tensoativos são combinados, obtém-se uma determinada ação e, conseqüentemente, uma aplicação diferente. A seguir, relacionam-se os principais tensoativos utilizados na indústria têxtil.

a) Emulsionantes: sua ação consiste na dispersão de um líquido em outro no qual ele não é miscível. Dois líquidos não são miscíveis quando têm tensões superficiais diferentes. O emulgador é um tensoativo que se localiza na interface, entre os dois líquidos, reduzindo a tensão superficial e com isso impede que as gotículas se juntem novamente. As emulsões podem ser de dois tipos:

– emulsões de óleo em água (O/A) onde a fase dispersa é o óleo e a fase externa é a água. Nesse caso, o emulgador deve ter um caráter mais hidrófilo, ou seja, um valor HLB mais alto;

– emulsões de água em óleo (A/O) onde a fase dispersa é a água e a fase externa é o óleo. O emulgador deve ser lipofílico, ou seja, um valor HLB mais baixo.

- b) Igualizantes: tingimentos são considerados desiguais ou não uniformes quando o substrato não apresenta mesma tonalidade em toda a sua extensão. Os igualizantes são utilizados para evitar manchas, barras e degradês. Esse tensoativo age retendo o corante no banho durante a elevação da temperatura não permitindo que o corante se fixe na fibra.
- c) Antiespumante: os antiespumantes podem ser a base de tensoativos com baixo HLB ou de substâncias não solúveis em água. A espuma é uma emulsão de ar em água. Tal emulsão permanece estável devido aos tensoativos utilizados como dispersantes, igualizantes, entre outros. A substância antiespumante age na estrutura da espuma fazendo com que a mesma perca elasticidade, rompendo-se.
- d) Dispersantes: impedem a reaglomeração dos sólidos e agem como emulgadores nas emulsões, colocando-se nas interfaces.
- e) Umectantes: a principal função do tensoativo é emulgar o ar presente na fibra em água, ou seja, substituir as superfícies de contato ar/fibra por uma superfície de contato água/fibra. Seu objetivo é melhorar o contato da água por entre as fibras facilitando a penetração do corante para todas as partes da fibra.
- f) Detergentes: tensoativos que possuem bom poder de limpeza e/ou são bons emulgadores. Os emulgadores são necessários a fim de que a sujeira removida não possa aderir novamente à fibra. Em alguns casos, são adicionados solventes a fim de se obter um melhor grau de limpeza.
- g) Retardantes: igualizantes constituídos por tensoativos catiônicos e são utilizados no tingimento da fibra acrílica.

- h) Amaciantes: podem ter como base tensoativos catiônicos, aniônicos, não-iônicos e determinados óleos naturais ou polímeros de silicone. As bases catiônicas têm um poder de amaciamento superior aos não-iônicos. A sensação de maciez e volume é dada pela parte lipofílica da base amaciante. Por este motivo, a absorção de água dos materiais têxteis fica prejudicada quando ocorre a aplicação de um amaciante.

#### ***2.1.4 Influência da Qualidade da Água no Processo***

A qualidade da água na indústria têxtil é de primordial importância. Contaminantes, especialmente metais, têm substancial efeito nos processos molhados. Variações na qualidade da água resultam em variações na qualidade dos substratos beneficiados. As exigências podem variar conforme o processo, porém, em princípio, não é recomendado o uso de águas turvas, contendo impurezas em suspensão ou águas com mau cheiro. É sempre importante conhecer o pH, grau de dureza e o conteúdo de metais pesados.

O bom resultado da quase totalidade dos processos de beneficiamento têxtil depende do grau de acidez ou alcalinidade do banho. O tingimento do acrílico é realizado em pH ácido, na faixa de 4,0 a 4,5. Já o tingimento do algodão ocorre em pH alcalino, iniciando com pH neutro e pode variar até 11,0.

Em processos alcalinos, a presença de íons  $\text{Ca}^{+2}$  ou  $\text{Mg}^{+2}$  exerce efeitos prejudiciais em muitos processos de beneficiamento, provocando manchas ou depósitos de substratos. A correção da dureza da água deve ser realizada com o emprego de sequestrantes nos banhos.

Os sais de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  dissolvidos na água, entre outros metais, podem causar precipitações insolúveis ou formar complexos com o corante de difícil dissolução.

Resíduos de Sulfato de Alumínio provenientes do tratamento da água também podem prejudicar o tingimento ocasionando precipitações de corantes. A presença de

cloro causa má reprodutibilidade de tingimentos uma vez que muitos corantes são sensíveis a este composto.

Sedimentos ou matéria orgânica em suspensão, resíduos de flocos de hidróxido de alumínio oriundos do tratamento da água, precipitações de hidróxidos metálicos ou de ácidos graxos podem causar manchas de filtração em tingimentos por circulação do banho.

Segundo NIETO (2000), se os efluentes das indústrias têxteis apresentarem sistemas de tratamento corretamente dimensionados e operados, não causam impacto ambiental significativo. Mas o autor ressalta que no processo industrial, algumas modificações (tecnologias mais limpas) podem ser introduzidas, de modo a resultar na utilização de menos quantidade de água e geração de efluentes líquidos menos contaminantes. Estes efluentes se submetidos aos processos usuais de tratamento, acrescidos de unidades de tratamento terciário (avançado), muitas vezes poderão ser recirculados para o processo produtivo, o que já é feito por algumas empresas do setor têxtil.

### ***2.1.5 Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil***

Devido à sua natureza, os corantes dissolvidos em água são detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto  $1\text{mg.L}^{-1}$ . Esta característica traz vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas por outro lado, pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos banhos de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes.

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de coagulação, floculação (HASSEMER et al., 2002), adsorção (TSANG et al., 2007), precipitação, degradação química (RUFINO et al., 2007), eletroquímica e fotoquímica (SOARES, 2005), biodegradação e processos de separação por membranas.

A técnica de coagulação/floculação (HASSEMER et al., 2002) usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. Seu emprego pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios aos níveis de padrões permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, sua composição e concentração, e a vazão do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ( $Al_2(SO_4)_3$ , amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente.

As técnicas de adsorção (BASAVA RAO et al., 2005) têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, é um método lento, não econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala.

Os tratamentos utilizando degradação química baseiam-se, principalmente, na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio (RUFINO, et al., 2007). As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm-se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da destruição das moléculas do corante. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo. O método de degradação baseado em reações fotoquímicas (SOARES, 2005) tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez

que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta.

Os processos de eletrólise do corante também têm sido empregados como medida alternativa. Neste sistema, a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com a energia usada, além da ocorrência de reações paralelas (com o cloro, por exemplo) a presença de radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, têm diminuído a potencialidade do método.

O uso de processos com membranas, como a nanofiltração e a osmose inversa, também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor (AKBARI et al., 2002). Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas da corrente de permeado ou filtrado. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas, em alguns casos, pode ser difícil.

O uso de processos com membranas combinados com processos físico-químicos é um tratamento muito interessante na produção de água com a finalidade de reuso em alguns processos da indústria têxtil (BES-PIÁ et al., 2005).

De um modo geral, é possível concluir que o tratamento eficiente das águas de rejeito da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo e com médio a alto custo. A implantação destes sistemas requer trabalho substancial de engenharias civil e química, com plantas de grandes áreas de construção e altos investimentos.

É importante lembrar que o lançamento não controlado destes resíduos, em maior ou menor nível de concentração, interfere na absorção da luz pelos vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda em seu transporte para a estação de tratamento de águas municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água), contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população. A adequação de qualquer um dos métodos de tratamento

escolhido para degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. O aumento da diluição destes compostos na presença de outras descargas de origem industrial e doméstica em sistemas de esgoto comum exigiriam procedimentos muito mais complexos, sensíveis e caros para identificação e remoção específica destes corantes.

## **2.2 Processos Físico-Químicos para o Tratamento de Efluentes**

### ***2.2.1 Coagulação/Floculação***

Os processos de coagulação/floculação (CF) são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes, pela sua eficiência e simplicidade de operação. A etapa de coagulação e floculação tem a finalidade de aglomerar as impurezas que se encontram em suspensão em estado coloidal para que possam ser removidas por decantação, flotação e/ou filtração. Nesse processo ocorre a ligação de pequenas partículas dispersas em grandes aglomerados que poderão ser mais facilmente removidos por métodos físicos, como a sedimentação e filtração. Em ambos os processos são necessárias adição de agentes químicos (polieletrólitos e sais de ferro e/ou alumínio) e ajuste adequado do sistema de agitação.

Os processos físico-químicos de CF para o tratamento de efluentes envolvem a adição de produtos químicos para alterar o estado de agregação dos sólidos suspensos e dissolvidos e facilitar sua remoção por sedimentação. Em alguns casos, um excesso de adição química aumenta a dissolução dos constituintes do coagulante no efluente (VERMA et al., 2012).

#### ***2.2.1.1 Coagulação***

A Coagulação é utilizada para remoção de materiais suspensos ou em formas coloidais que não decantam ou podem levar muito tempo para decantação. A coagulação é considerada como o pré-tratamento mais bem sucedido (HUANG et al., 2009; LEIKNES, 2009).

Colóides são aglomerados de átomos ou moléculas nos quais a gravidade não exerce nenhum efeito em sua sedimentação, devido ao seu pequeno tamanho, fazendo com que permaneçam em suspensão, caracterizando assim a estabilidade. A razão desta estabilidade é a repulsão mútua existente entre as partículas coloidais, devido à presença de cargas elétricas negativas inerentes a cada partícula. Neste contexto, a coagulação é o processo de neutralização das forças de repulsão e, conseqüente, desestabilização dos colóides.

A simples adição dos agentes desestabilizadores de colóides ao efluente, entretanto, não garante a eficiência do processo, pois as condições hidrodinâmicas do sistema também devem ser controladas. Para uma boa eficiência do sistema de coagulação, a mistura dos agentes químicos adicionados ao meio líquido deve ser efetiva, ou seja, os agentes químicos devem ser dispersos rapidamente ao longo de todo o volume do tanque de coagulação. Esta etapa promove a imediata difusão dos reagentes, sendo responsável pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas e entre as partículas entre si. Assim, nesta etapa, são produzidos os coágulos que afetam diretamente a cinética do processo posterior de floculação (SCHNEIDER, 1991).

Os processos de separação por membranas (Microfiltração e Ultrafiltração) combinados com coagulação são eficazes na redução do *fouling* da membrana causado por finas partículas. O pré-tratamento de coagulação é mais utilizado quando o efluente possui uma grande quantidade dessas partículas. O tipo e a dosagem de coagulantes interferem na eficácia de remoção das partículas (LEE et al., 2009).

#### **2.2.1.2 Floculação**

A floculação é o mecanismo de transporte das partículas permitindo o contato e o crescimento dos sólidos agregados por meio da adição de agentes floculantes que promovem a formação de aglomerados maiores, aumentando a eficiência do processo de separação. Flocos maiores vão sendo formados a partir da agregação dos pequenos flocos até atingirem o tamanho crítico (quando não ocorre mais o crescimento do floco).

A agitação do meio nesta etapa deve ser suave, suficiente apenas para forçar a aproximação e a aglomeração das partículas e dos flocos, não sendo capaz de promover o choque entre elas, de forma a não romper os flocos já formados (CASSINI, 2008).

### ***2.2.1.3 Agentes Químicos da Coagulação/Floculação***

Os sais metálicos (de ferro e alumínio) têm sido amplamente utilizados nos sistemas de tratamento de efluentes como agentes coagulantes na remoção de impurezas, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas (KHOUNI et al., 2010).

Um fator bastante relevante na escolha do tipo de agentes químicos a serem utilizados é o custo que eles representam no processo. Geralmente, os compostos inorgânicos apresentam preços mais acessíveis do que os polieletrólitos, por unidade de peso. No entanto, a vantagem dos polieletrólitos é que podem ser utilizados em quantidades menores. Por isso, uma análise econômica mais detalhada faz-se necessário na hora de escolher o agente químico.

Os sais sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , na forma aquosa) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) são coagulantes bastante difundidos para o tratamento de efluentes. Eles formam compostos com a água ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) que perdem prótons através da hidrólise. Quando as quantidades adicionadas desses excedem a solubilidade limite do metal, este precipita através da formação de grandes complexos que se separam da solução.

Os polieletrólitos são grandes moléculas orgânicas solúveis em água, formadas por diversos monômeros repetidos sob a forma de cadeias poliméricas. São carregados ionicamente e quando esses grupos se dissociam, o polímero se torna um macro íon que pode ser classificado em catiônico, aniônico ou não iônico, dependendo de sua carga residual (positiva, negativa ou nula).

A configuração da molécula polimérica depende do número de sítios de carga existentes ao longo da cadeia, do grau de ionização dos sítios e da força iônica da solução. Uma vez que os coloides se aderem a sítios específicos da cadeia polimérica,

há uma relação direta entre a dosagem ótima de polímero e a concentração de coloide; uma overdose de qualquer polieletrólito pode vir a tornar o coloide novamente estável.

Segundo SCHNEIDER (1991), a utilização de polímeros é uma excelente opção para a otimização da etapa de sedimentação, pois estes são responsáveis pela formação de flocos mais resistentes e taxas mais elevadas de sedimentação.

## **2.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)**

A filtração por membranas é atualmente uma técnica promissora na produção de água potável e reúso de águas de processos. Pode purificar de forma simples e não-polvente águas naturais, salgadas ou não, bem como águas residuárias (HARRELKAS, 2009).

