



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DAS SALINAS  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Liana Filgueira Albuquerque

Orientador: Prof. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Josette Lourdes de Sousa Melo

Colaborador: Eng. Otacílio Filgueira de Sá

Natal/RN

Abril/2009

**Liana Filgueira Albuquerque**

**APLICAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DAS SALINAS  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

*Tese de doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
da Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte, como requisito parcial para a obtenção  
do título de Doutor em Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Josette Lourdes de Sousa Melo

Colaborador: Eng. Otacílio Filgueira de Sá

Natal/RN

Abril/2009

Divisão de Serviços Técnico

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Albuquerque, Liana Filgueira.

Aplicação da água residuária das salinas no tratamento de efluente têxtil / Liana Filgueira Albuquerque; colaborador Otacílio Filgueira de Sá. – Natal, RN, 2009.

129 f.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Co-orientadora: Josette Lourdes de Sousa Melo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Coagulação – Tese. 2. Efluente têxtil – Tese. 3. Cloreto de magnésio – Tese. 4. Água-mãe – Tese. I. Sá, Otacílio Filgueira de. II. Chiavone Filho, Osvaldo. III. Melo, Josette L. de S. IV. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.16.065.2(043.2)

Liana Filgueira Albuquerque

**Aplicação da água residuária das salinas no tratamento de  
efluente têxtil**

*Tese de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Engenharia  
Química.*

Aprovada em 03 de abril de 2009.

  
Prof. Dr. Osvaldo Chaves Filho  
Orientador – UFRN

  
Prof.ª Josele L. de S. Melo  
Co-orientadora – UFRN

  
Dr.ª Leocádia Terezinha Correia Beltrame  
Membro interno – UFRN

  
Dr.ª Maria Carlene P. de Azevedo Moura  
Membro interno – UFRN

  
Prof. Dr. Claudio A. Oller do Nascimento  
Membro externo – USP

  
Prof.ª Dr.ª Alexandra Salgueiro  
Membro externa – UNICAP

## AGRADECIMENTOS

A Sérgio R. de Albuquerque, meu marido, companheiro, confidente, amigo e namorado eterno, por estar ao meu lado sempre, na alegria e na tristeza, na saúde e na doença, e nos finais de semana (sendo otimista) que eu não saia da frente do computador ou não parava de falar sobre a tese.

Aos meus filhos, Pedro, João e Paulo, que tão sabiamente compreenderam minhas falhas como mãe e minha ausência, mesmo estando em casa. Muito obrigada a vocês que me fizeram saber o que é amar.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho, que pela 2ª vez aceitou me orientar. Muito obrigada por seus ensinamentos, técnicos e espirituais, pela força necessária para perseverar e, principalmente, por acreditar em mim e no meu trabalho.

A minha co-orientadora, Profª. Drª. Josette Lourdes de S. Melo, pela sua paciência, carinho e respeito.

Ao meu colaborador, meu pai, Otacílio F. de Sá, por ter me colocado no caminho da ciência. Por ter me ensinado a pensar, questionar e acreditar nos sonhos, ensinamentos que ajudaram a me construir.

À minha mãe, Auxiliadora G. Filgueira, pelo carinho, incentivo e dedicação.

Ao meu irmão, Leandro G. Filgueira, e a minha prima-irmã, Danielli G. Brandão, que não se cansaram de me ouvir e de me fazer acreditar que conseguiria chegar ao final desta tese.

Aos meus parceiros, Ricardo Paulo F. de Mélo e Bruno S. A. de Oliveira, pela dedicação que deram aos experimentos desta tese. Muita obrigada pelo trabalho realizado com tanto empenho, responsabilidade e compromisso.

À Bia, Danniell e Anderson pela grande ajuda na realização dos experimentos.

A André Mota pelas horas dedicadas em me ajudar na formatação deste trabalho.

A Wagner de Souza, *in memoriam*, que esclareceu minhas dúvidas sobre as salinas.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos do NUPEG, NEPGN, PPGEq e LEACQ, que me ajudaram a descobrir e trilhar este caminho. Sem sua ajuda não seria possível.

A todos da indústria têxtil localizada em Extremoz – RN, que acreditaram e possibilitaram a realização deste trabalho, cedendo todas as amostras de corante e efluente utilizadas nos experimentos desta tese. Muito obrigada pela forma tão gentil e atenciosa com que me receberam.

A todos que me acompanharam nesta jornada inesquecível, que é fazer uma tese, e que me ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Aos amigos que encontrei e nem imaginava encontrar, e que agora serei eternamente responsável por eles (e eles por mim, é claro!).

E, principalmente, à Energia que tudo transforma, ilumina, cria, renova, Deus, nosso Pai do Céu. Que nas provações, angústias e dúvidas, numa conversa simples e informal, me fez ver de novo e trouxe vida pra minha alma. E nas alegrias me fez refletir o quanto é importante persistirmos em tudo que começamos, até termos a graça da vitória.

## MOTIVAÇÃO

Está aqui, estudando, aprendendo, exercitando a mente é muito bom. Bom até demais! Mas, o que me motivou a fazer o doutorado na área de meio ambiente foi a possibilidade, mesmo que muito pequena, de encontrar caminhos para “salvar o mundo”. Isso mesmo! Por que não?

Que pretensão falar assim! Mas, é isso mesmo que fazemos quando tentamos, com toda a nossa força, tratar (e até reusar) um efluente gerado por uma indústria economicamente e socialmente importante.

Esta inspiração me veio quando caminhava pela beira do mar, com ondas suaves batendo nas minhas pernas, o sol brilhava e refletia sua luz naquela imensidão verde. Dava até pra sentir o quanto forte é o sol, e pensei: “Que bom! Quando estiver bem velhinha, muitas coisas boas vão ter passado, posso até estar sozinha, mas se o mar não estiver poluído, posso ir à praia e dar um mergulho. Isso vai me fazer muito feliz, porque poderei sentir que ainda há vida em mim”.

Por isso, tenho que continuar pesquisando e difundindo todos os conhecimentos obtidos nesta caminhada acadêmica de forma a obter uma rede de mentes pensantes que sejam capazes de contribuir, de forma viável e aplicável, para uma sociedade melhor e ambientalmente sustentável.

*“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”*

**Lavoisier (1743-1794)**

**ALBUQUERQUE, Liana Filgueira** – Aplicação da água residuária das salinas no tratamento de efluente têxtil. Defesa de tese, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Josette Lourdes de Sousa Melo

Colaborador: Eng. Otacílio Filgueira de Sá

---

RESUMO. O tratamento de efluentes coloridos e alcalinos tem sido um desafio para as indústrias têxteis. Uma alternativa para a remoção de cor destes efluentes é a aplicação do cloreto de magnésio como coagulante. O íon magnésio, em pH elevado, se hidrolisa, formando o hidróxido de magnésio que possui larga área adsorptiva e cargas eletrostáticas positivas capazes de agir como um eficiente coagulante. Como fonte deste íon, tem sido estudada a água residuária das salinas, conhecida como água-mãe (A-M), rica em diversos sais. Atualmente, ela é lançada diretamente no mar, sem tratamento ou aproveitamento. Esta tese avaliou a capacidade de aplicação desta água residuária no tratamento de efluente de tinturaria contendo corante índigo e pH alcalino. Os experimentos foram realizados em Testes de Jarro, simulando as etapas de coagulação, floculação e decantação, variando o pH e a concentração do íon magnésio. Foram obtidas remoções médias de 96%, 91% e 76% para turbidez, cor aparente e cor verdadeira, respectivamente, utilizando 200 mg/L  $Mg^{2+}$ . A redução de custos com ácido, quando se usou A-M em comparação com o  $Al_2(SO_4)_3$ , foi de 62%. Para a degradação da matéria orgânica remanescente no clarificado, em torno de 900 mg/L, foi aplicado o processo de oxidação avançada: foto-Fenton. Os resultados preliminares apresentaram reduções de 57% de carbono orgânico dissolvido (COD). De acordo com os resultados obtidos, a água residuária das salinas pode ser aplicada, como coagulante, no tratamento físico-químico do efluente de tinturaria de denim, sem ajustes prévios de pH, de forma eficiente e econômica.

---

Palavras-chaves: coagulação, efluente têxtil, índigo, cloreto de magnésio, água-mãe.

---

## ABSTRACT

The treatment of colored and alkaline effluent has been a challenge to the textile industry. An alternative to remove the colors of those effluents is applying magnesium chloride as a coagulant agent. The magnesium ion, in high pH, hydrolyzes itself, forming the magnesium hydroxide which has a large adsorptive area and positive electrostatic charges able to act as an efficient coagulant. The bittern wastewater from the salt industries has been studied as a potential font of this magnesium ion. Nowadays, this bittern wastewater is evicted into the sea, without any treatment or other use. This thesis has evaluated the potential of applying the wastewater from the salt industries in the treatment of dyeing effluent containing indigo dye and alkaline pH. All the experiments were made in jar tests simulating the chemical coagulation, flocculation and decantation steps ranging the pH and the concentration of magnesium ion. Were obtained removals between 96% and 76% for turbidity, apparent color, and true color, respectively, using 200mg/L  $Mg^{2+}$ . The reduction of costs with acid, when were used the salt industries wastewater, comparing with  $Al_2(SO_4)_3$ , was 62%. For the degradation of organic matter remaining in the clarified, around 900 mg/L, was applied the advanced process of oxidation: photo-Fenton. The preliminary results showed 57% reduction in DOC. According to the results obtained, the salt industries wastewater can be applied, as coagulant, in the physical-chemical treatment of the denim dyeing wastewater, so it is not necessary a previous adjust of pH, efficiently and economically.

---

Key-words: coagulation, textile effluent, indigo, magnesium chloride, bittern wastewater.

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular da mauveína.....	6
Figura 2.2. Síntese do índigo a partir do o-nitrobenzaldeído e acetona em meio alcalino.....	7
Figura 2.3. Reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito de sódio.....	8
Figura 2.4. Fluxograma do processo de uma indústria de denim.....	9
Figura 2.5. Fluxograma do processo de tratamento de efluente por coagulação, floculação e decantação. ....	12
Figura 2.6. Modelo de Helmholtz para a dupla camada elétrica (Fonte: Baltar, 2008). ....	15
Figura 2.7. Repelência entre as partículas carregadas (Fonte: Zeta-Meter Inc., 2009).....	15
Figura 2.8. Colóide negativo (Fonte: Zeta-Meter Inc., 2009).....	16
Figura 2.9. Partícula coloidal segundo Stern e Gouy (Fonte: Bichara, 1988).....	17
Figura 2.10. Potencial de Nernst no colóide. (Fonte: Potencial zeta, 2009). ....	18
Figura 2.11. Modelo detalhado da DCE (Fonte: Baltar, 2008). ....	19
Figura 2.12. Mecanismos de coagulação por Adsorção-neutralização de cargas e por Varredura utilizando sulfato de alumínio (Fonte: Amirtharajah e Mills, 1982; <i>apud</i> Di Bernardo e Dantas, 2005). ....	22
Figura 2.13. Processo de floculação (Fonte: Claas e Maia, 1994). ....	23
Figura 2.14. Fluxograma da extração de sal marinho. Fonte: Silva, 2001. ....	29
Figura 3.1. Esquema de operação do sistema fotoquímico com reator em espiral (Fonte: Rodrigues <i>et al.</i> , 2002).....	38
Figura 3.2. Reator octagonal (Fonte: Muruganandham e Swaminathan, 2004).....	39
Figura 4.1. Fluxograma das etapas de experimentos.....	42
Figura 4.2. Teste de jarro com amostras sintéticas de corante índigo. ....	44
Figura 4.3. Sistema fotoquímico com reator (1); tanque de circulação (2); bomba (3); banho termostático (4).....	46
Figura 5.1. Experimento qualitativo de clarificação de efluente industrial com A-M em meio alcalino a) efluente bruto; b) efluente clarificado após coagulação e decantação.....	54
Figura 5.2. Taxa de remoção de corante em amostra sintética com solução aquosa de MgCl <sub>2</sub> ; [corante] <sub>0</sub> = 103 a 136 mg/L; pH = 10,9 a 10,97.....	59
Figura 5.3. Taxa de remoção de turbidez em amostra sintética com solução aquosa de MgCl <sub>2</sub> ; [corante] <sub>0</sub> = 289 a 720 UNT; pH = 10,9 a 10,97. ....	59
Figura 5.4. Taxa de remoção de turbidez em amostra sintética com solução de MgCl <sub>2</sub> em função do pH. ....	61
Figura 5.5. Taxa de remoção de turbidez em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética com pH = 12,0. ....	63
Figura 5.6. Taxa de remoção de cor aparente em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética com pH = 12,0. ....	63
Figura 5.7. Taxa de remoção de cor em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética; pH = 12,0; cor aparente <sub>0</sub> = 2790 mgPtCo/L; cor verdadeira <sub>0</sub> = 1230 mgPtCo/L. ....	65
Figura 5.8. Potencial zeta de amostras sintéticas clarificadas com MgCl <sub>2</sub> .....	66
Figura 5.9. Relação dos resultados de remoção de turbidez, potencial zeta e diâmetro da partícula. ....	67
Figura 5.10. Taxa de remoção de turbidez com A-M em amostra sintética. Turbidez <sub>0</sub> = 463-668 UNT; pH = 10,9.....	70
Figura 5.11. Taxa de remoção de corante com A-M em amostra sintética. [corante] <sub>0</sub> = 108-139 mg/L; pH = 10,9. ....	71
Figura 5.12. Visualização da reação da água-mãe com o hidróxido de sódio.....	73
Figura 5.13. Taxa de remoção de turbidez em função do pH.....	75

Figura 5.14. Resultados comparativos de remoção de turbidez em função do pH com a água-mãe e o $MgCl_2$ . Turbidez <sub>0</sub> = 500 UNT; $[Mg^{2+}] = 200$ mg/L.....	76
Figura 5.15. Turbidez em função da dosagem de $Mg^{2+}$ .....	77
Figura 5.16. Cor verdadeira em função da dosagem de $Mg^{2+}$ .....	78
Figura 5.17. Taxa de remoção de turbidez com A-M em amostra sintética. Turbidez <sub>0</sub> = 353-452 UNT; pH = 12,0-12,3. ....	79
Figura 5.18. Taxa de remoção de cor aparente com A-M em amostra sintética. ....	79
Cor aparente <sub>0</sub> = 2520-2930 mg/L; pH = 12,0-12,3. ....	79
Figura 5.19. Taxa de remoção de cor verdadeira com A-M em amostra sintética.....	80
Cor verdadeira <sub>0</sub> = 720-1380 mg/L; pH = 12,0-12,3. ....	80
Figura 5.20. Comparativo dos resultados de remoção de turbidez de amostra sintética com $MgCl_2$ e A-M. ....	81
Figura 5.21. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com A-M a) 2500x; b) 10000x. ....	83
Figura 5.22. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com $MgCl_2$ a) 2500x; b) 10000x. ....	84
Figura 5.23. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com $Al^{3+}$ a) 2500x; b) 10000x. ....	84
Figura 5.24. Taxa de remoção de DQO em efluente clarificado com A-M. ....	87
Figura 5.25. Taxa média de remoção de sólidos suspensos (SS) em efluente com A-M.....	89
Figura 5.26. Resultados de condutividade na amostra de efluente clarificada com A-M. ....	90
Figura 5.27. Taxa de remoção de turbidez em função do pH nos ensaios 1 e 2 com efluente, Turb <sub>0</sub> = 1590 UNT e A-M, $[Mg^{2+}] = 200$ mg/L. ....	91
Figura 5.28. Comparativo de eficiência entre amostras sintética e efluente com A-M em função do pH. ....	93
Figura 5.29. Comparativo de eficiência entre os coagulantes A-M e $MgCl_2$ com efluente em função do pH. ....	94
Figura 5.30. Comparativo de eficiência entre os coagulantes A-M e $Al^{3+}$ com efluente em função do pH. ....	95
Figura 5.31. Taxa de remoção de turbidez em efluente com A-M.....	97
Figura 5.32. Taxa de remoção de cor aparente em efluente com A-M. ....	97
Figura 5.33. Taxa de remoção de cor verdadeira em efluente com A-M; pH <sub>efluente</sub> = 11,4 a 12,1. ....	98
Figura 5.34. Remoção de cor do efluente com A-M no ensaio 1. ....	99
Figura 5.35. Remoção de turbidez do efluente com A-M no ensaio 1. ....	100
Figura 5.36. Taxa de remoção de turbidez do efluente com $Al_2(SO_4)_3$ . pH = 6,5 a 6,7.....	103
Figura 5.37. Taxa de remoção de cor aparente do efluente com $Al_2(SO_4)_3$ . pH = 6,5 a 6,7. .	104
Figura 5.38. Taxa de remoção de cor verdadeira do efluente com $Al_2(SO_4)_3$ . pH = 6,5 a 6,7. ....	104
Figura 5.39. Espectrograma da amostra sintética de corante índigo e efluente industrial bruto. ....	107
Figura 5.40. Espectrograma das amostras de efluente clarificadas com $MgCl_2$ , A-M e $Al_2(SO_4)_3$ . ....	107
Figura 5.41. Descoloração do efluente. (1) amostra bruta, (2) amostra clarificada com A-M e (3) amostra oxidada por processo foto-Fenton após 120 minutos.....	111
Figura 5.42. Taxa de remoção de COD em função do tempo. Ensaio 1: $[H_2O_2] = 113$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,29$ mM; Ensaio 2: $[H_2O_2] = 113$ mM, $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM; Ensaio 3: $[H_2O_2] = 60$ mM, $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM.....	111
Figura 5.43. Degradação do corante índigo em função do tempo. Ensaio 1: $[H_2O_2] = 113$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,29$ mM; Ensaio 2: $[H_2O_2] = 113$ mM, $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM; Ensaio 3: $[H_2O_2] = 60$ mM, $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação de faturamento por atividade industrial. ....	5
Tabela 2.2. Produtos químicos comumente empregados na precipitação química. ....	21
Tabela 2.3. Principais polieletrólitos utilizados na floculação química. ....	24
Tabela 2.4. Caracterização físico-química da água-mãe. ....	30
Tabela 3.1. Resultados dos experimentos de Muruganandham e Swaminathan (2004). ....	39
Tabela 5.1. Resumo das modificações realizadas na metodologia durante os experimentos de clarificação. ....	55
Tabela 5.2. Melhores resultados de remoção obtidos nos experimentos preliminares com amostra sintética e sal $MgCl_2$ . ....	58
Tabela 5.3. Valores máximos de remoção obtidos dos experimentos de clarificação com amostra sintética e solução aquosa de $MgCl_2$ . ....	64
Tabela 5.4. Resultados da clarificação de amostra sintética com solução aquosa de $MgCl_2$ . ....	69
Tabela 5.5. Valores máximos de remoção obtidos no experimento preliminar com amostra sintética e A-M em pH 10,9. ....	72
Tabela 5.6. Avaliação do pH ótimo na remoção de turbidez (UNT) de amostra sintética utilizando A-M. ....	74
Tabela 5.7. Resumo dos resultados da clarificação de amostra sintética com $MgCl_2$ e A-M com pH em torno de 12,0. ....	82
Tabela 5.8. Caracterização das amostras de efluente industrial. ....	85
Tabela 5.9. Resultados de remoção de DQO (mg/L) nos experimentos preliminares. ....	88
Tabela 5.10. Resultados de remoção de turbidez em função do pH utilizando A-M como coagulante. ....	92
Tabela 5.11. Caracterização da amostra de água-mãe. ....	92
Tabela 5.12. Resultados da clarificação do efluente com A-M, na concentração de $200mg/LMg^{2+}$ . ....	96
Tabela 5.13. Resultados de clarificação do efluente de tinturaria contendo corante índigo com diversos coagulantes. ....	102
Tabela 5.14. Concentrações dos reagentes e resultados da degradação do COD através do processo foto-Fenton em 120 minutos. ....	110

# NOMENCLATURA

Al	Alumínio
A-M	Água-mãe
MgCl <sub>2</sub>	Cloreto de magnésio
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato de alumínio
PAC	Policloreto de alumínio
NaCl	Cloreto de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sulfito de sódio
KI	Iodeto de potássio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
NaOH	Hidróxido de sódio
Fe(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de ferro II
Fe(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de ferro III
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
Mg <sup>2+</sup>	Íon magnésio
Al <sup>3+</sup>	Íon alumínio
Fe <sup>2+</sup>	Íon ferroso
Fe <sup>3+</sup>	Íon férrico
Ca <sup>2+</sup>	Íon cálcio
K <sup>+</sup>	Íon potássio
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
AOX	Adsorbable organohalogenes (halógenos orgânicos adsorvíveis)
hν	Radiação
UV	Ultra violeta
HO <sup>•</sup>	Radical hidroxila
μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
mm	Milímetro
mL	Mililitro

L	Litro
mg/L	Miligrama por litro
g/L	Gramas por litro
$V_{\text{solução}}$	Volume da solução
N	Número de contatos entre as partículas
g (lei Stokes)	Aceleração da gravidade
$\rho_1$	Densidade das partículas
$\rho_2$	Densidade do fluido
$\eta$	Viscosidade
s	Segundo
min	Minuto
rpm	Rotação por minuto
kg	Kilograma
°Baumé (°Be)	Grau Baumé
°C	Grau Celsius
M	Molar
mM	Milimolar
mV	Milivolt
mS/cm	MiliSiemens por centímetro
Kps	Constante de solubilidade
UNT	Unidade de turbidez ou unidade nefalométrica
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
SEEL	Sistema de Esgotamento de Efluentes Líquidos
DIN	Distrito Industrial de Natal
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
POA	Processo de Oxidação Avançada
COT	Carbono orgânico total
COD	Carbono orgânico dissolvido
DQO	Demanda química de oxigênio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
BTX	Mistura dos hidrocarbonetos benzeno, tolueno e xileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CQ	Controle de Qualidade

# Sumário

RESUMO

AGRADECIMENTOS

MOTIVAÇÃO

1. Introdução geral.....	2
2. Aspectos teóricos.....	5
2.1 – Indústria têxtil.....	5
2.1.1 – Fibras têxteis.....	6
2.1.2 – Corantes.....	6
2.1.2.1 – Corante índigo.....	7
2.1.3 – Processo de fabricação do denim.....	8
2.2 – Técnicas para tratamento de efluentes contendo corantes.....	9
2.3 – Coagulação.....	13
2.3.1 – Compressão da dupla camada.....	20
2.3.2 – Adsorção e neutralização de cargas.....	21
2.3.3 – Varredura.....	22
2.3.4 – Adsorção e formação de pontes.....	23
2.4 – Flocculação.....	23
2.5 – Fatores que influenciam na coagulação e flocculação.....	25
2.6 – Coagulação com íon magnésio.....	27
2.6.1 – Fonte alternativa de íon magnésio.....	28
2.7 – Processo de oxidação avançada.....	31
2.7.1 – Fenton e foto-Fenton.....	32
3. Estado da arte.....	35
3.1. Aplicação do cloreto de magnésio e água-mãe como agente coagulante.....	35
3.2 – Fotoquímica no tratamento de efluente têxtil.....	37
4. Metodologia experimental.....	42
4.1 – Etapas dos experimentos.....	42
4.1.1 – Etapas 1 e 2.....	42
4.1.2 – Etapas 3 e 4.....	42
4.1.3 – Etapa 5.....	43
4.1.4 – Etapa 6.....	43
4.2 – Materiais e métodos.....	43
4.2.1 – Ensaio de clarificação.....	43
4.2.1.1 – Determinação do pH ótimo.....	44
4.2.1.2 – Determinação da concentração ótima dos íons.....	45
4.2.2 – Ensaio de oxidação.....	45
4.3 – Metodologia analítica.....	47
4.3.1 – Metais.....	47
4.3.1.1 - Mg.....	47
4.3.1.2 – Al.....	47
4.3.1.3 – Ca e K.....	47
4.3.2 – pH.....	48
4.3.3 – Concentração de corante.....	48
4.3.4 – Turbidez.....	48
4.3.5 – Cor aparente.....	48
4.3.6 – Cor verdadeira.....	49
4.3.7 – Condutividade.....	49

4.3.8 – Sólidos suspensos .....	49
4.3.9 – Cloreto .....	50
4.3.10 – Carbono orgânico dissolvido .....	50
4.3.11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
4.3.12 – Potencial zeta.....	51
4.3.13 – Espectrograma de absorvância .....	51
5. Resultados e discussões .....	53
5.1 – Experimentos de clarificação.....	53
5.1.1 – Cloreto de magnésio e amostra sintética .....	57
5.1.1.1 – Experimentos preliminares com MgCl <sub>2</sub> e amostra sintética.....	57
5.1.1.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de amostra sintética com solução de MgCl <sub>2</sub> .....	60
5.1.1.3 – Avaliação da concentração ótima de Mg <sup>2+</sup> na clarificação de amostra sintética com MgCl <sub>2</sub> .....	62
5.1.1.4 – Potencial zeta.....	66
5.1.2 – Água-mãe e amostra sintética.....	70
5.1.2.1 – Experimentos preliminares com A-M e amostra sintética.....	70
5.1.2.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de amostra sintética com água residuária das salinas .....	73
5.1.2.3 – Avaliação da concentração ótima de Mg <sup>2+</sup> na clarificação de amostra sintética com água residuária das salinas .....	77
5.1.3 – Comparativo entre água-mãe e cloreto de magnésio na clarificação de amostra sintética.....	81
5.1.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	83
5.1.4 – Água-mãe e efluente industrial.....	85
5.1.4.1 – Experimentos preliminares com A-M e efluente.....	85
5.1.4.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de efluente com A-M.....	91
5.1.4.3 – Comparativo dos pH ótimos .....	93
5.1.4.4 – Avaliação da concentração ótima de Mg <sup>2+</sup> na clarificação do efluente com A-M.....	96
5.1.5 – Comparativo entre os diversos coagulantes utilizados na clarificação do efluente têxtil.....	101
5.1.5.1 – Avaliação econômica.....	105
5.1.5.2 – Análise espectral.....	106
5.2 – Experimentos de oxidação.....	109
5.2.1 – Determinação da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	109
5.2.2 – Determinação da concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	109
5.2.3 – Preparação da amostra para análise de COD.....	110
5.2.3 – Resultados preliminares.....	110
6. Conclusão .....	116
Referências bibliográficas .....	119
Anexos .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

---

# Capítulo 1

## Introdução Geral

---

# 1. Introdução geral

A indústria têxtil está no ranking das indústrias que mais poluem no mundo, ocupando o 4º lugar. Seu processo gera um elevado volume de efluente com alto teor de cargas poluidoras, provenientes do processo de beneficiamento e tingimento. Estima-se que cerca de 20% do corante, aplicado no processo de tingimento, é perdido para o meio ambiente, podendo ocasionar, principalmente, redução da capacidade de reoxigenação da água e inibição da recepção de luz solar, caindo a atividade biológica da vida aquática. Esse impacto pode causar sérios problemas nos corpos d'água, inclusive de abastecimento para a comunidade (Beltrame, 2006; Albuquerque *et al.*, 2006; Silva, 2004; Guaratini e Zanoni, 2000).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), 80% de todas as doenças e 33% das mortes, em países em desenvolvimento, estão associadas a problemas com a água - por falta dela ou por má qualidade. Economistas prevêem que, neste século, a água vai se tornar um produto mais importante do que o petróleo. Estrategistas dizem que há risco crescente de guerras por disputas pelas fontes de água (Bom Dia Brasil, 2006). Por isso, é necessário que as empresas que geram efluentes industriais tenham comprometimento e responsabilidade no tratamento correto de suas águas residuárias antes do lançamento nos corpos d'água.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água (Kunz *et al.*, 2002).

As leis ambientais têm sido a forma encontrada para se controlar os efluentes gerados pelas indústrias. Preocupadas em atender às exigências dessas leis, as empresas têm tratado seus efluentes de diversas formas. A mais comum é o tratamento biológico, porém, nem sempre os poluentes são biodegradáveis, como é o caso da maioria dos efluentes têxteis, sendo necessário encontrar um método efetivo de tratamento, capaz de remover a cor e as possíveis toxicidades orgânicas deste efluente (Stasnislav, Monika e Renata, 2001).

Diversos estudos têm sido realizados para aperfeiçoar o tratamento, reduzir custos e até possibilitar o reuso do efluente tratado. Porém, de todas as técnicas, a mais comum, aplicada

nas indústrias, é o tratamento de coagulação-floculação, que pode ou não estar associado ao tratamento biológico ou químico.

Mesmo em efluentes alcalinos, o agente coagulante mais utilizado nesse processo são sais de alumínio, que deixam no lodo um residual do seu metal, inviabilizando o reuso. Outro fator negativo é a necessidade de ajustar o pH para faixa de 5,0 a 9,0 (Song, Cao e Wang, 1986 *apud* Gao *et al.*, 2007; Di Bernardo e Dantas, 2005).

Em substituição ao alumínio, tem-se estudado o uso do cloreto de magnésio, que se hidrolisa em pH elevado, similar ao efluente têxtil, obtendo-se resultados de remoção de cor acima de 90%.

Uma fonte alternativa do íon magnésio é a água residuária das salinas, uma salmoura resultante do processo de obtenção de sal marinho contendo altas concentrações desse íon. De acordo com a Federação das Indústrias do Rio Grande do Norte (FIERN, 1999), somente neste Estado, são descartados no mar, sem nenhum aproveitamento, 5.000.000 m<sup>3</sup>/dia.

Foram encontrados poucos estudos sobre a aplicação do efluente das salinas como coagulante para tratamento de efluentes, e nenhum aplicado ao tratamento de efluente de tinturaria de denim (tecido usado para a fabricação de jeans).

Diante das informações descritas anteriormente, e da possibilidade de viabilizar o reuso de um efluente (salinas) para tratamento de outro (têxtil), esta tese teve como principal objetivo determinar as vantagens e desvantagens da aplicação de água residuária das salinas no tratamento de efluente de denim. As informações foram obtidas através de estudos e experimentos de forma a possibilitar a aplicação deste estudo a nível industrial, contribuindo com a adição de novas tecnologias no tratamento de efluente têxtil.

---

## **Capítulo 2**

### **Aspectos Teóricos**

---

## 2. Aspectos teóricos

### 2.1 – Indústria têxtil

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil. Ela passou por diversas crises até se consolidar após a 1ª guerra mundial sendo, atualmente, um importante segmento industrial na economia do país (Fashion Bubbles, 2009).

O Brasil é o sexto maior produtor têxtil do planeta, ocupando o segundo lugar na produção de denim. A cadeia produtiva têxtil brasileira gerou, em 2007, 1,6 milhões de empregos formais e informais e apresentou um faturamento de US\$ 33 bilhões. As exportações do setor foram de 2,08 bilhões e as importações de US\$ 2,14 bilhões (Rocha, 2007). Em comparação com outras atividades industriais, no mesmo ano, a indústria têxtil superou o faturamento da indústria de bebidas, laticínios e derivados de carne, como mostrado na Tabela 2.1, confirmando a importância desse segmento industrial para o país.

Tabela 2.1. Relação de faturamento por atividade industrial.

Atividade industrial	Faturamento (R\$ bilhões) <sup>1</sup>	Faturamento (US\$ bilhões) <sup>2</sup>
Bebidas	34,4	19,26
Laticínios	23,66	13,25
Derivados de carne	50,83	28,46

Fonte: <sup>1</sup>pecuaria.com.br (2008), <sup>2</sup>cotação do dólar em 10/09/2008 = R\$ 1,7858 (Banco Central do Brasil, 2008).

A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras em fios e de fios em tecidos, incluindo a confecção de vestiário. As principais matérias-primas do processo de obtenção de fios e tecidos são as fibras, os corantes e os auxiliares químicos.

### 2.1.1 – Fibras têxteis

As fibras têxteis são a matéria-prima para a fabricação de fios e tecidos. Elas podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas (Alcântara e Daltin, 1996).

As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos), presentes no algodão e linho, na lã e seda, respectivamente. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e acrílico (polimerização da acrilonitrila) (Guaratini e Zanoni, 2000).

### 2.1.2 – Corantes

Inicialmente, os corantes eram obtidos de fontes naturais e, somente em 1856, foi produzido o primeiro corante sintético, a mauveína (Figura 2.1) por William Henry Perkin, químico inglês (QMCWEB, 2005).

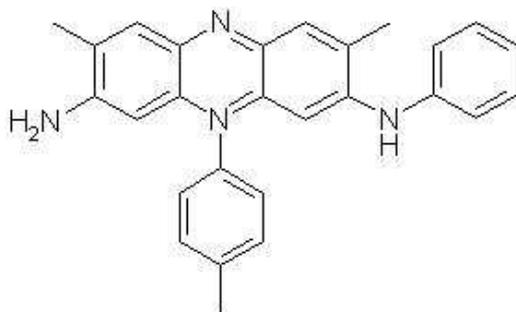


Figura 2.1. Estrutura molecular da mauveína.

Nos tempos atuais, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados. Cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Desses, 2.000 estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que liga o corante à fibra (Beltrame, 2000).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: de van der Waals, iônicas, covalentes e pontes de hidrogênio.

Além das interações que ocorrem entre o corante e a fibra, os corantes obedecem a uma classificação quanto ao método pelo qual é fixado à fibra têxtil.

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são os corantes: azóicos, reativos, diretos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivo, pré-metalizados e branqueadores (Guaratini e Zanoni, 2000). As especificações de cada grupo de corante encontram-se em anexo.

### 2.1.2.1 – Corante índigo

O índigo (CI Vat Blue 1) é um corante do tipo à cuba, caracterizado por ser insolúvel em água (Manu, 2007). Antes de ser sintetizado, em 1880, por Karl Heuman, ele era extraído da planta *indigofera tinctoria* (QMCWEB, 2005). O índigo sintético é obtido a partir da reação do o-nitrobenzaldeído e acetona em meio alcalino, conforme mostra a sequência das reações na Figura 2.2 (McKee e Zanger, 1991).

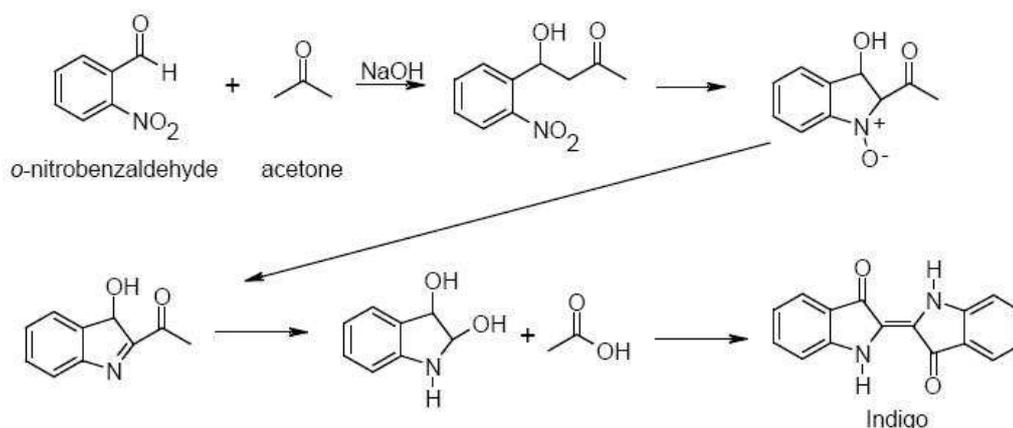


Figura 2.2. Síntese do índigo a partir do o-nitrobenzaldeído e acetona em meio alcalino.

A característica química do corante índigo é a presença do grupo cetônico (C = O), que é insolúvel em água. Para se tornar solúvel, o índigo (azul) é reduzido à forma leucoíndigo

(C-ONa) (verde) pelo ditionito de sódio em solução alcalina, conforme a Figura 2.3. A forma leuco, por sua vez, é fixada à fibra pela reoxidação com o ar, regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra (Pascoal e Tremiliose-Filho, 2005).

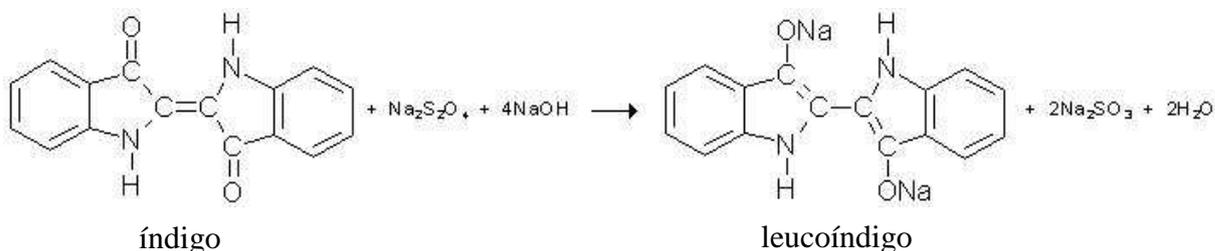


Figura 2.3. Reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito de sódio.

Esse corante tem sido aplicado na tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também, têm sido utilizados (Guaratini e Zanoni, 2000). A aplicação mais comum do índigo é no tingimento do denim, tecido usado para a fabricação do jeans que possui apenas os fios de urdume (longitudinal) tingidos (Manu, 2007).

### 2.1.3 – Processo de fabricação do denim

O processo têxtil, em geral, é dividido principalmente em fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento de tecidos, podendo ser uma indústria verticalizada, com todos os processos ou apenas alguns, ou ter somente uma fase da produção. A descrição detalhada dos processos estão em anexo.

A transformação da fibra crua em tecido não acabado ou em fios é, essencialmente, uma operação mecânica sem efluentes líquidos (Beltrame, 2000). É durante a fabricação, tingimento e beneficiamento do tecido que são gerados os efluentes, podendo chegar a 6800 litros por metro de tecido linear (Braile e Cavalcanti, 1993).

Atualmente, algumas indústrias já conseguem reduzir o volume de efluente, chegando a 100 litros por metro de tecido linear, através de investimentos em novas tecnologias e otimização no uso da água.

O processo para produção de denim envolve desde a transformação da fibra crua em fios até o tratamento final do tecido acabado, conforme mostra a Figura 2.4.

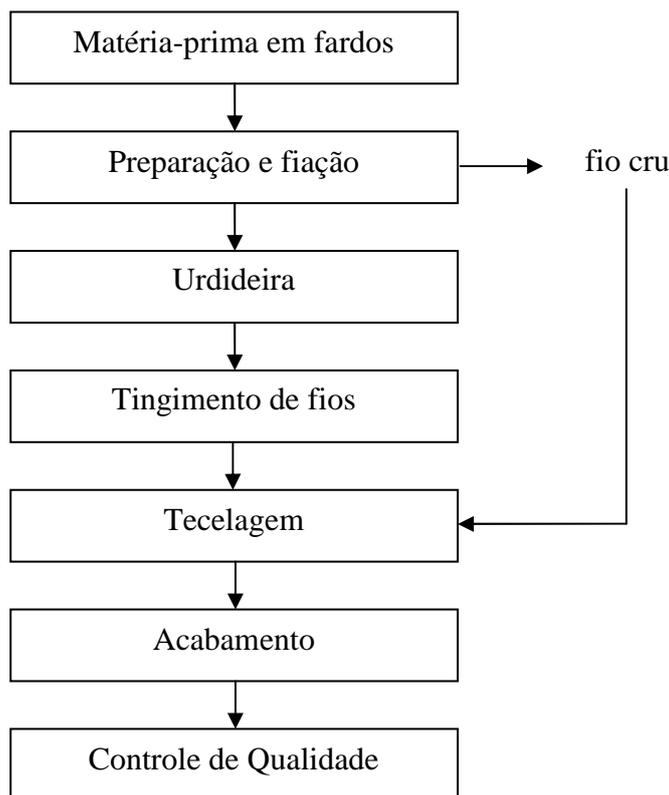


Figura 2.4. Fluxograma do processo de uma indústria de denim.

## 2.2 – Técnicas para tratamento de efluentes contendo corantes

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do efluente proveniente do processo de tingimento é um dos grandes problemas do setor têxtil.

O lançamento não controlado destes resíduos, mesmo em pequenas quantidades (1 mg/L), interfere na absorção da luz pela fauna e flora aquática, sendo indispensável o tratamento do efluente contendo corante antes do lançamento nos corpos d'água. Isto ocorre porque os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação do corante sob condições aeróbicas e, sob condições anaeróbicas, a degradação deste tipo de composto pode ocorrer, contudo, de forma muito lenta. Este impacto desequilibra o ecossistema prejudicando a atividade biológica da vida aquática (Guaratini e Zanoni, 2000; Kunz *et al.*, 2002; Albuquerque *et al.*, 2007).

As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, filtração, biodegradação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, precipitação e outros (Hitz, Huber e Rud, 1978; Cooper, 1993).

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em leito de carvão ativado, sílica gel, bauxita, derivados de celulose, entre outros. Porém, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação do processo. Além disso, a técnica de adsorção, em geral, é um método lento e não-econômico. Sua ação é efetiva principalmente para volumes de pequena escala (Hitz, Huber e Rud, 1978; Kunz *et al.*, 2002).

O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) atua removendo muito bem a cor. A metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente e permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório. O sistema tem retorno de investimento menor que 2 anos, mas tem um elevado custo de instalação, operação e manutenção (Cooper, 1993; Manu, 2007).

Os processos biológicos para tratamento de efluentes são eficientes para remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e sólidos suspensos. A aplicação de culturas de microorganismos do gênero *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, se mostraram capazes de mineralizar alguns tipos de corantes selecionados. Estudos de remoção de corante índigo em amostra sintética apresentaram eficiência de remoção variando entre 75% e 100%, utilizando diversas culturas de fungos e houve remoção total de cor de efluente têxtil contendo esse mesmo corante, a partir da utilização do fungo *Pleurotus sajor-caju* (Guaratini e Zanoni, 2000; Balan e Monteiro, 2001; Kamida *et al.*, 2005).

Os tratamentos biológicos têm baixo custo quando comparados a outras técnicas de tratamento, porém, mesmo apresentando bons resultados, normalmente eles não são adequados para tratar efluente contendo cor, substâncias tóxicas e/ou não biodegradáveis, devido ao impacto causado aos microorganismos e pela dificuldade de manutenção de culturas puras para aplicação em escala industrial (Gao *et al.*, 2007; Semerjian e Ayoub, 2003; Manu, 2007).

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. A oxidação com cloro é considerada eficiente na remoção de cor e redução de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluentes, mas podem produzir halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX) que são recalcitrantes e tóxicos. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que com cloro, porque o ozônio age rapidamente nos centros nucleofílicos do corante, destruindo sua estrutura ressonante responsável pela cor. No entanto, também, podem produzir

intermediários que aumentam a toxicidade, sendo necessário acompanhar o processo com testes de toxicidade. As técnicas de degradação química podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo (Guaratini e Zanoni, 2000; Beltrame, 2006; Kunz *et al.*, 2002; Paschoal e Tremiliose-Filho, 2005).

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se apresentado importante na degradação de alguns corantes, porém estudos mostraram que somente o uso da radiação UV não degrada o corante índigo. A degradação só ocorre quando combinado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou através das reações com radical hidroxila (HO•), gerado por processos oxidativos avançados (Guaratini e Zanoni, 2000; Paschoal e Tremiliose-Filho, 2005).

O uso de processos de eletrólise do corante também, tem sido empregado como medida alternativa de tratamento do efluente colorido. Nesse sistema, a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou por reagentes secundários gerados eletroliticamente. Estudo realizado com solução sintética de corante índigo resultou na recuperação do corante sem degradação ou modificação química deste. O inconveniente desta técnica é o alto gasto com a energia usada, além da produção de reações paralelas que tem diminuído a potencialidade do método (Guaratini e Zanoni, 2000; Paschoal e Tremiliose-Filho, 2005).

O uso da técnica de coagulação e floculação apresenta grau variável de sucesso como tratamento secundário ou terciário para remoção de sólidos suspensos e cor do efluente têxtil. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. A aplicação desta técnica pode atingir resultados acima de 90% na remoção de cor de efluentes (Hitz, Huber e Rud, 1978; Leal e Libânio, 2002; Semerjian e Ayoub, 2003; Guaratini e Zanoni, 2000; Tan, Teng e Omar, 2000).

De acordo com Paschoal e Tremiliose-Filho (2005), se o corante apresentar uma estrutura molecular plana com alto grau de conjugação, como no caso específico do índigo, tornar-se-á bastante atrativo aplicar tratamentos por coagulação e floculação devido à tendência de agregação molecular que estes corantes exibem.

Uma forma comum de tratamento de efluentes encontrada nas indústrias têxteis é a associação da técnica de coagulação e floculação, por ser eficiente na remoção dos corantes, ao tratamento biológico, que pode ser realizado na própria estação ou em parceria com empresas de tratamento (Kunz *et al.*, 2002). A Figura 2.5 apresenta um fluxograma de uma estação de tratamento de efluente aplicando o processo de coagulação e floculação.