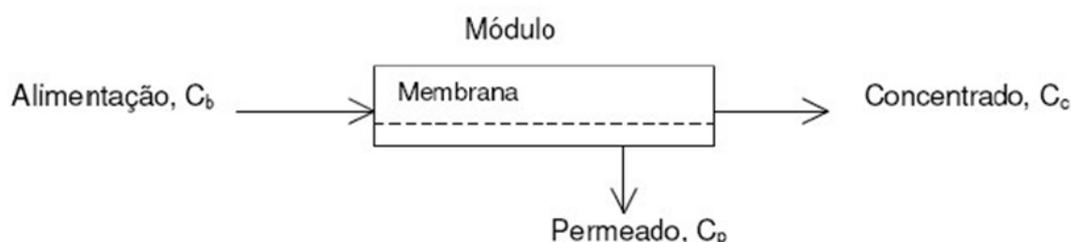
### ***2.3.1 Definições, Classificação e Principais Características dos PSM***

Os PSM são largamente empregados para diferentes aplicações, seja como processos alternativos aos processos de separação convencionais, bem como polimento de efluentes industriais, lixiviados de aterro, produção de água ultra pura para fins industriais ou fins farmacêuticos e reutilização de águas residuárias (CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998).

O objetivo principal dos PSM é a separação, a concentração e/ou a purificação de qualquer componente presente em solução e este pode ser alcançado devido à capacidade da membrana de permitir o transporte de um determinado componente da fase de alimentação mais prontamente que qualquer outro componente presente. Isso ocorre devido às diferenças existentes entre as propriedades físicas e/ou químicas da membrana e dos componentes que permeiam (MULDER, 1996).

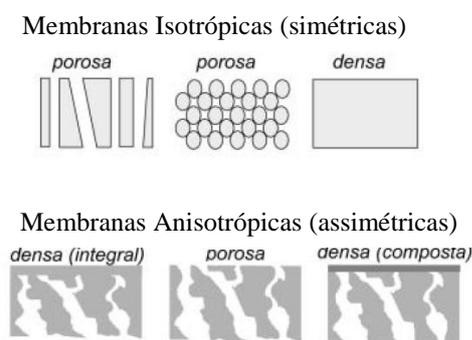
O processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas: a de concentrado e a de permeado. Isto implica que ou a corrente de concentrado ou a de permeado ou ambas será o resultado da separação. As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da mesma. A

solução clarificada flui através da membrana como permeado, conforme é ilustrado na Figura 5.



**Figura 5** Representação esquemática de um processo de separação por membranas. *Fonte: Adaptado de Foust, 1982.*

Várias características são importantes a fim de determinar a aplicabilidade das membranas nos diversos processos de separação. Dentre as mais importantes citam-se o tamanho dos poros, a porosidade, a morfologia, as propriedades do material, as resistências mecânica, térmica e química das membranas (HO e SIRKAR, 1992). Assim, elas podem ser porosas ou densas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas, espessas ou finas, de estrutura simétrica ou assimétrica, entre outras. Na Figura 6 estão apresentadas as morfologias mais comuns observadas na seção transversal de membranas.



**Figura 6** Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. *Fonte: Habert, et al, 2006.*

As membranas são dispostas em módulos para serem utilizadas nos processos, de forma a se ter uma grande área de membrana em um pequeno espaço, Além disso, os módulos devem satisfazer condições hidrodinâmicas para proporcionar uma transferência de massa adequada. Quatro são os módulos comumente utilizados nos PSM: espiral, fibras ocas, tubular e placa e quadro. A espiral é a mais comum e consiste em envelopes de membranas separados por espaçadores e conectado a um tubo central perfurado para coletar o permeado.

Quanto às configurações de escoamento nos PSM são utilizados, basicamente, o modo transversal (*dead-end*) e o modo tangencial (*cross-flow*). No primeiro, a solução de alimentação esco perpendicularmente à superfície da membrana e este tipo de escoamento promove a formação de uma camada semelhante a uma torta na superfície da membrana, devido ao acúmulo das partículas retidas; a espessura desta torta aumenta em função do tempo de duração do processo de filtração e, por conseqüência, o fluxo de permeado diminui. Na configuração *cross-flow*, a alimentação esco tangencialmente à superfície da membrana, gerando o acúmulo de apenas parte das partículas retidas.

### **2.3.2 Parâmetros Característicos do Processo**

O fluxo de permeado e a seletividade de uma membrana são características importantes para avaliar seu desempenho. O fluxo é função das características da membrana, da composição química da alimentação e das condições de operação. A seletividade depende da habilidade de retenção da membrana, e está diretamente relacionada com o tamanho dos poros e dos solutos a serem separados, como também com a afinidade entre o material da membrana e a solução a ser tratada.

#### **2.3.2.1 Fluxo de permeado e Permeabilidade**

O fluxo de permeado é função das características da membrana, tais como espessura, tamanho dos poros, porosidade, morfologia, temperatura de transição vítrea, grau de cristalinidade, entre outros, bem como das características da solução a ser

processada e das condições de operação. Ele representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana, calculado de acordo com a Equação 1.

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

onde:

$J_p$  é o fluxo permeado [ $L \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ];

$V$  é o volume de permeado coletado [L];

$A$  é a área permeável do módulo da membrana [ $m^2$ ]; e

$t$  representa o tempo [s] para coletar o permeado.

Para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado de água é diretamente proporcional ao gradiente de pressão de acordo com a Lei de Darcy, Equação 2.

$$J_p = -L_p \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Onde:

$L_p$  é a constante de proporcionalidade conhecida como permeabilidade hidráulica da membrana e  $\left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)$  é o gradiente de pressão através da membrana.

A permeabilidade hidráulica é uma medida de maior ou menor facilidade de passagem de um dado solvente pela membrana que apresenta uma forte dependência com as características da membrana.

No processamento de soluções o fluxo permeado apresenta inicialmente, um comportamento linear, até atingir o fluxo crítico, a partir deste valor sofre um aumento assintótico à medida que a pressão aumenta até atingir o fluxo limite, ou seja, até que um aumento de pressão, não mais acarrete um aumento de fluxo. Isto se deve aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*.

A temperatura da solução de alimentação também exerce influência sobre o fluxo através da membrana, pois pode afetar as características da solução e, também da membrana. A velocidade de escoamento também influencia no fluxo permeado, pois

com o aumento da velocidade, ocorre um aumento da turbulência do escoamento e consequente diminuição da camada polarizada de concentração.

O pH e a força iônica também são parâmetros que afetam o fluxo, influenciando na solubilidade dos componentes da alimentação, o efeito de cada um deles, entretanto, varia muito em função da solução de alimentação e da membrana utilizada.

### **2.3.2.2 Seletividade**

A seletividade de uma membrana é expressa em função da retenção em relação aos componentes presentes na solução. Os solutos são parcialmente, ou totalmente, retidos pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela.

A retenção observada ( $R_{OBS}$ ) pode ser calculada pela Equação 3:

$$R_{OBS} = (1 - (C_p/C_b)) \times 100 \quad (3)$$

onde:

$C_p$  é a concentração do permeado [ $g.L^{-1}$ ];

$C_b$  é a concentração da alimentação (bulk) do fluido recirculante [ $g.L^{-1}$ ].

A capacidade seletiva de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Nas membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico.

### **2.3.2.3 Fator de Recuperação**

O fator de recuperação (FR) é uma variável limitante do processo porque está diretamente ligado ao fluxo permeado, isto é, à medida que a solução é concentrada o fluxo permeado diminui. O FR é definido conforme a Equação 4.

$$FR = V_p/V_o \quad (4)$$

onde:

$V_0$  é o volume inicial da solução (L);

$V_p$  é o volume de permeado (L);

### ***2.3.3 PSM que Utilizam o Gradiente de Pressão como Força Motriz***

Os processos com membranas são diferenciados de acordo com o tipo de membrana e a força motriz para o transporte das espécies presentes nas fases. Os processos em que a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão através da membrana são classificados em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

Em todos os processos há aplicação de uma força motriz, que resulta em gradientes de pressão e concentração, fazendo com que a água passe através da membrana retendo os sólidos com massa molar maior que a massa molar de corte das membranas. A passagem do fluido pela membrana ocorre sempre paralela a ela, dentro de um vaso de pressão.

A microfiltração (MF) é o processo que visa à retenção das maiores partículas (tamanho nominal de poro entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ), podendo ser utilizadas membranas de estrutura um pouco mais aberta, as quais apresentam resistência hidrodinâmica baixa e, portanto, requerem baixas forças motrizes para a obtenção de elevados fluxos de permeado.

O processo de ultrafiltração (UF) visa à separação de macromoléculas de uma solução aquosa, ou seja, de moléculas cuja massa molar varia entre  $10^4$  e  $10^6$  Da. As membranas de UF apresentam poros menores e, conseqüentemente, uma resistência hidrodinâmica mais elevada, requerendo a aplicação de uma força motriz também mais elevada, quando comparada à MF.

Moléculas orgânicas menores e íons multivalentes podem ser removidos através de nanofiltração (NF), enquanto a osmose inversa (OI) é adequada para a remoção de

espécies dissolvidas com baixa massa molar e íons presentes em soluções. A separação envolve interações físico-químicas entre os componentes permeados e o material da membrana.

#### ***2.3.4 Fenômenos que Limitam o Fluxo de Permeado***

A redução do desempenho da membrana pode ser ocasionada por diversos fatores, dentre eles destacam-se:

- deformação mecânica da microestrutura da membrana;
- fenômeno da polarização por concentração;
- adsorção de solutos;
- formação da camada gel ;
- entupimento dos poros.

A deformação mecânica da microestrutura da membrana, que provoca um decréscimo do fluxo de solvente puro com o tempo, é o fenômeno conhecido como compactação. A compactação consiste no adensamento da microestrutura da membrana, é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais da membrana.

O fenômeno da polarização por concentração ocorre quando há um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana devido ao aumento de concentração do soluto na interface membrana/solução, o que reduz a força motriz para a separação, provocando uma queda no fluxo de permeado. Este fenômeno pode provocar outros efeitos negativos, tais como:

- decréscimo do fluxo permeado devido ao aumento na pressão osmótica próximo à superfície da membrana;

- aumento da passagem de soluto através da membrana;
- precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do composto;
- favorecimento de incrustações por deposição;
- formação de uma camada gel.

Uma causa muito comum da queda do desempenho de membranas é o *fouling*. O termo *fouling* inclui diferentes processos, tais como adsorção de macromoléculas na superfície da membrana ou dentro dos poros, a deposição de substâncias na superfície da membrana, bloqueio total ou parcial dos poros e a formação da camada gel. O *fouling* inclui qualquer depósito sobre ou no interior da membrana que gera um aumento da resistência à permeação e conseqüentemente, uma queda do fluxo permeado. A formação da camada de torta é uma importante causa do declínio do fluxo na filtração de suspensões coloidais, como no caso do processamento de sucos. Para limitar a formação da camada de torta, a limpeza da membrana é usualmente aplicada, sendo relativamente efetiva se a camada de torta for reversível (HUISMAN, et al., 1998).

Geralmente, as fontes de depósitos indesejáveis na superfície da membrana podem ser divididas em quatro principais categorias: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas (orgânico), deposição de partículas (coloidal), bloqueio de poros e adesão e crescimento microbiano (*biofouling*). Mais de uma dessas categorias podem ocorrer, simultaneamente, no mesmo sistema de membranas.

A tendência ao *fouling* de uma membrana pode ser avaliada utilizando vários testes de incrustação, através dos quais é possível medir a queda do fluxo permeado em função do tempo no estado de equilíbrio e em condições de operação constante.

PANDEY et al (2012) apresentaram em seu estudo os principais agentes causadores de *fouling* como obstáculos na aplicação sustentável da OI, bem como as opções de pré-tratamento disponíveis.

### ***2.3.5 Ultrafiltração***

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas usado para concentrar ou fracionar macromoléculas, no qual estas são retidas total ou parcialmente pela membrana, enquanto as pequenas moléculas atravessam a membrana livremente, ou seja, é um processo baseado na separação através da diferença de tamanho entre as partículas e na utilização do gradiente de pressão como força motriz.

Os processos de UF são aplicados na clarificação da solução de alimentação, concentração dos solutos retidos e fracionamento de solutos. Desta forma, a UF é comumente empregada na indústria alimentícia, de bebidas e láctea, em sistemas de tratamento de efluentes e em aplicações médicas e biotecnológicas (HO e SIRKAR, 1992).

As membranas de UF apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm. Soluções contendo solutos numa ampla faixa de massa molar (1 a 1000 kDa) podem ser tratadas por este processo. Como os poros das membranas de UF são menores quando comparados aos da MF, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Por este motivo as diferenças de pressão através da membrana variam na faixa de 2 a 10 bar.

As membranas de UF são caracterizadas pela massa molar de corte (MMC) que indica, aproximadamente, quais moléculas podem ser retidas pela membrana, ou seja, entre 90 e 95% das moléculas de massa molar superior ao MMC da membrana serão retidas durante o processo. Assim, as membranas de UF são capazes de reter partículas cuja massa molar de corte varia entre 300 e 500000 Da; compostos tipicamente retidos neste processo incluem os açúcares, biomoléculas, polímeros e partículas coloidais (HO e SIRKAR, 1992).

As membranas podem ser fabricadas de diversos tipos de materiais inorgânicos, como por exemplo, cerâmicas, metálicas e vítreas; ou ainda podem ser poliméricas. A maioria das membranas de UF utilizadas comercialmente constitui-se de materiais poliméricos, citando-se a polissulfona, o acetato de celulose, as poliamidas e vários polímeros a base de flúor. Além dos materiais poliméricos, alguns materiais cerâmicos também são bastante utilizados, tais como a  $Al_2O_3$  e o  $ZrO_2$ . (MULDER, 1996).

O desempenho de uma membrana depende, além de suas características e das condições de operações, das interações entre o soluto e a membrana (grupos funcionais presentes, natureza de sua superfície, tamanho das moléculas de soluto) e da presença de outros solutos (interações soluto/soluto) (SINCERO e SINCERO, 2003). Segundo VAN DEN BERG (1988) o declínio do fluxo através da membrana é uma das razões mais importantes para que os processos de separação por membranas não sejam mais extensivamente utilizados industrialmente.

O declínio no fluxo, causado pelos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, ocorre quando o soluto retido durante o processo acumula-se na superfície da membrana, resultando em uma camada concentrada. Desta forma, além das propriedades intrínsecas à membrana de UF, suas características de resistência térmica e química e sua tendência ao *fouling* são importantes. Quanto maior a resistência da membrana de UF a elevadas temperaturas, maior a variedade de aplicações destas. Isso se aplica, também, a uma maior resistência em relação ao pH (1 – 14) e aos solventes orgânicos (MULDER, 1996).

#### *UF no tratamento de efluentes*

A UF tem sido particularmente indicada na separação de sólidos suspensos em líquidos e tem substituído o uso auxiliares de filtração, isto é, terra diatomácea e filtros de papel, para clarificação de sucos de frutas e vinhos (HERNANDEZ, et al., 1992).

HARRELKAS et al. (2009) estudaram a aplicação de processos de coagulação-floculação (CF), combinados com PSM e adsorção em carvão ativado no tratamento de efluente têxtil. Na combinação de CF/UF uma remoção de 42% da DQO foi alcançada e

uma redução de 74% da cor. No entanto, a qualidade da água tratada obtida ainda não foi boa o suficiente para ser reutilizada na indústria.

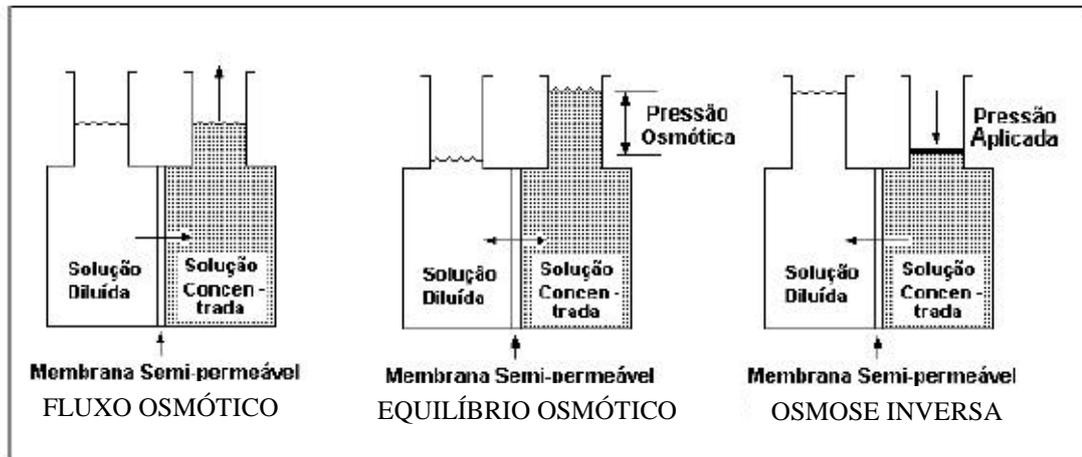
FERSI et al. (2008) estudaram a aplicação do processo de ultrafiltração como pré-tratamento ao processo de nanofiltração no efluente têxtil para reúso da água. Realizaram a comparação entre os resultados obtidos apenas com o processo de NF e os resultados com UF no pré-tratamento. A combinação de PSM proporcionou uma remoção de cor de 95% e uma retenção de sais dissolvidos de 80%, além de um fluxo mais estável, melhorando a eficiência no tratamento quando comparado ao processo de NF apenas.

CHOO et al. (2007) estudaram a combinação do processo de CF com UF em efluente têxtil usando diferentes tipos de coagulantes químicos, obtendo uma remoção de 97% da turbidez. O estudo mostrou que o *fouling* da membrana variou de acordo com o tipo de coagulante usado, enquanto a turbidez e a remoção de compostos orgânicos não sofreu significantes alterações.

### **2.3.6 Osmose Inversa**

Osmose é um fenômeno físico que ocorre quando duas soluções com diferentes concentrações são separadas por uma membrana semipermeável. Há transporte natural do solvente pela membrana do lado menos concentrado para o lado mais concentrado, até que haja equilíbrio entre as pressões osmóticas das duas soluções.

Osmose inversa (OI) é o processo onde o fenômeno da osmose é invertido pela aplicação de pressão superior à pressão osmótica na solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável. A pressão osmótica é uma propriedade coligativa, e é, portanto, proporcional à concentração do soluto, dependente da natureza deste e varia com a sua afinidade e massa molar. Para inverter o fluxo de solvente, é aplicada uma diferença de pressão contrária e maior do que a diferença de pressão osmótica e, conseqüentemente, a separação do solvente e dos solutos se torna possível. A Figura 7 mostra um esquema do fluxo osmótico, do equilíbrio osmótico e da osmose inversa.



**Figura 7** Representação esquemática do fluxo osmótico, equilíbrio osmótico e osmose inversa.

As principais vantagens do processo de OI são (MATTA, MORETTI e CABRAL, 2004; GIRARD e FUKUMOTO, 2000; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006, MULDER, 1991):

- não envolve mudança de fase e não utiliza calor;
- apresenta menor gasto de energia, diminuindo o custo de processo;
- requer pequeno espaço para instalação;
- o permeado apresenta pureza maior que qualquer outro processo de separação;
- equipamento e operação simples;
- diminuição da quantidade de resíduo gerada.

Dentre as desvantagens do processo, podem ser mencionados (MATTA, MORETTI e CABRAL, 2004; GIRARD e FUKUMOTO, 2000; FRANÇA NETA, 2005; JIAO, CASSANO e DRIOLI, 2004; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; MULDER, 1991):

- redução do fluxo devido à polarização de concentração e ao *fouling*;
- altos investimentos em bombas devido às altas pressões utilizadas.

O aumento da produtividade de produto processado com as membranas disponíveis no mercado, o aumento da vida útil das membranas, a obtenção de membranas mais resistentes ao efeito de incrustações (*fouling*), com maior resistência química ao meio no qual são utilizadas e com maiores resistências mecânicas a condições drásticas de operação são algumas características necessárias para melhorar o desempenho dos sistemas de osmose inversa (CARVALHO, 2005).

Em processos de OI, geralmente, o objetivo é purificar ou concentrar soluções que contém diferentes tipos de solutos, onde cada uma dessas substâncias é retida pela membrana. A fim de medir a retenção global de solutos/partículas através da membrana, é necessário que a concentração de sólidos dissolvidos totais na corrente de alimentação e de permeado seja determinada.

A concentração de sólidos dissolvidos totais de soluções aquosas processadas em OI incluem materiais orgânicos em pequenas quantidades e sais dissolvidos em grande quantidade, sendo que somente os sais dissolvidos têm efeito significativo sobre a condutividade elétrica. Assim, medidas de condutividade elétrica podem ser utilizadas para estimar a concentração de sólidos dissolvidos nas correntes de alimentação e de permeado, usando a unidade de microsiemens por centímetro ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) como indicador de concentração.

De acordo com HO e SIRKAR, 1992, a qualidade do produto e o fluxo de solvente são funções da concentração, pressão, temperatura e pH. O fluxo de água, por exemplo, aumenta com o aumento da pressão aplicada. A temperatura afeta o fluxo de água porque um aumento na temperatura resulta em um aumento na pressão osmótica e na permeabilidade do solvente e do soluto. O aumento da permeabilidade do solvente resulta no aumento do fluxo de água. A mudança do fluxo de água com a temperatura pode também ser causada pela mudança da viscosidade da água. O pH exerce forte influência na retenção de solutos orgânicos ionizáveis. Na faixa de pH em que esses solutos estão sob a forma ionizada, a passagem destes íons pela membrana é facilitada.

O fluxo de solvente através das membranas de OI, de acordo com MULDER, 1999, é tão importante quanto à seletividade em relação aos vários tipos de solutos, e é inversamente proporcional à espessura da membrana. A maioria das membranas possui uma estrutura assimétrica ou composta, isto é, uma fina e densa película de membrana (menor que 1  $\mu\text{m}$ ) é suportada por outra camada porosa de maior espessura (50-150  $\mu\text{m}$ ). A resistência ao transporte de solvente através da membrana é determinada, principalmente, pela película fina e densa que também é responsável pelas características de seletividade da membrana. A camada suporte porosa confere resistência mecânica à película. Membranas com estrutura assimétrica podem ter a película seletiva e camada suporte constituídas por materiais poliméricos diferentes, para que cada camada seja otimizada separadamente.

A indústria, de um modo geral, faz grande uso da aplicação de OI para produzir água altamente purificada e, também, para tratar efluentes industriais. O processo de OI também é usado para produzir água potável pela dessalinização da água do mar.

O fluxo de água através da membrana depende das propriedades da membrana, da temperatura da solução, da diferença da pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída. O transporte da água através da membrana é descrito através da Equação 5:

$$Q_w = K_w (\Delta P - \Delta \pi) \frac{A}{l} \quad (5)$$

onde:

$Q_w$  = vazão de água através da membrana ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ );

$K_w$  = coeficiente de permeabilidade da membrana para água ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ );

$\Delta P$  = diferença de pressão através da membrana (Pa);

$\Delta \pi$  = diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa);

$A$  = área superficial da membrana ( $\text{m}^2$ );

$l$  = espessura da membrana (m)

A pressão osmótica é aproximadamente proporcional à concentração da solução e depende das espécies iônicas presentes e da temperatura da solução. Para soluções diluídas, a pressão osmótica é aproximada pela Equação de van't Hoff (6):

$$\pi_i = v_i c_i RT \quad (6)$$

onde:

$\pi_i$  = pressão osmótica do soluto i (Pa);

$v_i$  = número de íons formados na solução;

$c_i$  = concentração molar do soluto ( $\text{mol.m}^{-3}$ );

$R$  = constante dos gases ideais ( $\text{Pa. m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );

$T$  = temperatura absoluta (K).

Conforme AMJAD, 1992, o transporte de sal através da membrana é proporcional à concentração ou diferença de potencial químico através da membrana e é descrito pela Equação 7:

$$Q_s = K_s (\Delta C) A / l \quad (7)$$

onde:

$Q_s$  = vazão de sal através da membrana ( $\text{kg.s}^{-1}$ );

$K_s$  = coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ );

$\Delta C$  = diferença de concentração de sal através da membrana ( $\text{kg.m}^{-3}$ );

$A$  = área superficial da membrana ( $\text{m}^2$ );

$l$  = espessura da membrana (m).

Nesta equação, o transporte de sal através da membrana é dependente somente da diferença de concentração e é independente da pressão aplicada.

LING et al (2011) estudaram processos físico-químicos combinados com PSM de UF e Osmose Inversa com objetivo de remoção de cor de efluente têxtil, utilizando o efluente da indústria após tratamento secundário como alimentação. Foram analisados os parâmetros de DQO, condutividade, sólidos suspensos, turbidez, cloreto, sulfato e

absorbância. Foram utilizadas dois tipos de membranas de OI em módulo plano de 70cm<sup>2</sup>: a BW30 (Dows) e a CPS2 (Hydranautics). Como resultado deste trabalho, ocorreu a remoção de mais de 97% da DQO e sais, permitindo o reuso.

LIU et al (2011) avaliaram e compararam a eficácia do tratamento dos PSM de Osmose Inversa e Nanofiltração de um efluente têxtil com prévio tratamento biológico. Foram observadas a remoção de DQO, a salinidade e o fluxo de permeado. Os resultados mostraram que ambos os processos foram eficientes na remoção de DQO, DBO, salinidade e cor, esta última sendo totalmente removida. A membrana de NF foi mais eficiente na remoção de DQO do que a membrana de OI. No entanto, para remoção de salinidade a membrana de OI apresentou melhor desempenho.

SOUZA et al (2009) investigaram cinco tipo de membranas comerciais , duas de NF, uma de osmose inversa e duas de ultrafiltração para nove tipo de efluentes têxteis. Cada uma das membranas apresentaram resultados distintos para o fluxo de permeado, cor, condutividade e DQO. Uma das membranas de NF testadas foi a que apresentou melhor performance de fluxo de permeado e remoção de cor.

## **Capítulo 3**

### **3. Caracterização da Área de Estudo**

#### **3.1 A Empresa**

O grupo Paramount Têxteis é formado por cinco unidades fabris. Quatro delas situadas no Rio Grande do sul (Esteio, Sapucaia do Sul, Bagé e Uruguaiana) e uma delas em São Paulo (Santa Isabel). A empresa trabalha com marcas como os fios Lansul, Pingouin, Collezione Paramount, Sky Land and Sea e Alfaiataria Paramount. O grupo conta com 2.260 funcionários distribuídos nas cinco unidades (Paramount Têxteis, 2011).

A unidade de Sapucaia do Sul produz fios industriais Lansul, que são fios para malharia em 100% acrílico e também suas misturas, como acrílico/lã; além da linha Pingouin de fios para tricot em acrílico e algodão. A empresa conta com 800 funcionários.

A unidade de Santa Isabel produz, além dos fios Lansul, a Collezione Paramount. São tecidos de pura lã fria, produzidos com fios nobres importados da Austrália, além das suas mesclas: lã com seda, lã com cashmere, lã com algodão, lã com lycra, lã com seda e linho. A empresa conta com, aproximadamente, 1.000 funcionários.

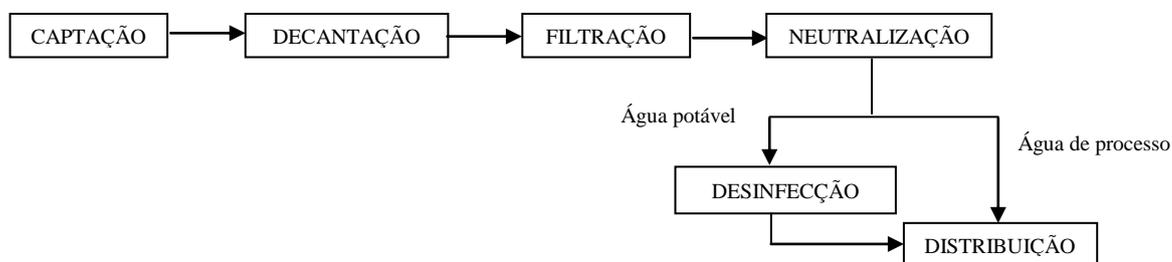
A unidade fabril de Esteio confecciona peças para vestuário para suas próprias marcas: Sky Land and Sea e Alfaiataria Paramount. Também produz para as marcas Le Lis Blanc e Brookfield. A empresa conta com 300 funcionários.