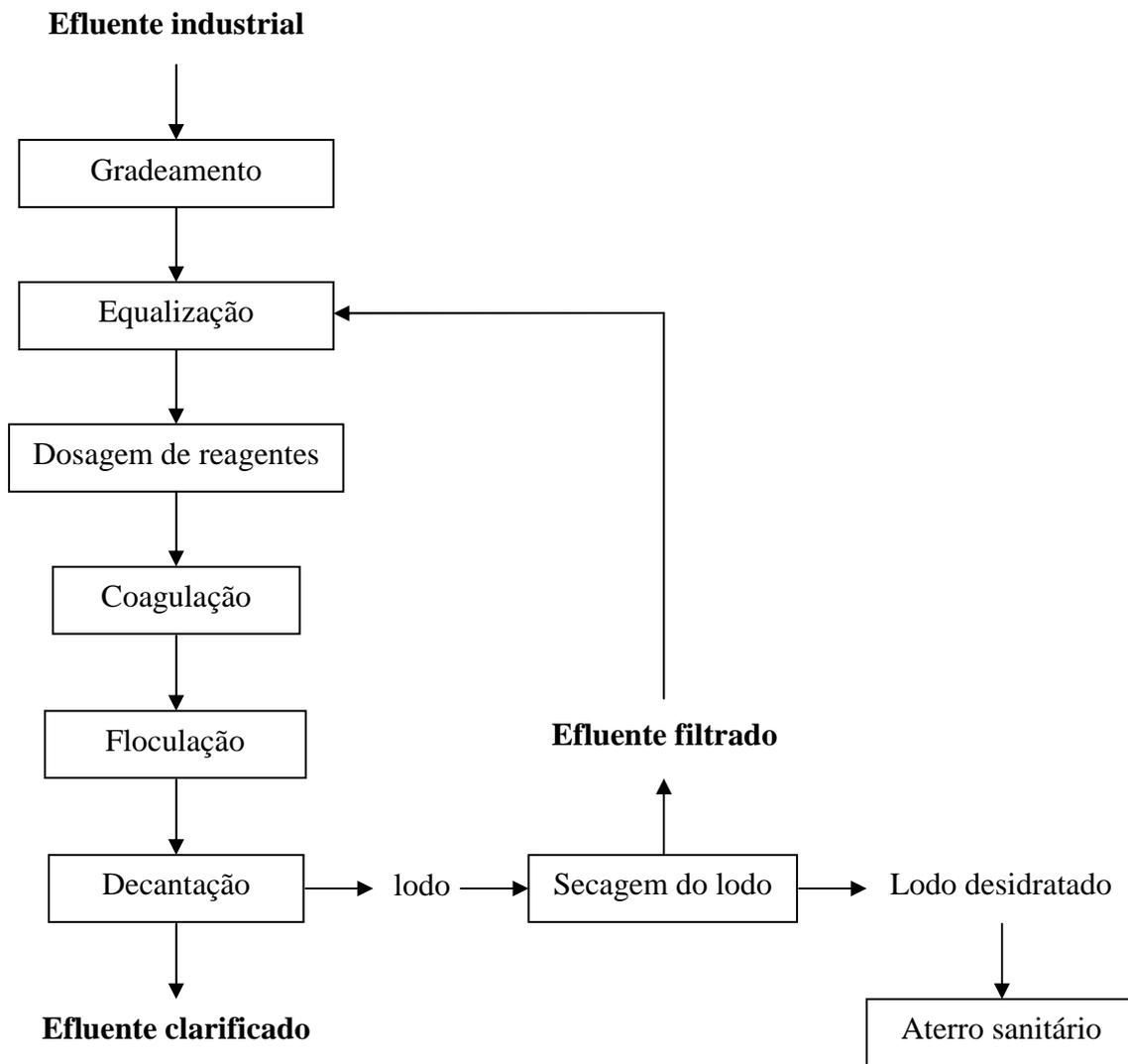


Figura 2.5. Fluxograma do processo de tratamento de efluente por coagulação, floculação e decantação.

## 2.3 – Coagulação

As impurezas contidas na água são substâncias solúveis e materiais suspensos, normalmente causadores de cor e turbidez, respectivamente. A remoção de grande parte destas impurezas no tratamento de água e efluente é realizada por sedimentação (Zeta-Meter Inc., 2009). Os colóides, por terem dimensões entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 1 nm (Basset *et al.*, 1981) não conseguem decantar naturalmente. Em geral, a agregação dessas partículas provoca uma decantação mais rápida, separando-os do meio. Esta sedimentação pode ser quantificada pela Lei de Stokes, mostrada na Equação (1), para partículas esféricas, incompressíveis, em queda livre e regime laminar (Luz, Sampaio e Almeida, 2004).

$$V = gd^2(\rho_1 - \rho_2) / 18\eta \quad (1)$$

Onde:

V = velocidade terminal da partícula;

g = aceleração da gravitacional;

d = diâmetro da partícula;

$\rho_1$  e  $\rho_2$  = densidade da partícula e do líquido, respectivamente;

$\eta$  = viscosidade absoluta do meio.

Portanto, de acordo com a Equação (1), quanto maior e mais densa a partícula, mais eficiente será sua sedimentação. Esta Lei pode ser aplicada para entender a necessidade de agregar as partículas pequenas e leves para removê-las do meio. Este processo de agregação é denominado de coagulação (O'Melia, 1972).

A coagulação é um processo físico-químico que resulta de um fenômeno químico e outro físico. O fenômeno químico ocorre quando há a reação de hidrólise do agente coagulante com a água, formando espécies de cargas positivas. Essa reação depende da concentração do metal e do pH do meio. O fenômeno físico consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato entre as impurezas presentes na água (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A agregação das partículas coloidais envolve duas etapas distintas: (1) o transporte das partículas para efetivar o contato entre elas e (2) a desestabilização da partícula para permitir a fixação quando ocorre o contato. As teorias do transporte de partículas são baseadas na

mecânica dos fluidos e das partículas; as teorias da desestabilização da partícula são baseadas na química do colóide e superfície (O'Melia, 1972).

O comportamento dos colóides na água é fortemente influenciado pelas suas cargas eletrocinéticas, provenientes das interações entre as espécies iônicas presentes na superfície coloidal e as moléculas de água (Luz, Sampaio e Almeida, 2004). Os colóides são estáveis em sistemas aquosos devido a sua capacidade de hidratação ou da carga eletrostática em sua superfície, que dependem essencialmente da estrutura química e da composição da superfície da partícula na interface com a água. As moléculas de água, cátions e ânions interagem com a superfície da partícula por meio de ligações iônicas, covalente, de hidrogênio e polar. Além das forças eletrostáticas, há também, as forças de atração de van der Waals decorrentes da polarização induzida nas moléculas e átomos (Faust e Aly, 1998). Por isso, a estabilização eletrostática é a grande preocupação na coagulação de partículas coloidais (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Diferentes fenômenos podem contribuir para o surgimento desse excesso de carga. São eles (Di Bernardo e Dantas, 2005; Baltar, 2008):

- Em contato com a água, cada espécie iônica da superfície de um sólido hidrofílico fica submetida a dois esforços que atuam em sentido contrário: (a) o que resulta da interação com os outros íons da estrutura, mantendo o referido íon na superfície, e (b) o que resulta da interação com as moléculas de água e espécies dissolvidas, favorecendo a remoção do íon;
- No momento em que um sólido hidrofílico é imerso em uma solução aquosa a sua superfície interage com as moléculas de água, tornando-se hidratada. Em seguida, os grupamentos ácidos e básicos resultantes são dissociados em função do pH da suspensão, dando origem a uma superfície que pode ter carga negativa (meio alcalino) ou positiva (meio ácido);
- Imperfeições na estrutura da partícula (substituição isomórfica) são responsáveis por parcela substancial de cargas.

É muito comum, a superfície coloidal apresentar um excesso de carga elétrica negativa, conforme ilustrado na Figura 2.6, porque os cátions têm maior tendência à hidratação (Baltar, 2008).

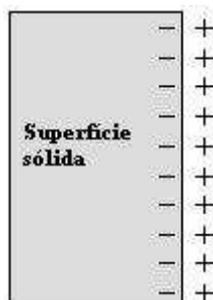


Figura 2.6. Modelo de Helmholtz para a dupla camada elétrica (Fonte: Baltar, 2008).

A consequência natural do excesso de carga elétrica na superfície de um colóide é a aproximação de íons com carga elétrica contrária, os contra-íons. A presença da “nuvem” de contra-íons dificulta a aproximação de duas partículas em rota de colisão, impedindo a manifestação das forças atrativas de van der Waals (Luz, Sampaio e Almeida, 2004), conforme apresentado na Figura 2.7. Como resultado, os colóides carregados tendem a permanecer dispersos, em suspensão e estáveis no meio (Zeta-Meter Inc., 2009).

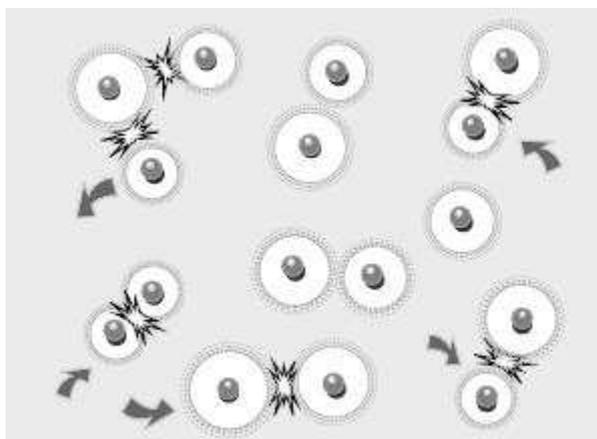


Figura 2.7. Repelência entre as partículas carregadas (Fonte: Zeta-Meter Inc., 2009)

As cargas da superfície coloidal são chamadas de íons, as cargas iguais ao dos íons, distribuídas de maneira difusa no meio polar, são chamadas de co-íons e as cargas hidratadas, contrárias ao dos íons, são chamadas de contra-íons, conforme a Figura 2.8 (Di Bernardo e Dantas, 2005).

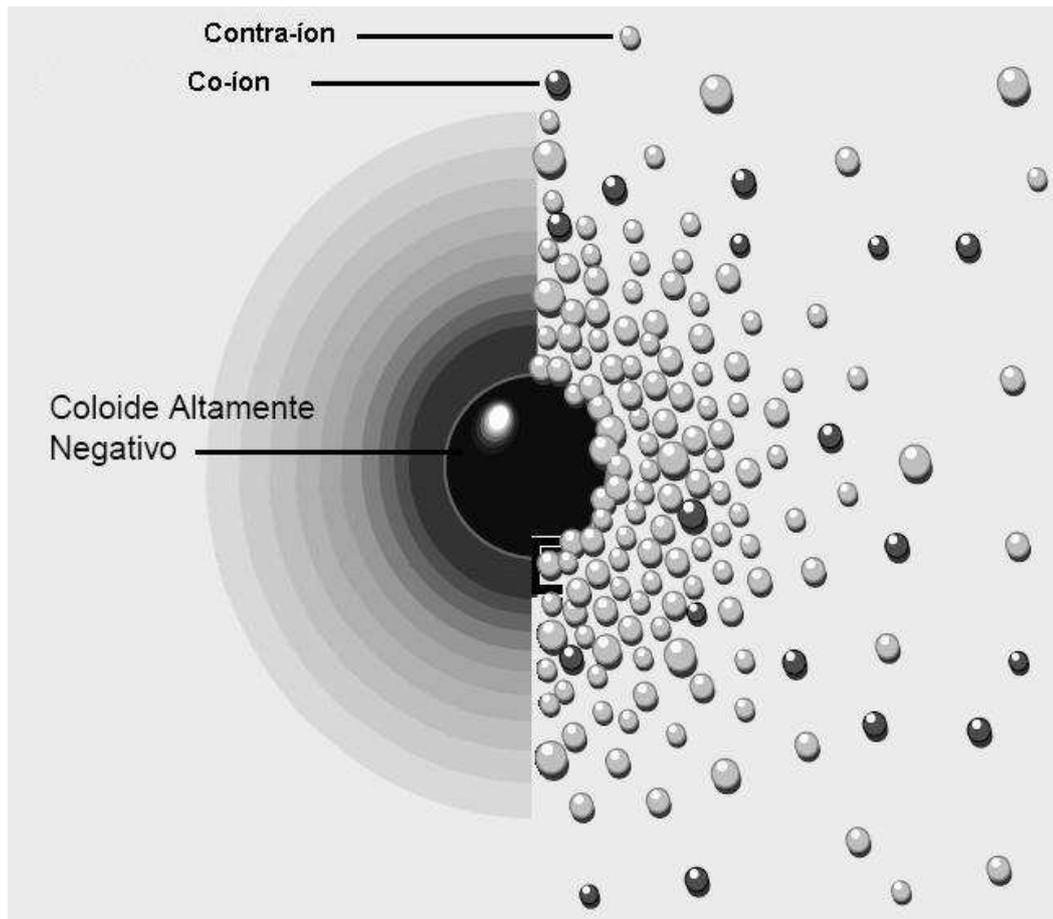


Figura 2.8. Colóide negativo (Fonte: Zeta-Meter Inc., 2009)

A carga superficial, juntamente com o movimento Browniano, leva à formação da Dupla Camada Elétrica (DCE), composta pelas cargas superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta, adsorvidos na partícula, e por co-íons distribuídos de maneira difusa no meio. Uma camada tem excesso de carga positiva e a outra tem excesso de carga negativa, neutralizando o meio circundante da partícula (Williams, 1994; Baltar, 2008).

O modelo de Stern, apresentado na Figura 2.9, apresenta as duas camadas, uma compacta, ou camada de Stern, e outra difusa, ou camada de Gouy. Através deste modelo é possível visualizar a atmosfera iônica nas proximidades do colóide carregado e explicar como ocorrem as forças de repulsão elétrica (Zeta-Meter Inc., 2009).

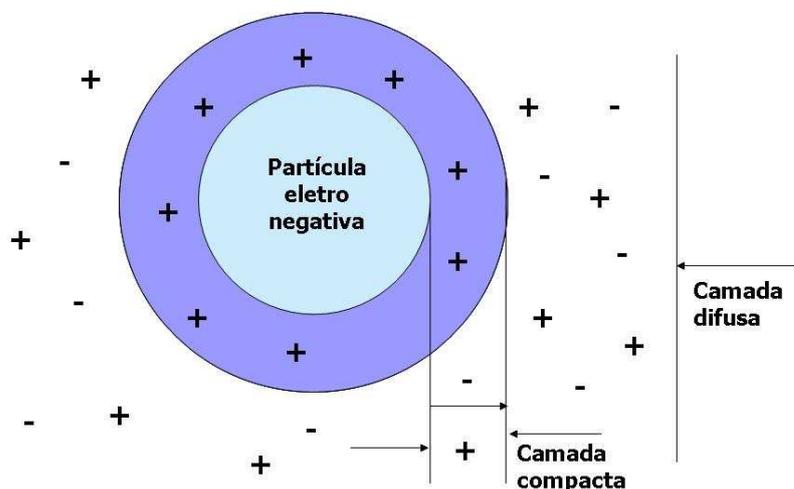


Figura 2.9. Partícula coloidal segundo Stern e Gouy (Fonte: Bichara, 1988).

Inicialmente, os íons positivos são atraídos pelo colóide negativo, formando uma camada compacta ao redor da superfície do colóide. Estes íons são mantidos em volta do colóide através das forças de van der Waals. Outros íons positivos também são atraídos pelo colóide negativo, mas não conseguem se aproximar porque são repelidos pela camada de Stern (compacta). Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons. A camada difusa de íons positivos tem uma alta concentração próxima ao colóide que, gradualmente, decresce com a distância até que se atinja um equilíbrio com a concentração de contra-íons dentro da solução (Leme, 1990; Zeta-Meter Inc., 2009).

A espessura das camadas depende da concentração dos íons na solução. Um nível maior de íons positivos significa que mais íons estão disponíveis para neutralizar o colóide. O resultado é uma DCE mais fina. Diminuindo a concentração de íons (diluindo, por exemplo), reduz-se o número de íons positivos e o resultado é uma DCE mais espessa. A valência do contra-íon positivo, também, influencia na espessura da DCE. Contra-íons com maior valência são mais efetivos na neutralização do colóide do que com valência menor, resultando em uma DCE mais fina (Di Bernardo e Dantas, 2005; Zeta-Meter, Inc., 2009).

As camadas do colóide, formadas quando este está em meio aquoso, geram um potencial elétrico, denominado Potencial de Nernst (Di Bernardo e Dantas, 2005), em que se estabelecem duas regiões, uma linear relacionada à camada compacta e outra exponencial, que decresce com a distância, correspondendo à camada difusa, conforme ilustrado na Figura 2.10 (Baltar, 2008).

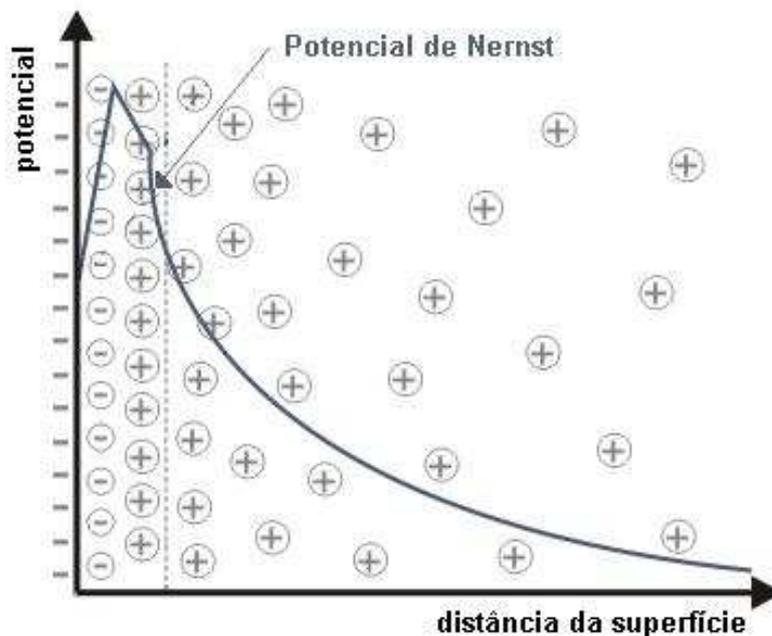


Figura 2.10. Potencial de Nernst no colóide. (Fonte: Potencial zeta, 2009).

O potencial eletrocinético definido no plano de cisalhamento (plano Zeta) que separa o líquido da camada de Gouy do conjunto em movimento (sólido juntamente com moléculas de água e íons aderidos) (Figura 2.11) é chamado de Potencial Zeta, e corresponde à região exponencial da curva. Seu valor determina a grandeza das forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas e, portanto, sua probabilidade de adesão (Lyklema, 1978; Costa, 2002; Claas e Maia, 2003; Baltar, 2008).

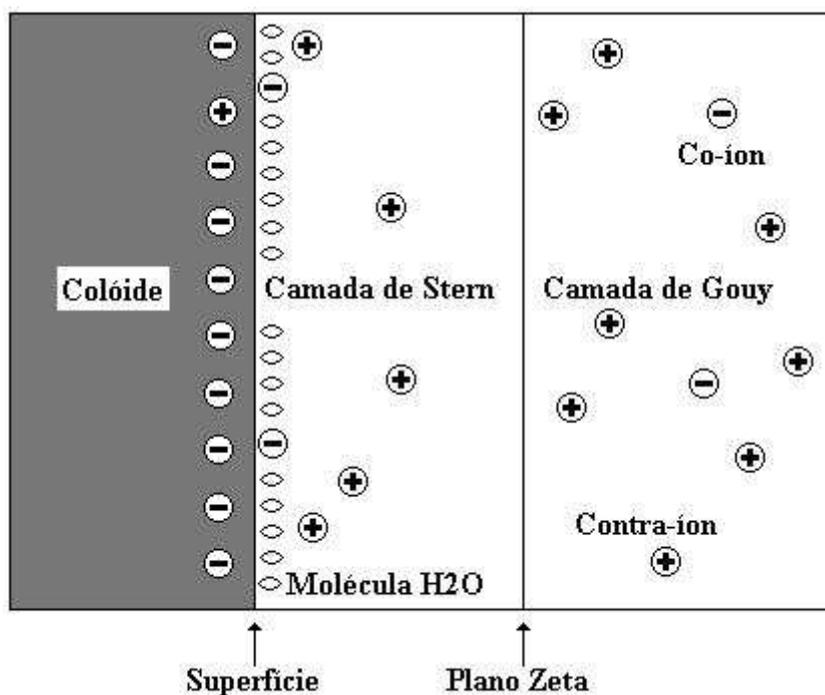


Figura 2.11. Modelo detalhado da DCE (Fonte: Baltar, 2008).

De acordo com Stumm (1992), a determinação do potencial zeta é a maneira mais prática de caracterizar uma DCE. Porém, de acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), o potencial zeta não é necessariamente uma boa indicação do potencial superficial, pois é possível que ocorra adsorção específica de íons no plano de Stern, o que pode alterar a magnitude do potencial de Stern e do potencial de superfície.

A coagulação pode ser controlada pelo potencial zeta porque uma mudança neste potencial indica uma mudança na força repulsiva entre os colóides (Zeta-Meter Inc., 2009).

De acordo com a teoria DeJaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO), íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos colóides. Quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação. A introdução de um colóide num sistema coloidal causará aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a “esfera” de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da dupla camada (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A energia potencia total de interação ( $V_T$ ) é obtida por meio de balanço de energias potenciais das interações atrativas ( $V_A$ ) e repulsivas ( $V_R$ ), conforme a Equação (2) (Luz, Sampaio e Almeida, 2004):

$$V_T = V_A + V_R \quad (2)$$

A agregação ocorre quando  $V_A > V_R$ . De acordo com a Equação (3),  $V_R$  é diretamente proporcional ao potencial zeta. Portanto, a coagulação pode ser obtida com a redução deste potencial ou da espessura da DCE ( $1/\kappa$ ) (Luz, Sampaio e Almeida, 2004).

$$V_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \exp(-\kappa d) \quad (3)$$

Onde:

$\epsilon$  = permissividade da solução;

$a$  = raio das partículas;

$\zeta$  = potencial zeta;

$\kappa$  = parâmetro de Debye-Huckel ou inverso da espessura da DCE;

$d$  = distância de separação entre as partículas.

Atualmente, considera-se a coagulação como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos: Compressão da dupla camada; Adsorção e neutralização de cargas; Varredura e Adsorção e formação de pontes (Di Bernardo e Dantas, 2005).

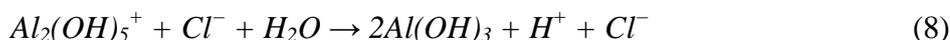
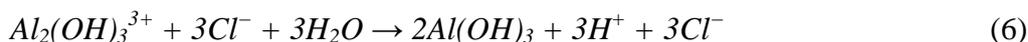
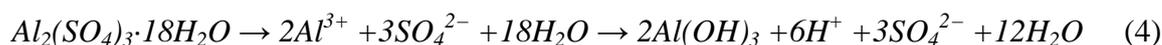
### 2.3.1 – Compressão da dupla camada

A interação de algumas espécies de coagulantes com uma partícula coloidal é puramente eletrostática; íons de cargas similares à carga primária do colóide são repelidos e íons contrários são atraídos. Outras interações não são significativas. Coagulantes que agem nesta maneira limitada são algumas vezes chamados de eletrólitos indiferentes, isto é, eletrólitos que não sejam adsorvidos especificamente pelas partículas. A desestabilização do colóide por um eletrólito indiferente ocorre por causa dos íons de cargas opostas do colóide (contra-íons) e a eficiência da coagulação aumenta consideravelmente com a carga. A desestabilização por contra-íons é acompanhada pela compressão da camada difusa adjacente às partículas coloidais. Altas concentrações de eletrólito na solução resultam correspondentemente, a altas concentrações de contra-íons na camada difusa. O volume da camada difusa necessário para manter a eletro-neutralidade é diminuído e, conseqüentemente, a espessura da camada difusa é reduzida (O'Melia, 1972; Funck *et al.*, 1993).

### 2.3.2 – Adsorção e neutralização de cargas

No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, os hidróxido-complexos, os cátions hidratados e os precipitados carregados positivamente adsorvem em sua superfície as partículas coloidais. Este mecanismo reduz a repulsão entre as partículas, possibilitando sua coagulação e remoção por decantação/flotação ou filtração (Nunes, 2004; Gonçalves, Piotto e Resende, 1997; Di Bernardo, 1992).

É muito comum a formação desses hidróxidos a partir da aplicação de sais de ferro ou alumínio como coagulantes nos tratamentos de água e efluentes industriais (Luz, Sampaio e Almeida, 2004). As Equações (4 a 8) apresentam as principais reações de hidrólise do alumínio (Wang *et al.*, 2008).



Outros agentes coagulantes também podem ser aplicados no processo de coagulação, conforme apresentados na Tabela 2.2. É muito importante observar o pH ótimo para que ocorra a hidrólise de cada coagulante. Fora desta faixa, não haverá a coagulação, pois não haverá a formação dos hidróxido-complexos.

Tabela 2.2. Produtos químicos comumente empregados na precipitação química.

Produto químico	Fórmula molecular	Faixa de pH para uso
Sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	5,0 – 8,0
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	8,5 – 11,0
Cal	CaO	7,5 – 8,5
Cloreto férrico	$FeCl_3$	3,0 – 11,0
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	5,0 – 11,0

Fonte: Claas e Maia, 2003.

### 2.3.3 – Varredura

No mecanismo de varredura, os sólidos são removidos ao serem envolvidos pelo gel hidróxido (Nunes, 2004). A precipitação floculenta destes hidróxidos remove os colóides presentes no meio por captura e os próprios colóides servirão como sementes para a formação do precipitado (Gonçalves, Piotto e Resende, 1997).

A Figura 2.12 apresenta os mecanismos de Neutralização e adsorção de cargas e Varredura através da dosagem do sulfato de alumínio como agente coagulante.

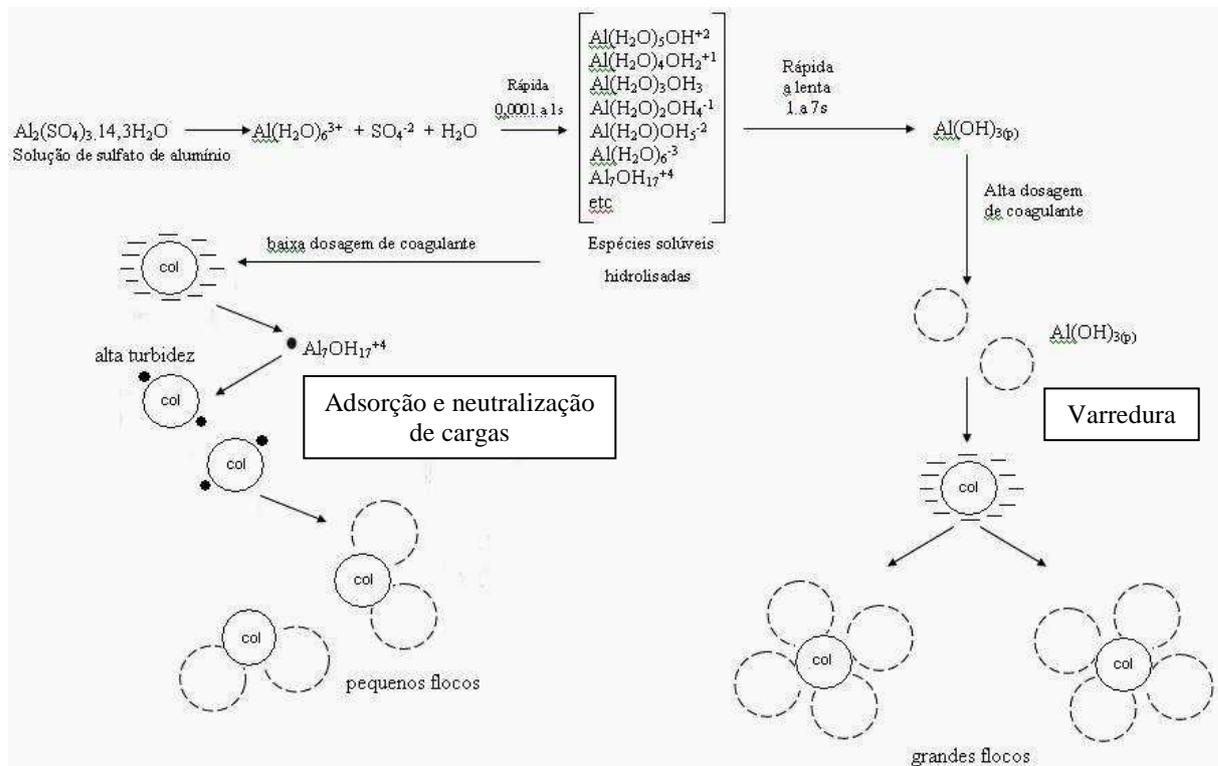


Figura 2.12. Mecanismos de coagulação por Adsorção-neutralização de cargas e por Varredura utilizando sulfato de alumínio (Fonte: Amirtharajah e Mills, 1982; *apud* Di Bernardo e Dantas, 2005).

A reação para a formação dos hidróxidos complexos acontece de forma rápida, em frações de segundo. Parte desses hidróxidos é imediatamente adsorvida pelos colóides de cargas negativas, formando pequenos flocos. Com a dosagem continuada de sulfato de alumínio, os hidróxidos complexos, que não foram adsorvidos, continuam a se hidrolisar formando o hidróxido de alumínio precipitado, que são capazes de formar flocos maiores, incrementando a eficiência de sedimentação dos flocos.

O mecanismo de Varredura ocorre a partir da formação do precipitado  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou outros, dependendo do coagulante utilizado. Para que haja a formação do precipitado, fatores como, quantidade de coagulante adicionado, pH da mistura e concentração de alguns tipos de íons na água serão fundamentais para o processo. Em geral, os flocos formados através deste mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada somente pelo mecanismo de Adsorção e neutralização de cargas (Di Bernardo e Dantas, 2005; Gonçalves, Piotto e Resende, 1997).

### 2.3.4 – Adsorção e formação de pontes

O mecanismo de Adsorção e formação de pontes ocorre quando se aplica polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar  $> 10^6$ ) conhecidos como polieletrólitos (Di Bernardo e Dantas, 2005). As interações entre os sítios ativos destas macromoléculas e os colóides promovem a sua aglomeração, conforme a Figura 2.13.

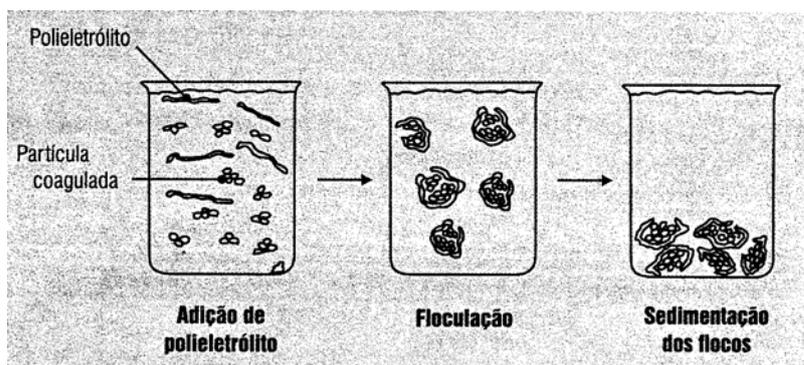


Figura 2.13. Processo de floculação (Fonte: Claas e Maia, 1994).

## 2.4 – Floculação

Logo em seguida à coagulação, ocorre o processo de floculação. Nesse processo as partículas em estado de equilíbrio eletrostaticamente instável, no centro da massa líquida, são forçadas a se movimentarem, a fim de que sejam atraídas entre si, formando flocos que, com a continuidade da agitação, tendem a aderir uns aos outros, tornando-se pesados, para posterior separação nas unidades de decantação e filtração (Vigoret, 1980). De forma similar, Nunes (2004) e Di Bernardo e Dantas (2005) definem a floculação como o processo em que há a formação dos flocos através do contato entre as partículas desestabilizadas (coágulos)

proporcionado por agitação lenta. Claas e Maia (2003) citam que a floculação é a operação complementar à coagulação, com o objetivo de dar densidade às partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso. Ocorre através da adição de moléculas de cadeia longa (polímeros), cujas subunidades são ionizáveis (polieletrólitos), produzindo a união de partículas pelo mecanismo de Adsorção e formação de pontes.

Os polieletrólitos são classes especiais de polímeros contendo certos grupos funcionais ao longo da cadeia, os quais podem ser ionizáveis. Quando os grupos ionizáveis se dissociam, as moléculas tornam-se carregadas positiva e negativamente. Dependendo dos grupos funcionais específicos presentes, se subdividem em não-iônicos (aqueles que não se ionizam na água), aniônicos (aqueles que quando dissolvidos em água adquirem cargas negativas e atuam como ânions) e catiônicos (aqueles que quando dissolvidos em água, adquirem carga positiva e atuam como cátions) (Costa, 2002). A Tabela 2.3 apresenta exemplos de polieletrólitos catiônicos, aniônicos e não-iônicos utilizados na floculação.

Tabela 2.3. Principais polieletrólitos utilizados na floculação química.

<b>Tipo de polieletrólito</b>	<b>Grupo funcional</b>	<b>Exemplos</b>
Catiônico	Aminas	Poli(etil)enammina
	Aminas quaternárias	Poli(N-metil 4 vinil cloreto de piridina)
Aniônico	Carboxílico	Ácido polimetil
	Sulfônico	Polivinilsulfonato
Não-iônico	Poliamida	Poliacrilamida
	Poliálcool	Álcool polivinílico

Fonte: Claas e Maia, 2003.

## 2.5 – Fatores que influenciam na coagulação e floculação

Para que ocorra a coagulação é necessário haver a hidrólise do agente coagulante, que acontece em pH específico para cada reagente. A escolha do coagulante depende da carga do colóide.

O contato entre o gel hidróxido e o colóide depende do número e tamanho das partículas e da velocidade de agitação, como pode ser visto na Equação de Camp e Stein (Equação 9), citada por Leme (1990).

$$N = \frac{1}{6} n_i n_j \bar{G} (d_i + d_j) \quad (9)$$

Onde:

N = número de contatos;

$n_i$  = número de partículas i;

$n_j$  = número de partículas j;

$\bar{G}$  = gradiente de velocidade

$d_i$  = diâmetro das partículas em suspensão;

$d_j$  = diâmetro das partículas coaguladas.

Quanto maior a concentração de partículas no meio e os seus tamanhos, maior será a probabilidade de contato entre elas, aumentando significativamente a coagulação e floculação.

O gradiente de velocidade depende da potência do motor do agitador, do volume de água ou efluente que está sendo tratado e da viscosidade do meio, conforme a Equação (10) (Leme, 1979).

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{P}{V \cdot \mu}} \quad (10)$$

Onde:

P = potência do motor;

V = volume;

$\mu$  = viscosidade.

Alguns autores citam os gradientes de velocidade ideal para as etapas de coagulação e floculação. De acordo com Claas e Maia (2003), o gradiente de velocidade para a coagulação deve estar compreendido entre 800 e 1200 s<sup>-1</sup> com tempo de retenção hidráulica de 10 minutos, em tanques providos de agitador mecânico de mistura rápida. Para a floculação, o gradiente de velocidade deve estar compreendido entre 20 e 50 s<sup>-1</sup> e o tempo de retenção hidráulica entre 10 e 30 minutos para permitir um tempo de contato suficiente para a formação dos flocos. Nunes (2004) cita, para a coagulação, o mesmo gradiente de velocidade, mas com tempo de retenção menor, de 0,5 a 1,5 minutos. Para a floculação, ele também, concorda com mesmo gradiente e tempo de retenção de 30 minutos.

A temperatura também é um parâmetro que pode contribuir para aumentar o número de contato entre as partículas conforme pode ser visto na Equação (11) proposta por Smoluchowski (1917) (Di Bernardo e Dantas, 2005).

$$(N_{ij})_p = \frac{2K_b T(d_i + d_j)^2}{3\mu d_i d_j} n_i n_j \quad (11)$$

Onde:

$(N_{ij})_p$  = número de contatos por unidade de tempo e volume, pela difusão;

$K_b$  = constante de Boltzman;

$T$  = temperatura absoluta;

$\mu$  = viscosidade;

$d_i$  = raio da partícula i;

$d_j$  = raio da partícula j;

$n_i$  = número de partículas i por unidade de volume;

$n_j$  = número de partículas j por unidade de volume;

Na coagulação e floculação, quanto maior a temperatura, maior o número de contato entre as partículas. Porém, a temperatura pode prejudicar a etapa de decantação por provocar turbulência no meio, impedindo que os flocos se sedimentem, sendo importante reduzi-la em torno de 40°C que é a temperatura máxima permitida para lançamento de efluente nos corpos d'água, de acordo com a Resolução 357 (CONAMA, 2005).

As teorias da química dos colóides e mecânica dos fluidos são importantes como fundamentos para elaboração de projetos para processos de coagulação e floculação, porém

muitos fatores, como foi visto, influenciam significativamente nos resultados do processo, sendo muito importante avaliar esses resultados através de simulações experimentais. Na coagulação e floculação de água e efluente, a eficiência do processo é frequentemente determinada usando um Teste de Jarro, em que a dosagem de coagulante é variada e o residual de turbidez é medido após o tempo apropriado para agitação e decantação (O'Melia, 1972).

O Teste de Jarro ou Jar Test é um ensaio que simula o processo de clarificação ocorrido na estação de tratamento de efluentes. Ele visa estimar as concentrações dos reagentes e escolher os produtos a serem adotados na clarificação dos efluentes (Claas e Maia, 2003).

## 2.6 – Coagulação com íon magnésio

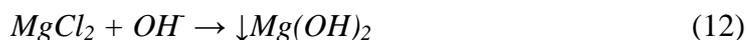
O inconveniente do uso de reagentes que contêm em sua composição o elemento ferro está relacionado ao descarte do efluente, pois de acordo com a Resolução 357 (CONAMA 357, 2005), só é permitido o descarte de até 15 mg/L de ferro dissolvido nos corpos d'água. De acordo com o IRAR (2008), uma das causas principais da presença de ferro na água é a utilização de sais férricos como coagulantes.

Apesar do sulfato de alumínio ser utilizado em larga escala, sua aplicação não é indicada devido à geração de lodos com altos teores deste metal em sua composição (Claas e Maia, 2003). O teor máximo de alumínio permitido em resíduos sólidos é 0,01 mg/L (ABNT, 2004). Além desses inconvenientes, quando o efluente é alcalino, é necessária a adição de ácido para ajuste de pH, que dificulta a operação da estação de tratamento e aumentam os custos com reagentes.

O tratamento de água e efluente, frequentemente, envolve ou depende do sucesso da coagulação. Isso tem estimulado um número considerável de pesquisas relativas a este processo, principalmente para o desenvolvimento de novos coagulantes. A aplicação desses novos conceitos e materiais constitui uma maior contribuição da tecnologia de tratamento de água e efluente (O'Melia, 1972).

Especificamente, um novo coagulante tem sido estudado por atuar com elevada eficiência em meio alcalino. O cloreto de magnésio tem apresentado eficiências de remoção de cor acima de 90% em efluentes têxteis (Tan, Teng e Omar, 2000) e, de acordo com Gao *et al.* (2007), o lodo proveniente da decantação pode ser reutilizado no tratamento do efluente, na etapa de coagulação, reduzindo custos e geração de resíduos.

Na reação de hidrólise do cloreto de magnésio é formado o hidróxido de magnésio, conforme Equação (12).



Este precipitado gelatinoso tem como característica uma larga área adsortiva e cargas eletrostáticas positivas que o possibilitam agir como um eficiente agente coagulante para remoção de cor, sólidos suspensos, matéria-orgânica e metais pesados (Tan, Teng e Omar, 2000; Gao *et al.*, 2007; Semejian e Ayoub, 2003).

### **2.6.1 – Fonte alternativa de íon magnésio**

Uma fonte alternativa do íon magnésio é a água residuária das salinas, uma salmoura rica em sais gerada durante o processo de obtenção de sal marinho nas indústrias salineiras. Como ainda não há legislação que normatize seu lançamento, ao final do processo, ela é lançada diretamente no mar sem sofrer nenhum aproveitamento ou tratamento.

O processo de extração de sal marinho envolve as etapas de captação da água do mar, evaporação, cristalização do cloreto de sódio, lavagem do sal e estocagem, conforme a Figura 2.14.

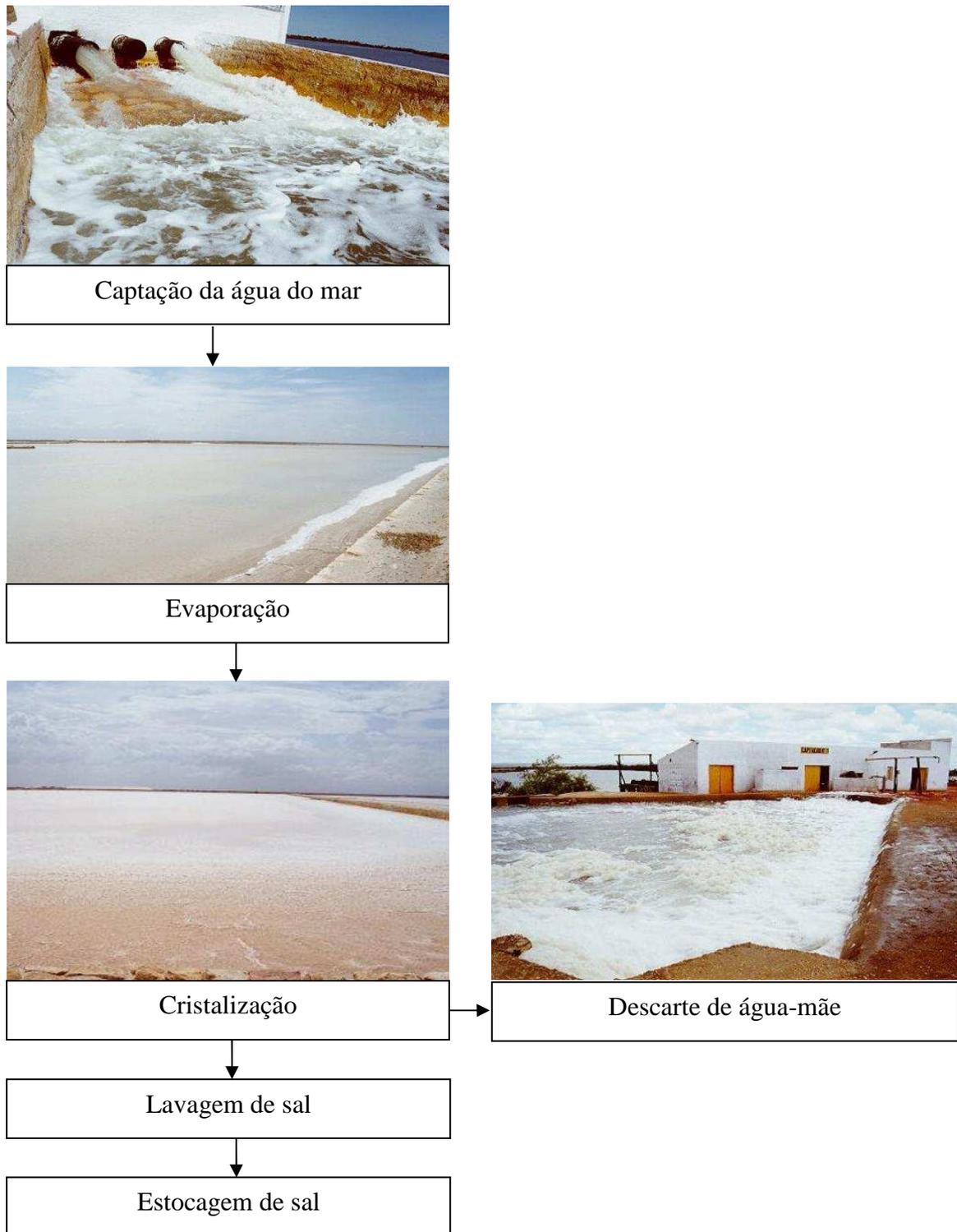


Figura 2.14. Fluxograma da extração de sal marinho. Fonte: Silva, 2001.

O processo se inicia em um braço de mar, onde a água é captada com teor de salinidade variando entre 3,4° a 4,5° Baumé (Tabela de conversão de °Baumé para g/L anexa). A água do mar será evaporada naturalmente pelo sol e vento, a fim de aumentar gradativamente a

concentração dos sais até o ponto em que a salmoura estará quase saturada de cloreto de sódio. Após esta fase, a água será transferida para os cristalizadores, onde ocorrerá a cristalização do cloreto de sódio.

Após a cristalização, parte da salmoura saturada será drenada para o mar para evitar a precipitação de outros sais e parte será utilizada para a lavagem do sal cristalizado (NaCl), para a retirada das impurezas. Após a lavagem, o sal será transferido para o pátio de estoque onde sofrerá secagem natural para então ser comercializado.

A água residuária da salina lançada no mar é conhecida como água-mãe. Ela contém altos teores de íons como sódio, potássio, cloreto, sulfato e, principalmente, magnésio (Semerjian, 2000; Oliveira, 1999) que pode variar de 30.000 a 60.000 mg/L (Hart, 2000; Lee *et al.*, 2003; Alamdari *et al.*, 2008).

A Tabela 2.4 mostra as características físico-químicas da água-mãe realizadas em locais diferentes. Elas podem variar dependendo da qualidade do produto (NaCl) que se deseja obter, da localização da salina e/ou das condições morfológicas, como alta precipitação de chuvas.

Tabela 2.4. Caracterização físico-química da água-mãe.

Parâmetros	Beirute/Líbano <sup>1</sup>	Macau/RN <sup>2</sup>
pH	6,78	
Densidade (20°C) (g/mL)	1,2705	1,2421
STD (mg/L)	396000	
Condutividade elétrica (25°C) (µmhos/cm)	794000	
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	53473	28350
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	0	580
Na <sup>+</sup> (mg/L)	70883	89500
K <sup>+</sup> (mg/L)	14000	14058
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	279913	186572
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	46278	

Fonte: <sup>1</sup>Semerjian (2000); <sup>2</sup>Oliveira (1999).

A relação Na:Mg pode ser utilizada para avaliar a qualidade da cristalização. A relação mais elevada em Macau (3,2 contra 1,3 em Beirute) indica que está saindo na A-M muito sais de sódio e que, provavelmente, a cristalização poderia ser otimizada para evitar perdas de NaCl para o efluente e aumentar a concentração do  $Mg^{2+}$ . Em Beirute a concentração de  $Mg^{2+}$  é 88% maior. Este procedimento melhoraria o reuso da água-mãe como coagulante e aumentaria a produtividade da salina.

Esta comparação entre as duas salinas pode ser realizada porque os teores de cátions são similares, 138.356 mg/L e 132.488 mg/L para Beirute e Macau, respectivamente.

Estudos realizados por Ayoub *et al.* (1999) comprovaram a eficiência da água-mãe na clarificação de efluentes alcalinos. Eles obtiveram resultados de remoção de turbidez acima de 95% em efluentes de indústria de papel, derivados de leite, tintas e cerâmica.

## 2.7 – Processo de oxidação avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) têm sido muito empregados nas pesquisas para remoção de cor em amostras com corantes e efluentes têxteis, obtendo-se remoções de até 100% (Ince e Tezcanli, 1999; Galindo, Patrice e Kalt, 2000; Dutta *et al.*, 2001; Malik e Saha, 2003; Rodrigues *et al.*, 2002; Fonseca *et al.*, 2003; Kammradt, 2004).

Estes processos são caracterizados, principalmente, pela produção de radicais hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ) extremamente reativos por possuir elevado potencial de oxidação ( $E^0=2,8V$ ) (Pera-Titus *et al.*, 2004), capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, podendo levar a uma completa mineralização destes compostos, ou seja, a formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, ou à conversão em produtos menos agressivos (Andreozzi *et al.*, 1999; Bolton *et al.*, 2001; Pignatello, 1992).

Em geral, é utilizada nesses processos, radiação UV-VIS na presença de oxidantes ou semicondutores para gerar as espécies radicais reativas (Silva, 2002).

As vantagens dos POA sobre os processos de oxidação química convencionais são: ausência de limitações cinéticas e a geração de radicais livres altamente reativos que são  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápidos que os oxidantes químicos mais fortes conhecidos, tais como: ozônio e peróxido de hidrogênio (Bircher *et al.*, 1997). Porém, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas

que o composto inicial, sendo necessário, algumas vezes, um acompanhamento do mecanismo de reação e/ou teste de toxicidade para verificar os efeitos do processo de oxidação avançada.