As unidades de Bagé e Uruguaiana produzem *tops* de lã penteada utilizadas nas outras unidades e também exportadas para Europa, Extremo Oriente e Ásia. A unidade de Bagé conta com 100 funcionários e a de Uruguaiana com 60.

### 3.1.1 A estação de tratamento de água na empresa

A empresa em estudo está situada às margens do Rio dos Sinos, onde capta suas águas para utilização tanto para os processos industriais quanto para o consumo de água potável. São bombeados aproximadamente 2.400 m<sup>3</sup> por dia. Esse volume abastece a unidade de Sapucaia dos Sul, e também a de Esteio e vizinhos próximos.

O fluxograma apresentado na Figura 8 mostra de forma simplificada o processo de tratamento de água utilizado na empresa em estudo. As etapas do processo são explicadas brevemente a seguir.



**Figura 8** Fluxograma de processo da ETA da Unidade de Sapucaia.

Coagulação: a água bruta chegando ao misturador, com uma vazão de trabalho determinada, recebe sulfato de alumínio, que possui efeito coagulante. Em um primeiro estágio, faz-se a dispersão do coagulante sob agitação violenta durante 1 minuto, formam-se, então, os primeiros coágulos. Em um segundo momento, a água é agitada lentamente por 15 minutos, formando agregados bem definidos com peso suficiente para sedimentar no decantador.

Decantação: por ação da gravidade, os coágulos formados no misturador precipitam, clarificando parcialmente a água com a separação da matéria indesejada, que se deposita no fundo do decantador.

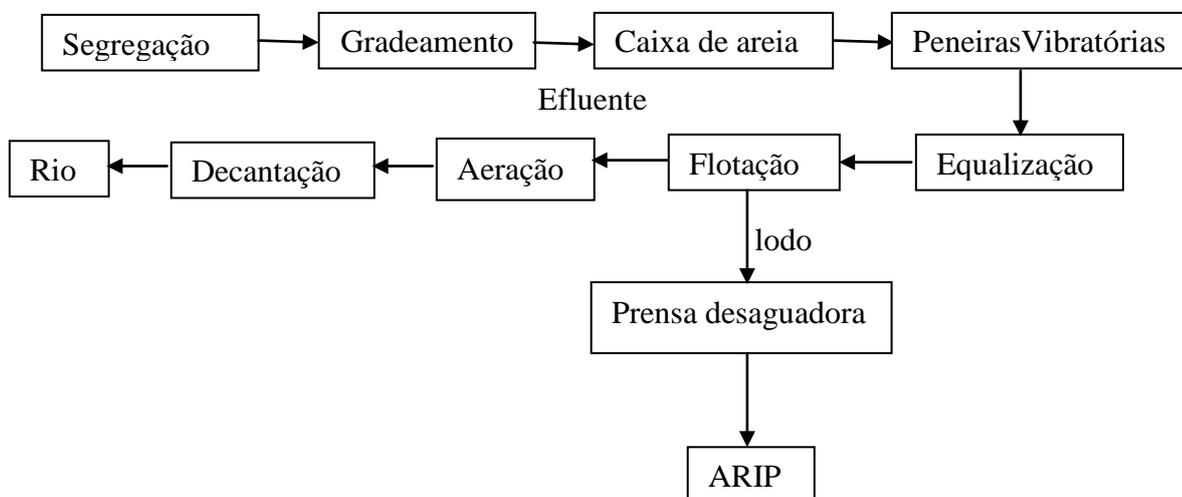
Filtração: a água vinda do decantador passa por camadas de areia, acomodadas em diferentes tamanhos que retêm o material em suspensão e parte da matéria em solução reduzindo o conteúdo bacteriano, germes e micro-organismos. É a fase em que a água está totalmente clarificada e dentro dos limites exigidos pelo padrão, podendo ser utilizada industrialmente.

Neutralização: consiste na correção da acidez natural adquirida pelo efeito do tratamento coagulante. Para tal adiciona-se uma dosagem de carbonato de sódio tornando-a neutra.

Desinfecção: para tornar a água própria para consumo humano, faz-se a desinfecção através da adição de hipoclorito de sódio, que possui alto poder bactericida, a fim de eliminar os micro-organismos patogênicos.

### 3.1.2 A Estação de Tratamento de Efluentes na Empresa

A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa destina-se ao tratamento de aproximadamente 100m<sup>3</sup>/h de efluentes provenientes da tinturaria operando 24 horas por dia. A Figura 9 apresenta de forma simplificada o processo de tratamento de efluentes utilizado na empresa em estudo. As etapas do processo são explicadas brevemente a seguir.



**Figura 9** Fluxograma de processo da ETE.

Segregação: todos os despejos industriais líquidos gerados são separados para que seu tratamento seja realizado. Esses despejos são conduzidos por uma tubulação até o sistema de tratamento.

Gradeamento: os despejos que vêm por gravidade passam por um dispositivo com barras paralelas igualmente espaçadas retendo sólidos grosseiros, perdendo parte da carga poluidora e evitando a danificação das bombas.

Caixa de areia: nesta unidade há redução da velocidade de passagem dos despejos permitindo que partículas de areia ou outros detritos pesados se depositem no fundo.

Peneiras Vibratórias: onde ficam retidas as partículas de menor granulometria, que não foram separadas na caixa de areia.

Equalização: no tanque de equalização é feita a homogeneização do efluente promovendo a correção do pH e homogeneização de temperatura a fim de evitar a existência de desequilíbrio de caráter ácido ou básico, quente ou frio, no sistema de tratamento. O ajuste de pH é feito por meio de adição de ácido sulfúrico ou soda cáustica, caso necessário, para atingir a faixa de 8,5 a 10,0. O tanque de equalização com capacidade para 100 m<sup>3</sup> de volume contém 4 aeradores flutuantes de 5 Hp cada.

Flotação: a água proveniente da equalização segue para o sistema de flotação por ar dissolvido recebendo adição de solução de sulfato de alumínio e solução de polieletrólito e ar. A remoção de carga orgânica nesta etapa é em torno de 50%.

O lodo Classe I formado na flotadora é raspado e enviado para reservatórios, chamados de tinas, com teor de umidade de 95% onde recebe polieletrólito catiônico para se tornar mais volumoso. É, então, prensado na prensa desaguadora e depois transportado para a Área de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). O líquido percolado na prensa retorna para a estação de tratamento de efluentes.

A parte líquida do efluente que sai das flotadoras segue para o tanque de aeração e, posteriormente, para o decantador.

Aeração: A aeração artificial é obtida através de um sistema de aeração de fundo com ar comprimido sendo injetado no efluente. A ação desses dispositivos de aeração consiste em dissolver no interior do líquido o oxigênio do ar atmosférico e em manter a

massa sob aeração constante e agitação de forma a homogeneizar seu conteúdo e impedir que partículas em suspensão se depositem no fundo do tanque de aeração.

Nesta etapa são somados ao efluente, os esgotos de banheiro provenientes da unidade de Esteio e Sapucaia do Sul. Os esgotos contêm micro-organismos que, ao ingressarem no tanque de aeração, encontram condições ambientais extremamente propícias ao seu desenvolvimento. Há matéria orgânica em abundância e concentrações de oxigênio dissolvido (suprido pelos compressores de ar). Essas duas condições aliadas à presença de nutrientes básicos (nitrogênio e fósforo) normalmente encontrados em esgotos domésticos, além da temperatura e pH, permitem a esses organismos se reproduzirem rapidamente. Tais colônias formam os chamados flocos do lodo ativado no tanque de aeração. Assim sendo, o efluente líquido do tanque de aeração é submetido à decantação.

Decantador Secundário: onde ocorre a sedimentação dos flocos de lodo ativado que se mantinham em suspensão no tanque de aeração. O líquido removido junto à superfície do decantador secundário é descarregado no corpo receptor. O lodo é separado e recirculado ao tanque de aeração e deve ser extraído tão logo se forme.

## **Capítulo 4**

### **4. Materiais e Métodos**

O presente Capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados neste estudo. Primeiramente é apresentada uma caracterização do efluente industrial e na sequência são detalhados os produtos químicos utilizados no processo físico-químico de pré-tratamento, as membranas e equipamentos utilizados nos experimentos de UF e OI. Também, são descritas as metodologias experimentais e analíticas empregadas no presente estudo.

#### **4.1 Materiais**

##### ***4.1.1 Efluente industrial***

O efluente utilizado nos experimentos foi oriundo da Paramount Têxteis®(Sapucaia/RS) coletado na descarga do efluente, após o tratamento físico-químico e biológico realizado na empresa.

Com a finalidade de determinar as principais características do efluente estudado, realizaram-se análises de pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, DQO e TOC no efluente industrial logo após sua coleta. Tais parâmetros encontram-se apresentados na Tabela 4 da Seção 5.1 . Os métodos de análise utilizados seguiram

as normas contidas no Standard Methods (EATON, et al., 1995) e encontram-se descritos na Seção 4.2.6.

As amostras simples de efluente, em um total de três, foram conservadas sob refrigeração, por um período de 20 dias, após serem acidificadas até pH 4,0. Esse procedimento foi adotado a fim de conservar as propriedades reais do efluente evitando a proliferação de micro-organismos.

#### ***4.1.2 Produtos Químicos***

O ajuste de pH do efluente de alimentação foi realizado utilizando hidróxido de sódio (pureza analítica) da Cromato Produtos Químicos e ácido clorídrico (pureza analítica) da FMaia.

A preparação das soluções do tratamento físico-químico foram realizadas utilizando os coagulantes sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) da Cromato Produtos Químicos e o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da Merck. O floculante usado foi o polieletrólito aniônico granulado da marca PRAESTOL 2540 TR.

Os testes de retenção salina foram realizados previamente aos testes de OI e, para tanto, foi utilizada uma solução de NaCl fornecido pela Nuclear.

A limpeza química das membranas foi feita com soluções preparadas a partir de hidróxido de sódio (pureza analítica) e ácido acético (pureza analítica) da Cromato Produtos Químicos.

#### ***4.1.3 Membranas***

As membranas de ultrafiltração utilizadas no experimento são folhas planas com 1 m<sup>2</sup>, fornecidas pela DBFiltros® (Ribeirão Preto/SP, Brasil) e fabricadas pela empresa Synder Filtration® (Vacaville, USA). De acordo com o fabricante, a temperatura máxima de operação das membranas é de 65 °C, operam na faixa de pH de 1 a 11 e a pressão máxima de operação é de 140 psi (9,84 kgf/cm<sup>2</sup> ou 9,65 bar). O

material da membrana de UF testada é polietersulfona (PES) com massa molar de corte (molecular weight cut off) de 10 kDa.

Nos experimentos de osmose inversa foram utilizadas membranas de OI comerciais compostas de poliamida, carregadas negativamente e suportadas em polissulfona. As membranas utilizadas no módulo para membrana plana foram provenientes do fabricante Hydranautics, denominadas CPA3, e aquelas usadas no módulo em espiral foram fabricadas pela FILMTEC, denominadas BW30. Na Tabela 3 estão apresentadas algumas das características operacionais das membranas de OI fornecidas pelo fabricante.

**Tabela 3** Características operacionais das membranas de osmose inversa.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>HYDRANAUTICS/CPA3</b>	<b>FILMTEC/BW 30</b>
Pressão máxima de operação (bar)	41,6	41
Temperatura máxima de operação (°C)	45	45
pH de operação	3-10	2-11
Tolerância ao cloro livre (ppm)	<0,1	<0,1
Retenção de NaCl característica (%)	99,6	99,5
Área da membrana (cm <sup>2</sup> )	59,4	7000

A escolha das membranas baseou-se na fundamentação teórica e também na disponibilidade dos materiais em laboratório.

#### **4.1.4 Equipamentos**

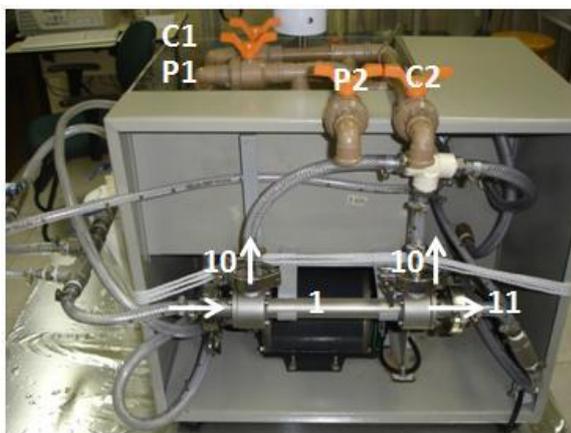
Os testes de dosagens de coagulantes e floculante foram conduzidos em um jar-test da Alfa Tecnoquímica, modelo JL 2001, com controle de velocidade das pás e iluminação.

O sistema de membranas, utilizado nos experimentos de OI e UF é constituído pelos seguintes equipamentos e acessórios:

– um tanque de alimentação com 26 L de capacidade, com sistema de aquecimento por serpentina ligado a um banho (HAAKE DC-30) para controle da temperatura;

- uma bomba de deslocamento positivo (PROCON) que transporta o fluido (água ou efluente) através da tubulação;
- um pré-filtro (Hidro Filter, Hidro Filtros do Brasil Ind. E Com. Filtros Ltda., tamanho nominal de poros de 1  $\mu\text{m}$ ) cujo objetivo é a retenção de partículas suspensas que possam incrustar a membrana;
- a membrana encontra-se no interior do módulo de aço inoxidável, com escoamento tangencial;
- o fluido que atravessa a membrana divide-se em duas correntes: uma de permeado e outra de concentrado, a qual retorna para o tanque de alimentação;
- dois manômetros (Aquila Tecnologia, com escala até 10 bar), um posicionado na entrada do módulo e outro na saída do concentrado, que indicam a perda de carga da corrente de alimentação durante o escoamento;
- o controle de pressão se dá através de duas válvulas, uma do tipo agulha, e outra do tipo gaveta. A linha de recirculação, além de controle da pressão tem também o objetivo de controlar a velocidade de escoamento do fluido.

Na Figura 10 é mostrada uma fotografia do sistema utilizado. Nessa figura as tubulações C e P permitem que o sistema seja operado no modo de reciclo total, com o retorno do concentrado (C) e do permeado (P) ao tanque de alimentação (C1 e P1), ou no modo batelada, quando o permeado (P2) é removido do sistema e o concentrado retorna ao tanque de alimentação, ou no modo de passagem única quando ambos, o permeado e o concentrado (C2 e P2), são recolhidos do sistema.



**Figura 10** Fotografia do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (10) Corrente de permeado, (11) Corrente de concentrado, (C1) Retorno de concentrado, (C2) Coleta do concentrado, (P1) Retorno do permeado e (P2) Coleta do permeado.

Nos experimentos de UF foi utilizado um módulo plano de membranas com 59,4 cm<sup>2</sup> de área fabricado em aço inoxidável com escoamento tangencial que pode ser visualizado na Figura 11.



**Figura 11** Fotografia do módulo plano de UF, com vista do compartimento com a membrana.

Nos processos de OI foram utilizados dois módulos: o plano de aço inoxidável com 59,4 cm<sup>2</sup> de área e outro espiral com 7.000 cm<sup>2</sup> de área, ambos com escoamento tangencial. Na Figura 12 está apresentada uma fotografia do módulo espiral de OI utilizada nos experimentos.



**Figura 12** Fotografia do módulo espiral de OI utilizado nos experimentos.

O equipamento utilizado para validar os resultados obtidos junto à empresa foi um tanque de tingimento de escala laboratorial de 1 L, da marca Turbo Color e fabricante AHIBA, Dye Machines de propriedade da Paramount Têxteis®. O procedimento encontra-se descrito na Seção 4.2.5.

## **4.2 Metodologia Experimental**

Os experimentos foram conduzidos em três etapas. A primeira etapa consistiu nos ensaios físico-químicos de coagulação/floculação, os quais objetivaram o pré-tratamento do efluente para a etapa de separação por membranas; a segunda etapa referiu-se a processos de ultrafiltração; e a terceira por processos de osmose inversa.

### ***4.2.1 Processos físico-químicos para o tratamento de efluentes***

Na primeira etapa de coagulação/floculação (CF) as condições ótimas foram determinadas em função da dosagem de coagulante, do tipo do coagulante e da dosagem de floculante. Essa etapa foi subdividida em duas: uma de testes de dosagens e tipos de coagulante e outra de dosagem de floculante.

Foram testadas diferentes dosagens de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) em um equipamento de teste de jarros. As dosagens testadas para cada um deles foram de 30, 50, 70 e 100  $\text{mg.L}^{-1}$  em pH 7, uma vez que este é o pH ideal, segundo o fornecedor, para a aplicação do floculante na etapa seguinte. Um volume de 500 mL de amostra do efluente com coagulante foi colocado nos frascos. A amostra sofreu uma mistura rápida ( $180 \text{ min}^{-1}$ ) durante 1 min e posterior mistura lenta ( $30 \text{ min}^{-1}$ ) por 3 min. Após isso, a amostra permaneceu em repouso por 15 min para decantação das partículas.

Para cada um dos melhores resultados de dosagens de coagulantes obtidos, a eficiência de aplicação de duas dosagens (0,2 e 0,4  $\text{mg.L}^{-1}$ ) de um auxiliar de floculação aniônico de nome comercial Praestol 2540TR foi avaliada.

Foram realizadas leituras de condutividade elétrica e turbidez das amostras clarificadas, além da análise visual para determinar a dosagem de floculante mais adequada.

#### ***4.2.2 Processo de Separação por Membranas (PSM) - Ultrafiltração***

A etapa do tratamento com separação por membranas iniciou com a utilização da ultrafiltração. Para tanto, a membrana foi compactada na pressão de 6 bar e a caracterização foi realizada através da permeabilidade hidráulica a 25°C. Para a determinação da permeabilidade hidráulica o processo foi conduzido variando a pressão de operação de 6 até 1 bar, em intervalos de um bar. Um volume de permeado foi coletado e o tempo necessário para coletar esse referido volume foi cronometrado. Os testes foram realizados em triplicata.

O efluente previamente tratado com C/F foi inserido no sistema de membranas e determinada a permeabilidade do efluente nas mesmas condições de operação da permeabilidade hidráulica. Em seguida, realizou-se a determinação do fator de concentração da membrana através da passagem de efluente no sistema na pressão de 3 bar. Operou-se o sistema no modo batelada, onde todo o permeado

gerado foi removido do sistema pela abertura da válvula em P2 (conforme Figura 10).

Foram coletadas amostras de permeado e concentrado para posterior caracterização dos parâmetros de interesse.

Realizou-se nova determinação de permeabilidade hidráulica para comparar o desempenho da membrana antes e após a passagem do efluente, e desta forma, verificar a tendência ao *fouling*. As amostras de efluente de alimentação, coagulado/floculado, permeado global e concentrado global (e também suas alíquotas) tiveram seus parâmetros analisados para verificar a eficiência dos tratamentos.

#### ***4.2.3 Processo de Separação por Membranas (PSM) – Osmose Inversa***

Na terceira etapa foram utilizados dois módulos de OI : um módulo plano e outro espiral. Os experimentos realizados com ambos seguiram o procedimento descrito a seguir.

A caracterização da membrana foi realizada através do ensaio de retenção salina e de permeabilidade hidráulica. Para tanto, o processo foi conduzido variando a pressão de operação de 6 a 1 bar e coletado um volume determinado de permeado. O tempo necessário para coletar esse referido volume foi cronometrado e dessa forma pode-se determinar o fluxo do processo.

O efluente previamente tratado com C/F foi inserido no sistema e determinada a sua permeabilidade nas mesmas condições de operação da permeabilidade hidráulica.

Para a determinação da retenção salina adicionou-se ao tanque uma solução de  $1.500 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto de sódio em um volume de 10 L em temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ . O modo de operação foi reciclo total. Realizaram-se medidas de

condutividade elétrica dos permeados obtidos em cada pressão e também das alíquotas de concentrado.

A determinação do fator de retenção foi realizada apenas com o módulo espiral, através da passagem de efluente no sistema na pressão de 5 bar. Todo o permeado gerado foi removido do sistema pela abertura da válvula em P2 (conforme Figura 10).

Foram coletadas amostras de permeado e concentrado para posterior caracterização dos parâmetros de interesse.

#### ***4.2.4 Limpeza do Sistema de Membranas***

A limpeza química das membranas consistiu em duas etapas descritas a seguir.

1- Limpeza alcalina - lavagem com solução básica de NaOH de pH 8 em água desmineralizada.

2- Limpeza ácida – 5 g.L<sup>-1</sup> de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) em água desmineralizada.

Em cada etapa da limpeza química, inicialmente foi realizada uma lavagem com a solução de limpeza, visando remover do sistema o excesso do *fouling*, bem como preencher os módulos e tubulações com a solução. Posteriormente, foi preparado um novo volume de solução, o qual foi recirculado por 1 hora, com retorno total de concentrado e permeado ao tanque de alimentação. Após 1 hora de recirculação, as membranas foram deixadas de molho na solução de limpeza por 30 minutos e enxaguadas em seguida. Esse procedimento foi repetido duas vezes. Após nova limpeza química da membrana foi realizada nova permeabilidade hidráulica para verificar a eficácia da mesma.

#### ***4.2.5 Tingimento em escala laboratorial***

Um teste em escala laboratorial foi realizado na Paramount Têxtil® para validar os resultados obtidos nos experimentos, com o objetivo de atender aos padrões de qualidade do produto final. Para tal foram escolhidas as cores branco e rubro, por se tratarem das cores mais problemáticas no processo de tingimento, segundo histórico da empresa, principalmente em épocas de estiagem, em que a água bruta captada do rio apresenta elevado teor de sólidos suspensos e conseqüentemente elevada turbidez.

A bobina de fio cru foi acoplada no tanque e água de banho de tingimento foi carregada no sistema. Foram utilizados 700 mL de efluente tratado pelo processo físico-químico de coagulação/floculação seguido de processos de separação por membranas de osmose inversa. Os produtos de tingimento foram adicionados conforme receita formulada pela empresa e esperou-se o tempo necessário para que o processo de tingimento fosse completado. Os agentes químicos adicionados foram:

- para o branco: acidulante, dispersante, retardante, igualizante, amaciante e corantes;

- para o rubro: anticorrosivo, complexante e dispersante, detergente, acidulante, amaciante, alvejante e branqueador ótico.

A bobina, já tinta, foi seca e a partir dela foi confeccionado um tricô para análise do controle de qualidade. Os parâmetros analisados foram: cor, para verificar se atende ao padrão de cartela desenvolvido pela empresa; uniformidade da cor, para verificar a presença de partes manchadas no tricô; solidez, para verificar a fixação do corante e; maciez, para verificar a sensibilidade ao tato.

#### ***4.2.6 Análises físico-químicas***

As amostras de efluente tratado pelo processo físico-químico, permeado global, concentrado global, bem como suas alíquotas tiveram seus parâmetros analisados de modo a permitir a comparação com os parâmetros apresentados para o efluente de alimentação. As análises de pH e TOC e condutividade elétrica foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A cor e a turbidez foram realizadas no laboratório da empresa Paramount Têxteis®. A Análise de DQO foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Laborquímica (Canoas/RS) e os resultados estão apresentados nos laudos dos Anexos B, C, D, E e F.

As análises realizadas durante este trabalho seguiram as normas contidas no Standard Methods (EATON, *et al.*, 1995); os métodos e equipamentos utilizados são apresentados a seguir.

##### *Medidas de pH*

Para as medidas do pH das amostras de efluente utilizou-se um pHmetro da marca DIGIMED DM-20, calibrado com as soluções padrão indicadas pelo fornecedor. As análises foram realizadas em triplicata.

##### *Medidas de Condutividade Elétrica*

Para as medidas de condutividade elétrica utilizou-se um condutivímetro da marca DIGIMED DM-31, com eletrodo modelo DMC-010M e  $K=1 \text{ cm}^{-1}$ . O equipamento foi calibrado com uma solução padrão de  $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , fornecida pela OAKTON. As análises foram realizadas em triplicata.

##### *Medidas de Turbidez*

Para as medidas de turbidez utilizou-se um turbidímetro da marca Hach, modelo 2100 P portátil fabricado por Hach Company.

### *Medidas de Cor*

Para as medidas de cor utilizou-se um colorímetro da marca Aqualytic, modelo PC Compact Color e fabricante Empresas Tintometer.

### *Análise de Carbono Orgânico Total*

As amostras foram quantificadas pelo teor de carbono orgânico total - TOC modelo TOC-VCSH®, Shimadzu®, Kyoto, Japão).

### *Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)*

As análises de DQO foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas Laborquímica seguindo a norma 5220 B do Standard Methods (Eaton *et al.*, 1995).

## Capítulo 5

### 5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das três etapas do trabalho: processos físico-químicos de coagulação e floculação; ultrafiltração e osmose inversa, bem como os resultados obtidos na etapa de validação dos experimentos por parte da empresa.

#### 5.1 Avaliação da Eficiência do Processo Físico-Químico de Coagulação/Floculação

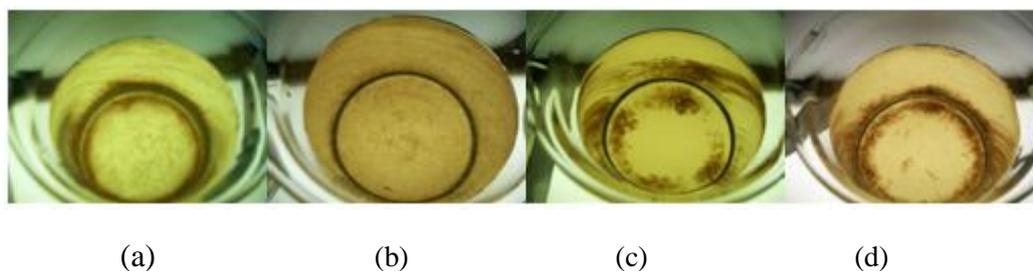
A Tabela 4 apresenta os resultados da caracterização do efluente industrial.

**Tabela 4** Caracterização do Efluente De alimentação.

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>
pH	7,0
Cor (ppm/Pt)	612
Turbidez (NTU)	28,1
Condut. Elét.(mS/cm)	2680
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	174
TOC (mg/L)	38,2

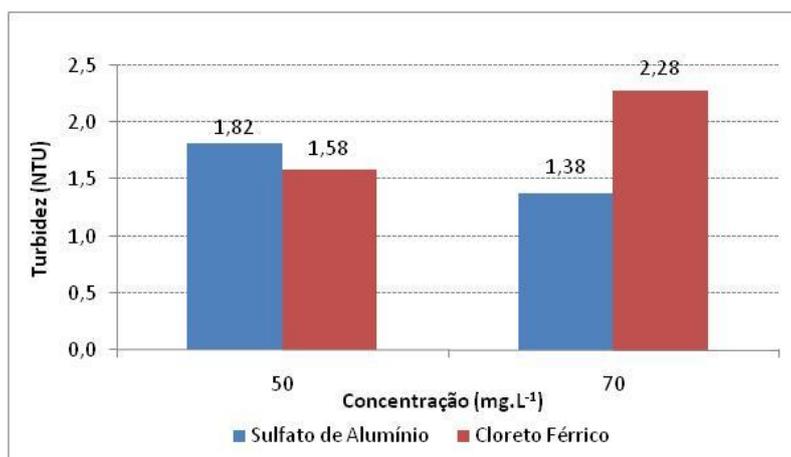
### 5.1.1 Coagulação

A Figura 13 apresenta fotografias dos ensaios realizados com sulfato de alumínio, as quais permitem a comparação visual da qualidade da água tratada. Da esquerda para a direita, as dosagens foram 30, 50, 70 e 100 mg.L<sup>-1</sup> de coagulante. Semelhantes formações foram obtidas com o cloreto férrico. Através da análise visual foi possível observar - tanto para o sulfato de alumínio, quanto para o cloreto férrico - que as melhores concentrações obtidas foram de 50 e 70 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 13** Análise visual do resultado do teste de jarros com coagulante sulfato de alumínio: a) 30 mg.L<sup>-1</sup>, b) 50 mg.L<sup>-1</sup>, c) 70 mg.L<sup>-1</sup> e d) 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Na Figura 14 estão apresentados os resultados obtidos para a turbidez final da solução tratada com cada um dos coagulantes, nas concentrações de 50 e 70 mg.L<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que a turbidez do efluente de alimentação é de 28 NTU; observa-se que os melhores resultados de redução da turbidez com a utilização do sulfato de alumínio foi na dosagem de 70 mg.L<sup>-1</sup>, implicando em uma redução de 95 % com relação ao efluente de alimentação; e para o cloreto férrico na dosagem de 50 mg.L<sup>-1</sup>, implicando em uma redução de 94,4%.