### 2.7.1 – Fenton e foto-Fenton

Em 1884, H. J. H. Fenton divulgou que o íon ferroso promove uma forte oxidação do ácido tartárico através da adição do peróxido de hidrogênio. Conseqüentemente, este trabalho mostrou que a combinação do  $H_2O_2$  e um sal de ferro, “reagente de Fenton”, é um oxidante eficiente para uma larga variedade de compostos orgânicos (Walling, 1975).

O sistema Fenton utiliza íons ferrosos para reagir com peróxido de hidrogênio produzindo radicais hidroxila, conforme a Equação (13) (Malik e Saha, 2003).



O objetivo da aplicação desse processo é a degradação da matéria orgânica, promovida pelos radicais hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ), gerando produtos que são, geralmente, compostos oxigenados de baixo peso molecular, fáceis de ser degradados ou  $CO_2$  e  $H_2O$ , conforme a Equação (14) (Malik e Saha, 2002).



Porém, ocorrem reações simultâneas que reduzem a eficiência do processo, entre elas:

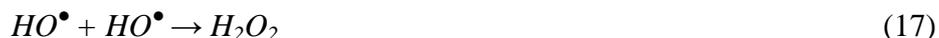
(a) Os  $HO^{\bullet}$  podem oxidar o íon ferroso a férrico, conforme apresentado na Equação (15) (Neyens and Baeyens, 2003);



(b) Os  $HO^{\bullet}$  podem reagir com o  $H_2O_2$  produzindo radical hidroperoxila ( $HO_2^{\bullet}$ ) que possui um poder oxidante menor (1,8V), conforme Equação (16) (Alfano, Brandi e Cassano, 2001);



(c) Os  $HO^\bullet$  podem reagir com outro radical hidroxila produzindo o peróxido de hidrogênio, conforme Equação (17) (Malik e Saha, 2003).



Durante as reações, também são produzidos íons e radicais ferrosos de acordo com as Equações (18-21) (Malik e Saha, 2003):



Uma forma de incrementar a reação de Fenton, é através da adição da radiação UV e/ou visível. Esta reação possibilita o aumento da taxa de produção de radicais hidroxila, acelerando a taxa de degradação de poluentes orgânicos (Rossetti, Albizzati e Alfano, 2002). Isto ocorre porque a radiação UV realiza a fotólise dos complexos de  $Fe^{3+}$  permitindo a regeneração do  $Fe^{2+}$  (Pignatello, 1992) conforme a Equação (22).



Esta reação é muito rápida e a redução dos íons  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  passa a não ser determinante da reação, promovendo uma considerável aceleração do processo (Silva, 2002). Por sua vez, o íon ferroso reage com o peróxido de hidrogênio formando mais radicais hidroxila (Equação 13) fechando o ciclo de reações.

A reação de Fenton em presença de radiação UV e/ou visível é chamada de foto-Fenton ou reação Fenton foto-assistida (Giroto, 2002).

Maiores informações sobre processos oxidativos avançados estão em anexo.

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da Arte**

---

### 3. Estado da arte

#### 3.1. Aplicação do cloreto de magnésio e água-mãe como agente coagulante

O cloreto de magnésio como agente coagulante é muito pouco utilizado, porém alguns trabalhos têm sido realizados para verificar sua eficiência e viabilidade de aplicação.

Segundo Tan, Teng e Omar (2000), o cloreto de magnésio é capaz de remover mais que 90% do material colorido presente no efluente de tinturarias com pH igual a 11,0. Os flocos formados com  $MgCl_2$  decantaram mais rápido do que com agentes coagulantes à base de alumínio. Em efluentes industriais, a média de remoção foi de 97,9%, 88,4% e 95,5% para cor, DQO e sólidos suspensos, respectivamente.

Gao *et al.* (2007) verificaram a eficiência na remoção de cor em amostras sintéticas de corantes reativos do tipo azo, utilizando cloreto de magnésio combinado com  $Ca(OH)_2$ , e obtiveram resultados de eficiência acima de 91% em pH a partir de 12,0.

Idelovitch (1978) observou, em seus estudos realizados em planta piloto, que o magnésio em meio alcalino (pH = 11,5) foi eficiente na remoção de muitos poluentes, pelos mecanismos de coagulação-floculação e sedimentação. Houve redução dos sólidos suspensos (incluindo algas), matérias coloidais e orgânicas solúveis, bactérias, vírus e muitos sólidos inorgânicos dissolvidos. Além disso, o processo reduziu fósforo, nitrogênio orgânico particulado, concentrações de boro e flúor em 91%, 33%, 53% e 67%, respectivamente.

Dollof, Thomas e John (1972) utilizaram íons magnésio em meio alcalinizado com cal para o tratamento de esgoto doméstico. O processo obteve reduções de 31%, 91% e 97% para nitrogênio total, sólidos suspensos e fósforo total, respectivamente, e 80% para COT, DQO e DBO, cada.

Apesar do sulfato de alumínio ser um dos reagentes mais comuns utilizados na clarificação de efluente têxtil, os resultados obtidos por Campos (1999) foram inferiores aos de Tan, Teng e Omar (2000). Em ensaios de coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio como agente coagulante, em amostras de efluente têxtil, houve remoção de 38% da DQO e 66% da cor. Além disso, Chaves (1991) cita que a faixa de pH ótimo para coagulação com  $Al_2(SO_4)_3$  é de 4,0 a 5,0, sendo necessário corrigir antes o pH do efluente têxtil que, segundo Silva (2004), está em torno de 10, sendo esse o pH próximo do ideal para utilizar cloreto de magnésio.

Existem, também, estudos em que a água residuária das salinas é utilizada como fonte de magnésio para a coagulação no tratamento físico-químico de efluentes. A água-mãe tem uma concentração bastante elevada de sais que, de acordo com Hart (2000), possui uma concentração de íons magnésio na faixa de 3 a 6%.

Em 1972, O'Melia citou que nos estuários ocorria a agregação dos materiais coloidais devido à presença da água do mar. Quando a água passa através da zona de aumento da concentração de sal ou força iônica, decresce a estabilidade das partículas coloidais e ocorre a agregação. O tamanho dos agregados que são formados (e conseqüentemente, a taxa de decantação deles) é observado com o incremento da concentração eletrolítica. A eficiência de agregação das águas salobras depende da estabilidade da matéria coloidal. Este fenômeno contribui para a formação dos “flocos de sedimento” nas águas estuarinas.

A água residuária das salinas foi utilizada por Ayoub *et al.* (1999) no tratamento de diversos efluentes industriais, como de fábrica de papel, cerâmica, curtume, marmoaria e concreto. A turbidez e os sólidos suspensos tiveram índices de remoções superiores a 95% e a DQO teve remoção que variou de 40 a 99%, dependendo do tipo de efluente.

Porém, para que haja a hidrólise do magnésio é necessária a presença de alcalinidade que normalmente é obtida através da adição de hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio quando o efluente não tem pH elevado. Em estudos realizados por Ayoub e Merhebi (2002) no tratamento de esgoto doméstico, os resultados mostraram que o processo utilizando hidróxido de cálcio foi mais eficiente na formação do lodo. O volume de lodo gerado foi de aproximadamente 20% v/v, o equivalente a metade quando se utilizou o NaOH.

Há, ainda, estudos comparativos de eficiência entre os processos de coagulação-floculação utilizando água-mãe e água do mar, como o realizado por Semerjian e Ayoub (2003), que concluíram ser mais vantajoso o uso da água-mãe, por ter uma concentração maior de íons magnésio e menor teor de sólidos suspensos.

Esses estudos comprovaram a eficiência do íon magnésio no tratamento de efluentes industriais e domésticos, verificando-se a necessidade de se ter um meio com pH elevado, seja proveniente do próprio efluente, como os têxteis, em geral, ou através da adição de alcalinizantes como NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub>.

### 3.2 – Fotoquímica no tratamento de efluente têxtil

Não há registros da aplicação de processos de oxidação avançada em estações industriais de tratamento de efluentes coloridos, apesar de muitos estudos, realizados em escala de laboratório, terem relatado resultados satisfatórios de degradação de corantes em amostras sintéticas e efluentes têxteis, como apresentados a seguir.

Ince e Tezcanli (1999) estudaram a possibilidade de reuso de efluente têxtil, tratando amostras sintéticas do corante azo reativo, Red HE7B, através da aplicação do processo foto-Fenton e observaram completa descoloração da amostra e 79% de mineralização. Porém, para adequar o efluente aos limites de sólidos totais dissolvidos (STD) exigidos pela legislação, é necessário acrescentar ao tratamento um sistema apropriado de coagulação/floculação combinado com filtração por membranas. O aumento no teor de sólidos pode ser atribuído à formação de novos produtos ou intermediários e aos resíduos do reagente Fenton na solução.

Rodrigues *et al.* (2002) utilizaram o processo Foto-Fenton para tratar efluente têxtil. Eles obtiveram remoção total da cor e 40% da mineralização em 120 minutos, utilizando um reator espiral, como ilustrado na Figura 3.1. Estes autores verificaram que houve formação de produtos aromáticos intermediários.

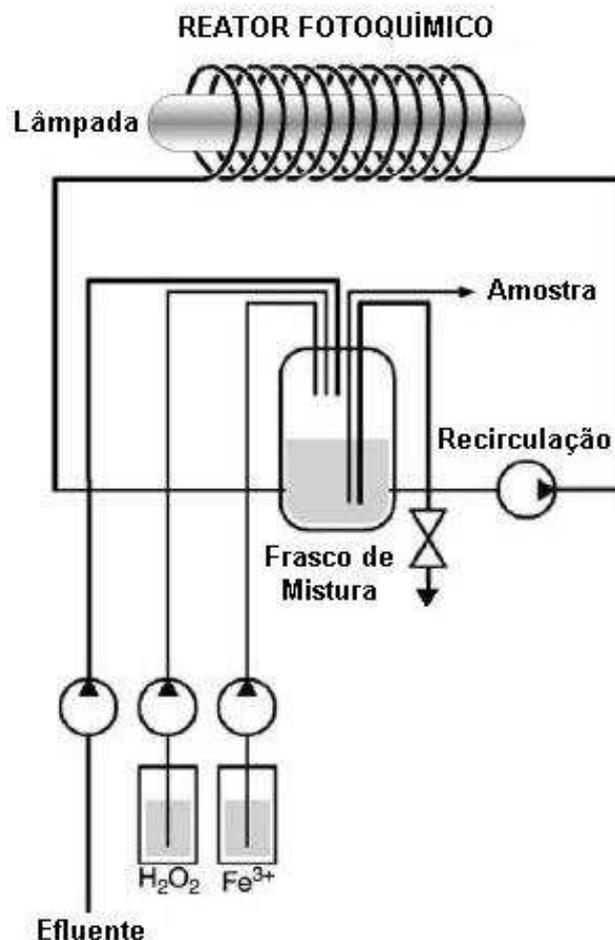


Figura 3.1. Esquema de operação do sistema fotoquímico com reator em espiral (Fonte: Rodrigues *et al.*, 2002)

Souza *et al.* (2003) pesquisaram a degradação do corante reativo Azul QR19 através do processo foto-Fenton. O sistema operou com ferro (III) suportado em resina de poliestireno sulfonado linear com o objetivo de superar as limitações de pH impostas pela precipitação de óxido férrico hidratado. Os resultados mostraram uma redução de 90% de DQO e completa eliminação da cor.

Muruganandham e Swaminathan (2004) utilizaram os processos UV/ $H_2O_2$ , Fenton e Foto-Fenton para degradar o corante azo reativo Orange 4, em uma amostra sintética. O reator utilizado foi na forma octagonal, como apresentado na Figura 3.2. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.1.

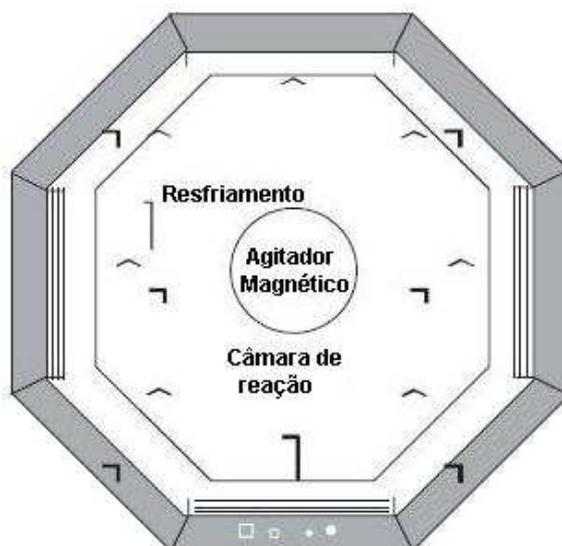


Figura 3.2. Reator octogonal (Fonte: Muruganandham e Swaminathan, 2004).

Tabela 3.1. Resultados dos experimentos de Muruganandham e Swaminathan (2004).

Processo	Remoção da cor
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	88,68% em 150 minutos.
Fenton	91,4% em 60 minutos.
Foto-Fenton	98,17% em 60 minutos.

O pH da amostra, indicado para o processo foto-Fenton, é 3,0, por tornar o ferro solúvel no meio (Alaton, Balcioglu e Bahnemann, 2003; Malik e Saha, 2003; Rodrigues *et al.*, 2002; Silva, 2002; Muruganandham e Swaminathan, 2004). Em pH alcalino, o ferro reage com OH<sup>-</sup> formando o Fe(OH)<sub>2</sub> e/ou Fe(OH)<sub>3</sub>, que se precipitam, não ocorrendo a reação de Fenton.

Souza (2005) utilizou em seus experimentos foto-Fenton concentração de Fe<sup>2+</sup> variando de 0,1 a 1,0 mM, em amostra de efluente da indústria de beneficiamento de castanha de caju contendo COD<sub>0</sub> = 785 mg/L. Para calcular a dosagem de peróxido de hidrogênio necessária para a degradação da matéria orgânica, ela utilizou a reação de mineralização, apresentada na Equação (23).



Silva (2002) estudou a degradação de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes utilizando, também, processo foto-Fenton com concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na faixa de 0,5 a 1,0 mM, obtendo-se resultados satisfatórios.

Na literatura, não foi identificado nenhum estudo associando os processos de clarificação com água residuária das salinas ao foto-Fenton, conforme proposto e desenvolvido nesta tese.

---

## **Capítulo 4**

### **Metodología Experimental**

---

## 4. Metodologia experimental

### 4.1 – Etapas dos experimentos

Os experimentos foram realizados em 6 etapas que estão descritas a seguir e podem ser melhor visualizadas na Figura 4.1.

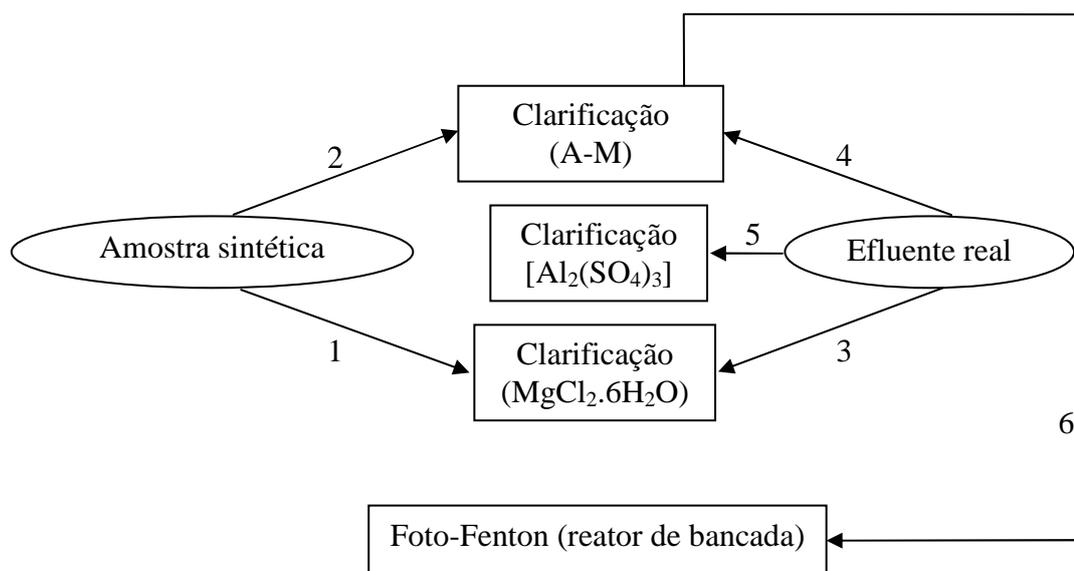


Figura 4.1. Fluxograma das etapas de experimentos.

#### 4.1.1 – Etapas 1 e 2

Nas etapas 1 e 2 foi avaliado o efeito do íon magnésio contido na água-mãe e na solução aquosa de cloreto de magnésio, respectivamente, para a clarificação da AMOSTRA SINTÉTICA de corante índigo através da comparação dos resultados de remoção de turbidez e cor com os resultados obtidos na aplicação da solução aquosa de  $MgCl_2$ .

#### 4.1.2 – Etapas 3 e 4

As etapas 3 e 4 foram similares às etapas 1 e 2 utilizando como amostra o EFLUENTE INDUSTRIAL.

### 4.1.3 – Etapa 5

Na etapa 5 foram comparadas as eficiências dos íons coagulantes,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , na clarificação do EFLUENTE INDUSTRIAL. Além disso, foi possível, através dos resultados dessas etapas, realizar uma análise econômica comparativa entre os coagulantes.

### 4.1.4 – Etapa 6

Na etapa 6, foi avaliada a eficiência da degradação dos compostos orgânicos contidos no clarificado do efluente industrial com A-M através do processo foto-Fenton com reator de bancada de lâmpada de mercúrio.

Com os resultados das eficiências de clarificação foi determinada a concentração ótima de cada coagulante para cada tipo de amostra (sintética e efluente industrial).

Antes de iniciar as clarificações foram realizados experimentos para determinar o pH ótimo para cada etapa, consistindo de mais uma etapa preliminar de otimização.

## 4.2 – Materiais e métodos

### 4.2.1 – Ensaio de clarificação

Para a clarificação foram utilizadas, soluções de corante índigo, na forma leucoíndigo e efluente. As amostras em estudo foram fornecidas por uma indústria de tingimento de denim, localizada em Extremoz/RN.

O leucoíndigo foi diluído em água destilada de forma a obter soluções sintéticas com concentração de corante de, aproximadamente, 100 mg/L. Essa concentração foi baseada na concentração média de corante contida no efluente industrial. A amostra sintética apresentou pH igual a 10,5.

Os reagentes utilizados como coagulantes foram:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , com pureza mínima de 98%, e  $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18 H_2O)$ , com 15 a 17% de alumínio solúvel em  $H_2O$ . As soluções foram preparadas com água destilada e posteriormente, analisadas as concentrações dos íons,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , respectivamente, através de absorção atômica.

A água-mãe foi coletada em uma salina localizada em Galinhos/RN com concentrações de  $Mg^{2+}$  variando de 1,2% a 2,3%. Os experimentos foram realizados em Teste de Jarro, adaptado com seis beckers de 1000 mL e saída para amostragem, conforme mostrado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Teste de jarro com amostras sintéticas de corante índigo.

Em cada Becker foi adicionado 800 mL de amostra e ajustado o pH. Para a dispersão do coagulante (coagulação) foi realizada uma mistura rápida a uma velocidade de 130 rpm durante 3 minutos. Em seguida a velocidade foi reduzida para 40 rpm durante 10 minutos para promover a mistura lenta e formação dos flocos (floculação). Após esse tempo, os agitadores foram desligados e a solução foi deixada em repouso por um período de 30 minutos para os flocos decantarem (decantação). As análises foram realizadas com o clarificado.

#### 4.2.1.1 – Determinação do pH ótimo

Inicialmente, foram determinados os pH ótimos para cada coagulante ( $MgCl_2$ , A-M e  $Al_2(SO_4)_3$ ) em função da remoção de turbidez (%). A concentração do íon (mg/L) foi mantida constante em 200 mg/L e o pH variou de 7,0 a 12,5 ao utilizar como coagulante  $MgCl_2$  e A-M e de 4,5 a 10,5 com o  $Al_2(SO_4)_3$ . Para o ajuste foram utilizadas de NaOH 5M e  $H_2SO_4$  1M. Os resultados foram avaliados em função da remoção de turbidez.

#### 4.2.1.2 – Determinação da concentração ótima dos íons

Após ajustar o pH da amostra para o valor ideal de coagulação, foi adicionado o coagulante em concentrações variadas. Os ensaios foram acompanhados pelas análises de turbidez, cor aparente e cor verdadeira.

Inicialmente, nos experimentos preliminares, o cloreto de magnésio foi dosado de forma sólida. Após verificar dificuldades na reprodução dos experimentos, foram preparadas soluções aquosas com esse sal com concentrações que variaram de 17.000 a 30.000 mg/L  $Mg^{2+}$ . Periodicamente, foi analisada a concentração do íon magnésio contido na solução através de espectrofotometria de absorção atômica. O volume dosado foi correspondente à concentração desejada de  $Mg^{2+}$ . Da mesma forma foi utilizado o  $Al_2(SO_4)_3$ . A A-M foi dosada diretamente, após filtração em papel de filtro qualitativo e análise da concentração de  $Mg^{2+}$ .

#### 4.2.2 – Ensaio de oxidação

Para a realização desta etapa foram utilizadas amostras de efluente clarificado com água-mãe na concentração de 300 mg/L  $Mg^{2+}$ .

O efluente clarificado foi estocado em geladeira, a 5°C, até atingir o volume necessário para realizar os ensaios preliminares. Para cada ensaio foi utilizado 1300 mL de amostra.

Os reagentes utilizados no processo foram o sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) a 30%, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1M e solução inibidora da reação adicionada às amostras para análise de COD. Esta solução consiste de uma mistura de iodeto de potássio (KI) 0,1M, sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) 0,1M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M. Todos os reagentes foram de grau de pureza P.A.

A dosagem de  $H_2O_2$  foi calculada a partir da reação de mineralização da matéria-orgânica, apresentada na Equação (23). As concentrações de  $Fe^{2+}$  utilizadas variaram de 0,29 mM a 1,0 mM, calculadas a partir do  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

As reações ocorreram no sistema fotoquímico, conforme descreve a Figura 4.3, contendo: reator fotoquímico de bancada (1), tanque de recirculação (2), bomba de circulação (3) e banho termostático (4).

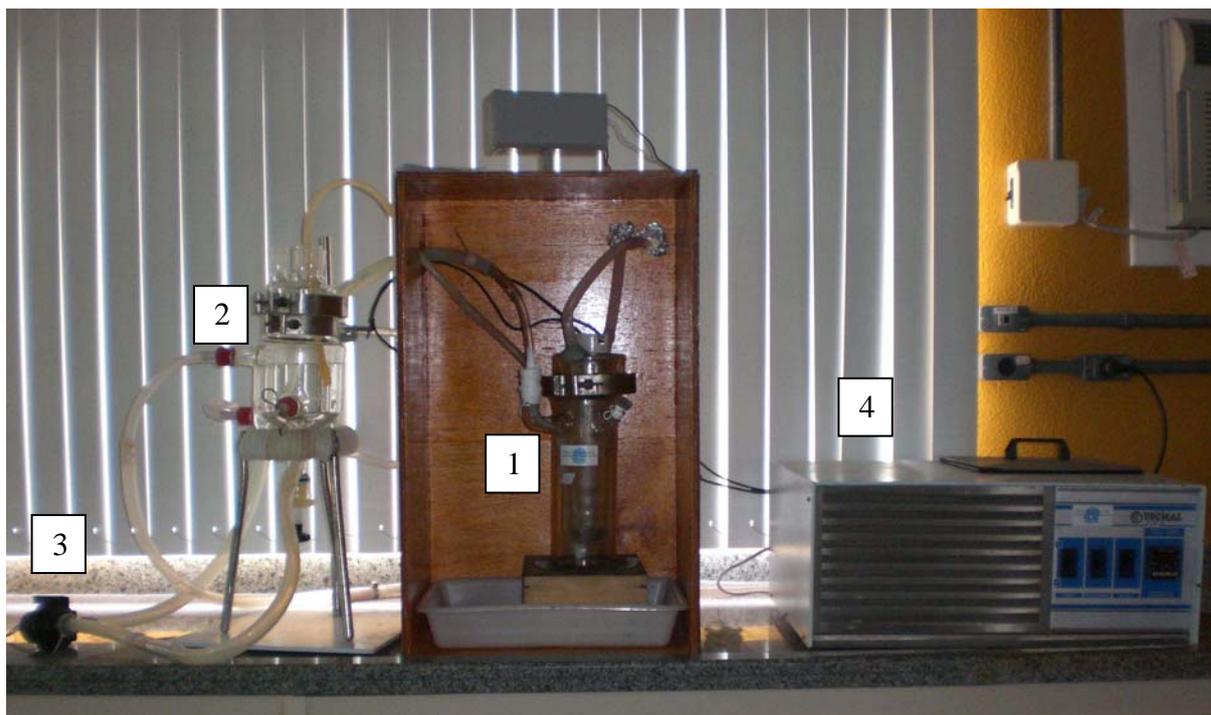


Figura 4.3. Sistema fotoquímico com reator (1); tanque de circulação (2); bomba (3); banho termostático (4).

Antes de iniciar o experimento, o pH da amostra foi reduzido, com ácido sulfúrico 1 M, para 3,0. Após o ajuste do pH, o processo seguiu as seguintes etapas:

1. A amostra é adicionada no tanque de recirculação;
2. O banho termostático é acionado com a temperatura ajustada para 25°C;
3. A bomba de circulação é acionada;
4. A solução de  $\text{Fe}^{3+}$  é adicionada de acordo com o valor desejado;
5. A caixa de proteção contra radiação é fechada e a lâmpada foi acionada;
6. Após 1 minuto é adicionado o peróxido de hidrogênio.

O acompanhamento dos experimentos foi realizado através da determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) com amostras coletadas do tanque de circulação nos tempos 0, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Foram coletadas 3 mL de amostra e adicionado a ela 1 mL de solução inibidora. Em seguida, a mistura foi filtrada para remoção dos precipitados através de uma unidade filtrante (MILLIPORE, GV MILLEX com membrana DURAPORE de porosidade 0,22  $\mu\text{m}$ ), adaptada na ponta de uma seringa hipodérmica de polipropileno semitransparente de 10 mL. Após a filtração, foi realizada uma diluição com água destilada na

proporção de 1:10. As amostras preparadas foram armazenadas em frascos âmbar e guardadas em geladeira a 5°C até a data da análise de COD.

## 4.3 – Metodologia analítica

Foram analisados diversos parâmetros necessários para avaliar a eficiência na clarificação das amostras com os diversos coagulantes estudados e iniciar um estudo de degradação do clarificado através do processo foto-Fenton.

### 4.3.1 – Metais

As análises dos metais foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA-10plus. Todas as amostras foram preparadas utilizando-se fatores de diluição apropriados de tal maneira que estivessem dentro da curva de calibração realizada previamente com padrão Titrisol da Merck para os metais analisados.

#### 4.3.1.1 - Mg

- Amostras: A-M e solução aquosa de  $MgCl_2$ .
- Objetivo: determinar a concentração do  $Mg^{2+}$  para cálculo da dosagem do coagulante em função da concentração do íon.

#### 4.3.1.2 – Al

- Amostra: solução aquosa de  $Al_2(SO_4)_3$ .
- Objetivo: determinar a concentração do  $Al^{3+}$  para cálculo da dosagem do coagulante em função da concentração do íon.

#### 4.3.1.3 – Ca e K

- Amostra: A-M.
- Objetivo: determinar a concentração dos íons  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  contidos na água residuária da salina.

#### **4.3.2 – pH**

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial.
- Objetivo: determinar o pH ótimo para clarificação e ajustar o pH em todos os experimentos, inclusive fotoquímicos.
- Equipamento: pHmetro da marca Tecnal, modelo TEC-3MP.

#### **4.3.3 – Concentração de corante**

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial.
- Objetivo: verificar a concentração de corante contida nas amostras durante os experimentos preliminares, no comprimento de onda de 665 nm, utilizando curva de calibração previamente preparada (anexo).
- Equipamento: espectrofotômetro de absorção molecular da marca Biochrom, modelo Libra S12.

#### **4.3.4 – Turbidez**

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial, na forma bruta e clarificada.
- Objetivo: verificar a eficiência de clarificação das amostras.
- Equipamento: turbidímetro portátil da marca HACH, modelo 2100P.

#### **4.3.5 – Cor aparente**

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial, bruto, clarificado e após o processo fotoquímico.
- Objetivo: verificar a eficiência de clarificação e degradação das amostras utilizando o método 8025 da HACH para análise de cor.
- Equipamento: espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2000.

#### 4.3.6 – Cor verdadeira

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial, bruto, clarificado e após o processo fotoquímico.
- Objetivo: verificar a eficiência de clarificação das amostras utilizando o método 8025 da HACH para análise de cor verdadeira.
- Equipamentos: aparatos de filtração (bomba de vácuo, kitassato, filtro, membrana filtrante em fibra de vidro com 0,45 µm Millipore e garra) e espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2000.

#### 4.3.7 – Condutividade

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial, bruto e clarificado.
- Objetivo: verificar a variação da condutividade devido à adição do coagulante e utilizar os resultados como parâmetro na avaliação do coagulante mais adequado para aplicação no tratamento de efluente.
- Equipamento: nos experimentos preliminares foi utilizado o condutivímetro da marca Digimed, modelo DM-32 e nos outros experimentos foi utilizado o analisador de potencial zeta da marca Brookhaven, modelo zeta plus.

#### 4.3.8 – Sólidos suspensos

- Amostras: efluente industrial.
- Objetivo: verificar a remoção de sólidos suspensos durante os experimentos preliminares utilizando água-mãe.
- Equipamento: papel de filtro em fibra de vidro com 0,45 µm, da Millipore, aparatos de filtração, estufa, mufla, dessecador e balança de precisão com 4 casas decimais. Análise realizada pelo método gravimétrico.

#### **4.3.9 – Cloreto**

- Amostras: solução sintética de corante índigo e efluente industrial, bruta e clarificada.
- Objetivo: verificar a variação da condutividade devido à adição do coagulante e utilizar os resultados como parâmetro na avaliação do coagulante mais adequado para aplicação no tratamento de efluente.
- Equipamento: de acordo com a metodologia da análise argentométrica do APHA (2005).

#### **4.3.10 – Carbono orgânico dissolvido**

- Amostras: efluente industrial, bruto, clarificado e durante o tratamento fotoquímico.
- Objetivo: nas amostras clarificadas – verificar a eficiência da remoção de COD em função do íon coagulante e da sua dosagem; nas amostras oxidadas – verificar a eficiência de degradação e a cinética do processo.
- Equipamento: analisador de Carbono Orgânico Total (COT) da marca Shimadzu, modelo 5000 A.

#### **4.3.11 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

- Amostras: lodo decantado proveniente da clarificação da amostra sintética.
- Objetivo: verificar o tamanho, forma e aspectos visuais dos flocos formados com os coagulantes em estudo.
- Equipamento: microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30-ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy).

#### 4.3.12 – Potencial zeta

- Amostras: solução sintética de corante índigo, bruta e clarificada.
- Objetivo: verificar a carga da partícula no meio, diâmetro e a variação do potencial zeta em função do coagulante.
- Equipamento: analisador de potencial zeta da marca Brookhaven, modelo ZETAPLUS.

#### 4.3.13 – Espectrograma de absorbância

- Amostras: efluente industrial, bruto, clarificado e durante o tratamento fotoquímico. Todas as amostras foram previamente filtradas em membrana 0,45 mm Millipore.
- Objetivo: verificar o comprimento de onda de maior absorbância das amostras, o possível surgimento de novos picos após a clarificação e oxidação e a eficiência de remoção do corante no meio através da relação entre as absorbâncias das amostras na faixa de comprimentos de onda de 450 a 800 nm, com variação de 1nm.
- Equipamento: espectrofotômetro de absorção molecular Biochron modelo Libra S12.

Todas as análises, com exceção do MEV, potencial zeta e espectrograma, foram realizadas de acordo com o APHA (2005) ou baseadas nestes padrões.

---

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussão**

---

## 5. Resultados e discussões

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a aplicação da água residuária das salinas (água-mãe) como coagulante no tratamento de efluente têxtil contendo corante índigo.

A água-mãe (A-M) é uma solução polieletrólítica que de acordo com a literatura, tem como principal íon responsável pela clarificação, o magnésio (Ayoub *et al.*, 1999; Ayoub e Merhebi, 2002). Por isso, foram realizados experimentos com cloreto de magnésio em amostra sintética e efluente industrial para avaliar somente o efeito deste íon na clarificação destas amostras e comparar os resultados de clarificação com a água-mãe.

Os compostos contidos no efluente industrial podem interferir no processo de coagulação-floculação. Então, para avaliar melhor este processo com  $Mg^{2+}$  foram realizados experimentos com amostra sintética de corante índigo, por ser este o maior causador de cor no efluente de tinturaria de denim.

Como o sulfato de alumínio é o coagulante mais comumente utilizado no tratamento de efluentes industriais, foram realizados experimentos de clarificação com este sal. Os resultados obtidos foram comparados com os da A-M para avaliar a viabilidade de aplicação da água residuária das salinas.

Além dos experimentos de clarificação com o efluente, foram realizados, também, experimentos preliminares de oxidação do clarificado através do processo foto-Fenton para avaliar a degradação da matéria orgânica contida nesta amostra.

### 5.1 – Experimentos de clarificação

A etapa experimental foi iniciada a partir de ensaios qualitativos para verificar se haveria a coagulação do efluente têxtil com água residuária das salinas (água-mãe). Foi colocada em um becker, uma amostra de efluente, adicionada água-mãe a essa amostra e em seguida, NaOH. Após agitação, a amostra foi deixada em repouso para decantação dos flocos formados. De acordo com as Figuras 5.1a e 5.1b, é possível visualizar que houve um clarificado isento de cor azul e um teor de lodo decantado de aproximadamente 50%.



Figura 5.1. Experimento qualitativo de clarificação de efluente industrial com A-M em meio alcalino a) efluente bruto; b) efluente clarificado após coagulação e decantação.

A partir dos resultados qualitativos foi dada continuidade à pesquisa de clarificação do efluente com A-M, porém de forma quantitativa. Foram realizados os seguintes experimentos:

- ✓  $MgCl_2$  com amostra sintética e efluente;
- ✓ A-M com amostra sintética e efluente;
- ✓  $Al_2(SO_4)_3$  com amostra sintética e efluente.

Nas amostras sintéticas, foi observado, que apesar das concentrações iniciais de corante serem similares após a preparação, a turbidez variou muito, de 256 UNT a 720 UNT. Isso pode ter ocorrido porque o leucoíndigo contido na amostra padrão de corante pode ter sido oxidado a índigo, que é insolúvel em água e, conseqüentemente aumentado a turbidez.

Houve muitas variações nos resultados experimentais, inclusive nas repetições, não correspondendo às remoções esperadas. Após estudos e observações da metodologia foram realizadas mudanças que tornaram os resultados reprodutíveis. A Tabela 5.1 expõe as mudanças ocorridas durante este período.

Tabela 5.1. Resumo das modificações realizadas na metodologia durante os experimentos de clarificação.

Antes	Depois
O clarificado era removido do becker com uma seringa.	Foram adaptadas cânulas nos beckers na altura de 600 mL e o clarificado passou a ser coletado por gravidade, reduzindo a turbulência no meio.
O ajuste do pH era realizado individualmente, por becker, na avaliação da concentração ótima do coagulante.	O ajuste do pH passou a ser realizado na amostra ainda dentro do recipiente de 5 L, antes de ser distribuída nos beckers, evitando diferença de pH entre as amostras.
O $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , apesar de ser altamente higroscópico, era utilizado de forma sólida e guardado em armário.	Para evitar a absorção de umidade, o cloreto de magnésio (novo) foi guardado no dessecador. Porém, assim mesmo, ele continuou a absorver água. Para solucionar a dificuldade em trabalhar com este sal, foi preparada uma solução aquosa com o mesmo e analisada a concentração de $Mg^{2+}$ contida na solução. A partir da concentração conhecida foi calculado o volume a ser dosado. Dessa forma não houve mais problemas de uso do cloreto de magnésio.
Eram coletados volumes aleatórios de amostra clarificada.	A coleta passou a ser uniformizada, sendo coletado volumes iguais, inicialmente de 50 mL e depois, 100 mL, para aumentar a representatividade da amostra.
O pH das amostras, se necessário, era ajustado para a faixa de 10,5-11,0	O pH passou a ser ajustado, se necessário, para valores iguais ou maiores que 11,9.

A A-M era utilizada sem filtração prévia.	Ela passou a ser filtrada antes de ser utilizada nos experimentos, para que a $[Mg^{2+}]$ ficasse a mesma da determinada pela análise no espectro AA. Para realizar a análise era necessário filtrar a amostra. Esse procedimento removia sais precipitados, podendo reduzir a $[Mg^{2+}]$ da A-M bruta (sem filtração).
A amostra de efluente era coletada no tanque de equalização.	Após verificar que havia circulação do efluente, após recebimento do ácido, para o tanque de equalização (pH = 8,5-9,5), a amostra passou a ser coletada na entrada do tanque, com pH mais elevado (pH = 11,9-12,0).

---

Além das observações verificadas, foram avaliadas, também as velocidades dos agitadores do Teste de Jarro, que estavam conforme o desejado, com agitação rápida variando entre 130 rpm e agitação lenta em torno de 40 rpm. Logo, esses parâmetros se mantiveram em todos os experimentos.

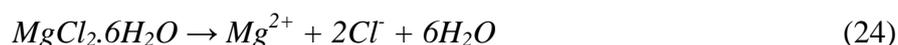
Os experimentos que ocorreram antes das mudanças da metodologia foram considerados como experimentos preliminares.

## 5.1.1 – Cloreto de magnésio e amostra sintética

### 5.1.1.1 – Experimentos preliminares com $MgCl_2$ e amostra sintética

Nos experimentos preliminares quantitativos com cloreto de magnésio e amostra sintética, o pH foi mantido na faixa de 10,5 a 11,0 e a concentração de  $Mg^{2+}$  na faixa de 0 a 1011 mg/L. Estes dados de pH e  $[Mg^{2+}]$  foram baseados nos resultados de Tan, Teng e Omar (2000).

No início, os experimentos foram realizados adicionando-se o sal cloreto de magnésio hexahidratado diretamente à amostra. A concentração do íon magnésio foi calculada a partir da reação de dissociação, conforme Equação (24), considerando a pureza indicada no rótulo da embalagem.



As amostras sintéticas foram preparadas para ficarem com concentração inicial de corante próxima de 100 mg/L, porém a turbidez inicial variou de 256 a 720 UNT. Provavelmente, devido à insolubilização do corante índigo que ocorreu pela oxidação natural da amostra padrão de leucoíndigo durante o tempo de estocagem. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, não sendo avaliado esse parâmetro.

Os resultados de remoção de turbidez e corante, em anexo, variaram muito, mesmo quando realizados em amostras com características iniciais similares, conforme apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Melhores resultados de remoção obtidos nos experimentos preliminares com amostra sintética e sal  $MgCl_2$ .

Parâmetros	unid.	ensaios	$[Mg^{2+}]$ (mg/L)	inicial	final	remoção (%)	média (%)
Turbidez	UNT	12	480	632	96	85	81,3
		18	1011	646	109	83	
		19	600	576	139	76	
[corante]	mg/L	12	360	109	10	91	90,0
		18	1011	109	11	90	
		19	600	123	14	89	

É possível observar nos resultados apresentados na Tabela 5.2., que para obter remoções de turbidez e corante similares, foi necessário adicionar concentrações de íon magnésio bem diferentes, variando de 480 a 1011 mg/L  $Mg^{2+}$ , indicando interferência nos ensaios, ainda não determinada.

Na remoção de turbidez não é possível avaliar os resultados devido à grande variação, porém na remoção de corante é possível observar que a partir de 500 mg/L de  $Mg^{2+}$  há uma tendência a estabilização dos resultados.

A variação dos resultados pode ter ocorrido devido a dosagem do  $MgCl_2$  de forma sólida, diretamente na amostra a ser clarificada. O cloreto de magnésio absorve muita umidade, devido a sua propriedade higroscópica, o que interferiu na concentração de  $Mg^{2+}$ . Para evitar erros de dosagem, o  $MgCl_2$  foi utilizado na forma de solução.

Os ensaios, utilizando solução aquosa de  $MgCl_2$ , foram realizados com concentrações de  $Mg^{2+}$  de 0 a 250 mg/L, faixa em que foram observadas as variações mais significativas de clarificação.

Os resultados obtidos ainda apresentaram muita variação de remoção, tanto de corante quanto de turbidez, conforme ilustrados nas Figuras 5.2 e 5.3.

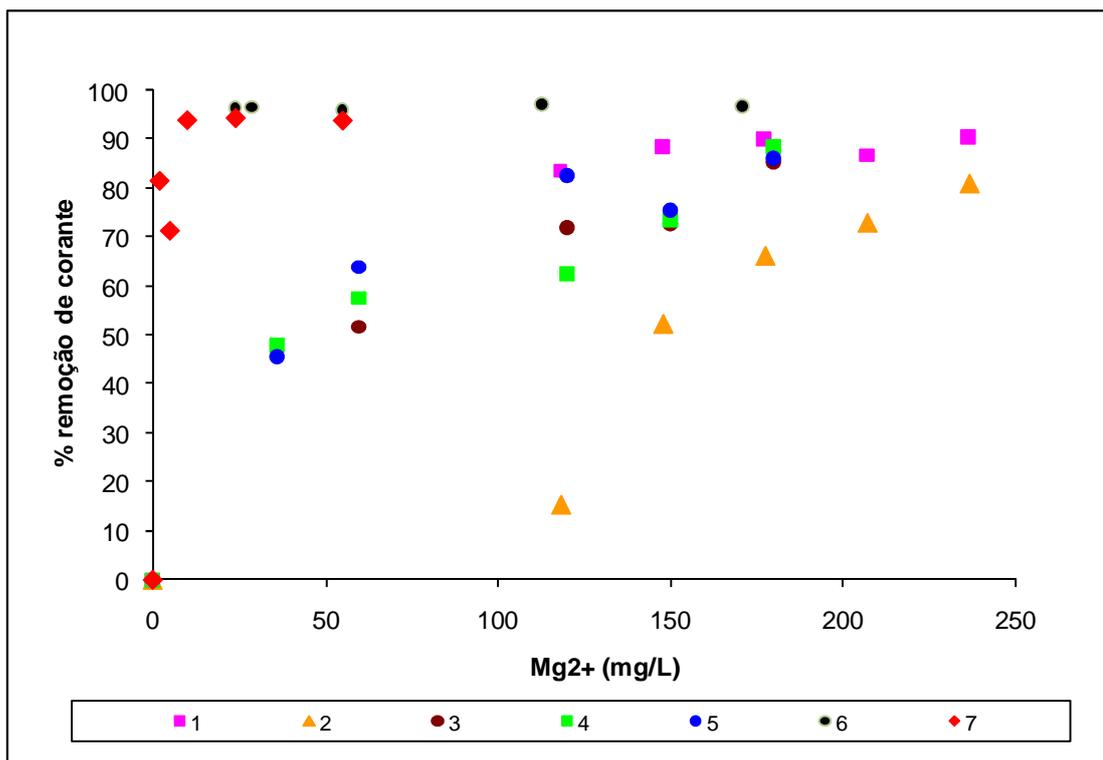


Figura 5.2. Taxa de remoção de corante em amostra sintética com solução aquosa de  $MgCl_2$ ;  $[corante]_0 = 103$  a  $136$  mg/L; pH = 10,9 a 10,97.

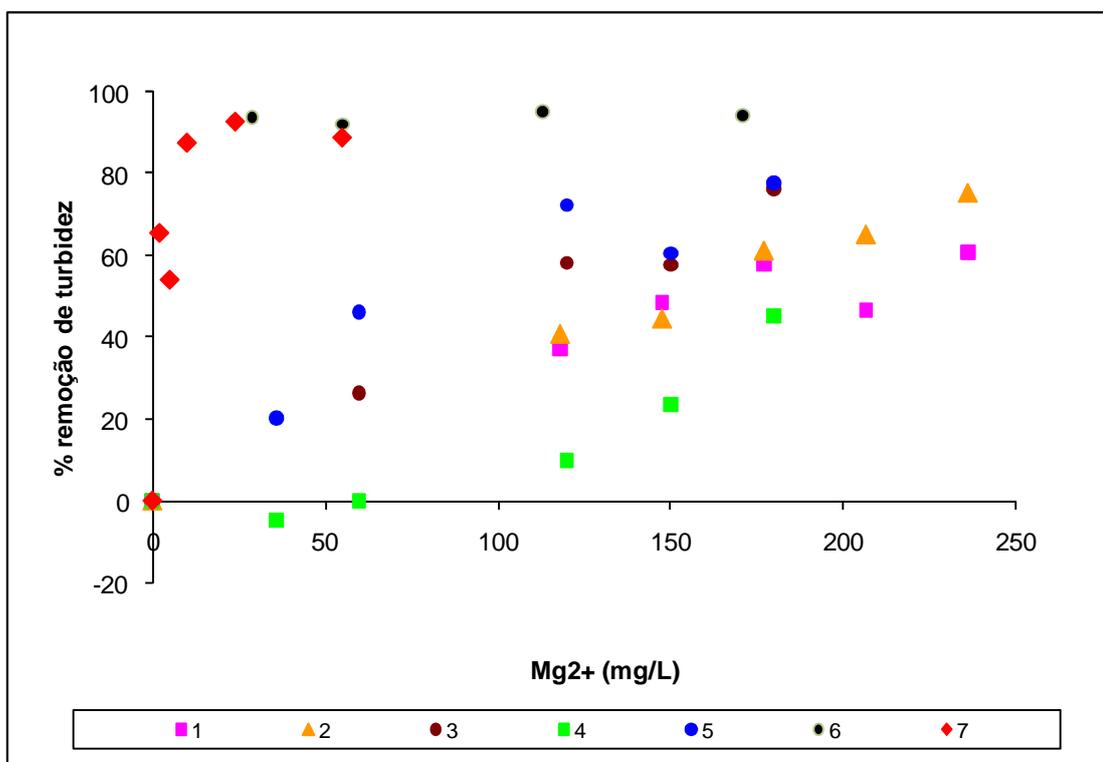


Figura 5.3. Taxa de remoção de turbidez em amostra sintética com solução aquosa de  $MgCl_2$ ;  $[corante]_0 = 289$  a  $720$  UNT; pH = 10,9 a 10,97.

Mesmo com a variação dos resultados, foi possível observar remoções de corante e turbidez acima de 90%, em concentração abaixo de 50 mg/L  $Mg^{2+}$ , confirmando com a literatura a eficiência desse íon.

Em estudos recentes, foi verificado que o pH ideal para o íon magnésio é acima de 12,0 (Gao *et al.*, 2007), acima do valor de pH utilizado nos experimentos preliminares realizados com a amostra sintética, o que provavelmente, interferiu na reprodutibilidade dos resultados, sendo necessário determinar, previamente, o pH ótimo para hidrólise do  $Mg^{2+}$  nas condições estudadas.

#### **5.1.1.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de amostra sintética com solução de $MgCl_2$**

O processo de clarificação depende intimamente da hidrólise dos coagulantes que, por sua vez, depende do pH do meio. Os ensaios para determinação do pH ótimo na clarificação de amostras sintética e de efluente foram realizados, mantendo-se constante a concentração de  $Mg^{2+}$  em 200 mg/L.

As melhores eficiências de remoção de turbidez foram obtidas em pH acima de 11, conforme mostra a Figura 5.4. Este resultado é consistente com o encontrado por Gao *et al.* (2007).

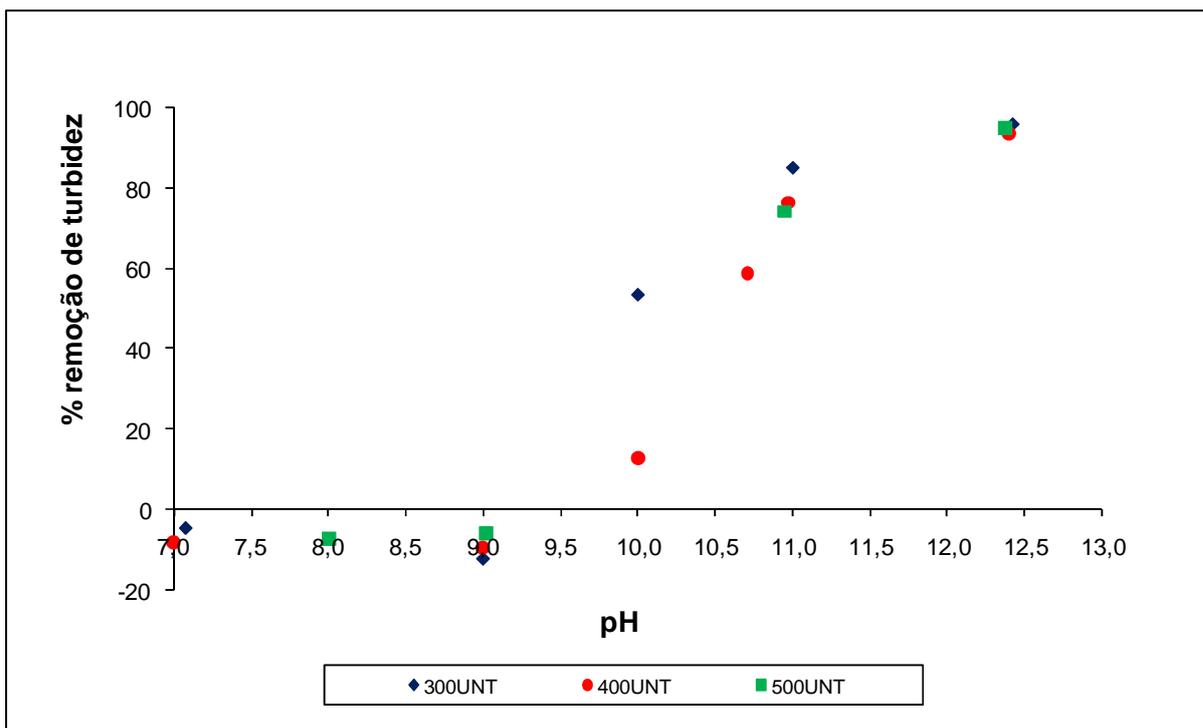
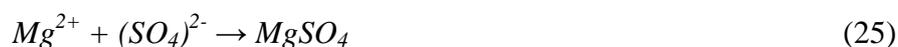


Figura 5.4. Taxa de remoção de turbidez em amostra sintética com solução de  $MgCl_2$  em função do pH.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 5.6 é possível observar que o aumento da turbidez não interferiu nos resultados. Isto ocorreu porque a formação dos flocos depende do número de contatos entre as partículas, que por sua vez é proporcional ao número de partículas no meio, como pode ser visualizado na Equação (9), de Camp e Stein. Logo, o aumento das partículas em suspensão não prejudica a eficiência de clarificação, mantendo-se o pH e a concentração de coagulante adequados.

O aumento da turbidez apresentado nas amostras com pH abaixo de 9,0 aconteceu devido à presença de precipitados, que podem ter ocorrido:

- (a) pela presença de sulfato de magnésio, pouco solúvel (Basset *et al.*, 1981), produto da reação do íon magnésio com o sulfato proveniente da redução do índigo (Figura 2.12), conforme Equação (25);
- (b) pela presença de índigo (insolúvel) proveniente da reação do íon magnésio com o cloreto do leucoíndigo, conforme Equação (26).



A partir do pH 9,5, começa a aparecer alcalinidade hidróxida para formar o hidróxido de magnésio, porém em quantidade insuficiente. Por isso, a remoção da turbidez foi muito baixa, no máximo 20%. Somente, a partir do pH 11,0, há alcalinidade hidróxida suficiente para reagir com o íon magnésio, presente no meio, capaz de remover 70 a 80% de turbidez. A maior remoção obtida, acima de 80%, ocorreu em pH acima de 12,0.

### **5.1.1.3 – Avaliação da concentração ótima de $Mg^{2+}$ na clarificação de amostra sintética com $MgCl_2$**

Parte ou totalidade dos precipitados formados na hidrólise dos coagulantes adsorverá as partículas do meio que decantarão em forma de flocos, sendo necessário avaliar a concentração ótima do íon para evitar: (a) excesso de coagulante, que pode provocar aumento de turbidez e custo ou; (b) falta de coagulante, que reduzirá a eficiência do processo.

Após a determinação do pH ótimo, acima de 11,0, foram realizados experimentos para determinar a concentração ótima de  $Mg^{2+}$  com amostras sintéticas, preparadas em dias diferentes. Como coagulante, foi utilizada solução aquosa de  $MgCl_2$  e o pH foi previamente ajustado para 12,0. A avaliação da cor verdadeira é importante para conhecer a capacidade que o coagulante possui de remover material solúvel do meio.

A preparação das amostras em dias diferentes causou características iniciais diferentes. Porém, de acordo com as Figuras 5.5 e 5.6, as curvas dos resultados realizados com 3 ensaios, apresentaram o mesmo comportamento.

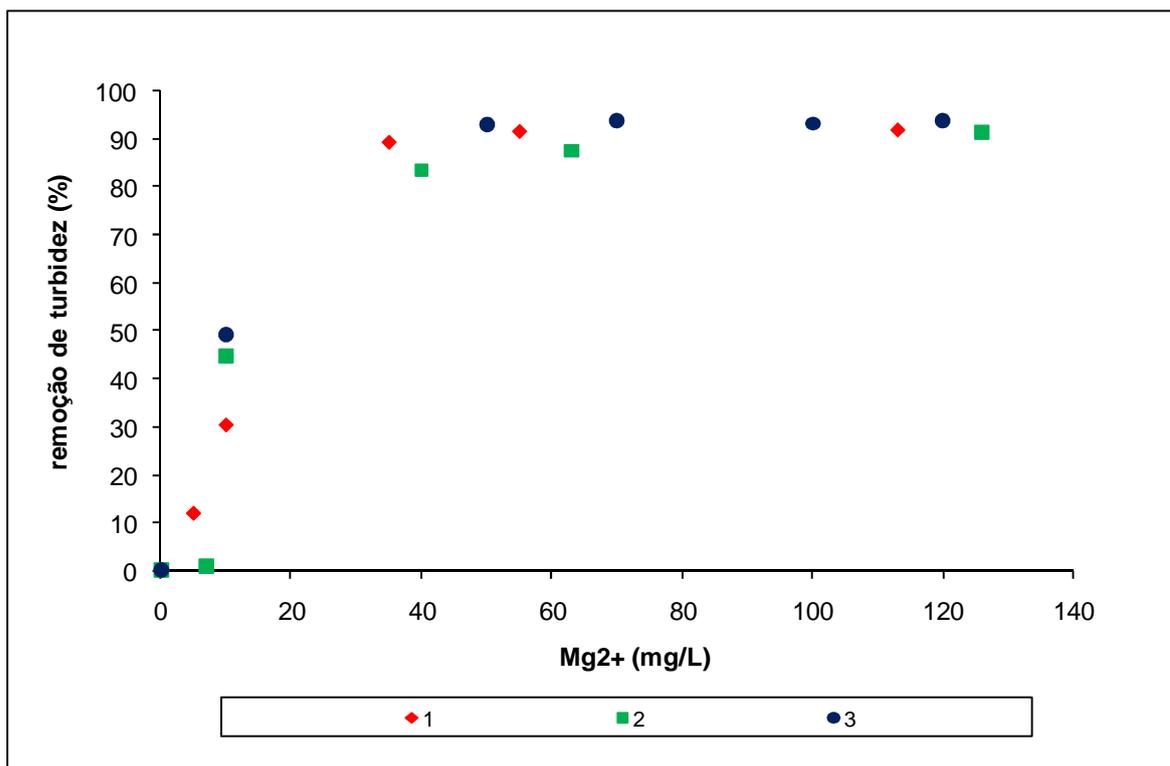


Figura 5.5. Taxa de remoção de turbidez em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética com pH = 12,0.

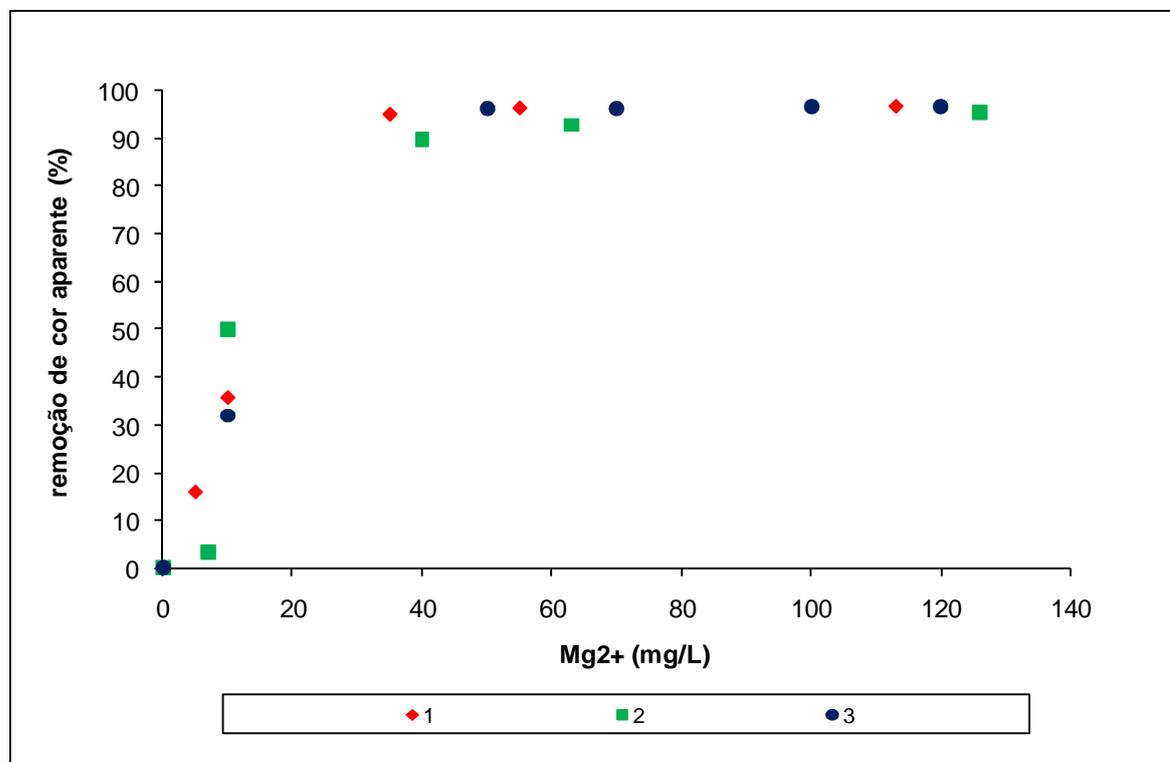


Figura 5.6. Taxa de remoção de cor aparente em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética com pH = 12,0.

Os resultados de remoção de turbidez e cor aparente são bem similares, indicando que a cor sem filtração corresponde, na maior parte, ao teor de sólidos suspensos na amostra que, por sua vez, se refere ao corante insolúvel no meio.

A partir da faixa de 35 a 50 mg/L  $Mg^{2+}$  os resultados tornam-se, praticamente constantes, indicando que esta é a faixa de concentração ótima de  $Mg^{2+}$  para amostra sintética e solução aquosa de  $MgCl_2$ . As taxas médias de remoção de turbidez e cor aparente nesta faixa foram de 88,8%. Acima deste valor continua a haver remoção, como pode ser visto na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Valores máximos de remoção obtidos dos experimentos de clarificação com amostra sintética e solução aquosa de  $MgCl_2$ .

Parâmetros	unid.	ensaios	[ $Mg^{2+}$ ] (mg/L)	inicial	final	remoção (%)	média (%)
Turbidez	UNT	17jul	113	352	28	92	92,5
		28jul	126	487	41	91,6	
		29out	120	558	34	94	
Cor aparente	mgPtCo/L	17jul	113	2580	87	96,6	96
		28jul	126	2500	117	95,3	
		29out	120	2790	93	96,7	

As médias das remoções de turbidez e cor aparente para a [ $Mg^{2+}$ ] em torno de 120 mg/L foram de 92,5% e 96%, respectivamente. Esses valores corresponderam a um aumento de 4% na remoção de turbidez e 8% de remoção de cor aparente com relação às concentrações na faixa de 35 a 50 mg/L do coagulante.

Relacionando o aumento das eficiências de remoção com o aumento da [ $Mg^{2+}$ ], que foi de 65%, é possível observar que não há uma proporcionalidade. Dessa forma, é importante avaliar o aumento do coagulante no processo de clarificação, levando-se em consideração os limites finais dos parâmetros do efluente tratado para lançamento nos corpos d'água finais, custos com reagente e, se for reutilizar o efluente na irrigação, é importante observar, também, a condutividade e/ou salinidade do mesmo.

Estes resultados, comparados aos valores determinados nos experimentos preliminares, confirmaram a importância do pH na coagulação. Em pH igual a 11,0, as eficiências de remoção de turbidez variaram de 65% com 709 mg/L  $Mg^{2+}$  a 78% com 180 mg/L  $Mg^{2+}$ . Em pH igual a 12, as eficiências variaram de 92% a 94% com 113 a 120 mg/L  $Mg^{2+}$ , respectivamente. Além da redução significativa de coagulante para obter melhores eficiências na clarificação da amostra sintética, houve reprodutibilidade nos resultados.

O comportamento da curva de remoção de cor verdadeira foi similar ao da cor aparente na concentração de  $Mg^{2+}$  acima de 50 mg/L, conforme mostrado na Figura 5.7. Na concentração de 10 mg/L  $Mg^{2+}$ , a remoção de cor verdadeira foi 86%, diferentemente da remoção de cor aparente, que na mesma concentração, foi 32%, indicando que este íon tem elevada afinidade com o corante leucoíndigo, que corresponde ao material solúvel na amostra sintética.

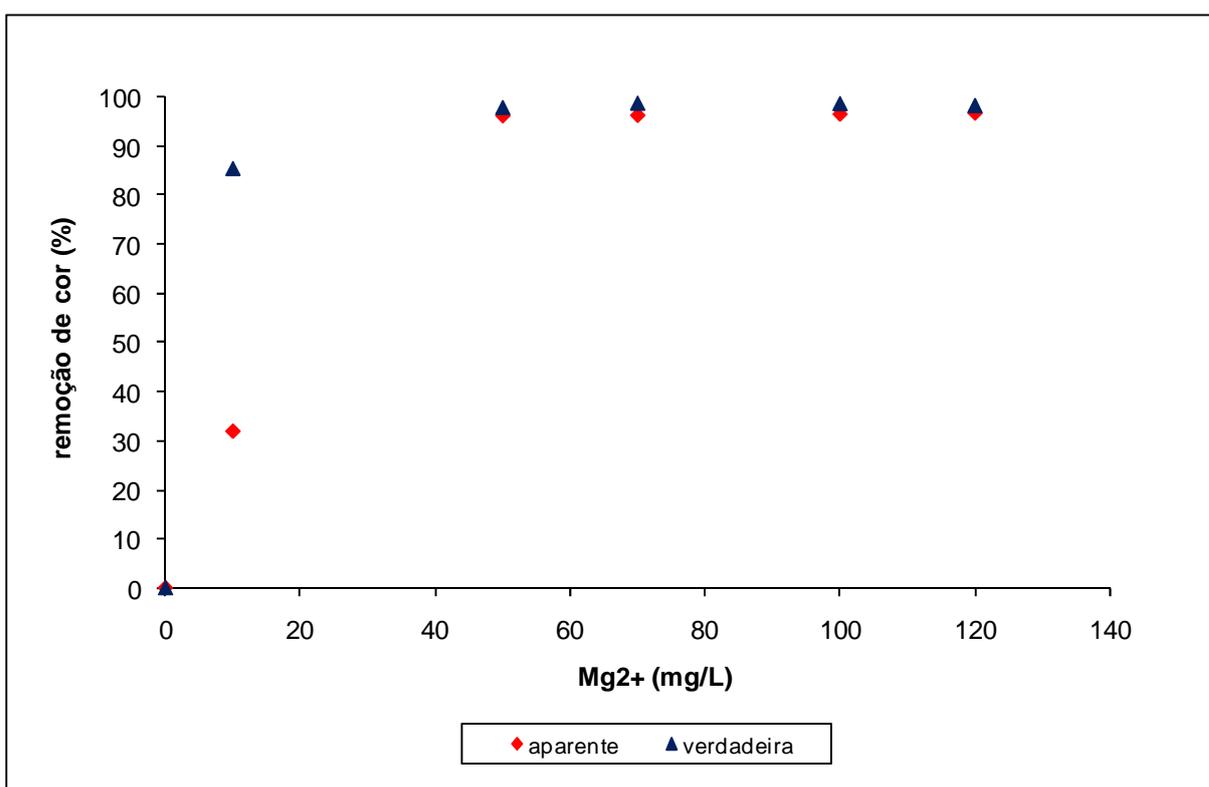


Figura 5.7. Taxa de remoção de cor em função da concentração do íon magnésio em amostra sintética; pH = 12,0; cor aparente<sub>0</sub> = 2790 mgPtCo/L; cor verdadeira<sub>0</sub> = 1230 mgPtCo/L.

Foi avaliado, também o COD contido na amostra bruta e clarificada. Foram observadas reduções de 65% e 93%, com 60 mg/L  $Mg^{2+}$  e 126 mg/L  $Mg^{2+}$ , respectivamente. Com o

aumento da concentração do íon, há uma redução significativa do COD, como foi esperado. Essa remoção refere-se à capacidade do íon magnésio em remover material solúvel do meio.

#### 5.1.1.4 – Potencial zeta

Os resultados de potencial zeta obtidos nos experimentos foram negativos em todas as amostras sintéticas clarificadas, indicando que as partículas do meio possuíam caráter aniônico mesmo após a adição do coagulante. Além disso, foi observado um comportamento semelhante dos resultados para os três experimentos realizados, como pode ser observado na Figura 5.8.

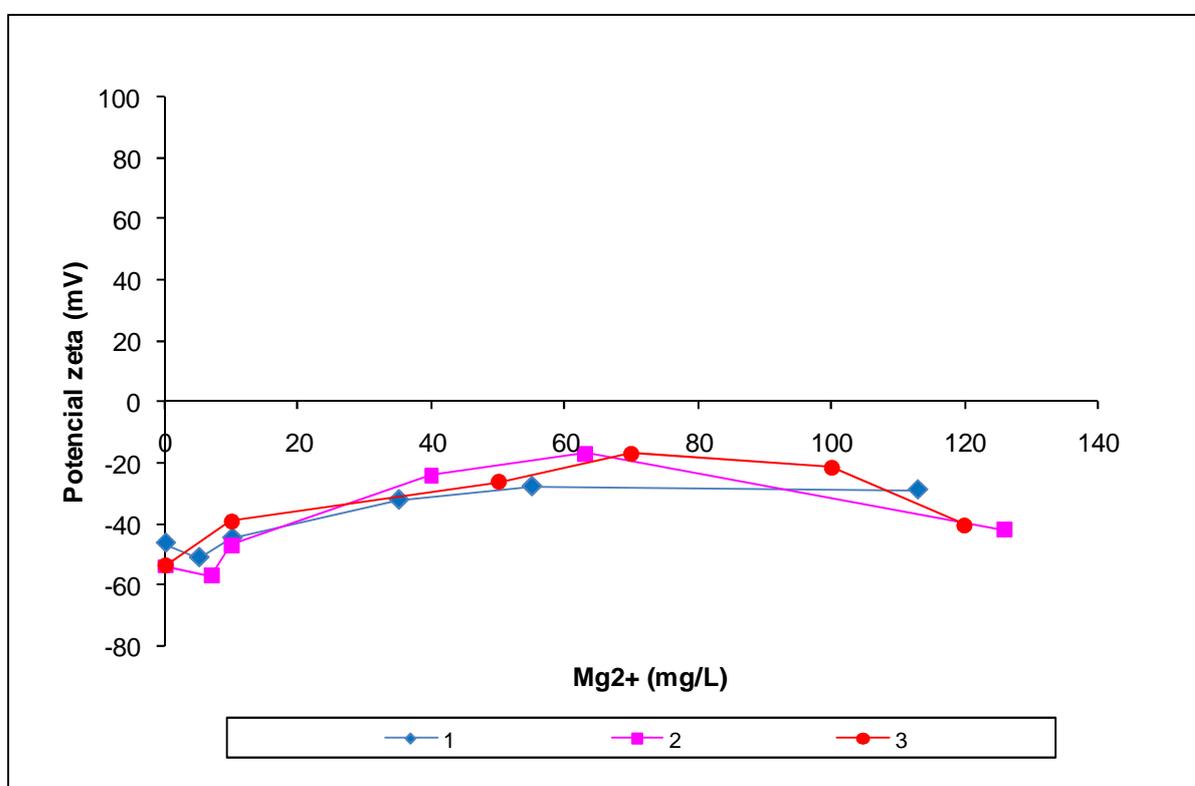


Figura 5.8. Potencial zeta de amostras sintéticas clarificadas com MgCl<sub>2</sub>.

É possível verificar que na concentração em torno de 60 mg/L Mg<sup>2+</sup> o potencial zeta teve seus menores valores em módulo, 16,15 e 17,15 mV para os ensaios 3 e 2, respectivamente, indicando que essa é a concentração mais adequada do coagulante. Acima desta concentração, o potencial zeta volta a aumentar, em módulo, tornando-se similar ao do corante contido na amostra inicial (bruta). Isto indica que a maior parte dos flocos formados não está presente, ou seja, decantou e o que contém na amostra são partículas que não foram

adsorvidas pelo coagulante e continuam presentes no meio. É possível confirmar esta afirmação quando se comparam os resultados de potencial e remoção de turbidez como mostra a Figura 5.9. Esta Figura apresenta também, os diâmetros das partículas em cada concentração de  $Mg^{2+}$  analisada. O diâmetro pode indicar se a coagulação está completa ou se ainda há flocos no meio que não foram decantados.

A partir da relação entre os três parâmetros: remoção de turbidez, potencial zeta e diâmetro da partícula, é possível avaliar melhor qual a concentração mais indicada do íon magnésio para clarificar a amostra sintética de corante índigo.

A medida de potencial zeta só pode ser realizada com amostra sintética porque é necessário informar previamente o diâmetro da partícula, que em amostra de efluente há grande variação devido à presença de diversos compostos utilizados no processo industrial.

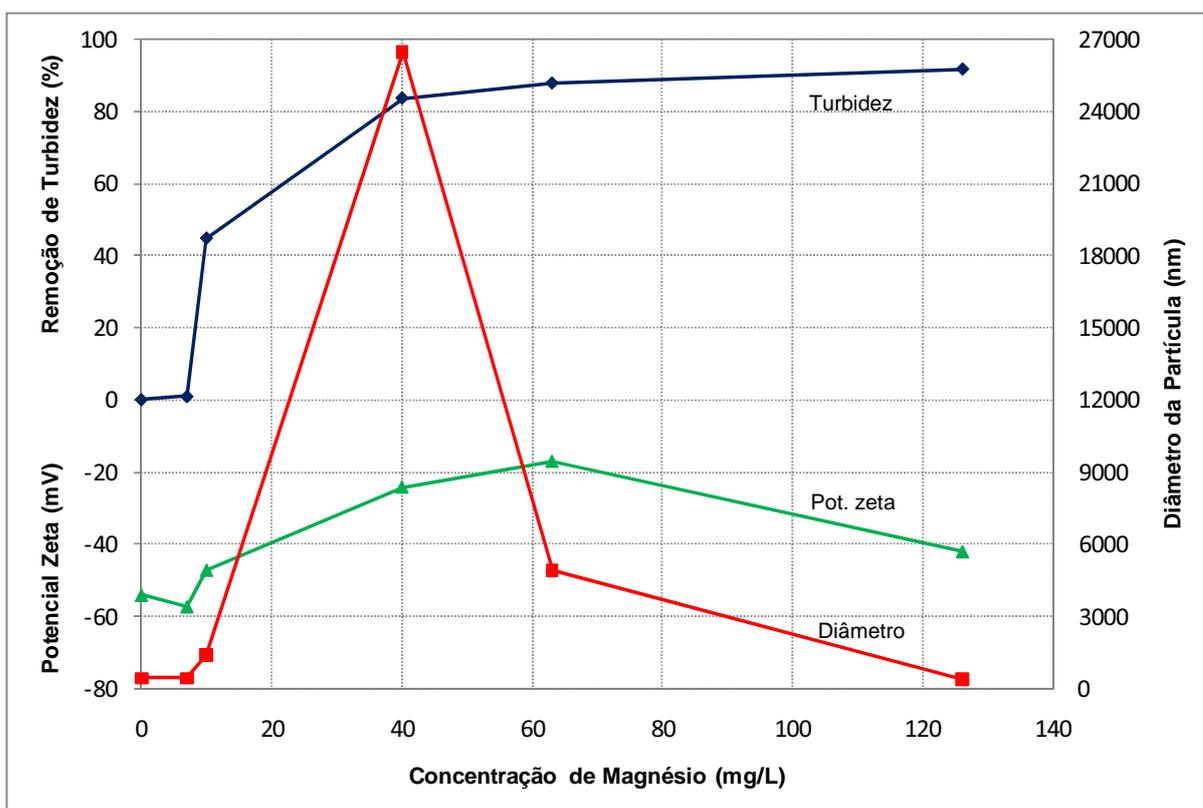


Figura 5.9. Relação dos resultados de remoção de turbidez, potencial zeta e diâmetro da partícula.

Neste experimento, o maior diâmetro, 26.500 nm, ocorreu quando a concentração de  $Mg^{2+}$  estava em torno de 40 mg/L, indicando a presença de flocos formados na coagulação que ainda não tinham decantado. Nessa concentração, a remoção de turbidez estava acima de

80% , mas ainda não era a maior do experimento e o potencial zeta de -24 mV ainda reduziria mais (em módulo) com o aumento da concentração do coagulante. Logo, a concentração de 40 mg/L  $Mg^{2+}$  não era a ideal.

Em torno de 60 mg/L  $Mg^{2+}$ , o diâmetro foi menor, 5.000 nm, indicando que não havia mais, no clarificado, flocos maiores, pois eles já haviam decantado. A remoção de turbidez foi 88% e o potencial zeta obteve seu menor valor -17 mV, indicando que 60 mg/L foi a melhor concentração de  $Mg^{2+}$  nesse experimento.

Na concentração em torno de 120 mg/L  $Mg^{2+}$  o diâmetro da partícula reduziu para 400 nm, próximo ao do corante (450 nm) e o potencial zeta foi -42 mV, também, o mesmo do corante, indicando não conter mais na amostra, flocos formados na coagulação, somente corante que não foi adsorvido. A partir de 40 mg/L  $Mg^{2+}$ , os resultados de remoção de turbidez tendem a se estabilizarem com o aumento da concentração de  $Mg^{2+}$ . Em 120 mg/L  $Mg^{2+}$ , apesar de ainda haver partículas de corante, não houve aumento significativo da remoção de turbidez, indicando que há um limite mínimo de partículas no meio para que ocorram contatos eficientes capazes de formar agregados, e aumentar a dosagem de coagulante não contribuiria para a remoção da turbidez remanescente.

Relacionando os resultados de potencial zeta, diâmetro da partícula e remoção de turbidez, é possível concluir que a concentração ótima de  $Mg^{2+}$  nesse experimento para clarificar amostras sintéticas de corante índigo é 63 mg/L. Esta concentração foi um pouco acima da faixa de concentração de 35 a 50 mg/L obtida quando foi avaliada somente as remoções de turbidez e cor. As eficiências de remoção para os três ensaios de clarificação nas concentrações próximas de 63 mg/L estão apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados da clarificação de amostra sintética com solução aquosa de MgCl<sub>2</sub>.

<b>Parâmetros</b>	<b>unid.</b>	<b>ensaios</b>	<b>[Mg<sup>2+</sup>] (mg/L)</b>	<b>inicial</b>	<b>final</b>	<b>remoção (%)</b>	<b>média (%)</b>
Turbidez	UNT	17jul	55	352	29	91,76	91,2
		28jul	63	487	60	87,68	
		29out	70	558	33	94,09	
Cor aparente	mgPtCo/L	17jul	55	2580	96	96,28	95,0
		28jul	63	2500	186	92,56	
		29out	70	2790	105	96,24	
Cor verdadeira	mgPtCo/L	17jul	55	1660	6	96,64	97,7
		28jul	63	770	17	97,79	
		29out	70	1230	15	98,78	

## 5.1.2 – Água-mãe e amostra sintética

### 5.1.2.1 – Experimentos preliminares com A-M e amostra sintética

Para avaliar o comportamento da água residuária das salinas (água-mãe) aproveitada como coagulante na clarificação de amostras sintéticas contendo corante índigo, foram realizados experimentos preliminares em condições similares aos realizados com solução aquosa de cloreto de magnésio. O pH foi mantido em torno de 10,9 até a determinação do pH ótimo e a  $[Mg^{2+}]$  utilizada, foi na faixa de 0 a 600 mg/L. Os resultados obtidos geraram curvas com comportamentos semelhantes, porém eficiências de remoções diferentes, conforme ilustram as Figuras 5.10 e 5.11.

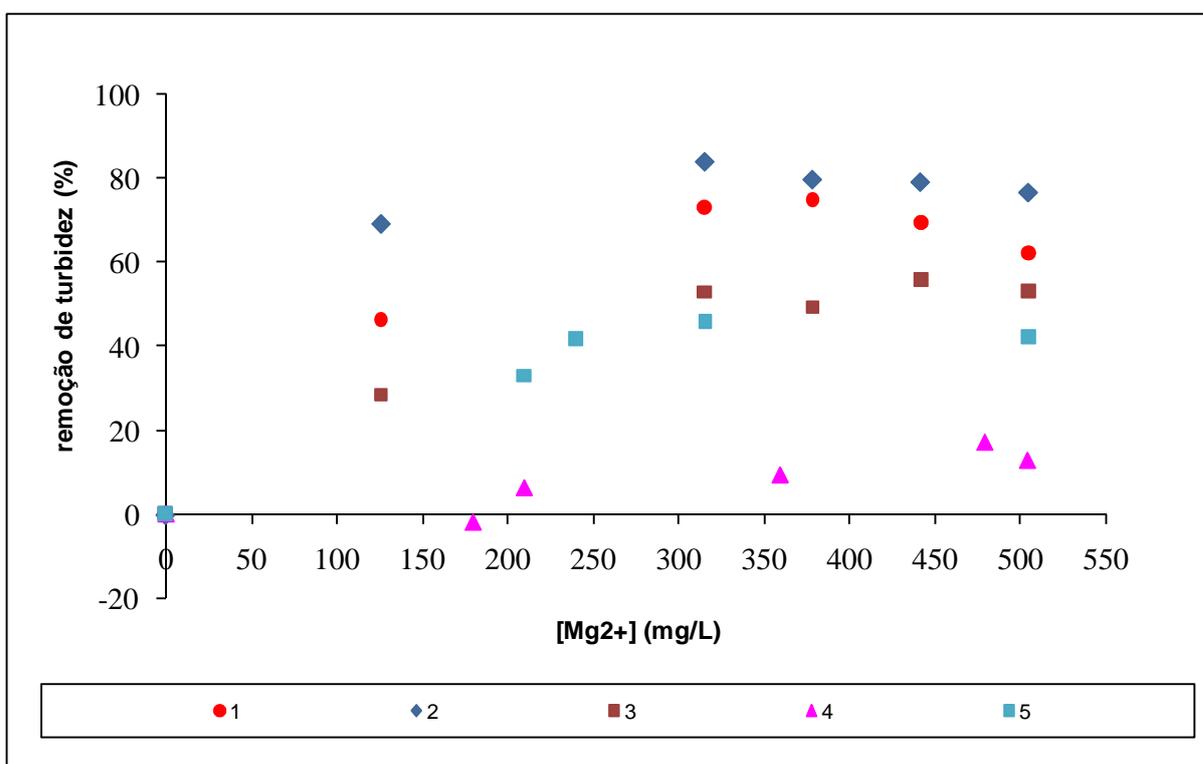


Figura 5.10. Taxa de remoção de turbidez com A-M em amostra sintética. Turbidez<sub>0</sub> = 463-668 UNT; pH = 10,9.

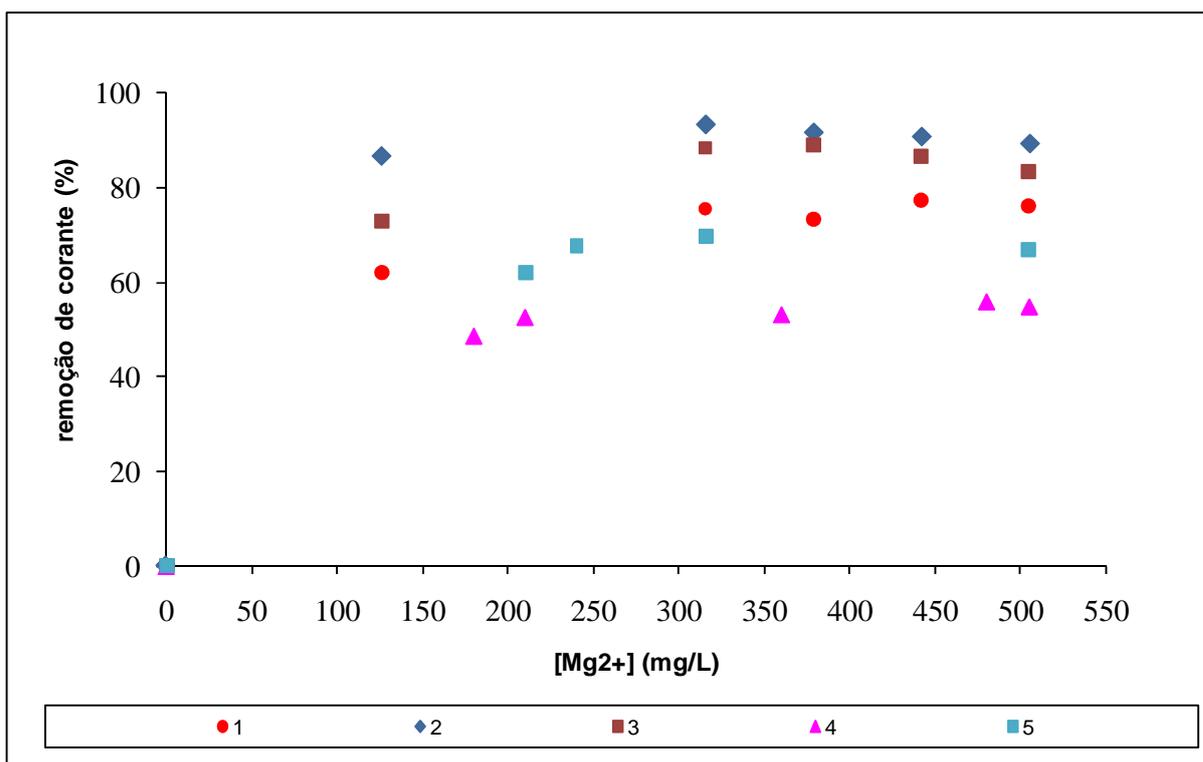


Figura 5.11. Taxa de remoção de corante com A-M em amostra sintética.  $[\text{corante}]_0 = 108\text{-}139 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 10,9$ .

Como foi observado nos experimentos com solução aquosa de  $MgCl_2$ , o  $\text{pH} 10,9$  pode ter influenciado na clarificação das amostras, sendo necessário para os experimentos com A-M avaliar, também esse parâmetro. As variações mais significativas se apresentaram nas concentrações de  $Mg^{2+}$  abaixo de  $300 \text{ mg/L}$ , indicando que concentrações maiores de  $Mg^{2+}$  são capazes de melhorar a eficiência de clarificação da amostra colorida, atuando através do mecanismo de varredura.

Nas condições estudadas, não foi possível relacionar as concentrações iniciais de corante e turbidez na amostra com as eficiências de remoção, como pode ser visualizado na Tabela 5.5 que apresenta os valores máximos de remoções em todos os ensaios do experimento.

Tabela 5.5. Valores máximos de remoção obtidos no experimento preliminar com amostra sintética e A-M em pH 10,9.

Parâmetros	unid.	ensaios	[Mg <sup>2+</sup> ] (mg/L)	inicial	final	remoção (%)
Turbidez	UNT	1	316	479	128	73
		2	316	522	84	84
		3	316	668	315	53
		4	480	463	384	17
		5	316	469	254	46
[corante]	mg/L	1	316	139	34	76
		2	316	120	8	93
		3	316	109	13	88
		4	480	118	52	56
		5	316	111	34	69

A variação da eficiência de remoção de turbidez (17% a 84%) foi maior do que em relação à remoção de corante (56% a 93%). A-M utilizada nos experimentos preliminares não foi filtrada e os sólidos em suspensão contidos nela, podem ter provocado um aumento da turbidez final, reduzindo a eficiência de remoção. De acordo com a Tabela 5.5, a concentração de Mg<sup>2+</sup> ideal foi 316 mg/L, a partir deste valor há uma tendência de estabilização dos resultados, conforme Figuras 5.10 e 5.11.

A maior parte dos resultados preliminares de remoções de turbidez e corante com A-M, são similares aos obtidos com solução aquosa de MgCl<sub>2</sub>, indicando que o íon Mg<sup>2+</sup>, contido na água residuária das salinas, tem ação significativa na coagulação das partículas, podendo ser o íon responsável pela clarificação da amostra de corante índigo. Esta avaliação poderá ser complementada quando for avaliado o pH ótimo de coagulação.

### 5.1.2.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de amostra sintética com água residuária das salinas

Houve muita variação nos resultados dos experimentos preliminares nas concentrações abaixo de 300 mg/L  $Mg^{2+}$  e, como foi observado nos experimentos com solução aquosa de cloreto de magnésio, o pH de 10,9 pode ter prejudicado a clarificação da amostra.

Para a formação do hidróxido de magnésio é necessária a presença de alcalinidade hidróxida, como citado anteriormente.

Em experimento qualitativo, fazendo reagir a água-mãe com o hidróxido de sódio, em excesso, é possível visualizar a formação de um precipitado gelatinoso, indicando ser a formação do hidróxido de magnésio, que irá agir como coagulante conforme apresentado na Figura 5.12.

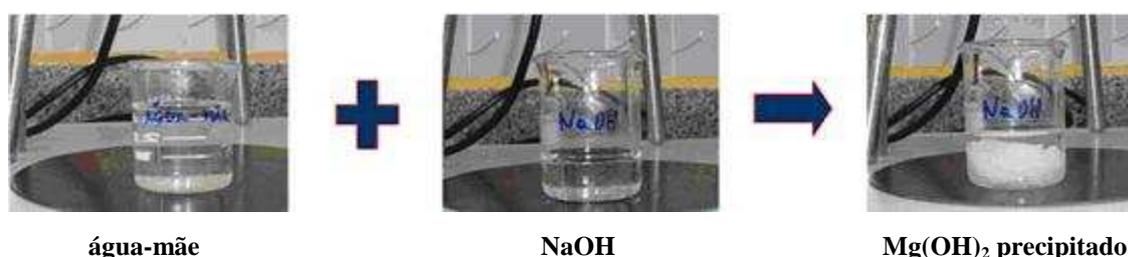


Figura 5.12. Visualização da reação da água-mãe com o hidróxido de sódio.

Porém, o pH muito elevado pode contribuir para o aumento da turbidez no meio devido ao aumento da alcalinidade hidróxida, que pode ficar acima do produto de solubilidade ( $kps$ ) do  $MgCl_2$ , como mostra a Equação (27), provocando saturação e presença de precipitado no meio, acima do necessário para adsorção das partículas em suspensão (Tan, Teng e Omar, 2000).

$$kps = [Mg^{2+}][OH] \quad (27)$$

Os experimentos para determinar o pH ótimo na clarificação da amostra sintética foram realizados com água-mãe filtrada. A concentração de magnésio encontrada na água-mãe utilizada neste experimento, após filtração, foi de 23.200 mg/L. Periodicamente, a concentração foi analisada porque havia alteração devido à evaporação natural da solução. A partir da concentração de  $Mg^{2+}$  encontrada, foram calculados os volumes de água-mãe

correspondentes às concentrações estudadas desse íon. A concentração de  $[Mg^{2+}]$ , contida na A-M, foi mantida constante, igual a 200mg/L e o pH foi variado de 7,0 a 12,4. Foram realizados 3 ensaios utilizando amostras sintéticas com características similares, conforme apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Avaliação do pH ótimo na remoção de turbidez (UNT) de amostra sintética utilizando A-M.

<b>ensaios</b>	<b>pH</b>	<b>inicial</b>	<b>final</b>	<b>remoção (%)</b>
1	7,0	531	317	40,30
	9,0		340	35,97
	10,0		305	42,56
	11,0		25	95,29
	12,0		18	96,61
	12,4		15	97,18
2	7,0	527	300	43,07
	9,0		391	25,81
	10,0		356	32,45
	11,0		52	90,13
	12,0		34	93,55
	12,4		30,00	94,31
3	7,0	526	482	8,37
	9,0		498	5,32
	10,0		358	31,94
	11,0		16	96,96
	12,0		20	96,20
	12,4		16,00	96,96

Na Figura 5.13 é possível observar que, nos 3 ensaios, a remoção de turbidez aumentou significativamente a partir do pH 11,0, com remoções acima de 90%, indicando que esse é o pH ótimo para clarificação de amostra sintética com A-M.

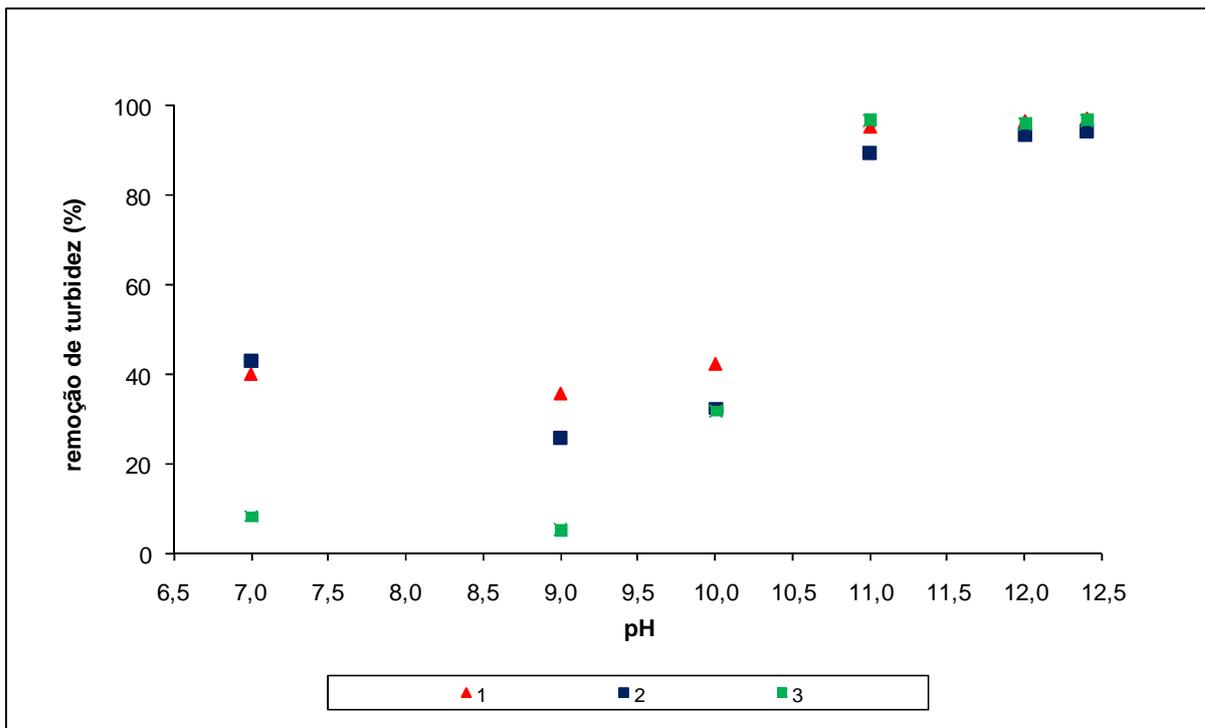


Figura 5.13. Taxa de remoção de turbidez em função do pH.

Comparando os resultados da A-M (ensaio 2) com o  $MgCl_2$ , apresentados na Figura 5.14, é possível observar semelhanças acima do pH 11,0 e diferenças abaixo do pH 10,0, indicando que a A-M contém íons, além do  $Mg^{2+}$ , que são capazes de remover turbidez em pH abaixo de 10, mesmo sendo uma remoção menor, em torno de 40%. De acordo com a curva do  $MgCl_2$  (azul), a remoção eficaz ocorre em pH acima de 11,0, condição necessária para haver a formação do  $Mg(OH)_2$ , que atuará neutralizando e adsorvendo as cargas dos colóides em suspensão.