**Figura 14** Turbidez do efluente tratado em função da dosagem e do tipo de coagulante.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de condutividade elétrica e turbidez para as diferentes dosagens de coagulantes. A condutividade elétrica sofreu variação associada à dosagem e ao tipo de coagulante. Segundo BES-PIÁ *et al* (2005) esta variação está mais associada ao tipo de coagulante do que ao pH ou outros fatores.

**Tabela 5** Resultados de condutividade elétrica e turbidez para as diferentes dosagens de coagulantes.

Nº amostra	Tipo coagulante	Coagulante (mg.L <sup>-1</sup> )	Condutividade elétrica (mS/cm)	Turbidez (NTU)
EA	-	-	2680	28,1
1	Sulfato de Alumínio	50	2,44	1,82
2	Sulfato de Alumínio	70	2,34	1,38
3	Cloreto Férrico	50	2,46	1,58
4	Cloreto Férrico	70	2,41	2,28

EA=Efluente de alimentação

### 5.1.2 Floculação

Com base nos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5 Resultados de condutividade elétrica e turbidez para as diferentes dosagens de coagulantes.

A Figura 15 apresenta os resultados visuais para as dosagens de 0,2 (a) e 0,4 (b)  $\text{mg.L}^{-1}$  no efluente coagulado com sulfato de alumínio ( $70 \text{ mg.L}^{-1}$ ).



(a)

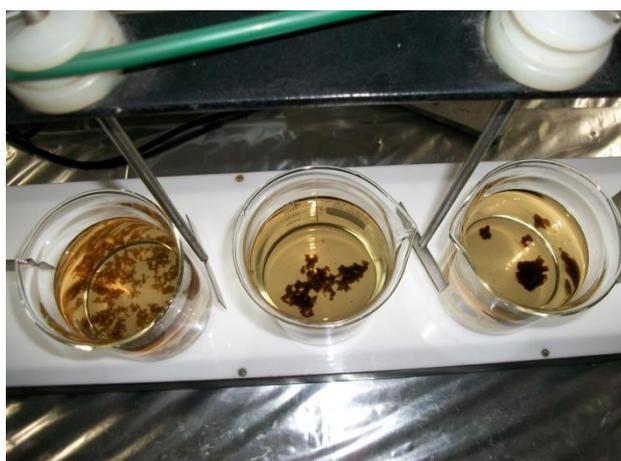
(b)

**Figura 15** Efeito da dosagem de floculante no efluente tratado com  $70 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato de alumínio

(a)  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e (b)  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$

O melhor da floculação pela análise visual foi obtido para a concentração de  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante conforme pode ser observado na Figura 15.

A Figura 16 apresenta o resultado visual da dosagem de floculante nas concentrações de  $0,2$ ,  $0,3$  e  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , no efluente coagulado com cloreto férrico ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) da esquerda para a direita. Uma dosagem intermediária de floculante ( $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi testada e escolhida como melhor análise visual, uma vez que os resultados visuais apontavam para um possível excesso de floculante na concentração de  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ .

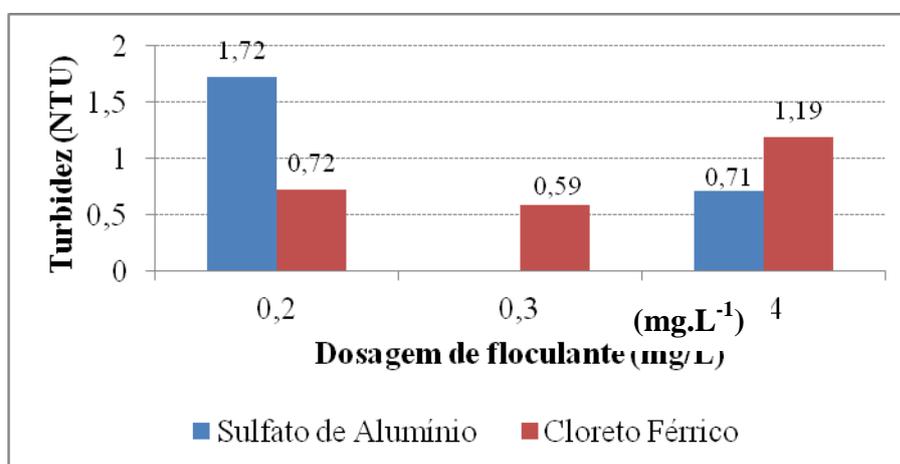


(a) (b) (c)

**Figura 16** Efeito da dosagem de floculante no efluente tratado com  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto férrico

(a)  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  ; (b)  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  e (c)  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$

A Figura 17 mostra os valores de turbidez obtidos com as diferentes dosagens de floculante.



**Figura 17** Resultados de turbidez para experimentos de C/F com sulfato de alumínio ou cloreto férrico ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) para diferentes dosagens de floculante.

A Tabela 6 apresenta os dados completos de dosagens de coagulante e floculante e os resultados das medições de condutividade elétrica e turbidez.

**Tabela 6** Resultados de turbidez e condutividade elétrica para as melhores dosagens de coagulante ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  70 ppm e  $\text{FeCl}_3$  50 ppm) e diferentes dosagens de floculante.

Coagulante	Concentração coagulante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Concentração floculante ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Condutividade elétrica ( $\text{mS/cm}$ )	Turbidez (NTU)
Sulfato Alumínio	70	0,2	2,31	1,72
	70	0,4	2,30	0,71
Cloreto Férrico	50	0,2	2,32	0,72
	50	0,3	2,32	0,59
	50	0,4	2,36	1,19

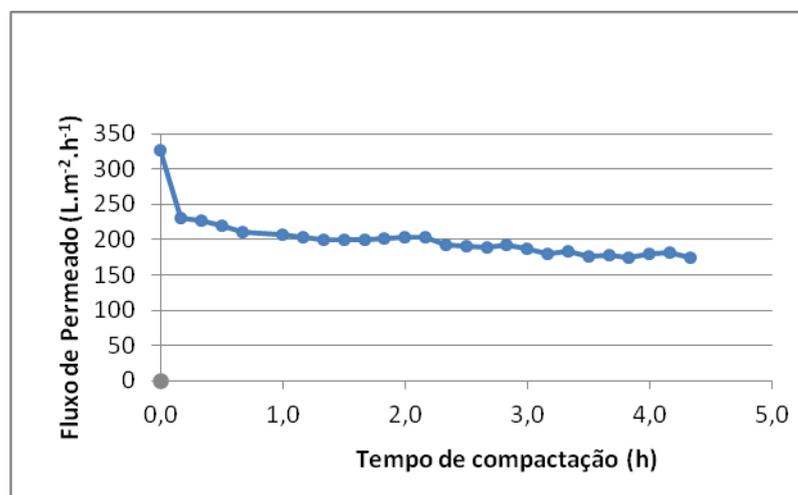
As concentrações ótimas para o processo de CF determinadas no presente estudo foram  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto férrico e  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante. Com essas concentrações, o processo de C/F reduziu a turbidez do efluente de alimentação de 28,1 NTU para 0,59 NTU, o que representa uma redução de 98% de turbidez no efluente.

HARRELKAS et al, 2009, estudaram o tratamento de efluente têxtil usando coagulação- floculação combinados à processos de separação por membranas ou adsorção com carvão ativado. Na etapa de CF foram testadas duas dosagens do coagulante sulfato de alumínio (20 e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Para cada dosagem de coagulante foram realizadas experimentos sem e com adição de coagulante ( $4 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O melhor resultado obtido em termos de redução de turbidez foi na condição de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de coagulante e com adição de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante.

## 5.2 Ultrafiltração

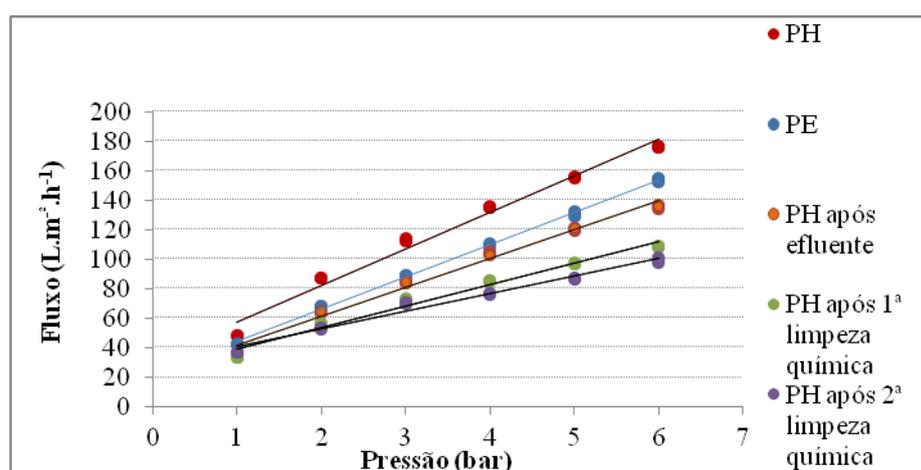
Inicialmente a membrana foi compactada e caracterizada em relação à sua permeabilidade hidráulica. A Figura 18 apresenta o resultado de compactação da membrana de ultrafiltração de 10 kDa com água destilada com pressão de entrada de 6 bar e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Observa-se que a membrana inicialmente apresenta-se descompactada, apresentando fluxos de permeado superior ao real e que o tempo de

compactação foi em torno de 4h. Esta redução no fluxo permeado mostra que a membrana possui uma estrutura bastante suscetível ao adensamento, o que evidencia uma morfologia assimétrica com possíveis defeitos (macrovazios).



**Figura 18** Fluxo de permeado em função do tempo para os experimentos de compactação das membrana de 10 kDa (pressão de 6 bar, temperatura de 25 °C).

A Figura 19 mostra as curvas de fluxo permeado de água em função da pressão transmembrana antes e após a passagem do efluente, após as limpezas da membrana e também do fluxo permeado de efluente em função da pressão.



**Figura 19** Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para água e para o efluente (25°C). PH=permeabilidade hidráulica; PE=permeabilidade do efluente

Nessa figura observa-se que para as pressões mais elevadas, o fluxo de permeado aumenta, tanto para a água quanto para o efluente, no entanto, é menor para o efluente. É possível observar um comportamento linear em virtude dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), apresentados na Tabela 7, terem sido superiores a 0,98 em todos os casos. A determinação das permeabilidades pode ser feita através de seus coeficientes angulares das equações de retas também apresentadas na tabela.

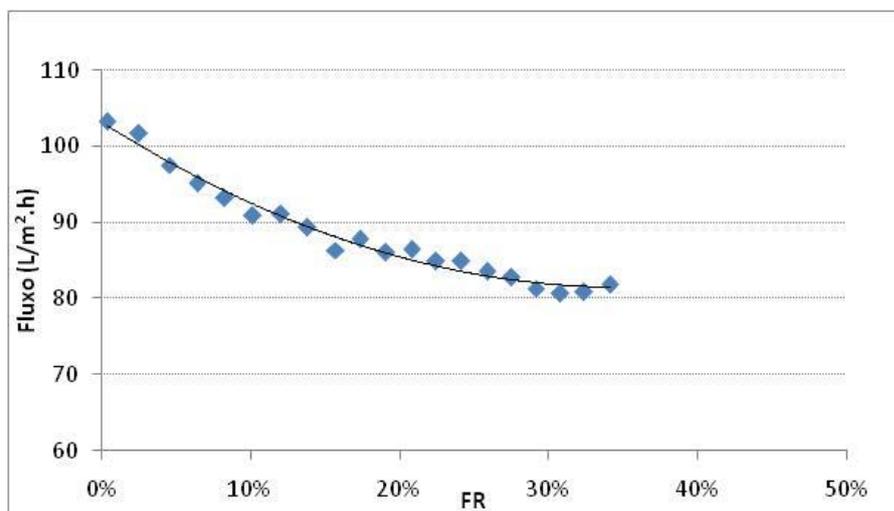
**Tabela 7** Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de fluxo permeado (y) em função da pressão transmembrana (x) para os experimentos de UF.

Curva	$R^2$	Equação da reta
PH inicial	0,982	$y = 24,81x + 32,21$
PE	0,998	$y = 21,88x + 22,22$
PH após efluente	0,988	$y = 19,64x + 21,73$
PH após 1ª limpeza química	0,981	$y = 14,68x + 23,86$
PH após 2ª limpeza química	0,980	$y = 11,99x + 28,29$

A Figura 19 mostra também que a membrana apresenta uma diminuição no seu desempenho mesmo com as lavagens da membrana, o que pode ser visualizado pelo decréscimo do fluxo de permeado para uma mesma pressão. A limpeza química, ao invés de recuperar a permeabilidade da membrana, aumentou o *fouling*. Esse fato pode ser explicado devido à utilização de uma membrana de poliamida associada ao método de limpeza utilizado. Alguns corantes utilizados no tingimento e presentes no efluente estudado apresentam grande afinidade à poliamida. O pH utilizado na limpeza ácida propiciou o processo de tingimento da membrana ao invés da limpeza, uma vez que o pH ótimo para tingimento da poliamida é em torno de 4, o que causou um aumento do *fouling*, devido à interação entre a membrana e as substâncias incrustantes.