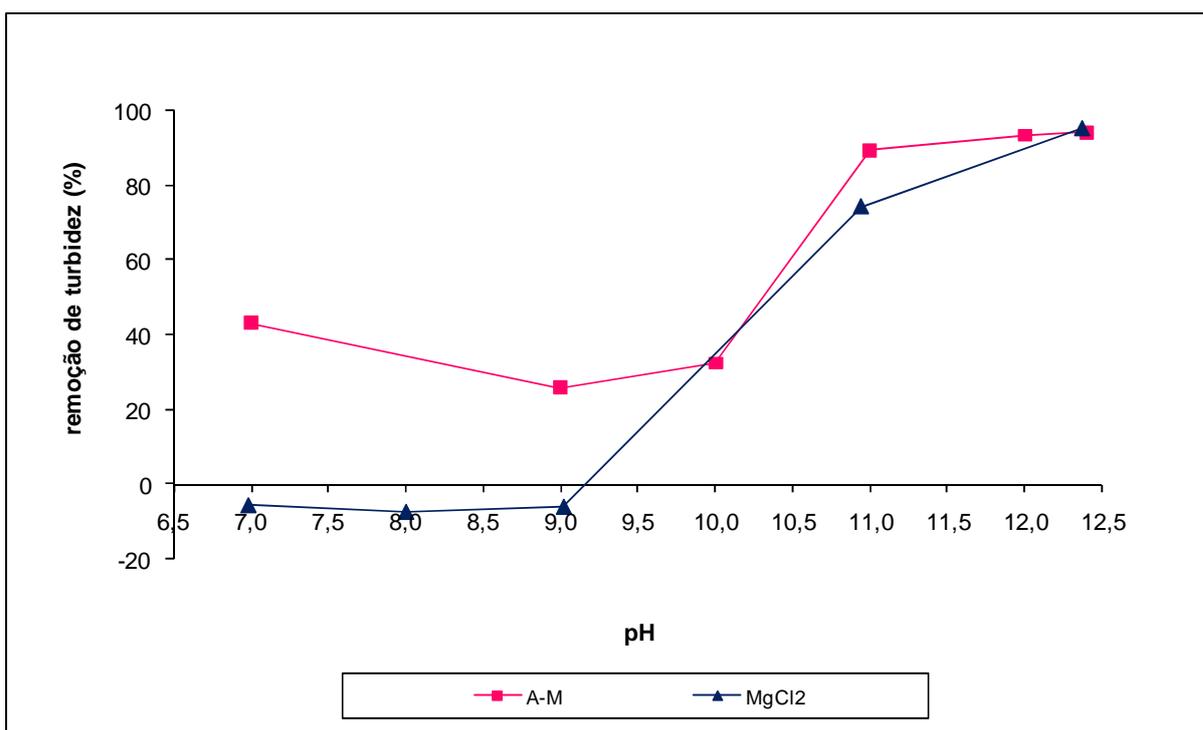


Figura 5.14. Resultados comparativos de remoção de turbidez em função do pH com a água-mãe e o  $MgCl_2$ . Turbidez<sub>0</sub> = 500 UNT;  $[Mg^{2+}]$  = 200 mg/L.

### 5.1.2.3 – Avaliação da concentração ótima de $Mg^{2+}$ na clarificação de amostra sintética com água residuária das salinas

Antes de iniciar os experimentos para a determinação da concentração ótima de  $Mg^{2+}$ , foram realizados experimentos para avaliar a influência da dosagem deste íon no aumento da turbidez e cor verdadeira, utilizando água destilada e hidróxido de sódio para ajustar o pH para 12,0. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16 para aplicação da solução aquosa de  $MgCl_2$  e A-M, respectivamente.

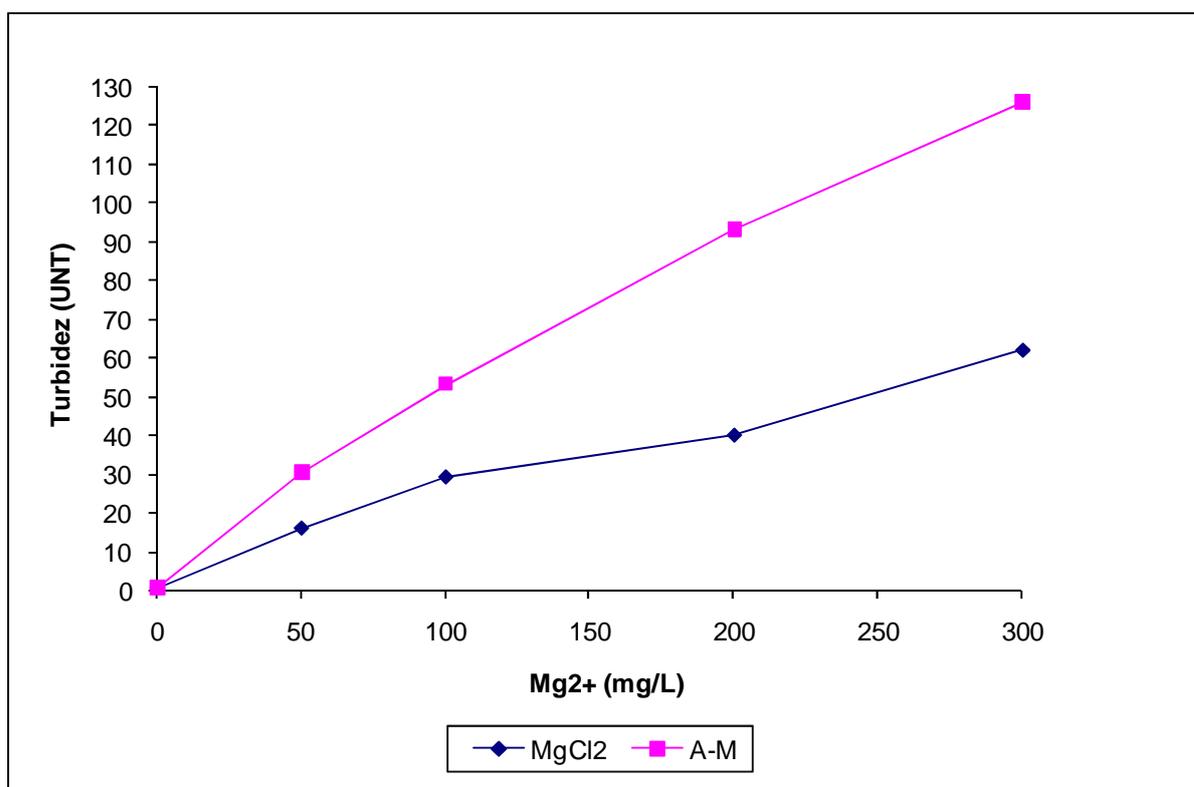


Figura 5.15. Turbidez em função da dosagem de  $Mg^{2+}$ .

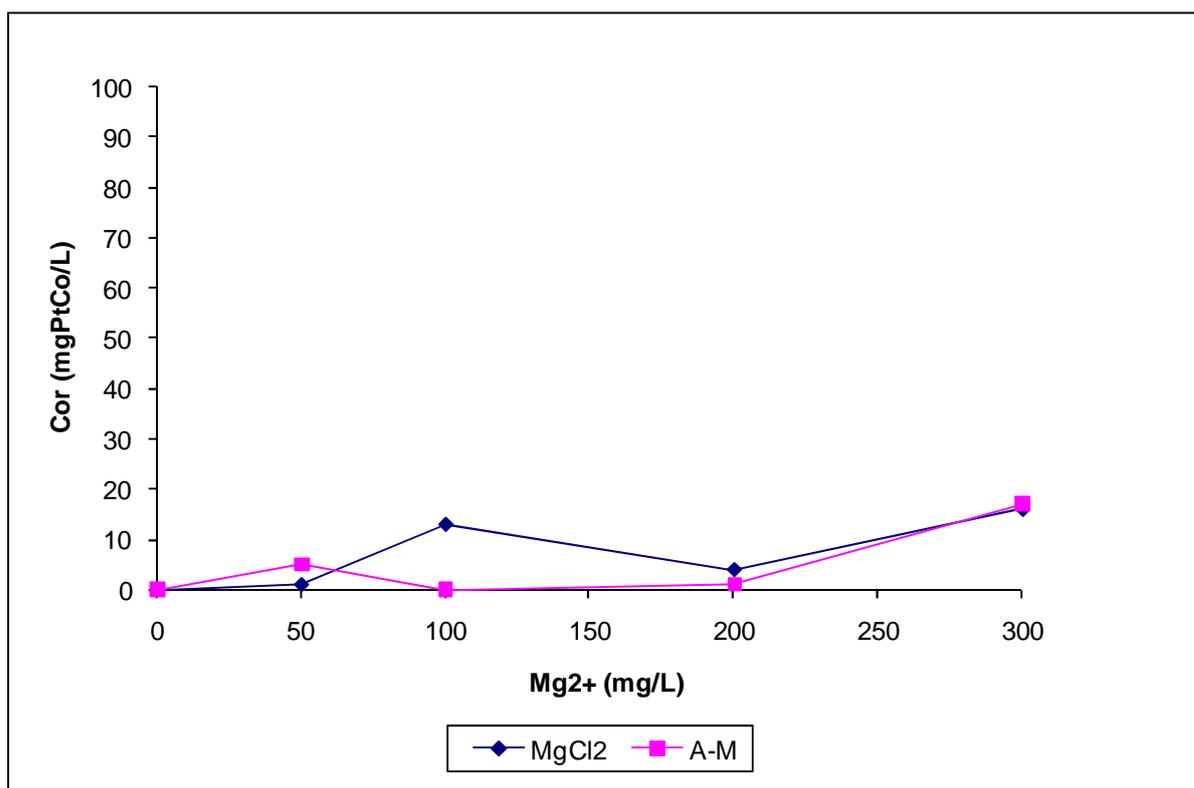


Figura 5.16. Cor verdadeira em função da dosagem de  $Mg^{2+}$ .

De acordo com a Figura 5.19, tanto o  $MgCl_2$  quanto a A-M, em presença de alcalinidade hidróxida, provocam turbidez no meio. Com 300 mg/L  $Mg^{2+}$ , a turbidez se elevou de 0,21 para 62 e 126 UNT com  $MgCl_2$  e A-M, respectivamente.

Os resultados maiores de turbidez com A-M indicaram que outros íons, além do magnésio, se precipitaram no meio. Nos resultados de cor, os coagulantes tiveram influência insignificante, indicando precipitação quase completa dos íons no pH 12.

Os resultados mostraram que é necessário avaliar, além do pH ótimo, a concentração ótima de coagulante, para evitar o consumo desnecessário de reagente e provável aumento da turbidez na amostra. Os experimentos foram realizados com o pH 12,0, avaliando a turbidez, cor aparente e cor verdadeira e os resultados estão apresentados nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19, respectivamente. A Tabela os resultados detalhados estão em anexo.

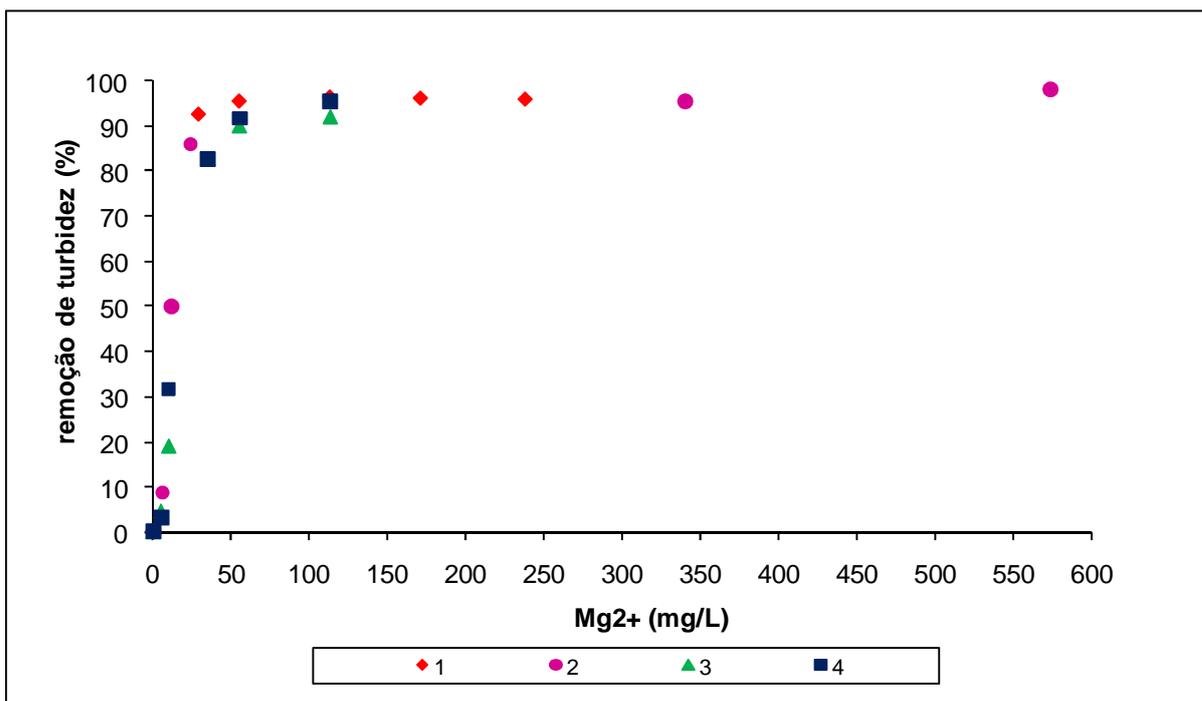


Figura 5.17. Taxa de remoção de turbidez com A-M em amostra sintética. Turbidez<sub>0</sub> = 353-452 UNT; pH = 12,0-12,3.

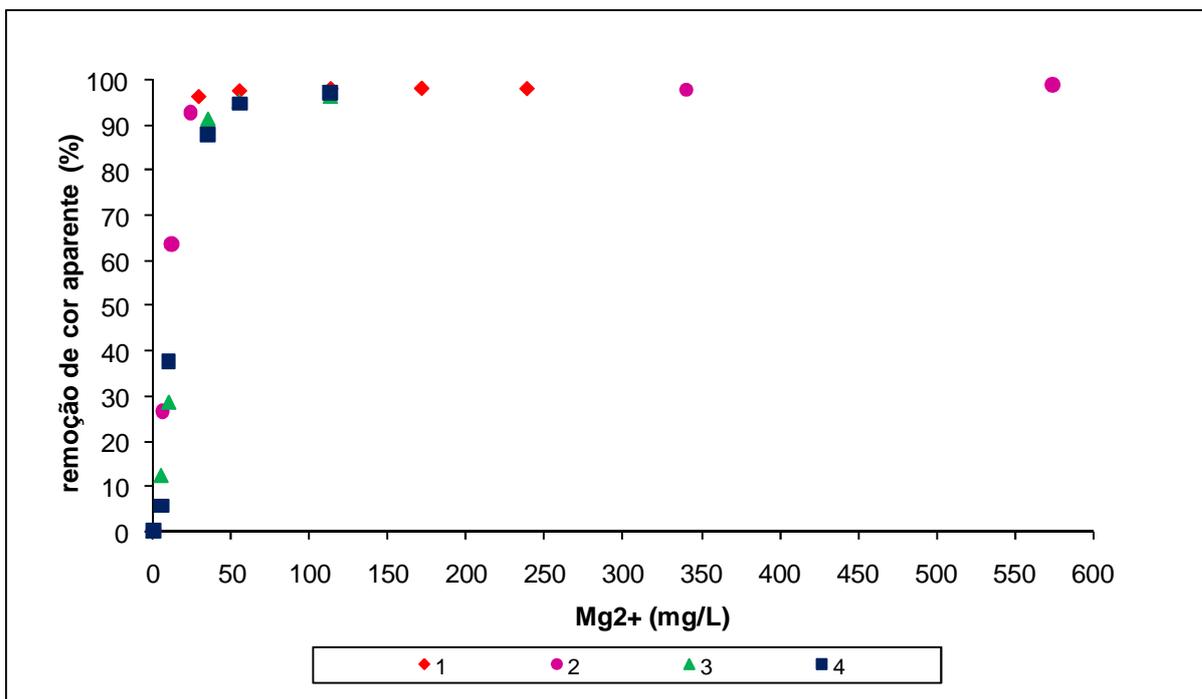


Figura 5.18. Taxa de remoção de cor aparente com A-M em amostra sintética. Cor aparente<sub>0</sub> = 2520-2930 mg/L; pH = 12,0-12,3.

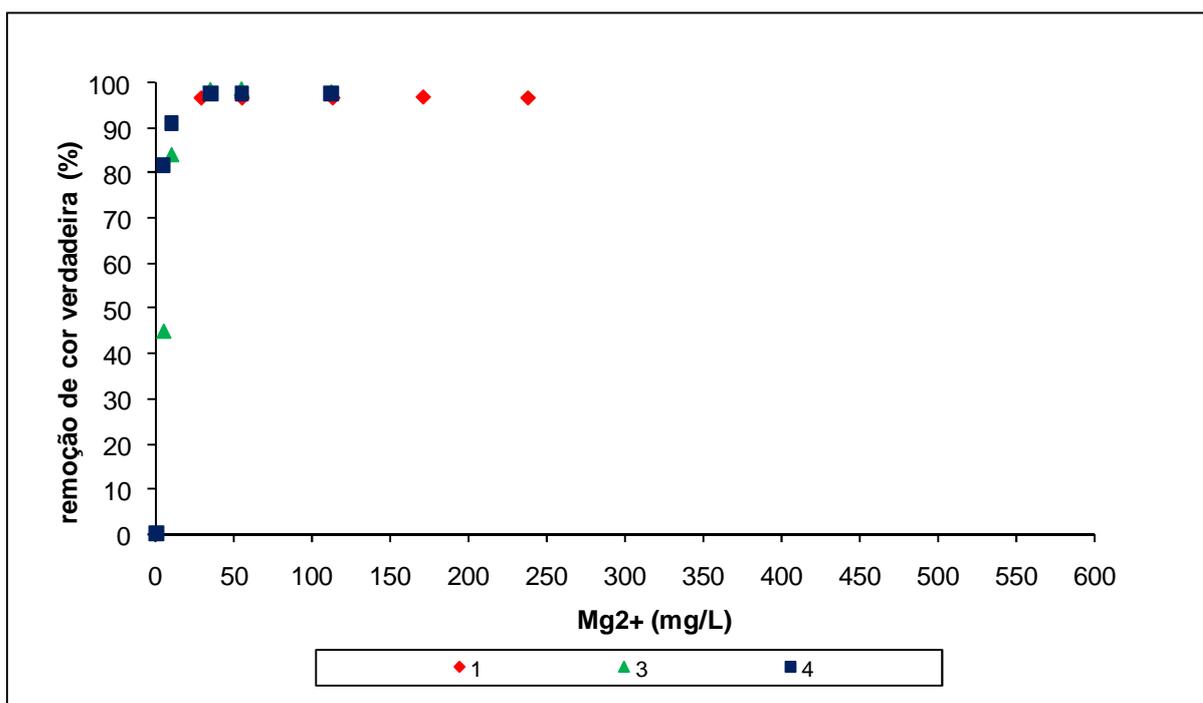


Figura 5.19. Taxa de remoção de cor verdadeira com A-M em amostra sintética.

Cor verdadeira<sub>0</sub> = 720-1380 mg/L; pH = 12,0-12,3.

É possível observar na Figura 5.17 que após o ajuste de pH para valores em torno de 12,0, as remoções de turbidez apresentaram outro comportamento quando comparadas aos experimentos com pHs mais baixos. Houve reprodutibilidade nos resultados e a partir de 50 mg/L as remoções já tenderam a se estabilizar, com eficiências médias de 92,4%, 96% e 97,8% para remoção de turbidez, cor aparente e cor verdadeira, respectivamente. Na concentração de 113 mg/L de  $Mg^{2+}$ , as eficiências médias de remoção para os mesmos parâmetros foram 94,6%, 97,4% e 97,6%, respectivamente. Esses resultados mostraram que concentrações mais elevadas de  $Mg^{2+}$  não aumentaram as remoções. Então para essas condições experimentais, a concentração ótima de  $Mg^{2+}$  para aplicação da A-M na clarificação de amostra sintética de corante índigo é 50 mg/L.

### 5.1.3 – Comparativo entre água-mãe e cloreto de magnésio na clarificação de amostra sintética

A água-mãe contém diversos íons em sua composição que podem influenciar na adsorção das partículas suspensas do meio, porém a similaridade dos seus resultados de clarificação com os da solução aquosa de  $MgCl_2$  em amostra sintética mostrados na Figura 5.20 e na Tabela 5.7, indicaram que o íon magnésio é o principal íon responsável pela clarificação da amostra.

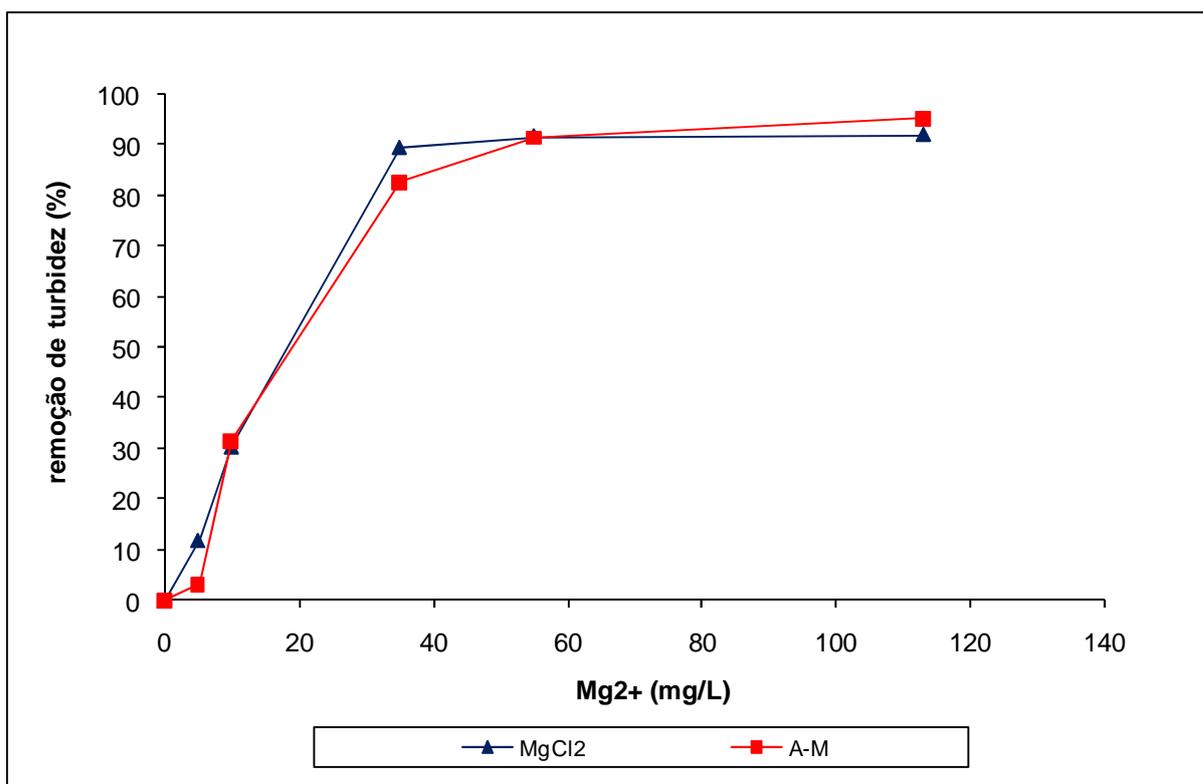


Figura 5.20. Comparativo dos resultados de remoção de turbidez de amostra sintética com  $MgCl_2$  e A-M.

Tabela 5.7. Resumo dos resultados da clarificação de amostra sintética com  $MgCl_2$  e A-M com pH em torno de 12,0.

Coagulante	$[Mg^{2+}]$ mg/L	Remoção (%)			
		turbidez	cor apar	cor verdad	COD
MgCl <sub>2</sub>	35-50	88,8	88,8	90	68
A-M		89,7	94	97,7	87
MgCl <sub>2</sub>	113	92	96,6	92	-
A-M		94,6	97,4	97,6	-
MgCl <sub>2</sub>	120-126	92,8	96	97,8	93
A-M		96	98	97	83

Com amostra sintética, só foram realizados experimentos aplicando  $MgCl_2$  e A-M para avaliar a influência do íon magnésio na clarificação, com exceção da análise para observar a morfologia dos flocos, em que foi utilizado também sulfato de alumínio.

Os experimentos de clarificação, utilizando  $Al_2(SO_4)_3$ , foram realizados com amostras de efluente industrial, para avaliar os custos do processo com A-M.

### 5.1.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para complementar a avaliação dos coagulantes foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com os flocos decantados, obtidos da clarificação da amostra sintética com os coagulantes: solução aquosa de  $MgCl_2$ , A-M e  $Al_2(SO_4)_3$ . Neste estudo foram analisadas as superfícies desses flocos suportados em filtro de fibra de vidro Millipore 0,45  $\mu m$ .

Não foi realizada MEV com efluente porque ele contém diversos componentes que podem confundir na avaliação da morfologia das partículas.

As micrografias, realizadas em magnitudes 2500x e 10000x apresentaram arranjos diferentes em função da composição da amostra.

Os flocos formados com A-M se apresentaram compactos, com uma microestrutura homogênea e lisa, e morfologia mais definida, caracterizando flocos hidrofóbicos, conforme ilustrados na Figura 5.21. A formação de íons hidrofóbicos na A-M ocorre devido à elevada atração eletrostática causada pela grande quantidade de sais dissolvidos em sua solução.

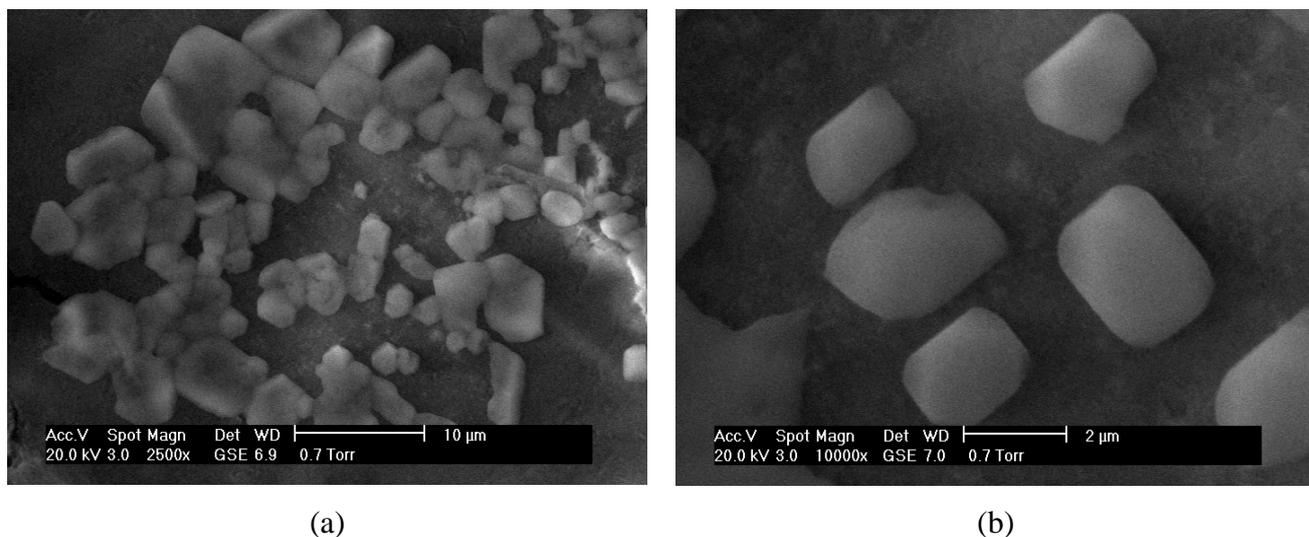
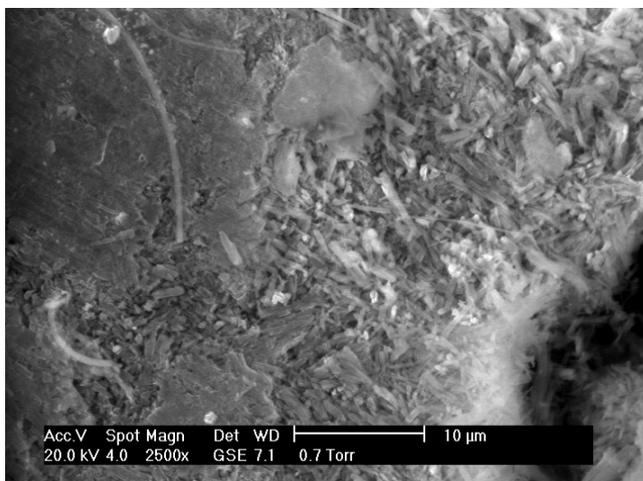
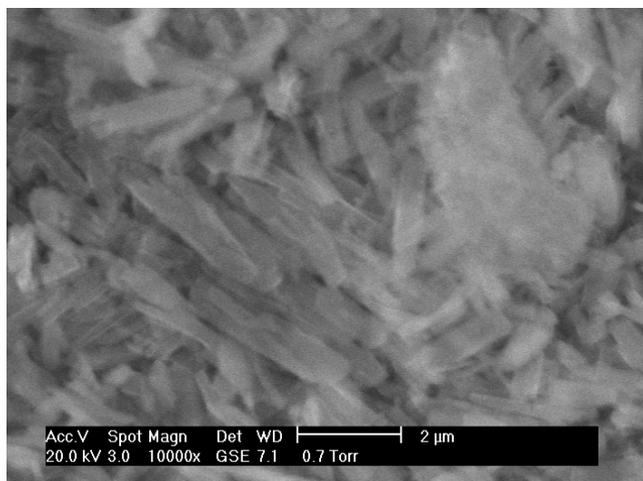


Figura 5.21. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com A-M a) 2500x; b) 10000x.

Os flocos formados com  $MgCl_2$  e  $Al_2(SO_4)_3$  foram grandes e após secos, se apresentam com espaços vazios anteriormente ocupados pela água, adquirindo estrutura irregular e caracterizando flocos hidrofílicos, conforme ilustrados nas Figura 5.22 e 5.23.

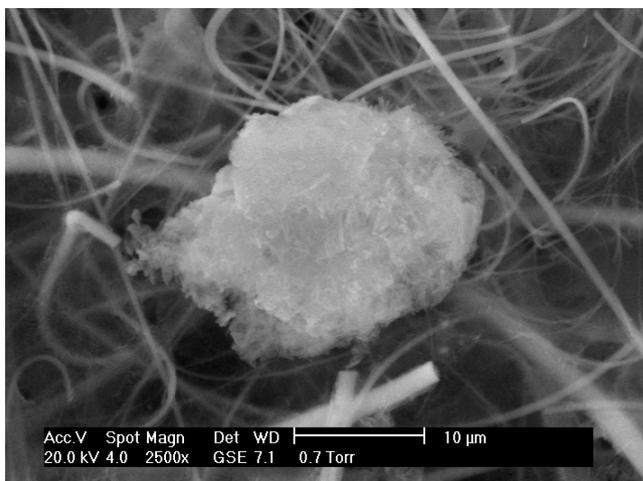


(a)



(b)

Figura 5.22. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com  $MgCl_2$  a) 2500x; b) 10000x.



(a)



(b)

Figura 5.23. MEV de flocos da clarificação de amostra de corante com  $Al^{3+}$  a) 2500x; b) 10000x.

Flocos muito grandes, não significam melhor decantação. A maioria deles são flocos hidrofílicos que absorvem muita água e enfrentam maior resistência com o meio durante a decantação, reduzindo a velocidade da queda, além de poderem ser facilmente revertidos, ou

seja, quebrados. Os melhores flocos são aqueles que tem maior densidade, o que normalmente ocorre com os hidrofóbicos.

A morfologia dos flocos formados com A-M se apresentou bem diferente da morfologia dos flocos formados com  $MgCl_2$ , indicando que a A-M tem um comportamento diferente no processo de coagulação. Os resultados similares das eficiências de clarificação da A-M com o  $MgCl_2$ , indicam que o  $Mg^{2+}$  contido na A-M é um íon muito importante nesse processo, mas através da MEV é possível afirmar que outros cátions também atuaram, significativamente na coagulação, formando flocos mais definidos, com menor volume e aparentemente mais densos, indicando que a água residuária das salinas é um coagulante versátil e eficiente.

### 5.1.4 – Água-mãe e efluente industrial

#### 5.1.4.1 – Experimentos preliminares com A-M e efluente

Os experimentos preliminares foram realizados com amostras de efluente industrial, inicialmente coletadas no tanque de equalização e posteriormente, coletadas na entrada do tanque. A diferença mais significativa entre elas, foi o pH, conforme caracterização apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Caracterização das amostras de efluente industrial.

Parâmetro	unid.	Efluente	
		Tq. equalização (amostra 1)	Entrada do tq. equalização (amostra 2)
pH		9,0 - 9,7	11,4 - 12,4
Turbidez	UNT	1434 - 3300	1380 - 2930
[corante]	mg/L	140 - 500	-
Cor aparente	mgPtCo/L	1460 - 18500	5250 - 13500
Cor verdadeira	mgPtCo/L	3030 - 3830	1040 - 2960
Condutividade	$\mu S/cm$	9950 - 15537	6790 - 7960

O pH mais baixo apresentado na amostra 1 foi devido à recirculação do efluente após redução do pH, por adição de ácido sulfúrico, modificando também, outras características do efluente.

Em todas as amostras (1 e 2) o pH foi ajustado para aproximadamente 10,5, durante os experimentos. Esse valor de pH foi baseado no artigo de Tan Teng e Omar (2000) porque os experimentos preliminares com efluente foram realizados antes dos experimentos com amostra sintética. Os parâmetros analisados, foram: turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos e condutividade.

### ➤ **Turbidez**

Houve muita variação nos resultados de turbidez no clarificado, tanto na amostra 1 quanto na 2 (resultados em anexo). Posteriormente, foi verificado no artigo de Gao *et al.* (2007) que o pH ideal para a hidrólise do íon magnésio é em torno de 12,0. O pH ajustado para 10,5 pode ter prejudicado a clarificação do efluente.

Mesmo com as variações dos resultados, as eficiências de remoção de turbidez foram, em torno de 80% para a amostra 1, com  $[Mg^{2+}]$  acima de 550 mg/L, e em torno de 90%, para amostra 2, com  $[Mg^{2+}]$  em torno de 250 mg/L. A eficiência menor da amostra 1, indica que o ácido sulfúrico prejudica o tratamento com  $Mg^{2+}$ , mesmo ajustando o pH para o mesmo da amostra 2. Um dos motivos pode ser a presença de  $SO_4^{2-}$ , que compete com a  $OH^-$  na reação com o  $Mg^{2+}$ , sendo necessária uma quantidade maior de A-M para que haja a formação do  $Mg(OH)_2$ .

### ➤ DQO

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada de acordo com APHA (2005). Os experimentos foram realizados com amostras de efluente coletadas na entrada do tanque de equalização, ou seja, sem adição de ácido, mesmo assim os resultados variaram muito, conforme mostrados na Figura 5.24.

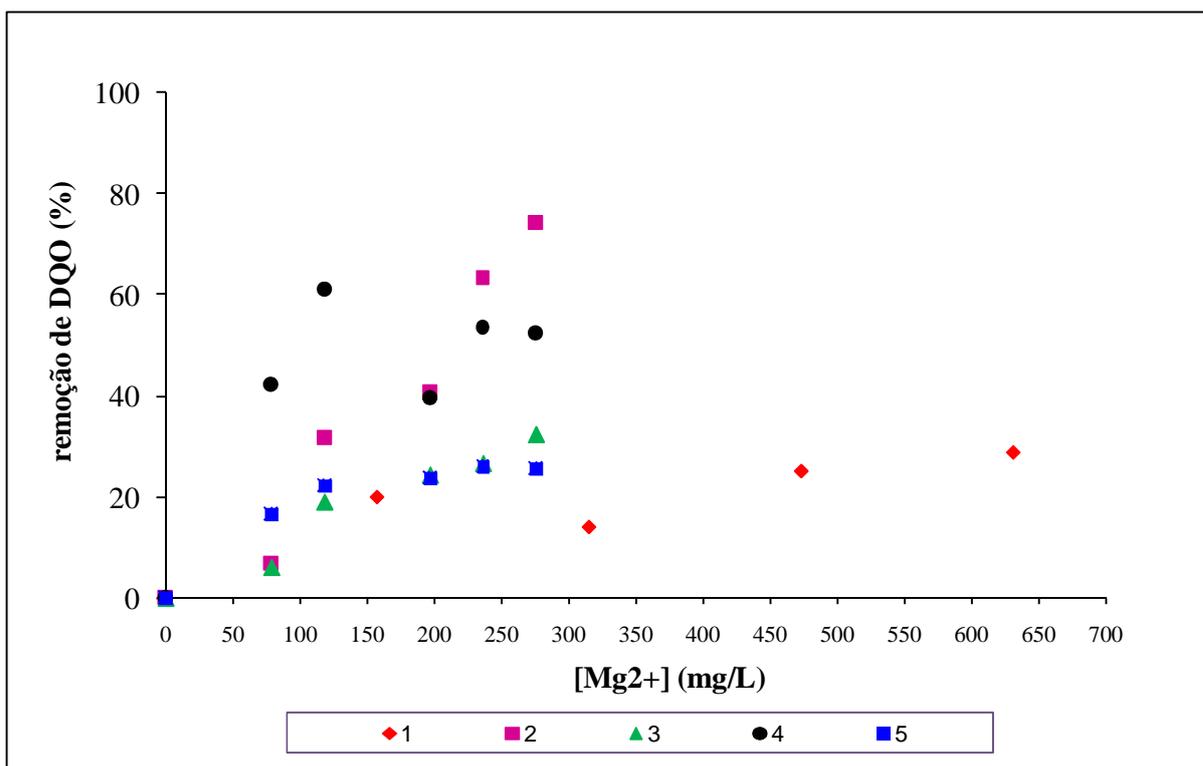


Figura 5.24. Taxa de remoção de DQO em efluente clarificado com A-M.

A DQO no meio é causada pela presença de compostos oxidáveis provenientes do processo. A presença de cloreto na amostra interfere na análise. A elevada concentração desse íon no efluente bruto e clarificado com A-M, podendo ser acima de 1000 mg/L, pode ter causado as variações nos resultados. Mesmo assim, é possível observar reduções de DQO no efluente clarificado.

As maiores eficiências de remoção de DQO obtidas nos experimentos preliminares estão na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Resultados de remoção de DQO (mg/L) nos experimentos preliminares.

Ensaio	[Mg <sup>2+</sup> ] (mg/L)	DQO (mg/L)		remoção (%)
		inicial	final	
19set07	630	136	97	28,7
20set07	280	237	61	74,3
21set07	280	263	178	32,3
22set07	120	263	122	53,6
26set07	240	180	133	26,1

A análise de DQO não foi mantida nos experimentos posteriores porque, além da amostra conter cloreto, ela não é indicada para os experimentos de oxidação avançada (etapa posterior do tratamento de efluente) devido ao residual de peróxido de hidrogênio que interfere na análise. Logo, não daria para comparar a eficiência de remoção desse parâmetro antes (após a clarificação) e depois do processo foto-Fenton. Para avaliar a eficiência de degradação foi realizada a análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

### ➤ Sólidos suspensos

As amostras foram coletadas no tanque de equalização com pH inicial igual a 9,0. Os resultados variaram muito, conforme ilustrado na Figura 5.25, impossibilitando realizar uma conclusão objetiva com relação à eficiência de remoção de sólidos.

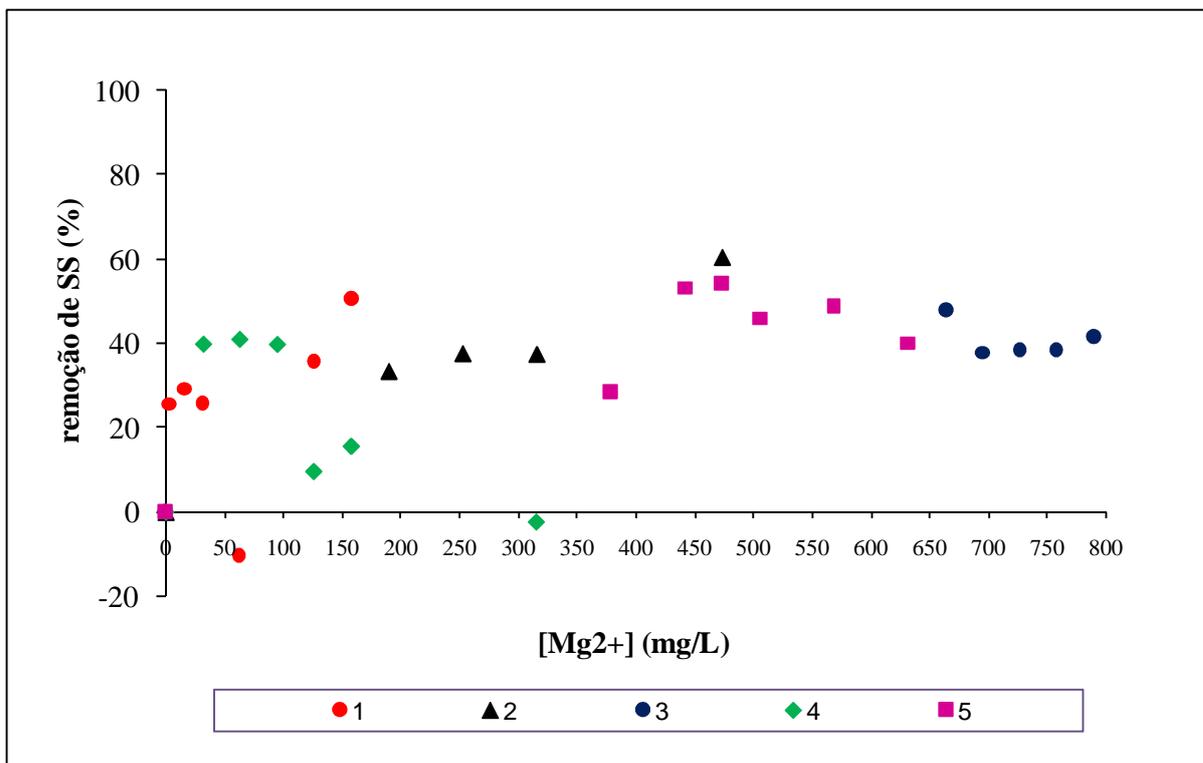


Figura 5.25. Taxa média de remoção de sólidos suspensos (SS) em efluente com A-M.

O teor de sólidos suspensos contido na amostra clarificada é muito baixo, entre 60 e 70 mg/L. Isso pode ter interferido nos resultados porque os sólidos desidratados pode sofrer maior interferência da umidade do ar, durante o processo analítico.

O teor de sólidos contidos no efluente bruto, em torno 450 mg/L, está um pouco acima do permitido para lançamento no Sistema de Esgotamento de Efluentes Líquidos (SEEL) do Distrito Industrial de Natal (DIN) que é de 300 mg/L (padrões em anexo). Portanto, não constitui um parâmetro muito significativo para avaliar a eficácia no tratamento do efluente em estudo. Além disso, o método gravimétrico não é considerado um método prático para monitoramento no tratamento de água (Di Bernardo e Dantas, 2005), sendo mais adequado utilizar a análise de turbidez, por ser considerada uma medida de simples execução e interpretação, além de ser um parâmetro determinado diretamente através de equipamento,

sem custos e com boa reprodutibilidade. Logo, a análise de sólidos suspensos não acompanhou os experimentos posteriores, sendo substituída pela análise de turbidez.

### ➤ Condutividade

A condutividade indica presença de eletrólitos na água. Logo, ela está diretamente ligada à salinidade. Este parâmetro é importante quando se pretende fazer uso do efluente tratado em irrigação porque pode provocar a salinização do solo, reduzindo a disponibilidade de água e provocando a toxicidade de certos íons às plantas (Blanco, 1999).

A adição de água-mãe no efluente aumenta a salinidade do meio e, conseqüentemente, a condutividade. Então, avaliou-se o aumento da condutividade causado pela aplicação da água-mãe no tratamento do efluente. Os resultados estão apresentados na Figura 5.26.

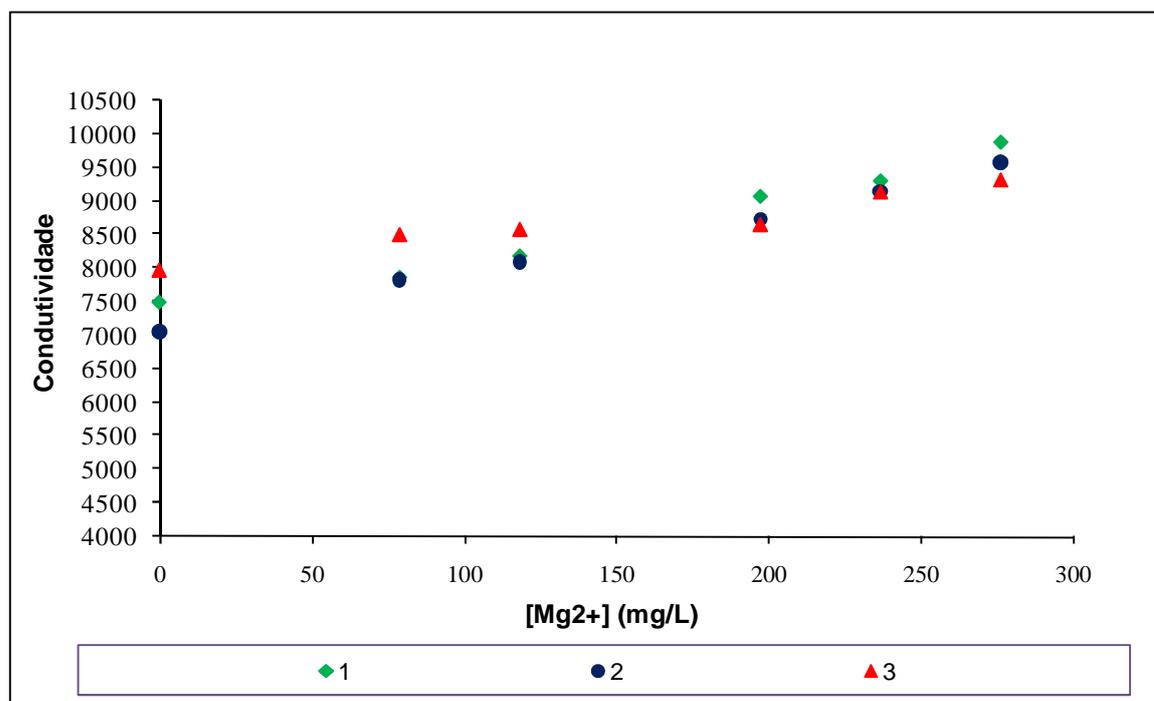


Figura 5.26. Resultados de condutividade na amostra de efluente clarificada com A-M.