A Figura 20 apresenta o comportamento do fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção da solução. Estes experimentos foram realizados na temperatura de 25 °C e com pressão de alimentação constante de 3 bar. Quanto maior o FR da solução de alimentação, ou seja, quanto mais concentrada esta se encontra, menor o fluxo permeado de efluente. Isso é consequência do aumento da pressão osmótica, do acúmulo de moléculas de soluto na camada polarizada da membrana –

aumentando a espessura da mesma e, portanto, a resistência à permeação – e do *fouling* .



**Figura 20** Fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção para o efluente no processo de UF (25 °C ; 3 bar;  $y = 176,7x^2 - 123,9x + 103,2$ ;  $R^2=0,979$ )

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises dos efluentes de alimentação, tratado C/F, permeado global e concentrado global obtidos do processo de UF. Como pode se observar na Tabela 8, todos os parâmetros apresentaram melhora em relação ao efluente de alimentação. Para o TOC a remoção foi de 83%, para a Turbidez a remoção foi de 98% , para a DQO a remoção foi de 89% e para a cor a remoção foi de 80%. No entanto, o aspecto visual ainda acusa a presença de cor, conforme apresentado na Figura 21.

**Tabela 8** Resultado das análises do efluente de alimentação e das correntes tratadas por C/F e UF.

Tipo de efluente	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Cor (mg.L <sup>-1</sup> .Pt <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)	Condut. Elét. (mS.cm <sup>-1</sup> )	DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )
De alimentação	38,2	612	28,1	2680	174
Tratado C/F	13,40	315	1,66	2,05	43
Permeado Global	6,6	120	0,51	1,98	20
Concentrado Global	17,6	394	3,43	2,28	44



**Figura 21** Resultados visuais de coloração do efluente de alimentação, do efluente coagulado e floculado, do concentrado e do permeado obtidos com a UF

Comparando os resultados obtidos por HARRELKAS et al (2009) no processo de CF combinados com UF, eles obtiveram melhor desempenho na remoção da turbidez (100%), pior desempenho na redução de DQO (42%) e também não conseguiram eliminar a coloração visível do efluente (75%).

## 5.3 Osmose Inversa

Com o objetivo de melhorar, principalmente, o resultado de remoção de cor, foi utilizada a OI. Nesta seção apresenta-se os resultados obtidos nos experimentos com o módulo plano e com o módulo espiral.

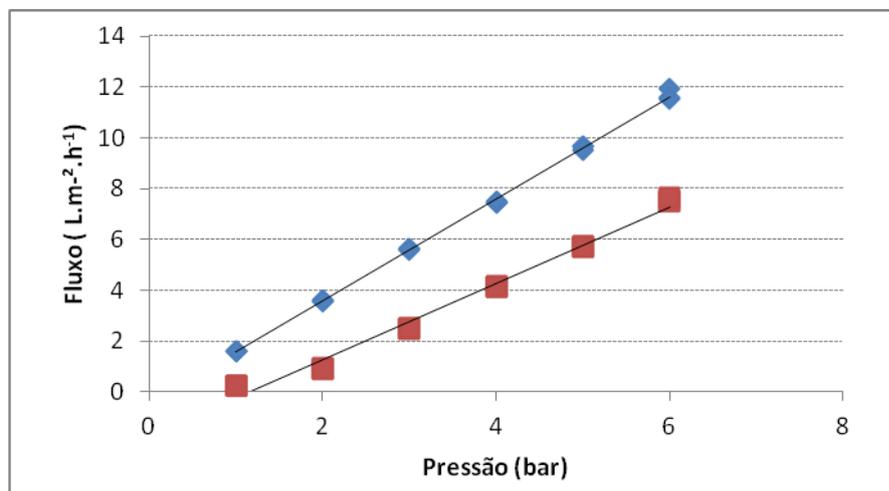
### 5.3.1 Módulo Plano

A Tabela 9 apresenta os resultados de retenção salina obtidos na utilização do módulo plano.

**Tabela 9** Resultados de retenção salina do módulo plano de OI

P (bar)	J (L.m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	T (°C)	CE Perm (μS/cm)	CE Bulk (μS/cm)	Retenção Salina(%)
6	8,66	25	39,6	3170	98,75
5	6,69	25	44,6	3240	98,62
4	4,77	25	59	3070	98,08

Os fluxos permeados de água e do efluente em função da pressão transmembrana estão apresentados na Figura 22.



**Figura 22** Fluxo permeado em função da pressão transmembrana para água (em azul) e para o efluente (em vermelho) a 25°C.

Nessa figura observa-se que para as pressões mais elevadas, o fluxo de permeado aumenta, tanto para a água quanto para o efluente, sendo o deste último menor. É possível observar um comportamento linear em virtude dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), apresentados na Tabela 10, terem sido superiores a 0,98 em ambos os casos. A determinação das permeabilidades pode ser feita através de seus coeficientes angulares das equações de retas também apresentadas nessa mesma tabela.

**Tabela 10** Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de fluxo permeado versus pressão transmembrana para os experimentos de OI realizados com módulo plano.

Curva	R <sup>2</sup>	Equação da reta
PH	0,999	$y = 2,011x - 0,434$
PE	0,987	$y = 1,503x - 1,754$

Para LING et al (2011) a permeabilidade da água pura também mostrou-se quase duas vezes maior do que para o efluente, nos dois tipo de membranas de OI plana utilizadas, em uma pressão transmembrana de 3 bar.

Comparando-se os resultados de fluxo utilizando OI, mostrados na Figura 22 com o fluxo obtido com UF, mostrados na Figura 25, verifica-se que o processo de osmose inversa proporciona fluxos muito inferiores aos da ultrafiltração, como a área de membrana é relativamente pequena o volume de permeado gerado também é pequeno o que inviabilizaria testes posteriores de tingimento. Por esse motivo, optou-se por trabalhar com o módulo espiral de OI com área de permeação consideravelmente maior.

O resultado obtido na remoção de cor, que pode ser visualizado na Figura 23, mostrou-se promissor para testes de reuso de efluente no processo de tingimento. A fim de se obter volumes maiores de permeado partiu-se para a realização de testes no módulo espiral.



**Figura 23** Resultados visuais de coloração do concentrado e permeado obtidos com o módulo plano de OI

### 5.3.2 Módulo Espiral

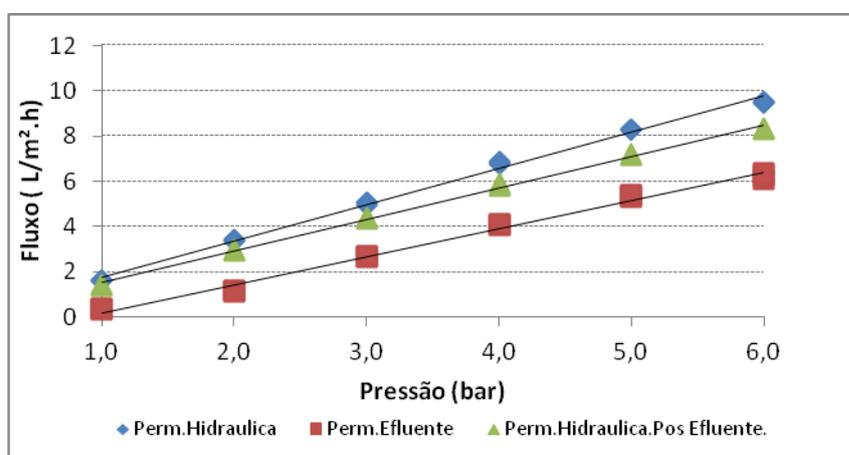
Para viabilizar o processo de tingimento utilizando água de reúso, uma vez que os resultados visuais de remoção de cor atingiram o objetivo, foi realizada a substituição do módulo plano por um módulo espiral. A área da membrana tubular utilizada foi de 7.000 cm<sup>2</sup>, o que aumentou a vazão de permeado.

A Tabela 11 apresenta os resultados de retenção salina obtidos na utilização do módulo espiral.

**Tabela 11** Resultados de retenção salina do módulo espiral de OI

P (bar)	J (L.m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	T (°C)	CE Perm (mS/cm)	CE Bulk (mS/cm)	Retenção Salina (%)
6	7,77	25	46,9	2540	98,15
5	6,09	25	55,3	2540	97,82
4	4,63	25	67,5	2600	97,40
3	3,16	25	87,7	2570	96,59
2	1,47	25	148,7	2570	94,21
1	0,41	25	163,5	2600	93,71

Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de fluxo permeado em função da pressão transmembrana para água antes e após a passagem do efluente, e para o efluente.



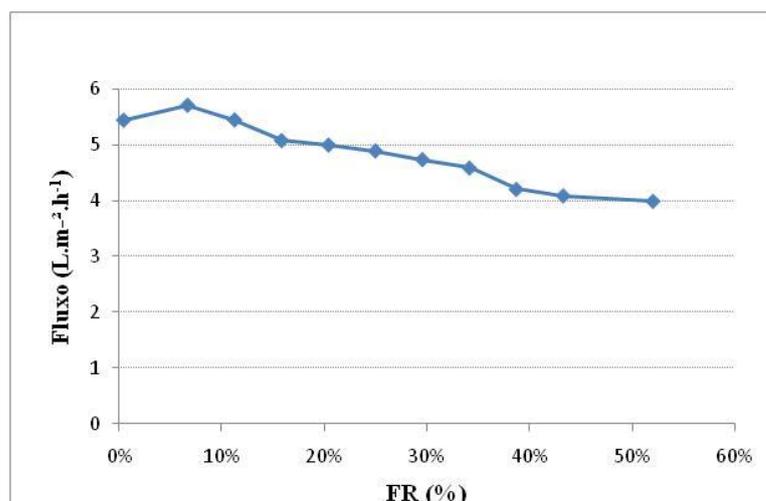
**Figura 24** Fluxo permeado em função da pressão (25°C).

Nessa figura observa-se que para as pressões mais elevadas, o fluxo de permeado aumenta, tanto para a água quanto para o efluente. Também é possível concluir desta Figura que para o módulo espiral de OI a permeabilidade hidráulica da membrana não foi tão afetada pela passagem do efluente quanto no módulo plano. Conclui-se também que este efeito gerado pelo efluente (*fouling*) é maior para pressões maiores. A Figura 24 mostra um comportamento linear em virtude dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), apresentados na Tabela 12, terem sido superiores a 0,99 em todos os casos. A determinação das permeabilidades pode ser feita através de seus coeficientes angulares das equações de retas também apresentadas nessa mesma tabela.

**Tabela 12** Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de permeabilidades com módulo espiral de OI

Curva	$R^2$	Equação da reta
PH inicial	0,996	$y = 1,600x + 0,170$
PE	0,997	$y = 1,393x + 0,131$
PH após efluente	0,992	$y = 1,241x - 1,044$

A Figura 25 apresenta o comportamento do fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção da solução. Estes experimentos foram realizados na temperatura de 25 °C e com pressão de alimentação constante de 5 bar. Conforme pode ser observado, quanto maior o FR da solução de alimentação menor o fluxo permeado de efluente. Isso é consequência do aumento da pressão osmótica, do acúmulo de moléculas de soluto na camada polarizada da membrana – aumentando a espessura da mesma e, portanto, a resistência à permeação – e do *fouling* .



**Figura 25** Fluxo permeado de efluente em função do fator de retenção da solução com membrana espiral de OI (25 °C e 5 bar).

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises do efluente de alimentação e das correntes tratadas por C/F e OI (permeado global e concentrado global).

**Tabela 13** Resultados das análises físico-químicas do efluente de alimentações e das correntes tratadas por C/F e OI.

Tipo de efluente	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	Cor (mg.L <sup>-1</sup> .Pt <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)	Condut. Elét. (mS.cm <sup>-1</sup> )	DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )
De alimentação	38	816	28,1	2680	174
Tratado C/F	25	623	7,3	3856	43
Permeado Global	0,6	ND	0,5	54,7	<4
Concentrado Global	32	514	4,5	3484	<4

A Tabela 14 apresenta um quadro comparativo dos resultados das análises físico-químicas do permeado global obtidos com UF e com OI.

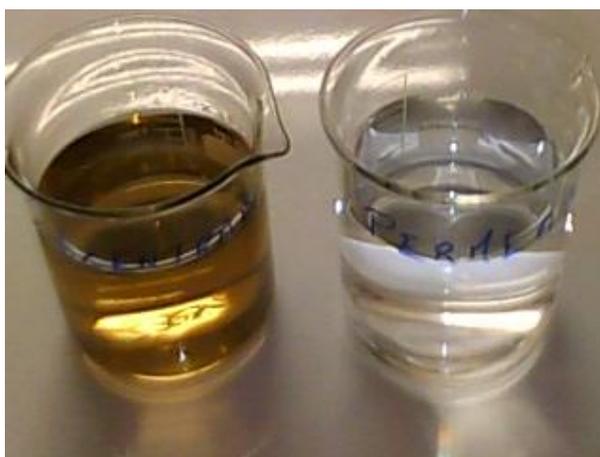
**Tabela 14** Comparativo dos resultados físico-químicos entre UF e OI

PSM	Efluente de alimentação		
	UF	OI	
TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	38,2	6,58	0,55
Cor (mg.L <sup>-1</sup> .Pt <sup>-1</sup> )	612	120	ND
Turbidez (NTU)	28,1	0,51	0,54
Cond. Elét. (mS.cm <sup>-1</sup> )	2680	1,98	54,7
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	174	20	<4

Essa tabela evidencia que TOC, cor e DQO tiveram melhores resultados com o processo de osmose inversa. O TOC apresentou uma remoção de 98% em relação ao efluente de alimentação, a DQO mais de 80% a cor atingiu o objetivo de não apresentar coloração visível.

A condutividade elétrica obteve menor redução no processo de UF quando comparada com a OI. A turbidez apresentou melhor resultado com o processo de ultrafiltração.

A Figura 26 apresenta os resultados visuais de permeado e concentrado obtidos com a membrana espiral de OI. Como pode ser observado o permeado não apresenta coloração, o que foi confirmado pelas análises físico-químicas apresentadas na Tabela 14.



**Figura 26** Resultados visuais de permeado e concentrado obtidos com a membrana espiral de OI

## 5.4 Ensaios de Validação dos Resultados Obtidos

O permeado obtido no processo de OI, com o módulo espiral, foi utilizado para realizar o tingimento em bancada nas cores que apresentam maior problema de reprodutibilidade: o branco e o rubro. Os parâmetros analisados pelo Controle de

Qualidade da empresa (cor e maciez), para o tricô com fio tinto com efluente tratado por PSM OI espiral, atenderam ao padrão de qualidade, tanto na cor branca como no rubro. Foi emitido um laudo assinado pela empresa, que se encontra no Anexo A, dando o aceite e validando os ensaios.

As Figura 27 apresenta o resultado visual do tingimento realizado com efluente tratado pelos processos descritos neste trabalho em substituição à água de processo da tinturaria.



(a)

(b)

**Figura 27** Tricôs avaliados pelo Controle de Qualidade da Paramount Têxtil.

(a) Tricô Branco e (b) Tricô Rubro

## Capítulo 6

### 6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas em cada uma das etapas do trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

Os ensaios de coagulação/floculação mostraram que o melhor desempenho foi obtido com a dosagem de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  do coagulante cloreto férrico e a de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculante comercial. Nessa etapa a turbidez apresentou uma redução de 98% com relação ao efluente de alimentação. A condutividade elétrica sofreu variação associada à dosagem e ao tipo de coagulante.

No processo de ultrafiltração o tempo de compactação da membrana foi de 4 horas e as limpezas químicas realizadas não apresentaram o desempenho esperado provavelmente devido ao material da membrana apresentar afinidade química pelos produtos presentes no efluente.

Apesar dos excelentes resultados da ultrafiltração de redução dos parâmetros de DQO em 89% e de TOC em 83%, a remoção de cor - apesar de ter atingido 80% - não foi satisfatória para reciclo, por ainda apresentar coloração visível.

O processo de OI com o módulo plano mostrou excelentes resultados de remoção de cor e condutividade elétrica. O objetivo da remoção de cor foi atingido com sucesso na análise visual, não apresentando qualquer coloração. No entanto, o volume de permeado gerado neste módulo foi muito pequeno o que inviabiliza o teste de tingimento com água de reuso.

No processo de OI com módulo espiral foi possível viabilizar o processo em termos de vazão de permeado. A cor foi removida com sucesso não sendo detectável pelo equipamento de medição. A turbidez ficou abaixo de 1 NTU que é o recomendável para o tingimento. A DQO ficou abaixo do limite de detecção do equipamento ( $<4 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ ). Portanto, a OI apresenta-se indicada para o tratamento do efluente visando o seu reciclo por apresentar sucesso de remoção dos parâmetros necessários para utilização desse efluente como água de tingimento. A empresa poderá, desta forma, operar com reciclo total ou parcial de efluente, bem como descartá-lo no corpo hídrico, como melhor lhe convir.

Como projeto futuro, sugere-se uma análise econômica da implementação industrial do sistema de membranas de OI em módulo espiral como pós-tratamento na saída do decantador secundário.

A fim de implementar industrialmente o pré-tratamento com a membrana de OI, outros processos de limpeza do sistema de membranas poderiam ser avaliados, tais como a utilização de produtos que removam o material adsorvido pela membrana de poliamida.

Outra análise que poderia ser realizada para dar continuidade a este trabalho refere-se ao estudo de outras membranas com material diverso ao da poliamida avaliando-se características de fluxo e retenção.

Sugere-se, ainda, testar a utilização de processo físico-químico de coagulação/floculação combinado com a nanofiltração.

## Referências Bibliográficas

AKBARI, A.; REMIGY, J.C.; APTEL, P. *Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane*. Chemical Engineering and Processing v. 41, p. 601–609, 2002.

AMJAD, Z.. *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.

AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION (AWWA). *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. 4<sup>th</sup> ed. United States, 1990.

BASAVA RAO, V.V.; MOHAN RAO, S.R.. *Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash*. Chemical Engineering Journal, 2005.

BYRNE, W., *Reversis Osmosis – A practical guide for Industrial Users*, Tall Oaks Publishing Inc., 1995.

CARVALHO, R. M. de. *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente*. Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química – COPPE – UFRJ. Rio de Janeiro, p. 272, 2005.

CASSINI, A.S.; *Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos*. Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química – PPGEQ – UFRGS. Rio Grande do Sul, p. 17, 2008.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Lacanster: Technomic Publishing Company. 527, 1998.

CHOO, K.H; CHOI, S. J.; HWANG, E.D. *Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system*. Desalination, 202, 262–270, 2007.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. *Standards Methods for the examination of water and wastewater*. 19. ed. Washington: American Public Health Association., 1995.

ERHARDT, T.; BLÜNCKE, A.; BÜRGER, W.; MÄRKLIN, M.; QUINZLER, G. *Curso Técnico Têxtil: Física e Química aplicada, fibras têxteis, tecnologia, 1ª parte: Fundamentos de Química e Física*. São Paulo, 1975.

ERHARDT, T.; BLÜNCKE, A.; BÜRGER, W.; MÄRKLIN, M.; QUINZLER, G. *Curso Técnico Têxtil: Física e Química aplicada, fibras têxteis, tecnologia, 2ª parte: Fibras vegetais, polímeros naturais, fibras de animais*. São Paulo, p.9-19, p.45-50, p.59-71, 1975.

ERHARDT, T.; BLÜNCKE, A.; BÜRGER, W.; MÄRKLIN, M.; QUINZLER, G.. *Curso Técnico Têxtil: Física e Química aplicada, fibras têxteis, tecnologia, 3ª parte: Fibras químicas sintéticas, fibras inorgânicas, matérias fibrosas recuperadas*. São Paulo, p.20-23, p.47-55, 1975.

FERSI, C. e DHABHI, M. *Treatment of textile effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse*. *Desalination*, 222, 263 – 271, 2008.

FOUST, A.S. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FRANÇA NETA, L. S. de. *Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração*. Dissertação apresentada ao programa de Engenharia Química – COPPE. Rio de Janeiro, p. 88, 2005.

GAO, B.; WANG, Y.; YUE, Q; WEI, J; LI, Q. *Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by ployferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride*. *Separation and Purification Technology*, 54, 157-163, 2007.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. *Membrane processing of fruit juices and beverages: A review*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Vol 40. p. 91-156, 2000.

GOLDEN QUÍMICA. *Curso de Tingimento Têxtil*. São Paulo, 2003.

*Guia Técnico Ambiental Indústria têxtil*. Série P+L, CETESB, 2009.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro: E-papers. 180 p., 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.A.N.; SENS, M.L. . *Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.7, nº 2, p.30-36, 2002.

HERNANDEZ, E.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E.; CARTER, R.D.; BARROS, S. *Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 40, n. 6, p. 986-988, 1992.

HO, W.S.W. e SIRKAR, K.K. *Membrane Handbook*. 2 ed. New York: Chapman&Hall (Cap. I, VII e VIII), 1992.

HUANG, h.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J.G. *Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review*. Environmental Science and Technology 43, p. 3011-3019, 2009.

HUISMAN, I.H.; ELZO, D.; MIDDELINK, E.; TRÄGÅRDH, A.C. *Properties of the cake layer formed during crossflow microfiltration*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 138, n. 2-3, p. 265-281, 1998.

JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. *Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review*. Journal of Food Engineering, 63. p. 303-324. 2004.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R.B. *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*. Desalination, 2010.

LEE, B.B.; CHOO, K.H.; CHANG, D.; CHOI, S.J. *Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation*. Chemical Engineering Journal, 155, 101-107, 2009.

LEIKNES, T.O. *The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: a review*. Journal of Environmental Sciences 21 (1), 8 e 12, 2009.

LING, W.; XINJIANG, S.; GUOLIANG, Z.; WENRUI, Z. *Performance of composite reverse osmosis membranes used in textile wastewater treatment and reutilization*. 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, China, 2011.

LIU, M.; LÜ, Z.; CHEN, Z.; YU, S.; GAO, C. *Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse*. Desalination, 281, 372-378, 2011.

MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. *Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice*. Journal of Food Engineering. 61. p. 477-482. 2004.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, L. I. *Água na Indústria – Uso racional e reuso*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2ndEd. Kluwer Academic

Publishers, Netherlands, 564 p., 1996.

NIETO, R. *Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil*. Revista Gerenciamento Ambiental, nº 10, ano 2, junho/agosto de 2000.

PANDEY, S. R.; JEGATHEESAN, V.; BASKARAN, K.; SHU, L. *Fouling in reverse osmosis (RO) membrane in water recovery from secondary effluent: a review*. Environ Sci Biotechnol.2012.

PARAMOUNT TÊXTEIS. Disponível em <http://www.paramount.com.br/>; acessado em dez/2011.

PIÁ, B.A.; CLAR, M.I.I.; CLAR, A.I.; ROCA, J.A.M.; URIBE, B.C.; MIRANDA, M.I.A. *Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment*. Desalination, 178, 343-349, 2005.

PITA, P. *Fibras Têxteis*. v.1. Rio de Janeiro.1996.

RUFINO, E.C.G.; FARIA, L.A. *Degradação de corantes têxteis através de ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PBO<sub>2</sub>*. Horizonte Científico, v.1, nº 9, 2007.

SCHNEIDER, I.A.H. *Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: UFRGS, 120p., 1991.

SINCERO, A.P. e SINCERO, G.A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. Boca Raton, Fla.: CRC Press. 832 p., 2003.

SINDITÊXTIL. Disponível em: [http://www.sinditextilsp.org.br/noticia\\_18-08-11.asp](http://www.sinditextilsp.org.br/noticia_18-08-11.asp). Acessado em dez, 2011.

SJÖSTROM, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Orlando: Academic Press, p.169-178, 1981.

SOARES, E.T. *Degradação fotocatalítica de corantes têxteis*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

SOUZA, A. A. U; PETRUS, J.C.C.; SANTOS, F. P.; BRANDÃO, H.L.; SOUZA, S.M.A.G.; JULIANO, L.N. *Color reduction in textile effluents by membranes*. Latin American Applied Research, Florianópolis, Brasil, 2009.

TSANG, D.C.W.; HU, J.; LIU, M.Y. *Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes*. Water Air Soil Pollut, v.184, p. 141-155, 2007.

VAN DEN BERG, G.B. *Concentration polarization in ultrafiltration – models and experiments*. Proefschrift. 150 p., 1988.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. *A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.* Journal of Environmental Management 93, p. 154-168, 2012.

**ANEXO A - LAUDO DE QUALIDADE DE VALIDAÇÃO  
DOS ENSAIOS**

# ANEXO B - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO EFLUENTE DE ALIMENTAÇÃO



## RELATORIO DE ENSAIO

Nº: 00011485/004

Procedência: PARAMOUNT TÊXTEIS IND. E COM. S.A - SAPUCAIA  
Endereço: AV LUIZ PASTEUR 100  
Cidade: SAPUCAIA DO SUL-RS

### AMOSTRA

Tipo: Efluente industrial Recebimento: 25/08/2010  
Identificação: Bruto 6/7

### COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim  
Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada  
Data: 19/08/2010 Temperatura Ar: Não Informada  
Local da Coleta: Bruto 6/7 Temperatura Amostra: Não Informada

### Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
D.Q.O.	mg O <sub>2</sub> /L	174	Standard Methods 5220 B	4,0

#### Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetável  
V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency - USA  
ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira  
Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater 21<sup>a</sup> ed.  
Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra  
P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

#### Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.  
A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 1 de setembro de 2010.

José Carlos Bignetti  
Eng. Químico - CRQ-V 05300675  
Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti  
Químico - CRQ-V 05200128  
Gerente Técnica

Conferência eletrônica

D.Q.O.	mg O <sub>2</sub> /L	43	Standard Methods 5220 B	4,0
<b>Legenda:</b> L.D.: Limite de detecção    N.A.: Não aplicável    N.O.: Não objetável V.M.P.: Valor máximo permitido    EPA: Environmental Protection Agency - USA ASTM: American Society for Testing and Materials    NBR: Norma Brasileira Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21 <sup>a</sup> ed. Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica			<b>Nota:</b> Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica. A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas da execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.	

Canoas, 1 de setembro de 2010.

José Carlos Bignetti  
Eng. Químico - CRQ-V 05300675  
Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti  
Químico - CRQ-V 05200128  
Gerente Técnica

Conferência eletrônica




### RELATORIO DE ENSAIO

Nº: 00011485/003

Procedência: PARAMOUNT TÊXTEIS IND. E COM. S.A - SAPUCAIA  
Endereço: AV LUIZ PASTEUR 100  
Cidade: SAPUCAIA DO SUL-RS

#### AMOSTRA

Tipo: Efluente industrial  
Identificação: C/F 26/7

Recebimento: 25/08/2010

#### COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado  
Responsável: Não informado  
Data: 19/08/2010  
Local da Coleta: C/F 26/7

Conservada: Sim  
Condições Climáticas: Não Informada  
Temperatura Ar: Não Informada  
Temperatura Amostra: Não Informada

#### Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
D.Q.O.	mg O <sub>2</sub> /L	43	Standard Methods 5220 B	4,0

**Legenda:**  
L.D.: Limite de detecção    N.A.: Não aplicável    N.O.: Não objetável  
V.M.P.: Valor máximo permitido    EPA: Environmental Protection Agency - USA  
ASTM: American Society for Testing and Materials    NBR: Norma Brasileira  
Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21<sup>a</sup> ed.  
Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra  
P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

**Nota:**  
Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.  
A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas da execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 1 de setembro de 2010.

José Carlos Bignetti  
Eng. Químico - CRQ-V 05300675  
Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti  
Químico - CRQ-V 05200128  
Gerente Técnica

Conferência eletrônica





**ANEXO E - LAUDO DE ANÁLISE DE DQO DO  
PERMEADO**