Houve similaridade nos resultados, como era esperado, pois não há interferência de sais dissolvidos no processo. O efluente já continha uma alta condutividade, em média igual a 7.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A média de aumento foi de 28% passando para 9.600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Os experimentos que se seguiram aos preliminares foram realizados, inicialmente, com o pH do efluente ajustado para 12,0. Porém, foi verificado posteriormente que o pH ótimo para a clarificação com A-M foi o do efluente, não precisando de ajustes.

### 5.1.4.2 – Avaliação do pH ótimo na clarificação de efluente com A-M

Os experimentos foram realizados mantendo-se constante a concentração de  $Mg^{2+}$  e variando o pH da amostra. A partir do pH 11,0, as remoções de turbidez foram acima de 90%, conforme mostrado na Figura 5.27.

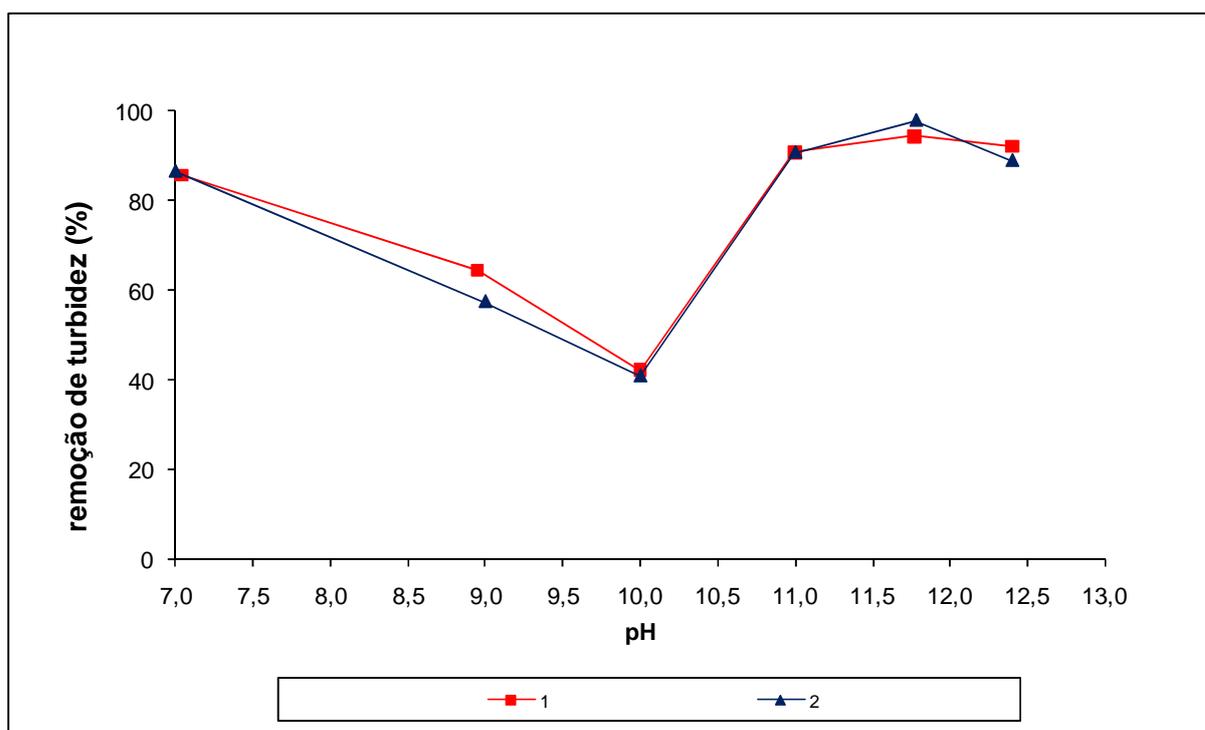


Figura 5.27. Taxa de remoção de turbidez em função do pH nos ensaios 1 e 2 com efluente,  $Turb_0 = 1590$  UNT e A-M,  $[Mg^{2+}] = 200$  mg/L.

Porém, as maiores remoções ocorreram no pH do próprio efluente, próximo de 11,8, conforme apresentado na Tabela 5.10, confirmando a eficiência da água residuária das salinas no tratamento de efluente alcalino, por não precisar de ajustes de pH.

Tabela 5.10. Resultados de remoção de turbidez em função do pH utilizando A-M como coagulante.

Ensaio	pH do efluente	Turbidez		remoção (%)
		inicial	final	
1	11,77	1635	93	94,30
2	11,78	1545	33	97,86

De acordo com a Figura 5.27, a remoção de turbidez é 86% em pH 7,0, porém acima deste valor até o pH 10,0 há uma queda na eficiência de remoção, indicando que a A-M atua bem em pH em torno de 7,0 e acima de 11,0. Então, o que provavelmente ocorre com a A-M é que ela contém íons, diferentes do  $Mg^{2+}$  que se hidrolisam em pH 7,0. Como por exemplo, o  $Ca^{2+}$ , que tem pH de hidrólise na faixa de 7,5 a 8,5 (Claas e Maia, 2003). O teor de  $Ca^{2+}$  contido na A-M, da amostra analisada, foi de 40 mg/L, conforme caracterização apresentada na Tabela 5.11. Essa concentração pode variar. Na amostra analisada por Oliveira (1999), a concentração de  $Ca^{2+}$  foi de 580 mg/L.

Tabela 5.11. Caracterização da amostra de água-mãe.

Parâmetros	Galinhos/RN
pH	7,37
Densidade (20°C) (g/mL)	1,3010
$Mg^{2+}$ (mg/L)	13000
$Ca^{2+}$ (mg/L)	40
$K^+$ (mg/L)	4500
$Cl^-$ (mg/L)	235914

### 5.1.4.3 – Comparativo dos pH ótimos

Foi observado nos experimentos, que em pH abaixo de 10,0, acontece uma sinergia entre o efluente e a A-M, incrementando a eficiência de remoção de turbidez. Este comportamento é confirmado quando se comparam os resultados de remoção de turbidez, com efluente e com amostra sintética, mostrados na Figura 5.28. Em pH 7,0, o primeiro tem remoção de 85%, enquanto o segundo, 43%. O mesmo acontece quando se utiliza A-M e  $MgCl_2$  para clarificar efluente (Figura 5.29). Em pH 9,0, o primeiro remove 64% de turbidez e o segundo, 43%. Porém, a partir do pH 10,0, os resultados são similares em qualquer condição, indicando que somente a partir deste pH é o íon magnésio que age, como esperado.

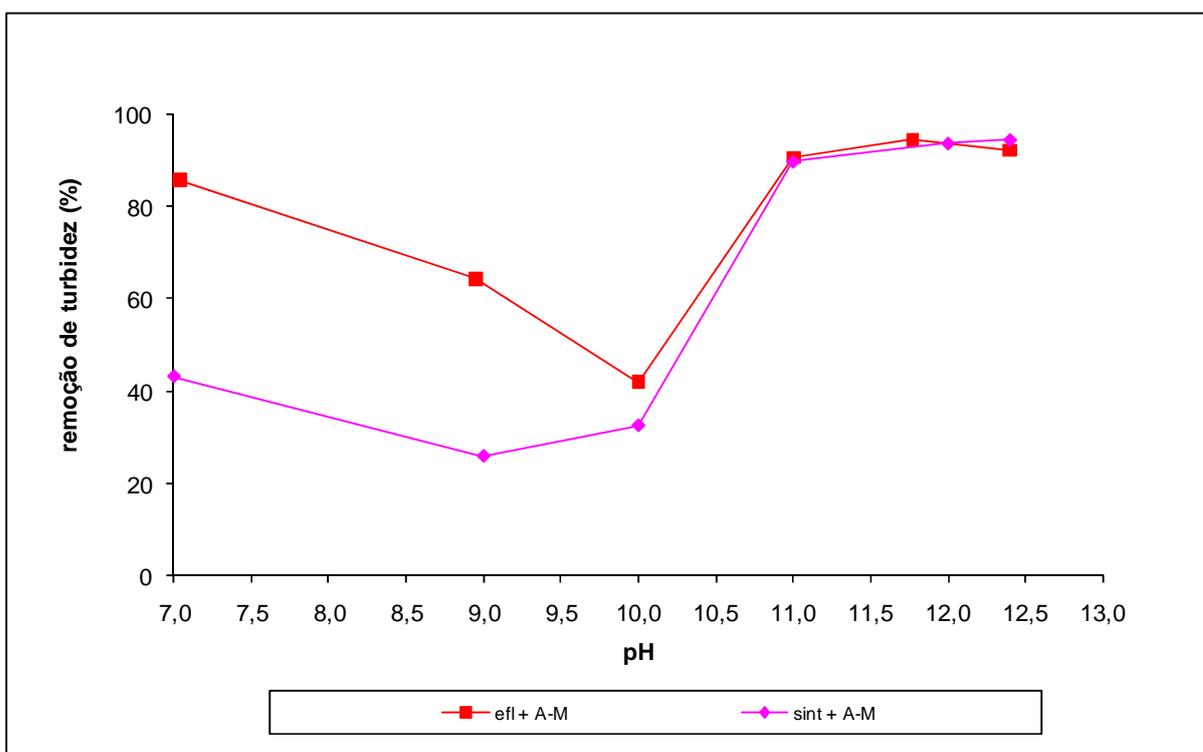


Figura 5.28. Comparativo de eficiência entre amostras sintética e efluente com A-M em função do pH.

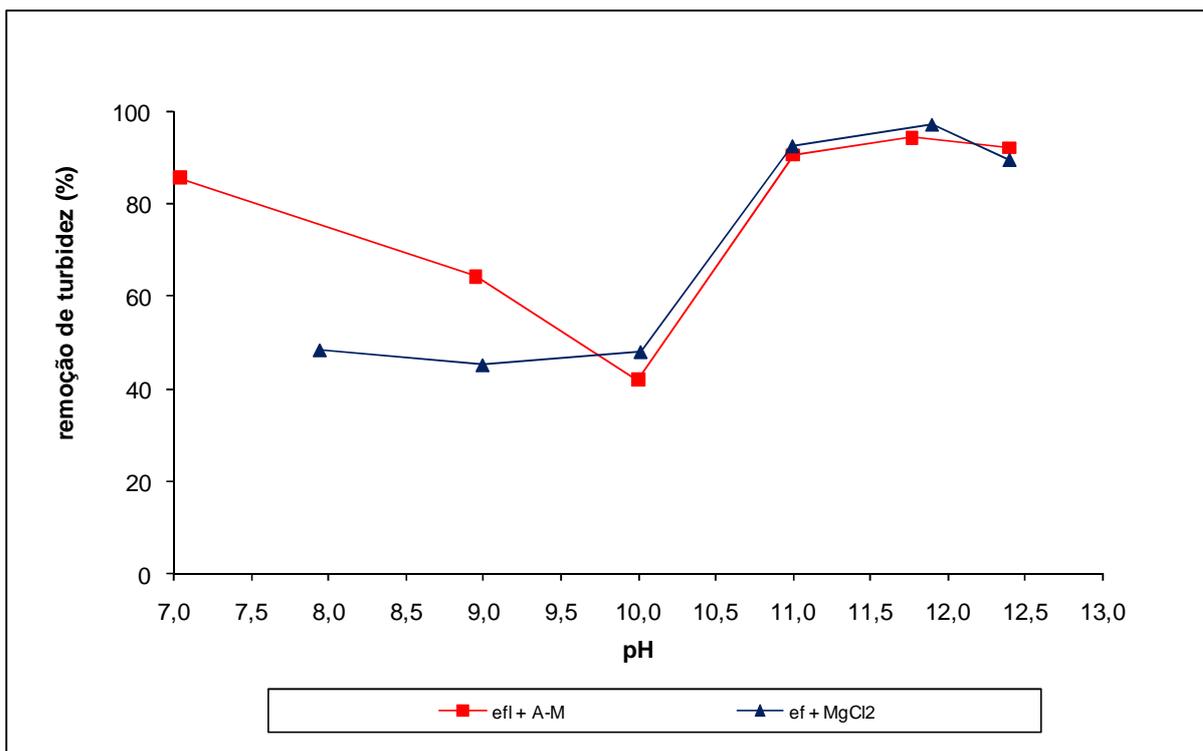


Figura 5.29. Comparativo de eficiência entre os coagulantes A-M e MgCl<sub>2</sub> com efluente em função do pH.

Na Figura 5.30, os resultados de pH com A-M e Al<sup>3+</sup> são similares até pH 10,0. A partir deste valor os resultados são opostos, confirmando, novamente, que a A-M é mais indicada para ser utilizada como coagulante no tratamento de efluente alcalino do que o alumínio.

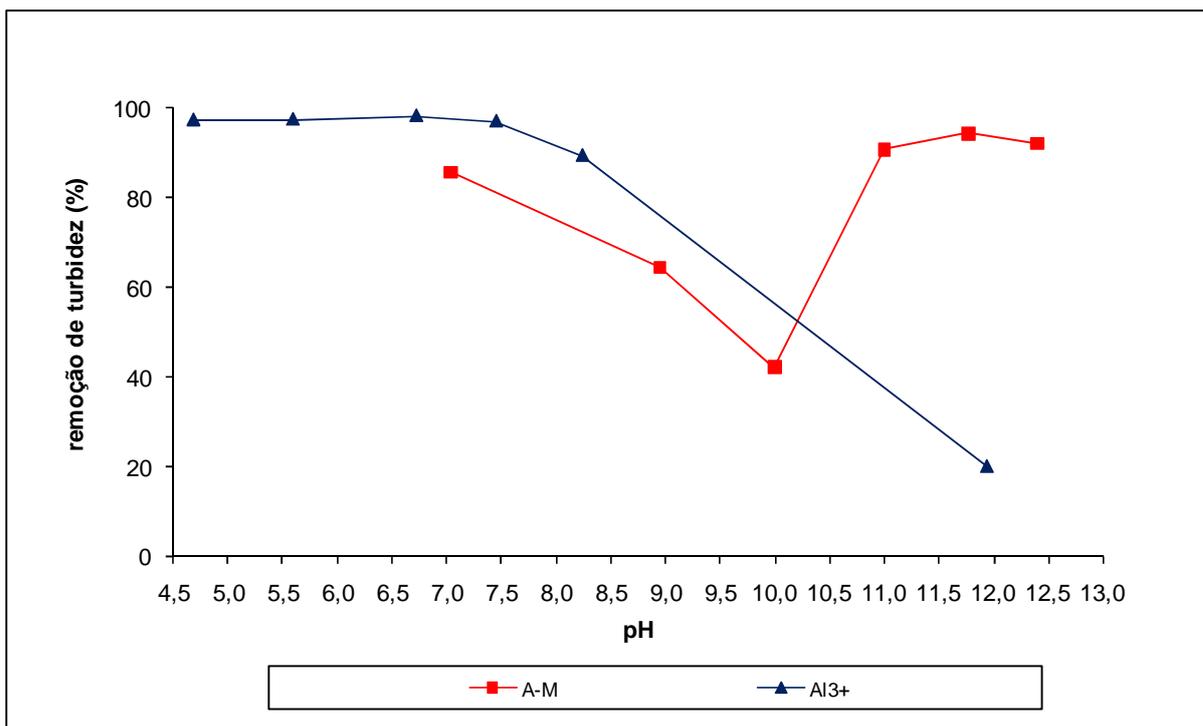


Figura 5.30. Comparativo de eficiência entre os coagulantes A-M e  $\text{Al}^{3+}$  com efluente em função do pH.

Com o  $\text{Al}^{3+}$  a eficiência de remoção de turbidez é em média 97% com comportamento constante em pH até 7,5, porém no pH do efluente, em torno de 12,0, a remoção de turbidez reduz para 20%. Esta faixa ótima de pH para o  $\text{Al}^{3+}$  é compatível com Song *et al.* (1986) *apud* Gao *et al.* (2007) que cita que a faixa de pH para a hidrólise do sulfato de alumínio é de 5,0 a 6,0.

Tanto o  $\text{Al}^{3+}$  quanto a A-M possuem eficiências de remoção de turbidez do efluente semelhantes em seus respectivos pH ótimos. Porém, quando se trata de efluentes alcalinos há a necessidade de ajustar o pH em torno de 7,0 antes de aplicar o coagulante à base de  $\text{Al}^{3+}$ . Isto pode aumentar os custos do tratamento, mas a dificuldade em ajustar previamente o pH é o parâmetro mais significativo, devido ao efeito tampão que ocorre na solução.

#### 5.1.4.4 – Avaliação da concentração ótima de $Mg^{2+}$ na clarificação do efluente com A-M

Os experimentos de clarificação do efluente têxtil, propriamente dito, aplicando água-mãe, foram realizados utilizando como parâmetros, os resultados obtidos nos experimentos com amostra sintética e nos experimentos preliminares com efluente.

As amostras foram coletadas na entrada do tanque de equalização. As características das amostras de efluente e os resultados estão apresentados na Tabela 5.12. O pH não foi ajustado e a  $[Mg^{2+}]$  variou de 10 a 300 mg/L. Os principais parâmetros avaliados foram: turbidez, cor aparente e cor verdadeira.

Tabela 5.12. Resultados da clarificação do efluente com A-M, na concentração de  $200mg/LMg^{2+}$ .

Parâmetros	unid.	ensaios	inicial	final	remoção (%)	média (%)
Turbidez	UNT	1	2484	37	98,5	96
		2	2040	59	97,6	
		3	2070	132	93,6	
		4	1320	106	92,0	
Cor aparente	mgPtCo/L	1	13500	536	96	91
		2	10500	630	94	
		3	8825	880	90	
		4	5725	850	85	
Cor verdadeira	mgPtCo/L	1	1950	356	81,7	76
		2	1240	393	68,3	
		3	1570	354	77,5	
		4	1925	232	88	

O pH do efluente foi 12,1 para os ensaios 1, 2 e 3, e 11,4 para o ensaio 4.

Os resultados de remoção de turbidez e cor aparente do efluente industrial utilizando água-mãe foram bem similares, conforme ilustrados nas Figuras 5.31 e 5.32, respectivamente.

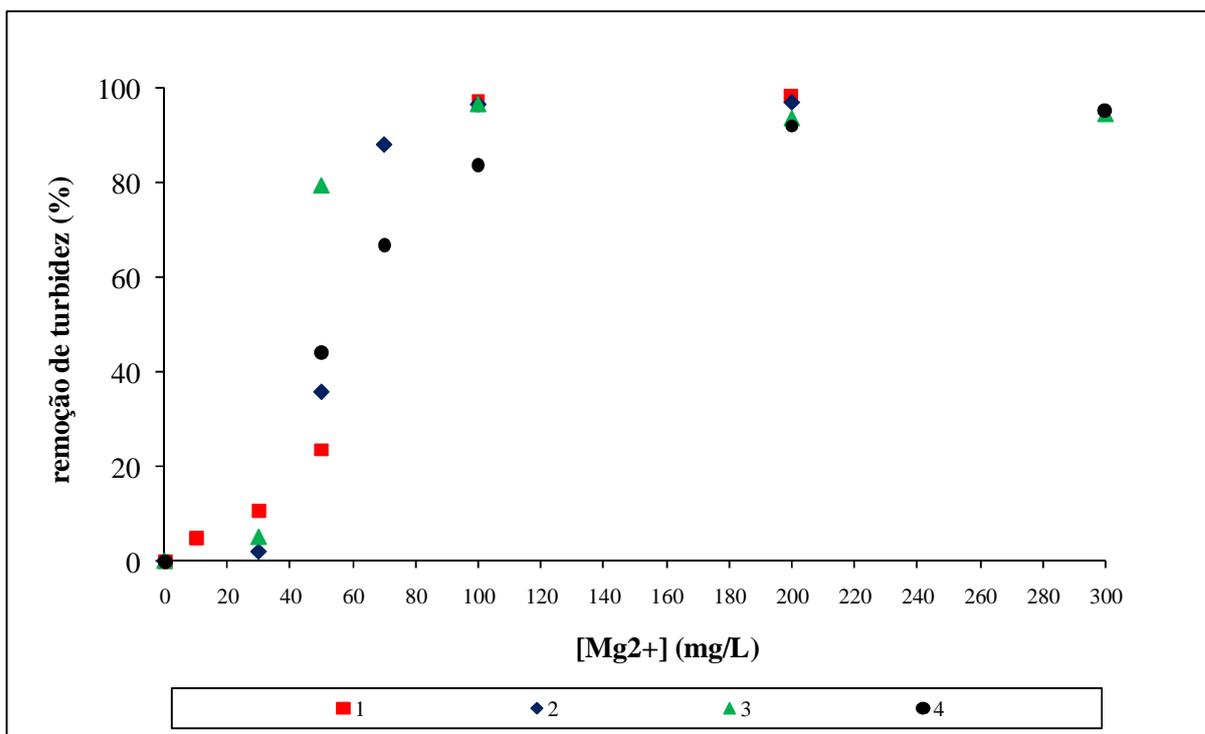


Figura 5.31. Taxa de remoção de turbidez em efluente com A-M.

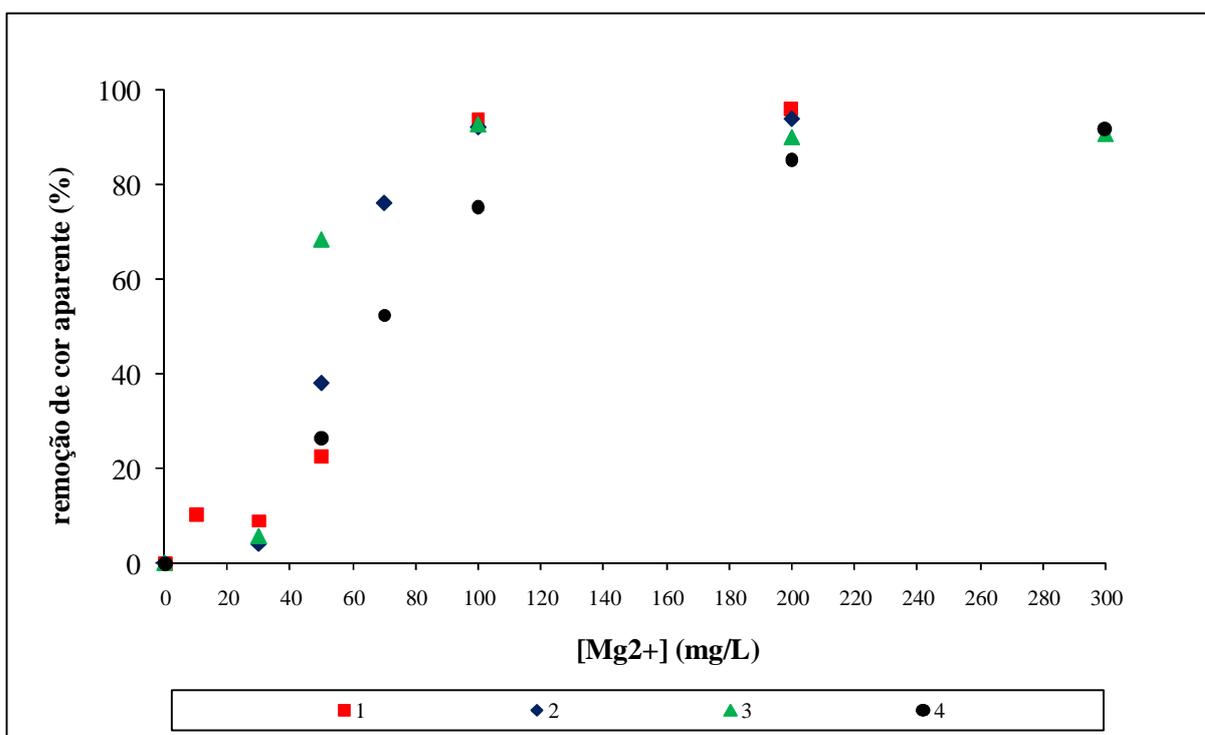


Figura 5.32. Taxa de remoção de cor aparente em efluente com A-M.

De acordo com os resultados é possível observar que apesar do efluente de tinturaria de denim estar com características iniciais diferentes ( $\text{pH}$ ,  $\text{turbidez}_0$  e  $\text{cor aparente}_0$ ), as eficiências de clarificação se assemelharam com o aumento da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ . A partir de  $100 \text{ mg/L Mg}^{2+}$ , os resultados tendem a ser constantes, com eficiências médias de 94% e 88% para remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente e na concentração de  $200 \text{ mg/L Mg}^{2+}$ , as eficiências são praticamente, as mesmas.

As menores eficiências de clarificação ocorreram no ensaio 4. Menor turbidez indica menor teor de sólidos, que interfere na eficiência porque diminui a probabilidade de contato entre as partículas para formar os flocos. Além disto, o  $\text{pH}$  abaixo do ótimo que é em torno de 11,8 dificulta a hidrólise do  $\text{Mg}^{2+}$ , conseqüentemente, reduzindo a formação de coágulos e a eficiência na clarificação da amostra.

Na remoção de cor verdadeira, mesmo com o aumento da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ , houve variação entre as eficiências, conforme apresentado na Figura 5.33.

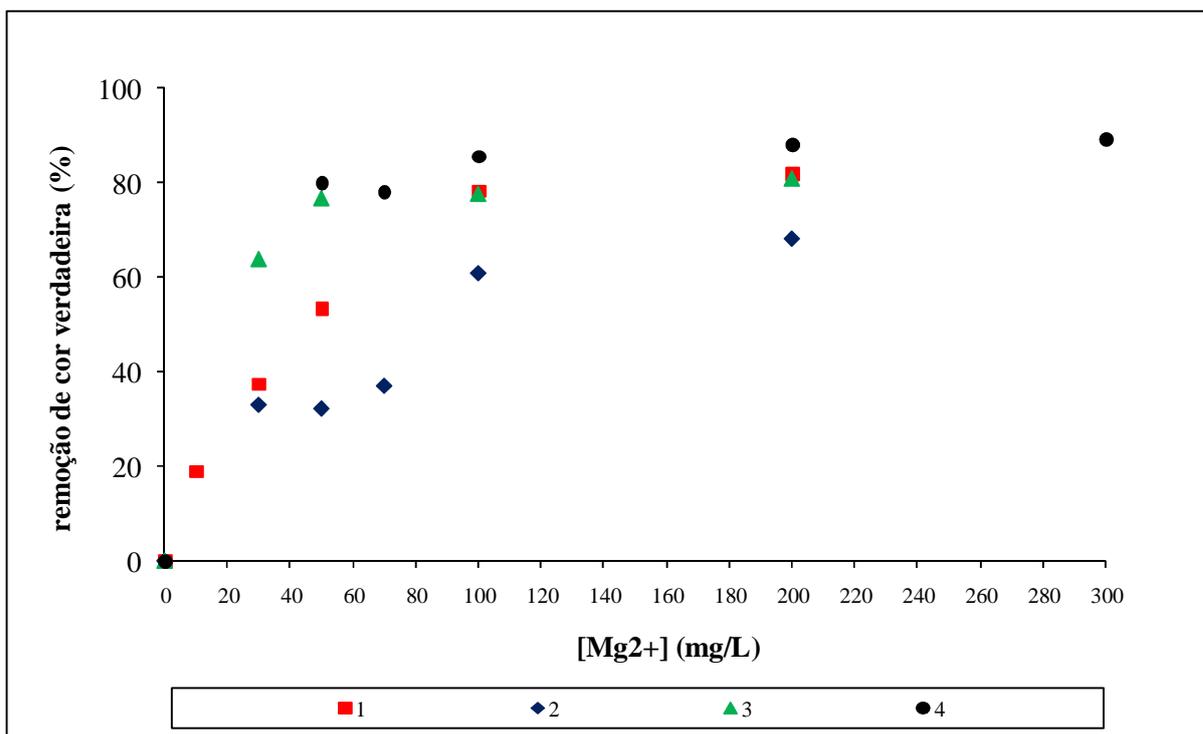


Figura 5.33. Taxa de remoção de cor verdadeira em efluente com A-M;  $\text{pH}_{\text{efluente}} = 11,4$  a 12,1.

Apesar das diferenças dos resultados variando de 61% a 85% com  $100 \text{ mg/L Mg}^{2+}$  e de 68% a 88% com  $200 \text{ mg/L Mg}^{2+}$ , o comportamento das curvas foi semelhante em todos os experimentos, tendendo a formar um platô a partir de  $100 \text{ mg/L Mg}^{2+}$ .

Devido ao tamanho muito pequeno das partículas que causam cor verdadeira, abaixo de 0,45  $\mu\text{m}$ , a eficiência dependerá mais da concentração dessas partículas no meio. O ensaio 2, que apresentou a menor concentração de cor verdadeira teve, também, a menor eficiência.

O pH de 11,4 não interferiu na remoção de cor verdadeira. Neste ensaio (4), a remoção foi 88% e o resultado final foi menor que 300 mgPtCo/L.

O aumento da dosagem de água-mãe, para melhorar a clarificação deverá ser bem avaliado porque causa, também, aumento no teor de cloreto que, de acordo com as normas do SEEL/DIN, tem como limite para lançamento 10.000 mg/L.

As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os valores de cor e turbidez, respectivamente, obtidos no ensaio 1.

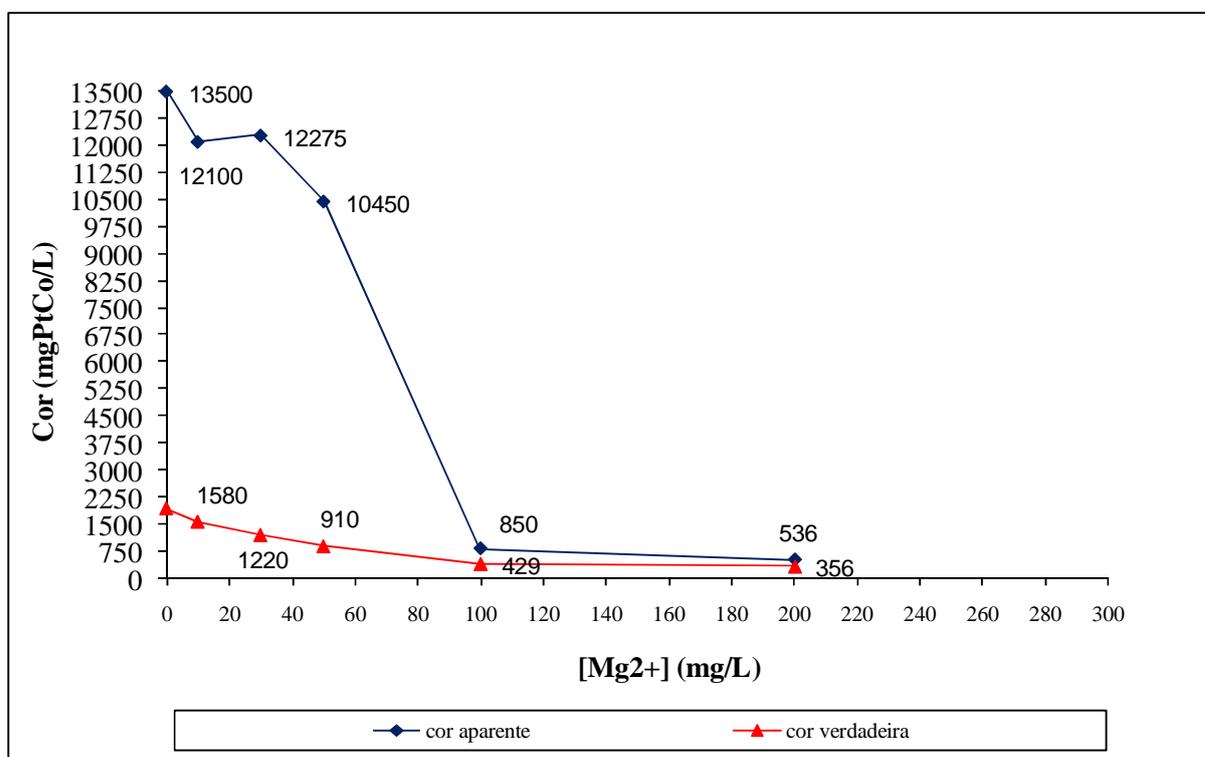


Figura 5.34. Remoção de cor do efluente com A-M no ensaio 1.

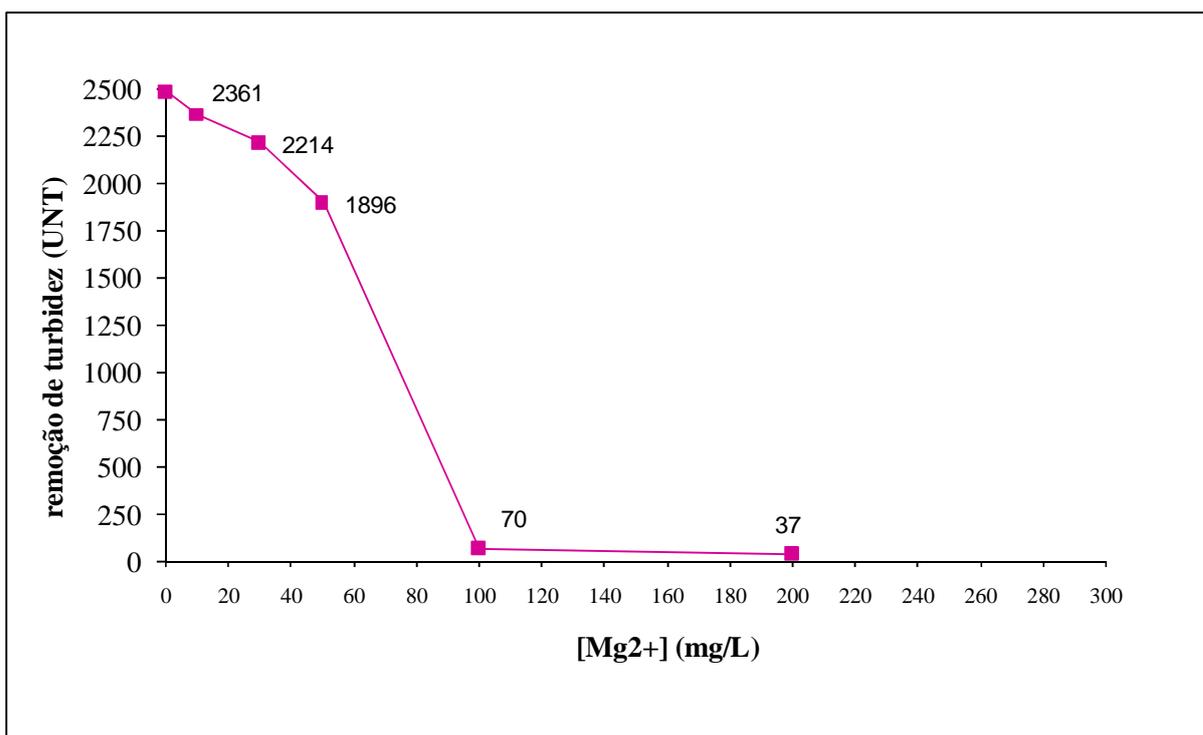


Figura 5.35. Remoção de turbidez do efluente com A-M no ensaio 1.

Através das Figuras 5.34 e 5.35, é possível observar claramente, que a partir de 100 mg/L de  $Mg^{2+}$ , as remoções tornam-se constantes, confirmando os resultados apresentados nas Figuras 5.31 a 5.33. Porém, nesta concentração a cor verdadeira ainda está acima do permitido pelo SEEL/DIN, que é 300 mgPtCo/L. Portanto, com o aumento da dosagem de A-M, há aumento da remoção, conforme os resultados 200 mg/L  $Mg^{2+}$ .

A cor verdadeira é bem menor que a cor aparente porque suas análises são realizadas após remoção das partículas acima de 0,45  $\mu m$  em papel de filtro específico.

Conhecendo a concentração de  $Mg^{2+}$  contida na A-M e a vazão de efluente industrial, é possível calcular a vazão de A-M correspondente à concentração ótima de  $Mg^{2+}$  obtida em Jar Test. Para este experimento, foi utilizada A-M com concentração de 14.000 mg/L  $Mg^{2+}$ , considerando uma vazão de efluente de 15 m<sup>3</sup>/h, então, os volumes de A-M correspondentes às concentrações de 100 e 200 mg/L para tratar este efluente, são 107 L/h e 214 L/h, respectivamente.

### **5.1.5 – Comparativo entre os diversos coagulantes utilizados na clarificação do efluente têxtil**

Os experimentos de clarificação utilizando solução aquosa de cloreto de magnésio foram realizados para avaliar a capacidade de coagulação do íon magnésio e comparar suas eficiências com a A-M. Os experimentos com solução aquosa de sulfato de alumínio foram realizados para avaliar economicamente a viabilidade da A-M através da comparação dos seus resultados de clarificação e custos com reagentes. A escolha deste sal ( $Al_2(SO_4)_3$ ) para realizar a análise econômica comparativa foi feita porque é muito comum se aplicar nos tratamentos de efluentes por coagulação-floculação sais à base de alumínio, como policloreto de alumínio (PAC) ou sulfato de alumínio associados ao uso de polímeros. Nestes experimentos não foram utilizados polímeros e a avaliação de eficiência foi realizada em função da concentração do íon.

Os processos de coagulação e floculação dependem significativamente dos contatos entre as partículas, que ocorre de forma aleatória, provocando variação nos resultados em cada experimento realizado. Apesar dessas variações, foram reunidas na Tabela 5.13 as médias dos resultados mais aproximados das remoções de turbidez e cor, obtidas com cada coagulante, na mesma concentração, a fim de comparar suas eficiências.

Tabela 5.13. Resultados de clarificação do efluente de tinturaria contendo corante índigo com diversos coagulantes.

Coagulante	[Mg <sup>2+</sup> ] ou [Al <sup>3+</sup> ] mg/L	pH	Remoção (%)		
			turbidez	cor aparente	cor verdadeira
MgCl <sub>2</sub>	100	11,9-12,0	91-97	90-93	28-70
	150		97	93	73
	200		95-98	90-95	48-74
A-M	100	11,4-12,1	84-97	75-94	61-85
	150		-	-	-
	200		92-99	85-96	56-88
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100	6,5-6,7	7-34	2-36	18-51
	150		98-99,6	96-98	88-91
	200		98-99,7	96-97	88-91

Com o MgCl<sub>2</sub>, a turbidez e cor aparente já se apresentaram estáveis a partir da concentração de 100 mg/L Mg<sup>2+</sup>. Apesar das diferenças iniciais, de remoções de turbidez e cor aparente, (100 mg/L Mg<sup>2+</sup>) com MgCl<sub>2</sub> e água-mãe, a partir de 200 mg/L Mg<sup>2+</sup> os resultados foram similares. Esses resultados confirmaram a importância do íon magnésio contido na água residuária das salinas como responsável pela remoção das partículas em suspensão e em estado coloidal da amostra de efluente, mas a forma dos flocos verificadas na MEV indicaram um mecanismo de adsorção diferente do que ocorre somente com o MgCl<sub>2</sub>.

A diferença de remoção ocorrida em concentrações mais baixas de Mg<sup>2+</sup> pode ter ocorrido porque o teor deste íon presente na A-M está na forma de cloreto e sulfato (Semerjian e Ayoub, 2003) e a reação deste último com OH<sup>-</sup> presente no efluente ocorre com mais dificuldade do que com o Cl<sup>-</sup>. Porém, quando se aumenta a quantidade do coagulante, não há mais interferência do sulfato.

Os resultados de remoção de cor verdadeira com A-M foram melhores do que com MgCl<sub>2</sub>, inclusive mantendo-se mais estáveis. Isso ocorreu porque a A-M é uma solução polieletrólítica que contém íons como cálcio, potássio e outros que, também, são capazes de se hidrolisar e atuar na remoção de material solúvel do meio de forma mais eficiente que o íon magnésio sozinho. Além disso, é possível observar nas Figuras 5.21 e 5.22 que os flocos com

A-M se apresentaram mais compactos, indicando maior densidade e, conseqüentemente, melhor decantação.

Com 150 mg/L  $Al^{3+}$ , as remoções já se apresentaram com resultados superiores a 90% e a partir deste valor a curva tornou-se constante, não havendo mais remoções como mostrado nas Figuras 5.36 a 5.38 a seguir.

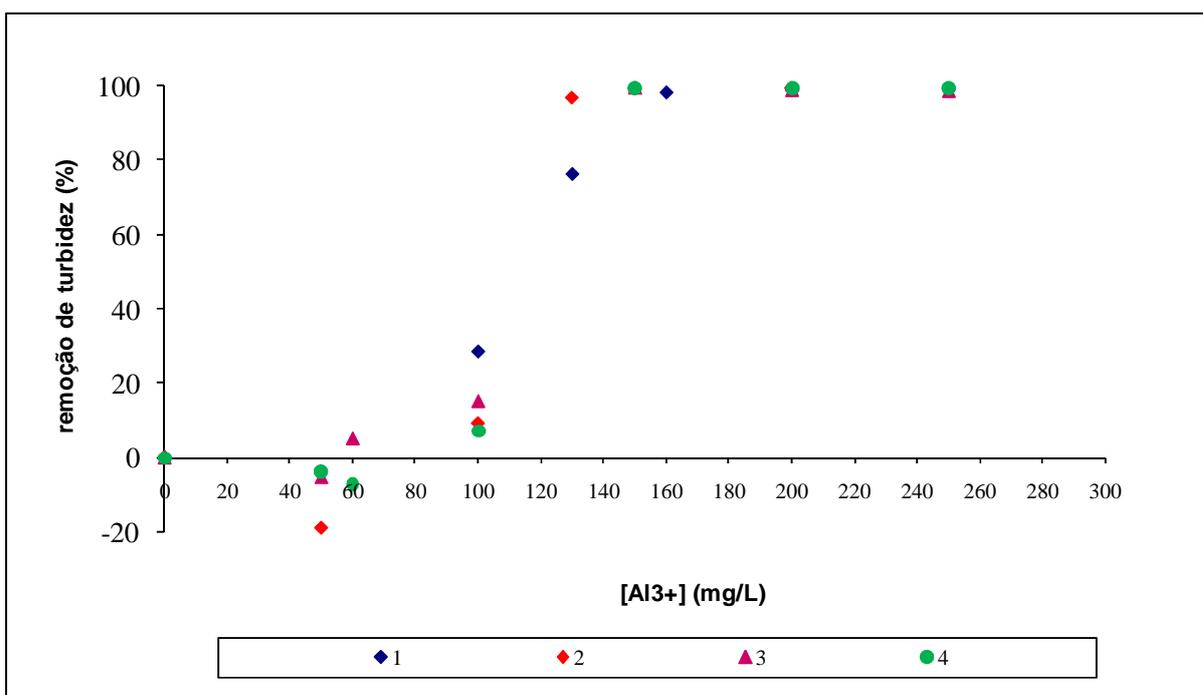


Figura 5.36. Taxa de remoção de turbidez do efluente com  $Al_2(SO_4)_3$ . pH = 6,5 a 6,7.

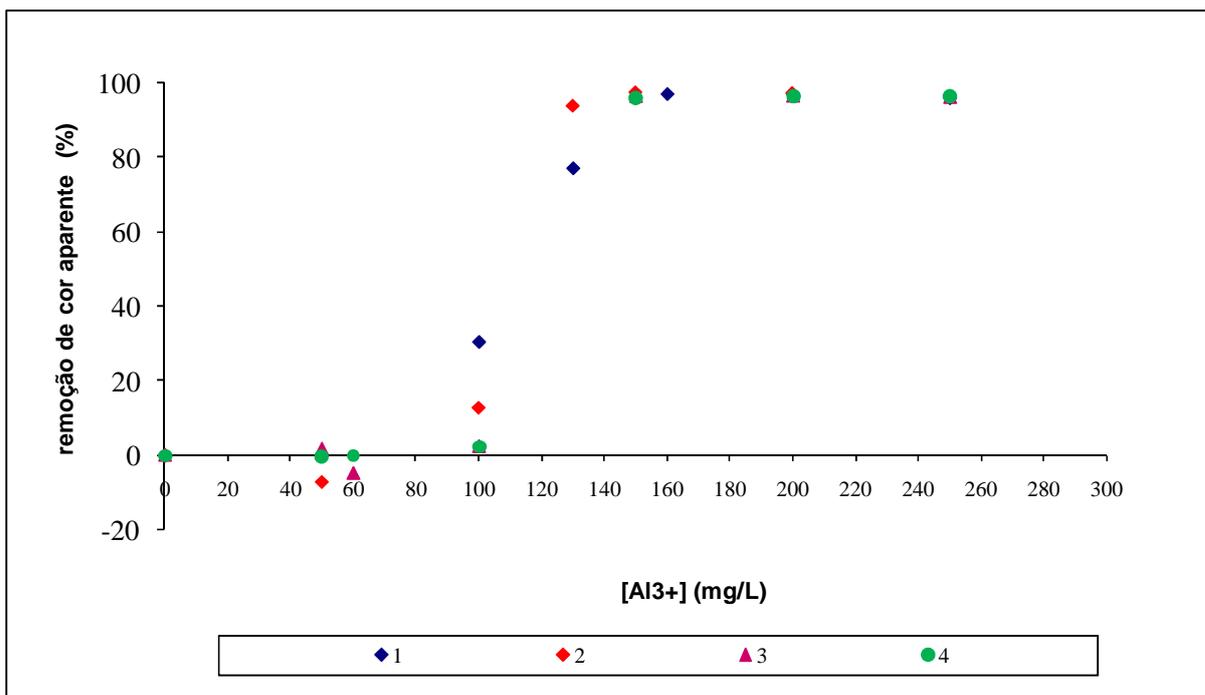


Figura 5.37. Taxa de remoção de cor aparente do efluente com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. pH = 6,5 a 6,7.

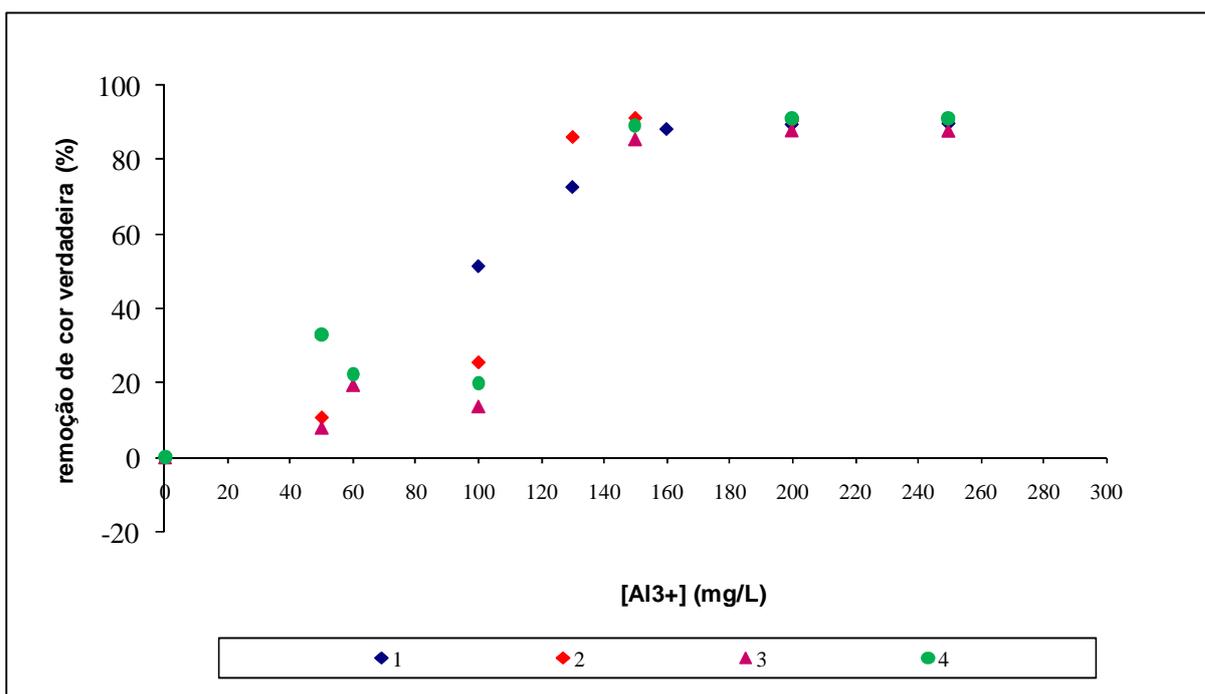


Figura 5.38. Taxa de remoção de cor verdadeira do efluente com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. pH = 6,5 a 6,7.

O Al<sup>3+</sup> se diferencia do Mg<sup>2+</sup> pelo pH de aplicação na coagulação e pela concentração necessária para uma resposta ótima que ocorre a partir de 150 mg/L Al<sup>3+</sup>. Abaixo dessa concentração, a eficiência é menor.

Abaixo de 60 mg/L  $Al^{3+}$ , foi observado aumento na turbidez da amostra. Isso ocorreu, porque na hidrólise do sulfato de alumínio há redução do pH pela liberação do  $H^+$  (Di Bernardo e Dantas, 2005). Ao reduzir o pH, há aumento dos sólidos em suspensão causado pelo índigo. Logo, a dosagem de  $Al^{3+}$  baixa não é capaz de remover a turbidez mais alta do meio. Para as amostras em estudo, as remoções só iniciaram a partir de 100 mg/L  $Al^{3+}$ . Na formação do hidróxido de magnésio, não há redução do pH porque ele é um produto da reação do íon magnésio com a alcalinidade hidróxida do meio, conforme apresentado na Equação (12), não havendo liberação de  $H^+$  na solução.

#### 5.1.5.1 – Avaliação econômica

A adição de ácido para ajustar o pH do efluente na aplicação do  $Al^{3+}$  implica em custo para o processo. Esse custo foi avaliado levando-se em consideração o volume necessário de ácido sulfúrico utilizado para adequar o pH das amostras de efluente utilizadas nos experimentos para a coagulação com o sulfato de alumínio.

Para uso da A-M não há necessidade de ajuste prévio do pH do efluente. Porém, as normas ambientais exigem que o pH de lançamento do efluente nos corpos d'água seja no máximo 9,0 (CONAMA, 2005; SEEL/DIN). Então, mesmo utilizando A-M, haverá consumo de ácido para adequá-lo às normas ambientais. Este custo, também foi levado em consideração, na avaliação econômica com o sulfato de alumínio.

Para aplicação do sulfato de alumínio, o pH foi ajustado para 6,5. Esse consumo gerou uma taxa de 3,0 kg de ácido/m<sup>3</sup> de efluente bruto.

Considerando:

- Concentração do ácido sulfúrico = 98%;
- Vazão do efluente industrial = 15 m<sup>3</sup>/h;
- Horas de trabalho/dia = 24 horas.

O consumo de ácido por dia será de 1.080 kg.

De acordo com cotação realizada em 02 de dezembro de 2008 (anexo), o preço do ácido sulfúrico a 98% é R\$ 3,50/kg, posto em Natal/RN. Logo, o custo com este reagente para ajustar o pH é de R\$ 113.400,00/mês.

Para adequar o efluente clarificado com A-M às normas ambientais brasileiras, foi

necessária uma taxa de consumo de 1,15 kg/m<sup>3</sup>. O custo com ácido sulfúrico, neste caso, foi de R\$ 43.400,00/mês.

A redução de custos com ácido sulfúrico quando se utiliza A-M ao invés de sulfato de alumínio para tratar efluentes alcalinos, com pH acima de 11,0, foi de 62%.

Para avaliar os custos com coagulante, seria necessário conhecer os valores para transportar a A-M das salinas até o cliente e conhecer a concentração de Mg<sup>2+</sup> contida nesta água residuária, para calcular o volume necessário. Essa concentração pode sofrer alterações significativas, dependendo do local de coleta, época e qualidade do processo de obtenção do sal marinho. Durante este estudo, foram utilizadas 7 amostras de A-M que tiveram concentrações de Mg<sup>2+</sup> variando de 23.200 a 11.800 mg/L.

Então, só foi possível avaliar a redução dos custos com a aplicação do ácido sulfúrico.

#### 5.1.5.2 – Análise espectral

O espectrograma foi realizado a partir dos resultados de absorvância em função do comprimento de onda para verificar o comprimento de onda de maior absorvância das amostras, o possível surgimento de novos picos após o tratamento com o íon magnésio e a eficiência de remoção do corante no meio através da relação entre as absorvâncias das amostras na mesma faixa de comprimento de onda inicial e final. Para a análise espectral foram selecionadas amostras: sintética de corante índigo, de efluente bruto, de efluente tratado com solução aquosa de cloreto de magnésio, de efluente tratado com água residuária das salinas e com solução de sulfato de alumínio. As concentrações de Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> foram 200 mg/L. Todas as amostras foram previamente filtradas. O comprimento de onda variou de 450 nm a 800 nm.

O comprimento de onda de maior absorvância para a amostra sintética de índigo foi 667nm, conforme apresentado na Figura 5.39. Este valor é similar ao encontrado por Manu (2007), que foi 678nm.

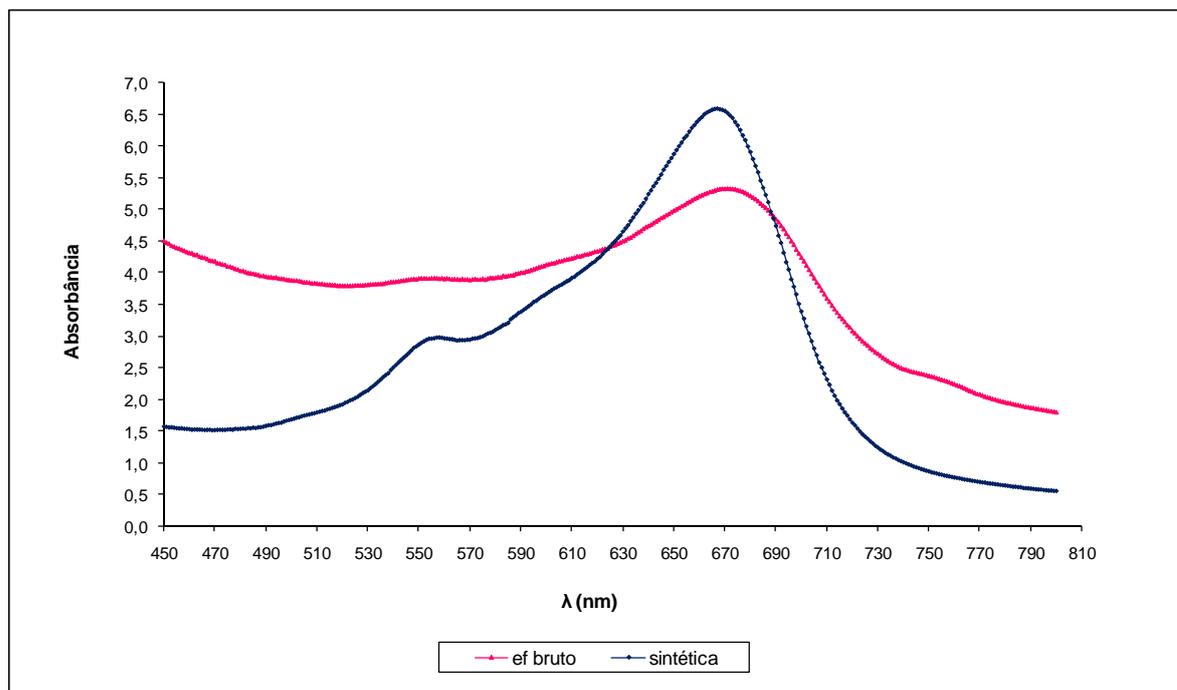


Figura 5.39. Espectrograma da amostra sintética de corante índigo e efluente industrial bruto.

Na faixa de comprimento de onda estudada, foi confirmada a presença de corante índigo representado pelo pico no comprimento de onda máximo de 667nm.

Na Figura 5.40, foram observadas as absorbâncias das amostras de efluente clarificado. A escala foi bem reduzida para que as curvas pudessem ser melhor visualizadas.

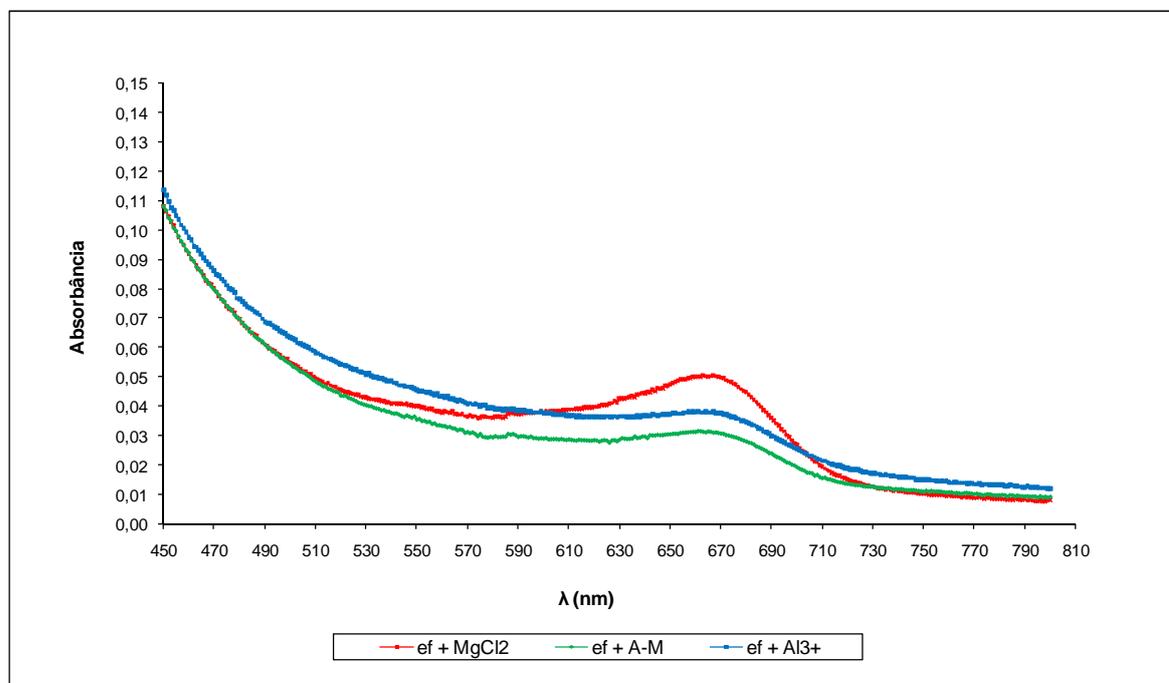


Figura 5.40. Espectrograma das amostras de efluente clarificadas com  $MgCl_2$ , A-M e  $Al_2(SO_4)_3$ .

Os resultados para todos os coagulantes se apresentaram similares e próximos de zero na faixa de absorção do corante. Porém, é possível observar que o cloreto de magnésio sozinho não é tão eficaz quanto a água residuária das salinas que apresentou a melhor eficiência de remoção com 99%. Mas, análises de COD realizadas com amostras de efluente clarificado com A-M apresentaram teores que variaram de 800 a 1000 mg/L. Essa matéria orgânica dissolvida é proveniente de outros componentes contidos no efluente que não são absorvidos na faixa de comprimento de onda analisada.

## 5.2 – Experimentos de oxidação

O processo físico-químico de clarificação tem como principal objetivo remover sólidos em suspensão (turbidez) e material solúvel (cor) do efluente. Porém, em algumas amostras de efluente clarificado com água residuária das salinas (200 mg/L  $Mg^{2+}$ ) o COD estava em torno de 1000 mg/L. Esta concentração pode prejudicar o reuso do efluente clarificado devido à degradação dos compostos orgânicos presentes e contaminar o solo (caso o utilize em irrigação).

Com o objetivo de degradar e/ou mineralizar o COD contido no clarificado do efluente foram realizados experimentos preliminares, em reator de bancada, utilizando o processo foto-Fenton devido a sua alta eficiência na oxidação de uma variedade de componentes orgânicos, incluindo corantes.

### 5.2.1 – Determinação da concentração de $H_2O_2$

As concentrações de peróxido de hidrogênio a serem utilizadas no processo foram calculadas a partir da reação de mineralização apresentada na Equação (23). As Equações (28) a (30) foram utilizadas nos cálculos.

$$\text{Massa de C} = \text{COD} \times \text{Vsolução} \quad (28)$$

$$\text{Massa de } H_2O_2 = \text{massa de C} \times \text{relação de massa} \quad (29)$$

$$\text{Volume de } H_2O_2 \text{ a } 30\% = (\text{massa} / \text{densidade}) \times (100/30) \quad (30)$$

No cálculo da massa de carbono, foi utilizada a média dos COD encontrados nas amostras utilizadas nos experimentos. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.14, a média foi de 640 mg/L. O volume de  $H_2O_2$  calculado para os experimentos foi para a quantidade estequiométrica da reação de mineralização e a metade desta quantidade.

### 5.2.2 – Determinação da concentração de $Fe^{2+}$

As dosagens de  $Fe^{2+}$  aplicadas nos experimentos foram 1mM e 0,27mM, valores obtidos na literatura e no máximo permitido pelas legislações ambientais brasileiras (CONAMA, 2005; SEEL/DIN), respectivamente.

### 5.2.3 – Preparação da amostra para análise de COD

Antes da análise de COD é necessário preparar a amostra para retirar o ferro, diluir o teor de cloreto, que deve estar abaixo de 1000 mg/L e inibir a ação oxidante do peróxido de hidrogênio. Foram coletadas 3 mL de amostra e adicionada a ela 1 mL de solução inibidora da reação, constituída de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KI e NaOH, 0,1 M para cada reagente. O hidróxido de sódio tem a função de precipitar o Fe(II) e Fe(III) na forma dos respectivos hidróxidos. O sulfito de sódio e o iodeto de potássio reagem com o peróxido de hidrogênio degradando-o conforme as Equações (31 e 32).



### 5.2.3 – Resultados preliminares

A oxidação da matéria orgânica, contida na amostra, através do processo foto-Fenton, se mostrou eficiente, conseguindo remover até 57% do COD no tempo máximo de reação de 120 minutos. Os resultados, também, estão na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Concentrações dos reagentes e resultados da degradação do COD através do processo foto-Fenton em 120 minutos.

Ensaio	Data	COD <sub>0</sub> (mg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM	[Fe <sup>2+</sup> ] mM	COD <sub>f</sub> (mg/L)	Remoção COD (%)
1	10/12/08	718	113	0,29	460	36
2	11/12/08	572	113	1	246	57
3	16/12/08	630	60	1	283	55

Visualmente, houve a degradação total do corante que ainda estava contido na amostra clarificada, como pode ser observado na Figura 5.41.

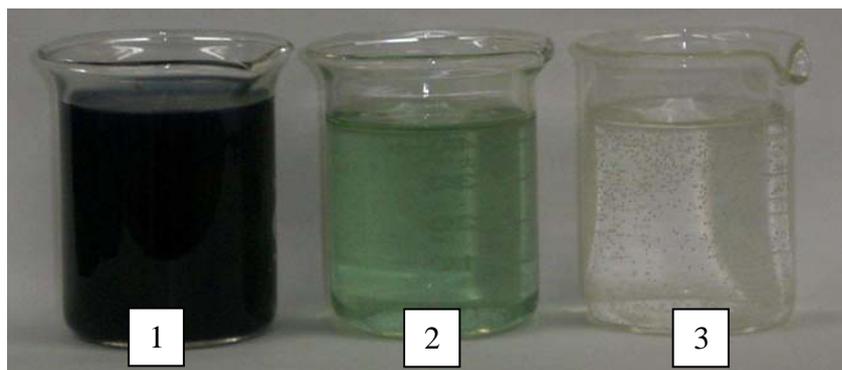


Figura 5.41. Descoloração do efluente. (1) amostra bruta, (2) amostra clarificada com A-M e (3) amostra oxidada por processo foto-Fenton após 120 minutos.

Avaliando o resultado final da reação (120 min), os melhores resultados ocorrem com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Isto se confirma quando se observa o comportamento das curvas apresentadas na Figura 5.42.

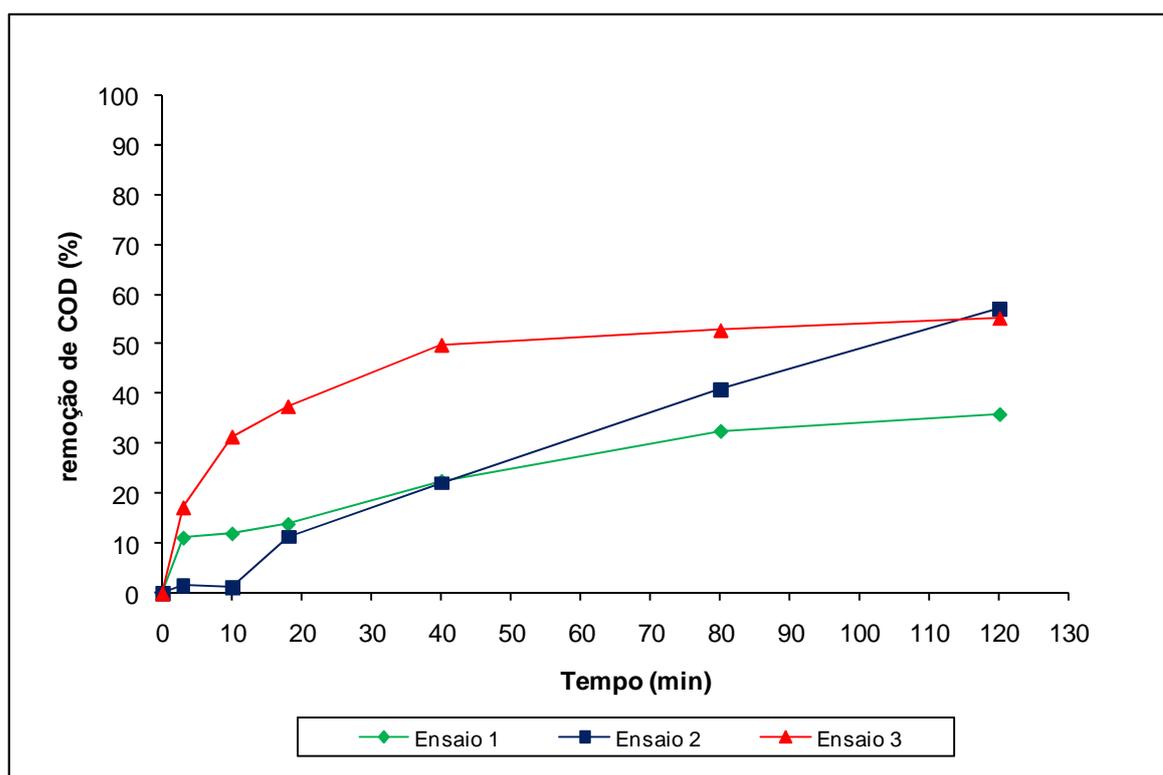


Figura 5.42. Taxa de remoção de COD em função do tempo. Ensaio 1:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,29 \text{ mM}$ ; Ensaio 2:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ ; Ensaio 3:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ .

O efeito do  $\text{Fe}^{2+}$  é muito significativo porque ele é responsável pela ativação na formação de radicais hidroxila, conforme mostrado na Equação (13).

Apesar da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,29 mM estar dentro do limite das normas de lançamento de efluente (CONAMA 357), ela foi insuficiente para formar radicais hidroxila necessários para a degradação dos orgânicos contidos no efluente, sendo necessária uma concentração de 1 mM. Esta concentração mais elevada implica em um tratamento posterior para a remoção do ferro.

Apesar da redução COD, no tempo de 120 minutos, ter sido maior quando se utilizou 113 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a redução da concentração de peróxido de hidrogênio para a metade do estequiométrico proporcionou um comportamento melhor do que quando se utilizou a concentração mais elevada, atingindo em 40 minutos uma remoção de 50% de COD, conforme mostrado na Figura 5.42.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  em baixas concentrações tende a reagir, preferencialmente, com os anéis de benzeno do contaminante orgânico contido no efluente (Dutta *et al.*, 2001) que, neste caso, provém, principalmente, das moléculas de corante índigo e/ou leucoíndigo, conforme estrutura mostrada anteriormente na Figura 2.3.

Porém, quando se avalia isoladamente a degradação do corante através da absorção molecular (665 nm), observa-se comportamentos diferentes no decorrer do tempo de reação, conforme mostrado na Figura 5.43.

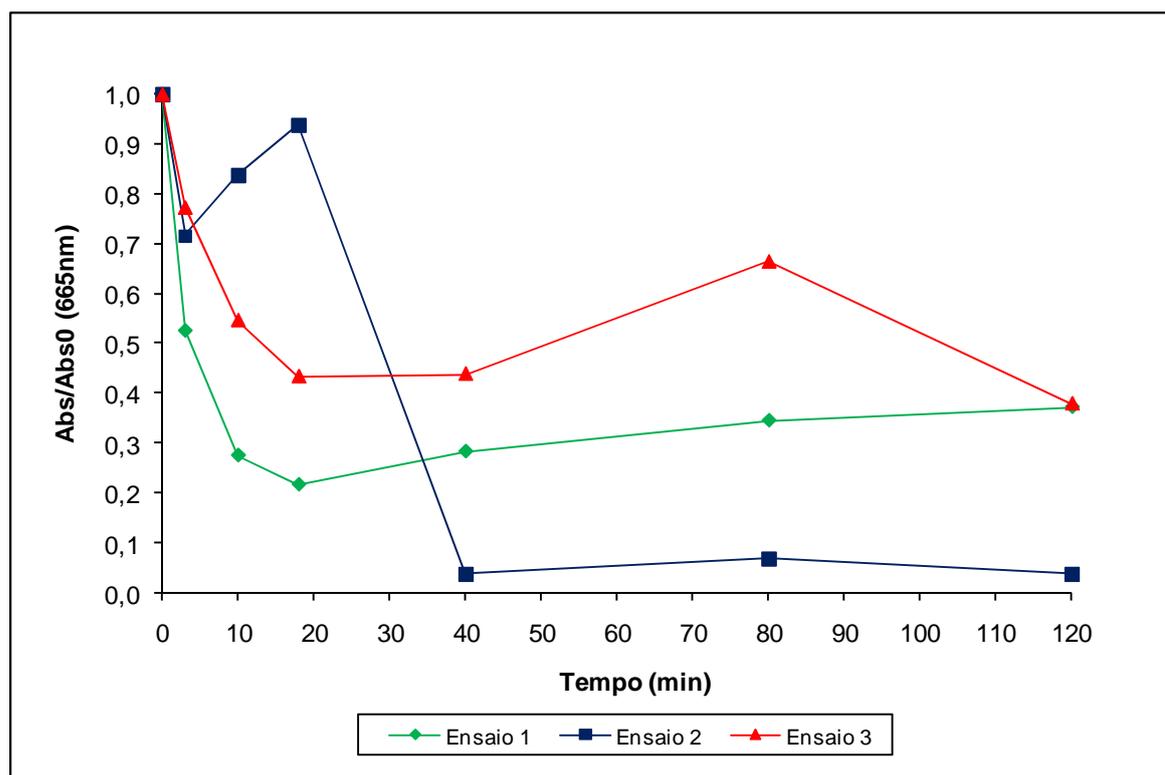


Figura 5.43. Degradação do corante índigo em função do tempo. Ensaio 1:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,29 \text{ mM}$ ; Ensaio 2:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ ; Ensaio 3:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mM}$ .

No ensaio 2, que tem concentrações mais altas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , praticamente não ocorre degradação até os 20 minutos de reação, a partir daí a reação é rápida, atingindo aos 40 minutos 96% de degradação de corante e mantendo-se constante até o final da reação (120 min).

Nos ensaios 1 e 3, os comportamentos foram semelhantes. A velocidade de degradação foi mais rápida. Aos 18 minutos obtiveram a degradação máxima, com 78 e 56%, respectivamente. Neste caso, a concentração de peróxido de hidrogênio teve mais significância do que a concentração do  $\text{Fe}^{2+}$ .

Na degradação do corante, especificamente, a alta concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promoveu melhor eficiência. O que não aconteceu quando se avaliou a degradação do COD, que inclui todos os componentes orgânicos do efluente, em que a maior significância foi da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Na absorção não houve interferência do ferro e da solução inibidora que possuem faixas de absorção máxima de 220 a 240 nm e 218 a 224 nm, respectivamente, bem abaixo do comprimento de onda utilizado na análise, 665 nm.

Como os experimentos foram realizados com efluente, que contém diversos compostos orgânicos, pode-se afirmar que a reação de oxidação tem comportamentos diferentes entre os compostos. O corante foi facilmente degradado, porém os outros compostos são mais recalcitrantes, pois a reação só conseguiu reduzir até 50% do COD nas condições estudadas.

A partir dos dados obtidos, faz-se necessário, uma avaliação mais ampla para determinação das concentrações ideais para este processo.

É muito provável que a concentração de peróxido de hidrogênio possa ser maior porque normalmente, reações de oxidação com radicais hidroxila possuem taxa de degradação mais rápida nos primeiros minutos devido à grande formação desses radicais provenientes da reação rápida dos íons ferrosos com o  $H_2O_2$  (Equação 13) (Malik e Saha, 2003). Porém,  $H_2O_2$  em excesso pode reagir com os radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila (Equação 16) que tem potencial de oxidação menor que o radical hidroxila e/ou podem reagir com o  $Fe^{3+}$  complexando-o (Equação 18) impedindo que ocorra a reação foto-Fenton. De acordo com Alaton *et al.* (2003) há um limite máximo de peróxido de hidrogênio a ser utilizado no processo, acima deste, a eficiência de tratamento será reduzida em função da ação de interceptação de radicais livres pelo próprio  $H_2O_2$ .

Para determinar as concentrações ideais dos reagentes, deve-se levar em consideração, além das remoções de COD, o tempo de reação e o que se deseja degradar.

Outro parâmetro importante a ser avaliado é o teor de cloreto contido no efluente porque o  $Fe^{3+}$  em presença de  $Cl^-$  forma complexos que impedem que ocorra a reação foto-Fenton conforme mostrado nas Equações 30 e 31 (Silva, 2002 *apud* Kiwi *et al.*, 2000).



Apesar, dos resultados terem sido obtidos de experimentos preliminares, o processo de oxidação avançada foto-Fenton foi satisfatório na degradação do corante índigo podendo ser aplicado de forma associada ao processo físico-químico de clarificação, incrementando o tratamento do efluente. Esta associação pode ser avaliada, também, para reduzir custos e possibilitar o reuso do efluente tratado.

---

## **Capítulo 6**

## **Conclusão**

---

## 6. Conclusão

A água residuária das salinas (água-mãe) atuou como um eficiente coagulante na remoção de cor e turbidez de efluente de tinturaria de denim.

As micrografias dos flocos obtidos na clarificação da amostra sintética de corante índigo com A-M e solução aquosas de  $MgCl_2$  apresentaram morfologias diferentes indicando que o mecanismo de adsorção das partículas com estes coagulantes ocorreram de forma distinta, mas as similaridades dos resultados (remoção/concentração) do  $MgCl_2$  com A-M comprovaram que o íon magnésio tem importância relevante na clarificação do efluente.

O pH foi o parâmetro mais significativo no processo de clarificação. As melhores eficiências se apresentaram em pH acima de 11,0, o mesmo do efluente.

A partir de uma determinada concentração de  $Mg^{2+}$ , o aumento da dosagem não incrementou a clarificação do efluente e concentrações muito elevadas aumentaram a turbidez e cor da água.

O aumento de 28% da condutividade do efluente com a adição da água-mãe não prejudicou a qualidade final para lançamento no Sistema de Esgotamento de Efluentes Líquidos do Distrito Industrial de Natal.

Quando a coagulação do efluente alcalino foi realizada com A-M, a redução dos custos com ácido, devido à eliminação da etapa de ajuste de pH, foi reduzida em 62% comparado ao consumo deste reagente quando se utiliza  $Al_2(SO_4)_3$ ;

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a água residuária das salinas pode ser aplicada, como coagulante, sem restrições no tratamento de efluente de tinturaria de denim.

---

## **Referências Bibliográficas**

---

## Referências bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. *Resíduos sólidos – classificação*. 2. ed, 2004.

ALAMDARI, A.; RAHIMPOUR, M. R.; ESFANDIARI, N.; NOURAFKAN, E. Kinetics of Magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. *Chemical Engineering and Processing*, V. 47, p. 215-221, 2008.

ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, p. 1143-1154, 2003.

ALBUQUERQUE, L. F.; CHIAVONE-FILHO, O.; MELO, J. L. de S.; MARTINS, D. T.; SILVA, A. K. N. da. Determinação de sólidos suspensos e turbidez em efluente de tinturaria tratado com água residuária das salinas. In: I WORKSHOP DE MEIO AMBIENTE, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006, Universidade Católica de Pernambuco. **Trabalho Técnico**. Recife.

ALBUQUERQUE, L. F.; CHIAVONE-FILHO, O.; MELO, J. L. de S.; MARTINS, D. T.; MÉLO, R. P. F. Estudo comparativo entre o reuso das águas residuárias das salinas e o cloreto de magnésio para remoção de corante índigo blue. In: III WORKSHOP GESTÃO E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 2007. **Trabalho Técnico**. Florianópolis.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química Nova*, V. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

ALFANO, O. M., BRANDI, R. J., CASSANO, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, V. 82, p. 209–218, 2001.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. L. Rapid-mix design for mechanisms of alm coagulation. *JAWWA*, V. 74, n. 4, p. 20, 1982.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, V. 53, p. 51–59, 1999.

APHA. *The Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16.ed., Washington: American Public Health Association, 2005.

AYOUB, G. M.; MERHEBI, F. Characteristics and quantities of sludge produced by coagulating wastewater with seawater bittern, lime and caustic. *Advances in Environmental Research*, V. 6, p. 277-284, 2002.

AYOUB, G. M.; MERHEBI, F.; ACRA, A.; EL-FADEL, M.; KOOPMAN, B. Seawater bittern for the treatment of alkalized industrial effluents. *Water Research*, V. 34, n.2, p. 640-656, 1999.

BALAN, D. S. L., MONTEIRO, R. T. R. Descolorization of textile índigo dye by ligninolytic fungi, *Journal of Biotechnology*, V. 89, p. 141-145, 2001.

BANCO CENTRAL DO BRASIL: Conversão de moedas. Disponível em: <<http://www4.bcb.gov.br/?TXCONVERSAO>>. Acesso em 10 de setembro de 2008.

BALTAR, C. A. M. *Flotação no tratamento de minérios*. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008.

BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. *VOGEL Análise Inorgânica Quantitativa*. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1981.

BELTRAME, L. T. C. *Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento*, 2000, 157f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BELTRAME, L. T. C. *Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Têxteis*, 2006, 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BICHARA, M. J. *Contribuição ao estudo de tratamento físico-químico da vinhaça: coagulação, floculação e sedimentação*. 1988, 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Carlos, São Carlos.

BIRCHER, K. G.; LEM, W.; SIMMS, K. M. DUSSERT, B.W. Combination of UV oxidation with other treatment technologies for the remediation of contaminated water. *Journal Advance Oxidation Technology*, V.2, n. 3, p. 435-441, 1997.

BLANCO, F. F. *Tolerância do pepino enxertado à salinidade em ambiente protegido e controle da salinização do solo*, 1999, 121f. Tese (Dissertação em Engenharia Agrônômica) – Escola Superior de Agricultura, Universidade São Paulo, Piracicaba.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Pure Application Chemical*, V. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BOM DIA BRASIL: Água ameaçada, março de 2006. Disponível em:

<<http://g1.globo.com/bomdiabrasil/0,,MUL815039-16020,00-AGUA+AMEACADA.html>>

Acesso em: 22 de março de 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. Ed. 18. São Paulo: CETESB, 1993.

CAMPOS, J. R. *Técnicas de tratamento e controle de efluentes industriais*. 1999. Apostila (curso de extensão) – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. Natal.

CHAVES, R. T. *Estudo de esmectita sódica para uso em coagulação e floculação no tratamento de águas residuárias*. 1991, 110f. Dissertação, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CLAAS, I. C.; MAIA R. A. M. *Efluentes Líquidos*. Brasília: SENAI/DN, 2003. 310 p.

CLAAS, I. C., MAIA, R. A. M. *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes*. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE Resolução nº 357, de 17 de março 2005.

COOPER, P. Removing colour from dyehouse wastewaters – a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyes and Colourist*, V. 109, p. 97-100, 1993.

COSTA, R. C. V. *Floculantes orgânicos naturais e inorgânicos para a separação de proteínas do soro de queijo*. 2002, 111f. Dissertação, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DI BERNARDO, L. *Técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1992. V. 1 e 2.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B. *Métodos e Técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. V. 1, 784 p.

DOLLOF, F. B.; THOMAS, P. O.; JOHN, B. S. Physical-chemical treatment of municipal wastewater. *Journal Water Pollution Control Federation*, V. 44, p. 361-371, 1972.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, V. B84, p. 57-71, 2001.

FASHION BUBBLES. História da indústria têxtil no Brasil. Disponível em <<http://www.fashionbubbles.com/2006/historia-da-industria-textil-no-brasil/>>. Acesso em 09 de março de 2009.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. *Chemistry of water treatment*. 2. ed. Estados Unidos: Lewis Publishers, 1998.

FIERN. *Informações sobre o pólo gás-sal*. Natal, 1999.

FUNCK, J. A. B.; BORTOLUZZI, A. V.; BORTOLUZZI, M. A. de M.; BITTENCOURT, C. F. Condutividade elétrica na estabilidade de suspensões de hidróxido de magnésio. *Caderno de Farmácia*, V.9, p. 27-31, 1993.

FONSECA, F. V. da; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; BATISTA, T. P. Estudo da degradação de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotoativado com radiação UV. In: II ENCONTRO SOBRE APLICAÇÃO AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS (EPOA), 2003. **Trabalho Técnico**. Campinas.

GALINDO, C.; PATRICE J.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advancedoxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>. Comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 130, p. 35–47, 2000.

GAO, B. Y., YUE, Q. Y., WANG, Y., ZHOU, W. Z. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. *Journal of Environmental Management*, V.82, p. 167-172, 2007.

GIROTO, J. A., *Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico*, 2002, 93f. (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo.

GONÇALVES, R. F; PIOTTO, Z. C.; RESENDE, M. B. Influência dos mecanismos de coagulação da água bruta na reciclagem de coagulantes em lodos de estações de tratamento de

água. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997, Rio de Janeiro. 1997.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, 23(1), p. 1-78, 2000.

HART, R. *Bitten by the magnesium bug*. Source Prospect (Australia) , p. 8-10, dez 1999-fev 2000.

HITZ, H. R.; HUBER, W.; RUD, R. H.; The adsorption of dyes on activated sludge. *Journal of the Society of Dyes and Colourist*, V.94, p. 71-76, 1978.

IDELOVITCH, E. Wastewater reuse by biological–chemical treatment and groundwater recharge. *Journal Water Pollution Control Federation*, V. 50, p. 2723–2740, 1978.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water Science Technology*, V.40, n.1, p. 183-190, 1999.

IRAR – INSTITUTO REGULADOR DE ÁGUAS E RESÍDUOS, 2008. Disponível em: <[http://www.irar.pt/presentationlayer/index\\_00.aspx](http://www.irar.pt/presentationlayer/index_00.aspx)>. Acesso em: 03 de junho de 2008.

KAMIDA, H. M.; DURRAN, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. *Química Nova*, V. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KAMMRADT, P. B. *Remoção de cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processo de Oxidação Avançada*, 2004, 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environmental Science Technology*, V.34, p.2162-2168, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, V.25, nº 1, P. 78-82, 2002.

LEAL, F. C. T.; LIBÂNIO, L. M. Estudo da remoção da cor por coagulação química no Tratamento convencional de águas de abastecimento. *Engenharia Ambiental e Sanitária*. V. 7, n. 3, p. 117–128, 2002.

LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, V. 51, p. 265–271, 2003.

LEME, F. P. *Teoria e técnicas de tratamento de água*. São Paulo: CETESB, 1979. p. 19-55.

LEME, F. P. *Teoria e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed., Rio de Janeiro: ABES, p. 58-60, 1990.

LUZ, A. B da; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. *Tratamento de minérios*. 4ª ed., Rio de Janeiro: Cetem, p. 497-659, 2004.

LYKLEMA, J. Surface chemistry of colloids em connection with stability. In: *The scientific basis of flocculation*. The Netherlands: Sijhoff and Noordoff, 1978.

MALIK, P.K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology*, V. 31, p. 241-250, 2003.

MANU, B. Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater. *Coloration Technology*, V. 123, p. 197-202, 2007.

McKEE, J. R.; ZANGER, M. A microscale synthesis of indigo: vat dyeing. *Journal of Chemical Education*, V. 68, A242-A244, 1991.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, V. 63, p. 315-321, 2004.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 33–50, 2003.

NUNES, J. A. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais. 4ª ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade Ltda, 2004.

OLIVEIRA, H. N. M. de. Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos, 1999, 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

O'MELIA, C.R. Coagulation and flocculation in physicochemical process for water quality control., Interscience, New York , p.61-107, 1972.

PASCOAL, F. M. M.; TREMILOSE-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais. *Química Nova*, V.28, n. 5, p. 766-772, 2005.

PECUÁRIA.COM.BR: Alimentos: faturamento cresce, carne lidera, mar 2008. Disponível em: <<http://www.pecuaria.com.br/info.php?ver=3110>>. Acesso em setembro de 2008.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 47, p. 219–256, 2004.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science Technology*, V.26, p.944-951, 1992.

POTENCIAL ZETA. Disponível em: < [http://es.wikipedia.org/wiki/Potencial\\_zeta](http://es.wikipedia.org/wiki/Potencial_zeta) >. Acesso em: março de 2009.

QMCWEB (Revista Eletrônica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina). Corantes: a química nas cores. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em: agosto de 2005.

ROCHA, D. A indústria têxtil nacional. Brasil atual, dez 2007. Disponível em: <<http://brasilatual.com.br/sistema/?p=786>>. Acesso em agosto de 2007.

RODRIGUES, M.; SARRIA, V.; EPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 151, p. 129–135, 2002.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction, *Industrial Engineering Chemical Research*, V.41, p.1436-1444, 2002.

SEMERJIAN, L. *Heavy metal removal from alkalized wastewaters using seawater liquid bittern*, 2000. MS thesis – Department of Civil and Environmental Engineering, American University of Beirut, Lebanon.

SEMERJIAN, L.; AYOUB, G. M. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, V. 7, p. 389-403, 2003.

SILVA, A. M. F. da C. *Caracterização do Efluente da ETE de uma Indústria Têxtil, Visando Possíveis Usos*, 2004, 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, D. do N. *Degradação Fotoquímica de Hidrocarbonetos da Gasolina em Efluentes Aquosos*, 2002, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, S. L. P. *Uma Análise da Indústria Salineira do Rio Grande do Norte Baseada no Modelo de Estratégia Competitiva de Porter*, 2001, 172f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Produção), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SMOLUCHOWSKI, M. V. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen. *Physical Chemical*, V. 92, p. 129–168, 1917.

SONG, G.P.; CAO, D.S.; WANG, Y.H. Color removal from reactive dye-containing wastewater. *Environmental Chemistry*, V. 5, p. 25–29, 1986.

SOUZA, K. R. *Degradação foto-Fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju*, 2005, 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, K. V. de; ZAMORA, P. P.; OLIVEIRA, A. R.; OLIVEIRA, M. A. C.; TIBURTIUS, E. L. Degradação do corante reativo (Azul QR-19) por processo foto-Fenton utilizando ferro imobilizado. In: II ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS (EPOA). Campinas, 2003.

STASNISLAW, L.; MONIKA, S.; RENATA, Z. Biodegradação, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*, V. 89, p. 175-184, 2001.

STUMM, W. *Chemistry of the solid-liquid interface*. New York: John Wiley & Sons, 428 p., 1992.

TAN, B. H.; TENG, T. T.; OMAR, A. K. M. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research*, V.34, n. 2,p. 597-601, 2000.

VIGORET, J. Le potential zeta et son application dans le traitement de l'eau potable. T.S.M. L'eau, Paris. P. 91-95, 1980.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, V. 8, p.125-131, 1975.

WANG, J.; GUAN, J.; SANTIWONG, S. R.; WAITE, D. T. Characterization of floc size and structure under different monomer and polymer coagulants on microfiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, V. 321, p.132-138, 2008.

WILLIAMS, R. A. *Colloids and surfaces engineering: application in the process industries*. 2<sup>a</sup> ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.

ZETA-METER INC. Disponível em: < <http://www.zeta-meter.com/contact.html> >. Acesso em: março de 2009.

---

## **Anexos**

---

## ANEXO 1 – CORANTES TÊXTEIS

### 1.1. Interações entre os corantes e as fibras

- **Interações de Van der Waals** são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Essa atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster utilizando no tingimento corantes com alta afinidade por celulose (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Interações Iônicas** ocorrem no caso de corantes aniônicos (ácidos) ou catiônicos (básicos); estes grupos interagem com os grupos de polaridade oposta presentes nas fibras (QMCWEB, 2005). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Interações Covalentes** são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduo nucleofílico da fibra. Exemplos característicos desse tipo de interação são as tinturas de fibra de algodão (Guaratini e Zanoni, 2000). A Figura 2.3. mostra a interação covalente entre o corante e a fibra
- **Interações de Hidrogênio** são tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (Guaratini e Zanoni, 2000). A Figura 2.4. mostra a interação de hidrogênio entre o corante e a fibra.

## 1.2. Classificação dos corantes

- **Corantes Azóicos** são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento (Guaratini e Zanoni, 2000). Em comum, eles contêm o grupo  $-N=N-$ , chamado "azo". O primeiro corante azóico utilizado comercialmente foi a crisoidina com estrutura molecular apresentada na Figura 2.5 (QMCWEB, 2005).
- **Corantes Reativos** são solúveis em água e reagem com as fibras celulósicas, lã ou seda, formando uma ligação covalente. É a mais importante classe de corantes utilizados atualmente. Apresentam solidez superior à maioria dos corantes, permitem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes (Beltrame, 2000) e são os mais apropriados para a fibra de algodão (Guaratini e Zanoni, 2000). A Figura 2.6 apresenta a reação entre o corante reativo e a fibra de algodão (QMCWEB, 2005).
- **Corantes Diretos** caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A figura 2.7. apresenta um exemplo de corante direto. A grande vantagem dessa classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Corantes Ácidos** são insolúveis em água e são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. São assim chamados por possuírem um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. A figura 2.8 exemplifica um corante ácido.
- **Corantes de Enxofre** pertencem a uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos  $(-S-)_n$ , os quais são altamente insolúveis em água. Esses compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos (Guaratini e Zanoni, 2000). Por isso, há uma tendência mundial a não mais se usar corantes ao

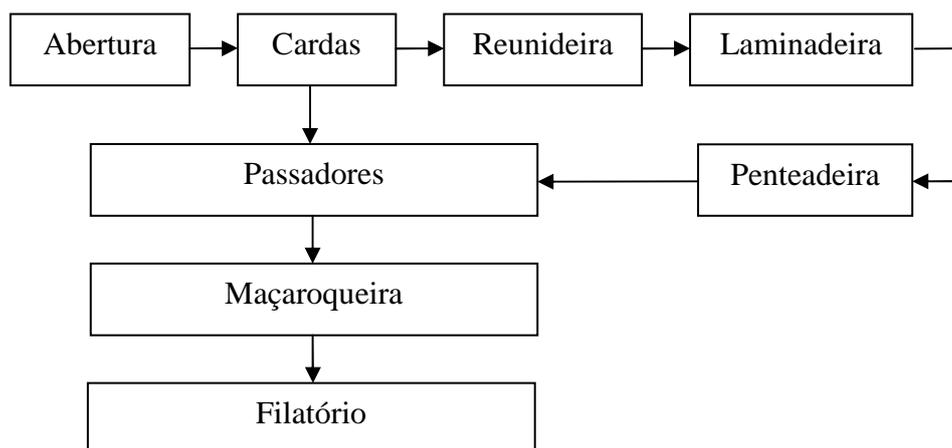
enxofre. Eles estão sendo substituídos pelos “sulfurosos ecológicos” – livres ou pobres em sulfetos – que são reduzidos por hidrocarbonetos como a glicose e oxidados por peróxido de hidrogênio (Beltrame, 2000)

- **Corantes Dispersivos** constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Essa classe de corantes tem sido utilizada principalmente em tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, polyester e poliácridonitrila (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Corantes Pré- Metalizados** são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2) como representado pela figura 2.9. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Corantes Branqueadores** também chamados de branqueadores ópticos ou branqueadores fluorescentes são utilizados para diminuir a tonalidade das fibras têxteis no estado bruto. Esses corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por radiação ultravioleta. A figura 2.10 representa uma estrutura molecular de um corante branqueador (Guaratini e Zanoni, 2000).
- **Corantes à Cuba** são insolúveis em água, mas através da redução com hidrossulfito de sódio, em meio alcalino, transformam-se em substâncias solúveis e que têm afinidade com a fibra celulósica (Beltrame, 2000). A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto (Guaratini e Zanoni, 2000).

## ANEXO 2 – PROCESSOS TÊXTEIS

### 2.1. Fiação

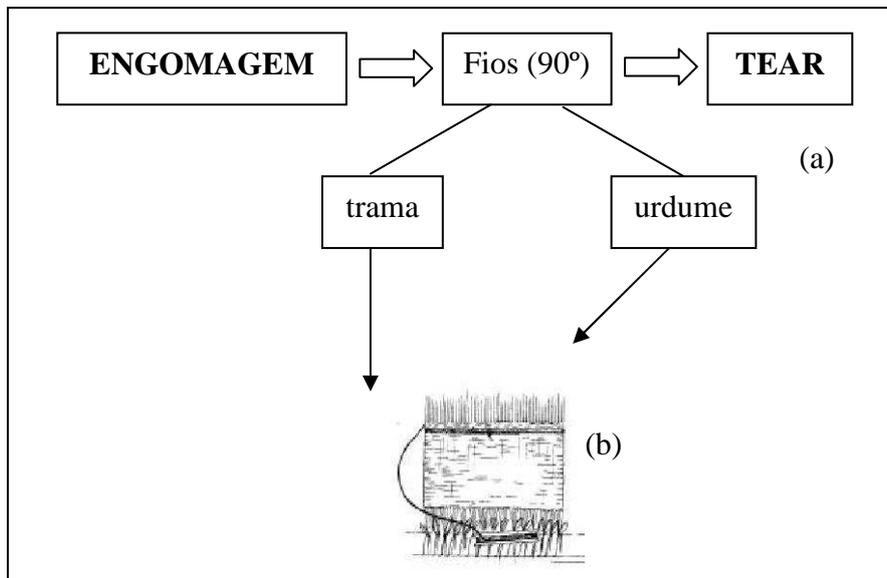
O processo de fiação tem como finalidade transformar as fibras naturais ou sintéticas em fios que podem ser comercializados dessa forma ou seguir como matéria-prima para a fabricação de tecidos conforme fluxograma a seguir.



### 2.2. Tecelagem

Durante essa operação há a transformação dos fios em tecidos propriamente dito. Existem três tipos de tecelagem: de tecido não tecidos, de tecido de malha e de tecidos planos. Os tecidos não tecidos são têxteis produzidos a partir de mantas fibrosas estendidas obtidas pela reunião de fibras suspensas no ar ou por ação eletrostática e ligadas pela aplicação de adesivos ou pela utilização de fibras termoplásticas unidas sob calor e pressão. Estes adesivos aplicados na forma de “spray” são polímeros em emulsão que conferem características de maciez, flexibilidade e elasticidade (Beltrame, 2000). Outra forma de obtenção de não tecidos é a adição direta das fibras à emulsão de polímeros, formando uma suspensão que é depositada na forma de filme e secada. Estes produtos têm grande aplicação na produção de fraldas descartáveis, absorventes higiênicos entre outros (Alcântara e Daltin, 1996). Os tecidos de malha são obtidos através do entrelaçamento de fios em forma de laçadas, feitas por um conjunto de agulhas com um só fio que corre em forma de espiral. Para facilitar a tricotagem é freqüente proceder a lubrificação ou parafinação dos fios para reduzir o coeficiente de atrito e, conseqüentemente, as tensões e as quebras nos fios. A parafinação é aplicada em fios de algodão que não receberam a ensimagem antes da fiação, enquanto que fios sintéticos recebem óleos de ensimagem ou lubrificantes (Araújo e Castro, 1987).

Os tecidos planos caracterizam-se pelo entrelaçamento de dois sistemas de fios paralelos formando através de ligamentos um ângulo de 90°. O primeiro sistema é composto por fios que entram no tear no sentido do comprimento do tecido, chamado urdume. O segundo sistema é denominado trama e é composto por fios que cruzam alternadamente os fios de urdume no sentido da largura do tecido (Beltrame, 2000) de acordo com a figura a seguir.



Para evitar o rompimento dos fios de urdume devido ao atrito e tensão durante a tecelagem é necessário submetê-los à engomagem antes da tecelagem (Beltrame, 2000). O processo de engomagem consiste em um banho que impregna e reveste os fios com substâncias adesivas, formando um filme (Beltrame, 2000). Normalmente, são utilizados dois tipos básicos de goma: a goma de fécula de mandioca e as gomas sintéticas à base de poliacrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (Martins, 1997). Na engomagem os deságües são intermitentes e se devem à lavagem dos cozinhadores de goma e dos foulards da engomadeira. Embora a goma apresente uma DBO elevada, a quantidade expulsa é muito reduzida, comparando-se com a carga e quantidade de efluentes gerados no beneficiamento (Beltrame, 2000).

### 2.3. Beneficiamento

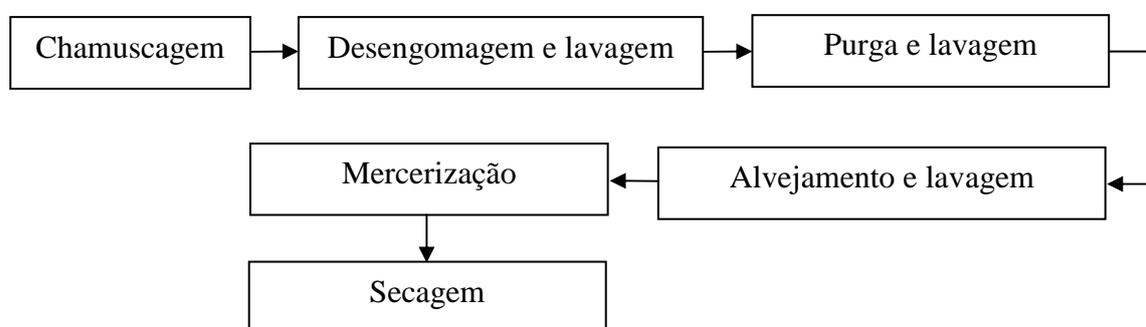
O beneficiamento engloba todas as etapas de transformação do tecido quanto à aparência, aumento da resistência, toque, capacidade de absorção de água etc. Essas etapas são: pré-tratamento, tinturaria e acabamento final como mostrado no fluxograma a seguir.

É durante o beneficiamento que são gerados os efluentes têxteis (Beltrame, 2000).



O pré-tratamento visa eliminar as impurezas naturais ou agregadas do substrato têxtil, preparando-o para os processos químicos que o seguem. Esse processo envolve as etapas de chamuscagem, desengomagem, purga, alvejamento, mercerização e secagem como mostrado no fluxograma a seguir.

### PRÉ-TRATAMENTO



A chamuscagem é o processo de queima da penugem do pano, obtida pelo contato do mesmo com a chama direta (Martins, 1997).

A desengomagem é o processo que visa a remoção da goma tornando o material mais absorvente (Beltrame, 2000). Esse processo ocorre por meio da solubilização, hidrólise ou oxidação da goma (Silva, 2004).

A desengomagem oxidativa além de reduzir estágios do pré-tratamento, economizando tempo e insumos, pode ser usada para gomas solúveis ou não e, além disso, reduz a relação DQO/DBO do efluente (Hickman, 1993).

Segundo Araújo e Castro (1986) a fibra de algodão é em média constituída por 90% de celulose e 10% de impurezas. Entre essas impurezas estão gorduras, ceras, pectinas e sais minerais que concedem à fibra um caráter hidrófobo e impedem as operações de beneficiamento.

A purga (ou cozinhamento alcalino) é o processo que tem a finalidade de remover da superfície das fibras ceras naturais, óleos lubrificantes ou agentes de pós enceragem que possam prejudicar a uniformidade de umectação do tecido nas etapas seguintes (Beltrame, 2000).

O alveijamento é especialmente indicado nos casos em que o tecido acabado é branco ou tinto com cores claras e tem a finalidade de eliminar o corante natural que se encontra sobre as fibras (Beltrame, 2000).

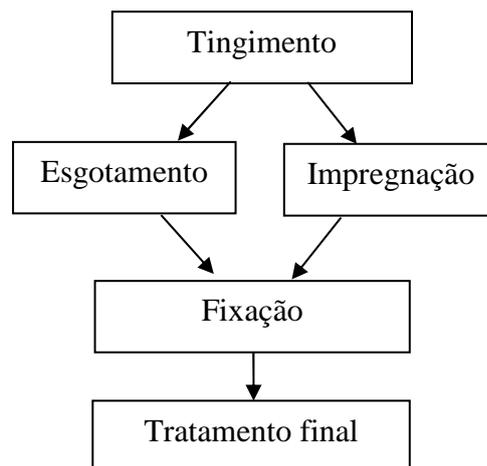
São utilizados agentes oxidantes como: hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou clorito de sódio, além de produtos auxiliares seqüestrantes de ferro e magnésio, como: acrilatos, EDTA, ácido cítrico ou ácido oxálico para evitar que ocorram oxidações localizadas (catalisadas por esses metais – Fe e Mg) ocasionando manchas ou furos no tecido e também, evitar a redeposição de tensoativos ou corantes (Beltrame, 2000).

O alvejante mais utilizado tem sido o peróxido de hidrogênio porque o hipoclorito além de degradar a celulose, forma halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX) no efluente e o clorito de sódio libera dióxido de cloro que é um gás tóxico e muito corrosivo (Beltrame, 2000).

A mercerização é um processo utilizado para tecidos 100% algodão que são tratados com a aplicação de banho por soda cáustica concentrada e logo após por acidificação para que se possa obter uma neutralização final. O objetivo desse processo é conferir brilho ao tecido, aumentar a afinidade tintorial e obter resistência. Os efluentes gerados pela mercerização possuem baixos valores de DBO como também baixas concentrações de sólidos totais.

O tecido após ter sido beneficiado segue para ser tingido obedecendo o fluxograma a seguir.

## TINTURARIA



A tecnologia moderna no tingimento consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras. Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do

corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (Guaratini e Zanoni, 2000). Esse banho é responsável pela cor, sólidos dissolvidos e os altos valores de DQO e DBO contidos no efluente da indústria têxtil.

Dessa forma, as características desses efluentes dependem também dos corantes utilizados, da fibra têxtil e do método de tingimento empregado no processo.

Os metais pesados são outros compostos provenientes principalmente do efluente do tingimento que podem ser originados da própria molécula do corante como é o caso do cromo nos corantes ácidos ou do cobre nos corantes diretos, podendo também, ser originários de outros materiais utilizados no processo de tingimento (Silva, 2004).

Após ter sido tingido ou estampado, o tecido segue para o acabamento final com o objetivo de torná-lo mais adequado conforme a sua aplicação (Araújo e Castro, 1987).

Nesse processo são utilizados produtos com diversas finalidades para aumentar a qualidade final do tecido. Entre eles, estão:

- Ácidos graxos ou ceras para aumentar o brilho;
- Acrilatos para aumentar a resistência;
- Formol com ação bactericida;
- Sais quaternários de amônio ou silicones para amaciar;
- Aplicações de anti-mofo.

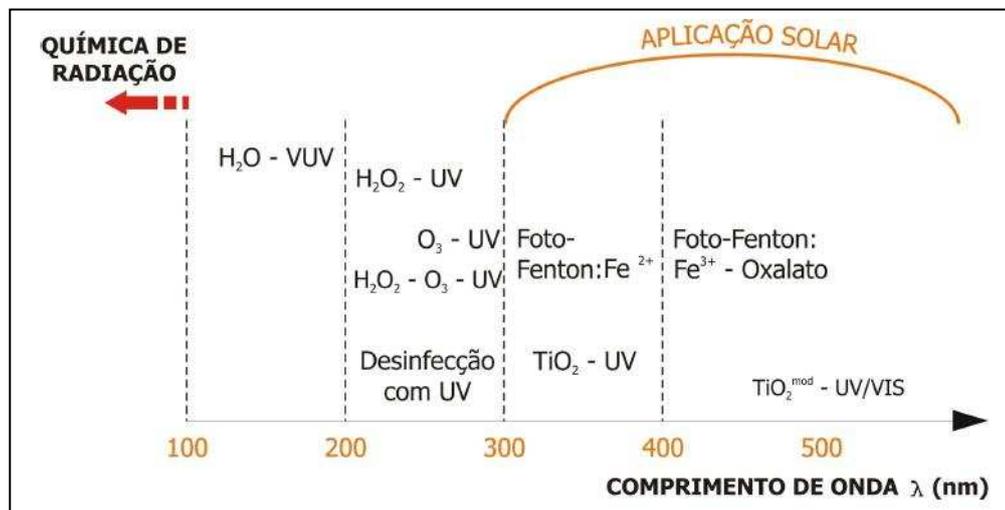
### ANEXO 3 – TABELA DE CONVERSÃO DE °Be PARA g/L

Conversão de °Be para g/L (Salina Diamante Branco, 2005).

°Be	NaCl	Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Litro
3	30,2	1,76	5,18	3,30	1000
4	32,8	1,91	5,63	3,58	920
5	38,9	2,27	6,69	4,26	774
6	46,6	2,76	8,00	5,10	647
7	55,9	3,25	9,59	6,11	540
8	63,4	3,69	11,88	6,93	476
9	71,5	4,17	12,27	7,82	422
10	81,3	4,74	13,96	8,89	371
11	92,0	5,36	15,79	10,06	328
12	102,6	5,98	17,61	11,22	294
13	113,4	6,61	19,47	12,40	266
14	124,2	7,24	21,31	13,52	243
15	135,9	7,92	23,33	14,86	222
16	148,6	7,72	25,51	16,25	203
17	162,2	7,02	27,84	17,74	186
18	176,5	6,32	30,29	19,29	171
19	189,8	5,62	32,57	20,75	159
20	203,9	4,92	35,00	22,29	148
21	217,1	4,10	37,30	23,70	139
22	232,1	3,50	39,80	25,30	130
23	247,3	3,30	42,40	27,00	122
24	260,1	3,00	44,60	28,40	116
25	269,4	2,30	46,90	29,40	112
26	280,0	2,00	31,70	33,00	100
27	269,5	1,60	30,50	51,50	64
28	252,2	1,10	116,30	75,00	44
29	229,0	0,70	141,10	91,60	36
30	223,2	0,00	168,30	110,00	31
31	212,8	0,00	185,52	122,20	27

## ANEXO 4 – PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

A Figura a seguir apresenta os diversos POA para comprimentos de onda específicos.



Existem diversos processos que são classificados como POA:

- Reações de Fenton e foto-Fenton;
- Fotocatálise heterogênea usando semicondutores, por exemplo, UV/TiO<sub>2</sub>;
- Oxidação química com hipoclorito;
- Irradiação direta do contaminante ou fotólise;
- Irradiação com feixe de elétrons, raios-X ou raios gama;
- Descarga elétrica não-térmica;
- Oxidação com água supercrítica;
- Oxidação catalítica por via úmida;
- Irradiação ultrasônica (sonólise);
- Cavitação eletrohidráulica.

Esses processos podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos como citado por Huang *et al.* (1993) e sub-divididos quanto ao uso ou não de radiação no processo, conforme apresentado na Tabela a seguir.

Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos com e sem radiação UV.

Homogêneos		Heterogêneos	
com irradiação	sem irradiação	com irradiação	sem irradiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> /UV (foto-Fenton)		O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
		Catalisador/UV	
		Catalisador/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	

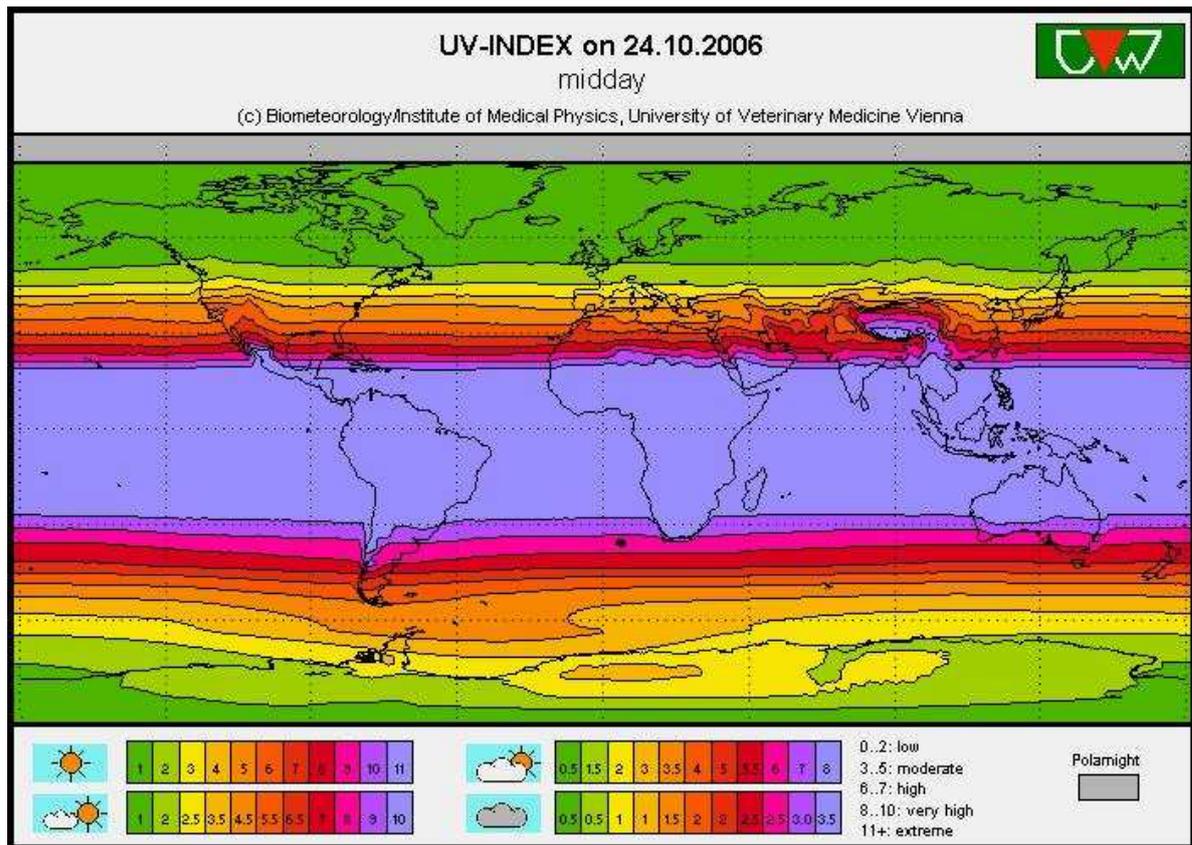
#### 4.1. Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta utilizada no processo fotoquímico pode ser artificial ou natural, obtida através de lâmpadas e luz solar, respectivamente.

A radiação ultravioleta é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm). Em comprimentos de onda inferiores a 200 nm é denominada radiação UV-V ou radiação UV em vácuo (Kammradt, 2004 *apud* Oppenländer, 2003).

A radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. A maior parte das lâmpadas utilizadas em tratamento de efluentes emite UV com 254 nm de comprimento de onda. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV (Kammradt, 2004). Normalmente essas lâmpadas são compostas de carcaças de quartzo (Figawa, 1997). Carcaças construídas em vidro boro silicato são mais econômicas, porém absorvem a luz UV reduzindo consideravelmente a eficiência do processo.

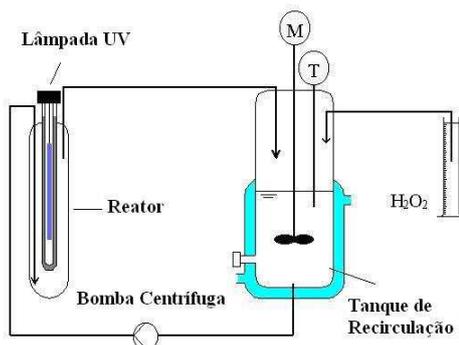
A luz solar mostra-se como uma excelente alternativa de fonte de energia, especialmente para os países localizados entre os Trópicos de Câncer e Capricórnio, pois além de renovável, provê a terra com imensa quantidade energética, como pode ser visto na Figura a seguir. A incidência diária de energia por quilômetro quadrado nessas regiões corresponde a 3000 toneladas de carvão (Silva, 2002).



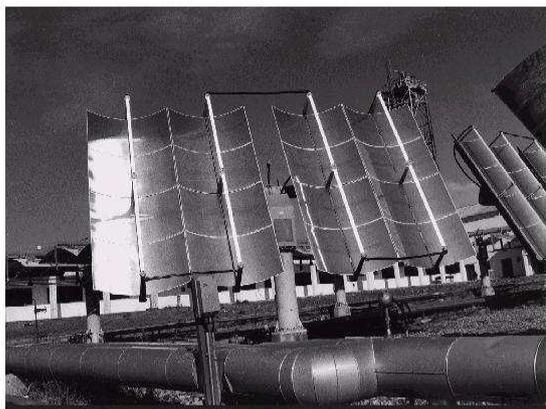
## 4.2. Reatores fotoquímicos

As reações foto-Fenton ocorrem em reatores conhecidos como fotoquímicos. Eles podem ser de bancada utilizando uma lâmpada de mercúrio como fonte de radiação UV ou podem ser solar que captam a radiação emitida pelo sol e a utiliza nos processos de oxidação avançada.

O Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte possui ambos os reatores que são utilizados no desenvolvimento de pesquisas nesta área e estão disponíveis para uso. Na figura a seguir, pode ser visualizado o reator fotoquímico de bancada.



O reator solar pode ser do tipo parabólico ou filme. O reator parabólico concentra a radiação direta em um único ponto. Ele reflete a radiação que atinge seus espelhos, fazendo a mesma convergir num tubo central por onde passa o efluente a ser tratado. O reator filme tem uma superfície de contato maior entre o efluente e a radiação solar incidente. Isto é obtido fazendo o efluente passar por uma placa sob uma vazão devidamente controlada, de forma a obter um filme de líquido, que sofrerá a ação desta radiação.



Reator parabólico



Reator do tipo filme

As Figuras a seguir mostram os reatores parabólico e filme disponíveis no Laboratório de fotoquímica e equilíbrio de fases da UFRN.



Reator parabólico



Reator do tipo Filme

### 4.3. Principais influências nos processos fotoquímicos

Para os processos fotoquímicos a transparência óptica do líquido a ser tratado é de grande importância. O aumento da turbidez diminui a eficácia da ativação dos oxidantes

através dos raios UV devido ao espalhamento dessa radiação por outras substâncias contidas no meio reacional (Kammradt, 2004). Havendo presença de turbidez no meio, esse deverá ser previamente clarificado.

A eficiência do processo pode ser reduzida na presença de altas concentrações de carbonato, bicarbonato e cloreto. Estes íons podem reagir com os radicais hidroxila (Equações a e b), competindo assim, com os substratos orgânicos (Andreozzi *et al.*, 1999; Silva, 2002).

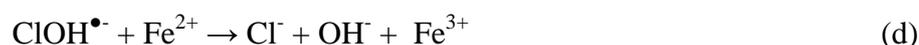


Surfactantes anfóteros utilizados no processo têxtil consomem consideravelmente radicais hidroxila e absorvem radiação no comprimento de onda de 253,7 nm funcionando como filtros internos (Galindo *et al.*, 2000)

Existe também uma limitação com relação ao nível de concentração dos poluentes que só poderá ser de no máximo 5g/L de carbono orgânico dissolvido ([www.sbrt.ibict.br](http://www.sbrt.ibict.br)).

Alaton *et al.* (2003) investigaram a influência do pH e das dosagens de oxidantes sobre diversos POA, concluindo que valores de pH próximos de 3 podem favorecer a remoção de carbono orgânico total (COT) em processos utilizando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando se trata de remoção de cor, entretanto, seus experimentos demonstraram que valores de pH próximos à neutralidade seriam mais indicados. Porém, Malik e Saha (2002) obtiveram uma melhor degradação dos corantes diretos Blue 2B (B54) e Red 12B (R31) em pH 3. Luna (2005) cita que o processo foto-Fenton pode ser aplicado com alta eficiência mesmo em pH neutro ou levemente alcalino, desde que esteja sendo usado para degradação de aromáticos. Isto decorre da formação de ácidos orgânicos durante o processo oxidativo.

Luna (2005) observou, também, que a alta salinidade não prejudicou a eficiência na degradação do herbicida 2,4-D utilizando o processo foto-Fenton. Entretanto, Lou e Lee (1995) relataram que o efeito do íon cloreto na destruição de BTX passa a ser significativa a partir de 900 mg/L. Já Dutta *et al.* (2001) e Malik e Saha (2002) relataram que a presença de sais de cloreto diminuiu a taxa de degradação dos corantes azul de metileno e Blue 2B e Red12B, respectivamente, ambos utilizando o processo Fenton. Isto ocorreu, provavelmente, devido à reação deste íon com o radical hidroxila como mostrado nas Equações (c e d).



## ANEXO 5 – PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE

### 5.1. Preparação da solução de corante

O corante coletado na indústria já estava reduzido à leucoíndigo na forma de solução com concentração de 350g/L de Índigo Blue armazenado em um tanque inertizado com N<sub>2</sub> para evitar a sua oxidação. Essa amostra de corante foi chamada de solução bruta e após a diluição foi chamada de solução padrão e calculada a sua concentração.

Foram realizadas duas coletas na entrada do processo de tinturaria da fábrica. Na 1ª vez, o coletor foi pesado previamente em uma balança analítica do laboratório do NUPEG, cheio com a solução bruta de corante, fechado e levado de volta para o laboratório do NUPEG para preparar uma solução com concentração conhecida de corante, porém a amostra estava muito concentrada, solidificando uma parte e dificultando bastante sua dissolução. Na 2ª vez, o coletor com capacidade menor, aproximadamente 200 mL, foi pesado vazio, cheio quase na sua totalidade com água destilada, pesado novamente e levado à indústria para a coleta do corante. Foi coletada uma pequena quantidade do corante que em contato com a água reduziu sua concentração permitindo a preparação posterior da solução padrão. A massa do corante foi determinada pesando o coletor ao final da coleta. Foi utilizado 2,5 L de água destilada para preparar a solução padrão.

### 5.2. Cálculo da concentração da solução padrão de corante

Os cálculos para determinação da concentração final foram os seguintes:

Dados:

Coletor vazio = 28,8438 g

Coletor com água = 164,7316 g

Coletor com água e corante = 203,6000 g

Coletor após retirada do corante (com residual) = 29,3250 g

Densidade da solução bruta = 1,17 g/mL (informação repassada pelo gerente de engenharia da indústria)

Concentração de índigo na solução bruta = 350 g/L (informação repassada pelo gerente de engenharia da indústria)

Volume de água destilada para preparar a solução padrão = 2.500 mL

### Cálculos:

$$\text{Perda de corante} = 29,3250 - 28,8438 = 0,4812 \text{ g}$$

$$\text{Massa da solução bruta} = 203,6000 - 164,7316 - 0,4812 = 38,3872 \text{ g}$$

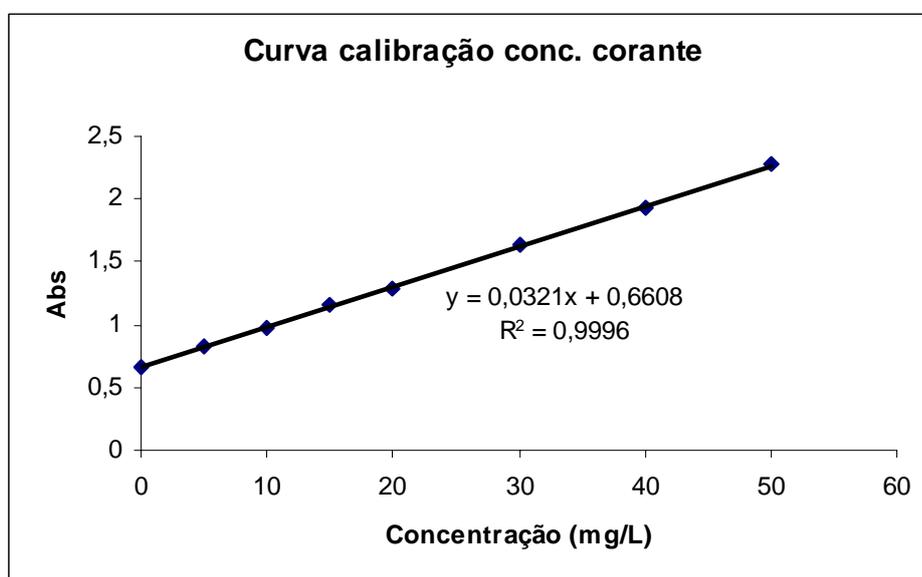
$$\text{Volume da solução bruta} = 38,3872 \times 1,17 = 32,8096 \text{ mL}$$

$$\text{Massa de Índigo Blue} = 32,8096 \times 350 / 1000 = 11,483 \text{ mg}$$

$$\text{Concentração de índigo na solução padrão} = 11,483 \times 1000 / 2,532,8 = 4,538,86 \text{ mg/L}$$

### 5.3. Curva de calibração

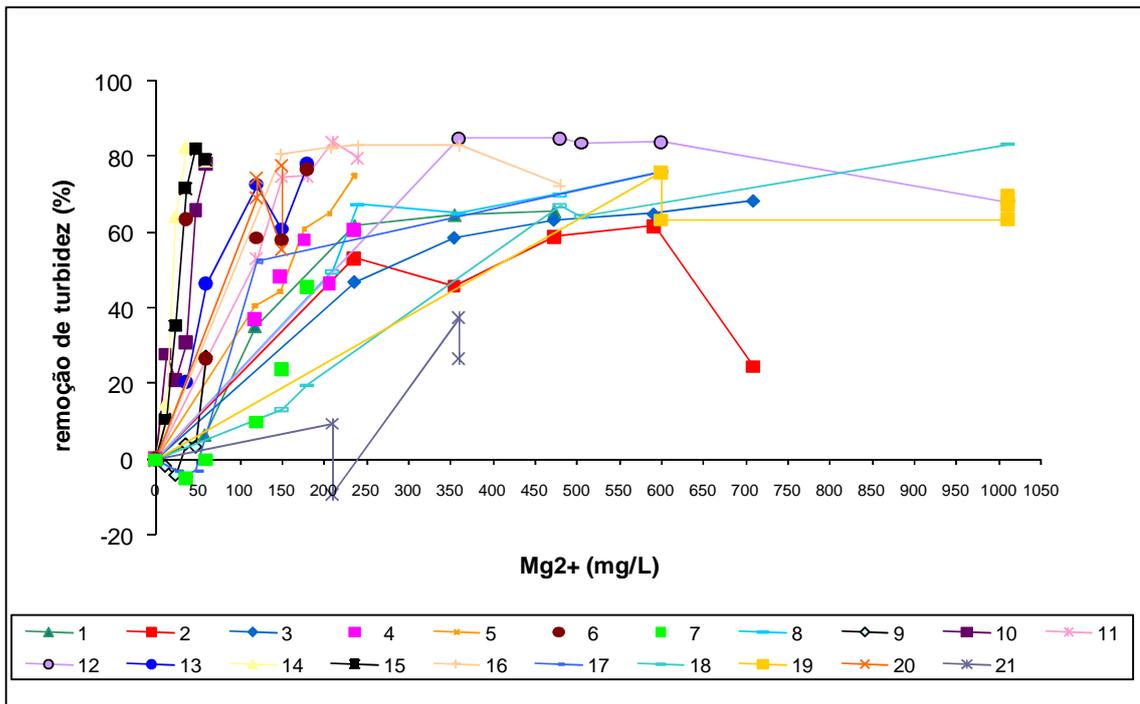
Com a solução padrão foi realizada uma varredura para determinar o comprimento de onda de maior absorção. O comprimento encontrado foi 665 nm. A partir daí, toda análise para determinação da concentração de corante nos experimentos foi realizada utilizando esse comprimento. Em seguida, foi preparada uma curva de calibração. A concentração máxima para leitura no espectrofotômetro de absorção molecular da marca Biocron foi 50 mg/L com absorção de 1,926. A curva foi construída com as concentrações 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 mg/L gerando um valor de  $R^2 = 0,9996$ .



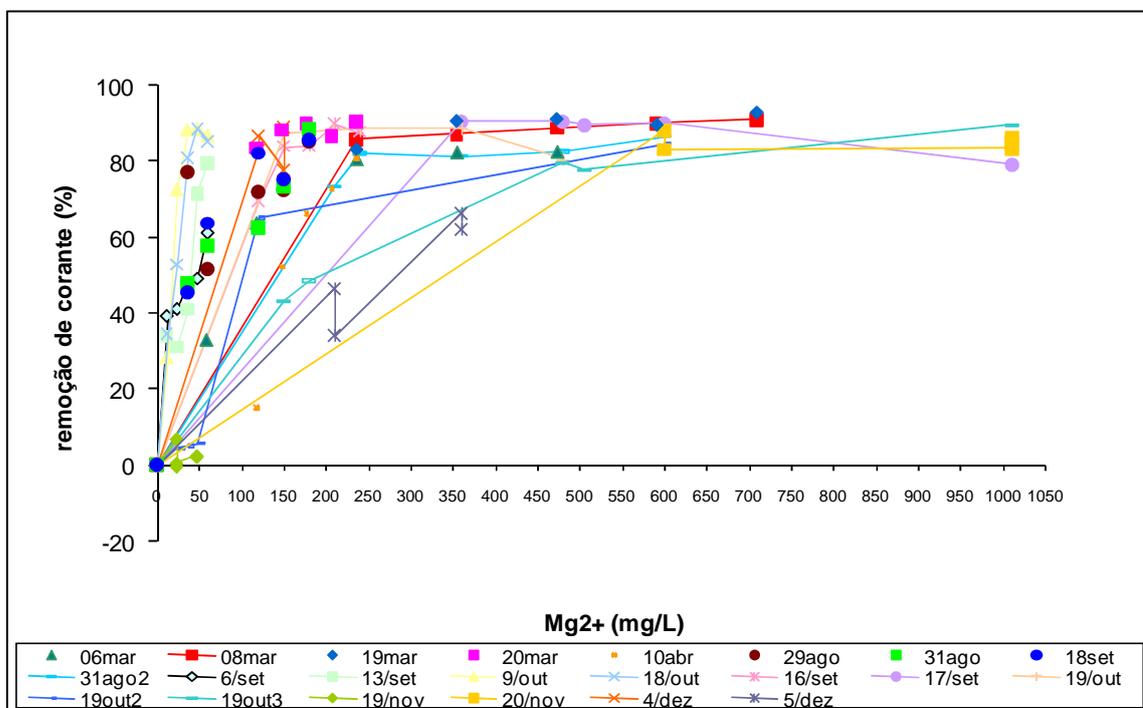
Com a curva de calibração pronta, foi analisada a concentração de corante presente no efluente industrial e preparada uma solução sintética com a solução padrão na mesma concentração.

Após 1 ano de pesquisa utilizando a amostra de corante coletada inicialmente, foi necessário realizar outra coleta. A nova amostra apresentou características de turbidez e cor diferente da primeira. A turbidez foi menor e a cor verdadeira maior, indicando menor presença de índigo precipitado e maior quantidade de leucoíndigo. Os experimentos realizados com essa nova amostra de corante não foram acompanhados com a análise de concentração de corante. Os parâmetros analisados nas soluções sintéticas de corante utilizadas nos experimentos foram turbidez, cor aparente e cor real.

**ANEXO 6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS PRELIMINARES  
COM  $MgCl_2$  E AMOSTRA SINTÉTICA**



Taxa de remoção de turbidez com o sal  $MgCl_2$  em amostra sintética (2007). turbidez<sub>0</sub> = 256 a 720 UNT; pH = 10,9 a 10,97.



Taxa de remoção de corante com o sal  $MgCl_2$  em amostra sintética (2007). [corante]<sub>0</sub> = 71,7 a 136 mg/L; pH = 10,9 a 10,97.

**ANEXO 7 – RESULTADOS DE CLARIFICAÇÃO DE AMOSTRA SINTÉTICA DE ÍNDIGO COM A-M.**

**Período: de fevereiro/2008 a outubro/2008**

**Ensaio 1 (11/02/08)**

Conc	Turb.	Efic. Turb	Corante	Efic. Corante	Cor aparente	Efic. Cor apar	Cor verd	Efic. Cor verd
Mg2+	448	0,00	120,70	0,00	2900,00	0,00	548	0,00
	33	92,63	4,67	96,13	104,00	96,41	17	96,90
	20	95,54	3,47	97,12	67,00	97,69	17	96,90
	16	96,43	3,03	97,49	53,00	98,17	17	96,90
	17	96,21	3,10	97,44	52,00	98,21	16	97,08
	18	95,98	3,13	97,41	53,00	98,17	17	96,90

**Ensaio 2 (11/02/08)**

Conc	Turb.	Efic. Turb	Corante	Efic. Corante	Cor aparente	Efic. Cor apar
Mg2+	452	0,00	119,66	0,00	2930,00	0,00
	413	8,63	69,21	42,16	2150,00	26,62
	226	50,00	37,34	68,79	1060,00	63,82
	63	86,06	8,53	92,87	202,00	93,11
	20	95,58	3,19	97,33	55,00	98,12
	8	98,23	2,17	98,19	22,00	99,25

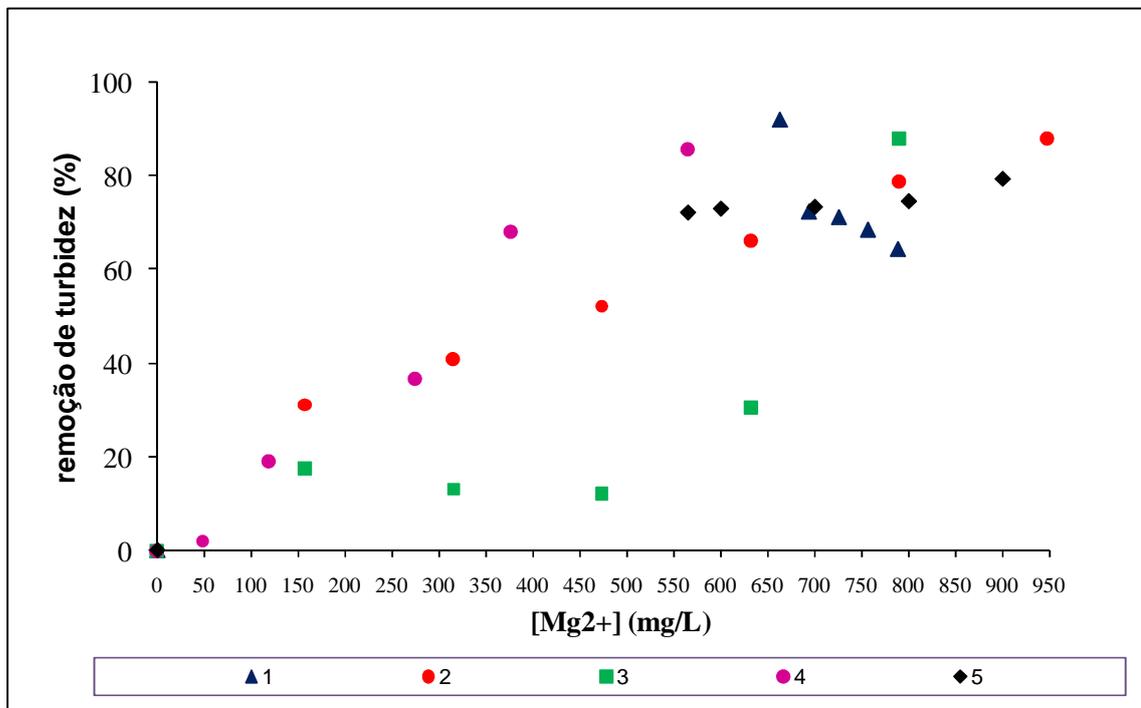
**Ensaio 3 (21/07/08)**

Conc Mg2+	Efic. Turb.		Cor		Efic. Cor		Cor verd	Efic. Cor		diâmetro	condutiv	%		pot zeta	pH <sub>f</sub>	COD
	Turb.	Efic.	apar	Cor	apar	verd		cond	cond							
0	353,00	0,00	2590,00	0,00	1380,00	0,00	253,40	4416	-60,33	12,03						
5	337,00	4,53	2270,00	12,36	760,00	44,93	322,30	4829	-56,87	12,02						
10	286,00	18,98	1850,00	28,57	219,00	84,13	417,00	5103	-50,64	11,96						
35	61,00	82,72	222,00	91,43	20,00	98,55	2774,10	6417	-29,19	11,83						
55	35,00	90,08	120,00	95,37	18,00	98,70	11433,40	7252	-13,03	11,69						
113	28,00	92,07	91,00	96,49	27,00	98,04	4341,00	9757	16,87	10,8						

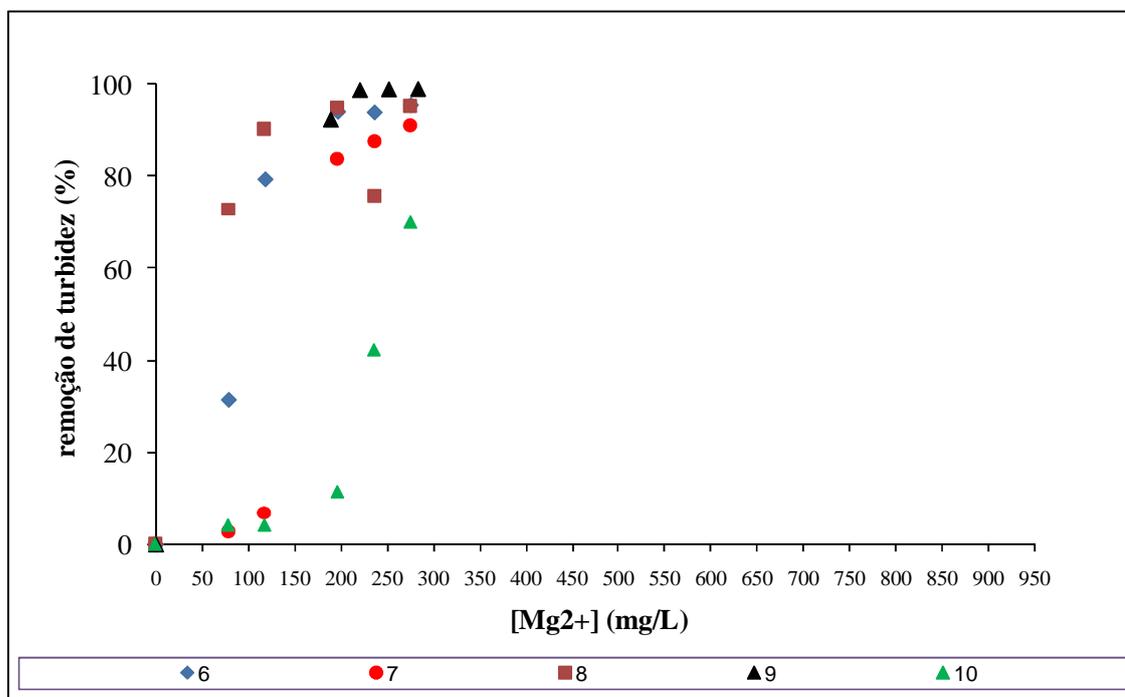
**Ensaio 4 (29/07/08)**

Conc Mg2+	Efic. Turb.		Cor		Efic. Cor		Cor verd	Efic. Cor		diâmetro	condutiv	%		pot zeta	pH <sub>f</sub>	COD	Efic. COD
	Turb.	Efic.	apar	Cor	apar	verd		cond	cond								
0	517,00	0,00	2520,00	0,00	720,00	0,00	658,3	9972	-53,73	12,4	90,58	0,00					
5	501,00	3,09	2380,00	5,56	131,00	81,81	1290,8	10198	-44,96	12,38	0,00						
10	354,00	31,53	1570,00	37,70	64,00	91,11	1850,7	10704	-37,72	12,37	4,96						
35	90,00	82,59	296,00	88,25	17,00	97,64	1457,9	11489	-28,16	12,31	12,66						
55	44,00	91,49	128,00	94,92	16,00	97,78	3396,8	12455	-15,78	12,23	22,13						
113	24,00	95,36	63,00	97,50	16,00	97,78	63139,4	13676	-9,11	12,08	34,10						

**ANEXO 8 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS PRELIMINARES COM A-ME EFLUENTE**



(a)



(b)

Taxa de remoção de turbidez com efluente coletado (a) no tanque de equalização ( $pH_0 = 9,0$  a  $9,7$ ) e (b) na entrada do tanque de equalização ( $pH_0 = 11,4$  a  $12,4$ );  $pH$  do experimento =  $10,5$ .

## ANEXO 9 – PADRÃO SEEL/DIN

Padrões para recebimento de Efluentes no Sistema de Esgotamento de Efluentes Líquidos (SEEL) do DIN.

<b>Parâmetros</b>	<b>Limite (exceto pH, valores máximos)</b>
<b>G</b>	
<b>Grupo A</b>	
Temperatura (°C)	40
Ph	6 - 9
Relação DQO/DBO	Menor ou igual a 4
DQO (mg/L)	*
DBO (mg/L)	*
Cor verdadeira (uH)	300
Óleos & Graxas (mg/L)	75
Sólidos Totais (mg/L)	300
Sólidos Sedimentáveis (ml/L)	5
Diâmetro Máximo Partículas (cm)	1,5
Lançamento dos efluentes	Vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média diária
<b>Grupo B</b>	
Sais Dissolvidos (mg/ℓ)	20.000
Cianetos (mg/ℓ)	2
Cloretos (mg/ℓ)	10.000
Sulfatos (mg/ℓ)	500
Sulfetos (mg/ℓ)	10
Fosfatos (mg/ℓ)	15
Fluoretos (mg/ℓ)	20
Nitrogênio Amoniacal(mg/ℓ)	50

### Grupo C

Metais Pesados (somatório) (mg/ℓ)	5
Arsênico (mg/ℓ)	1
Cádmio(mg/ℓ)	0,5
Chumbo (mg/ℓ)	1
Cobalto (mg/ℓ)	1
Cobre (mg/ℓ)	1
Cromo Total (mg/ℓ)	3
Cromo Hexavalente (mg/ℓ)	0,5
Estanho (mg/ℓ)	30
Mercúrio (mg/ℓ)	0,002
Ferro (mg/ℓ)	30
Níquel (mg/ℓ)	1
Prata (mg/ℓ)	0,01
Selênio (mg/ℓ)	1
Vanádio (mg/ℓ)	1
Zinco (mg/ℓ)	3

### Grupo D

Fenóis (mg/ℓ)	100
Detergentes (mg/ℓ)	10

### Grupo E

Substâncias Radioativas	<b>N.A.</b>
Substâncias Aderentes	<b>N.A.</b>
Substâncias Tóxicas	<b>N.A.</b>
Substâncias Inflamáveis	*
Cloro Ativo	<b>N.A.</b>

**N.A. - Não Admissível**

**\* - Não se aplica**

## **ANEXO 10 – COTAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**

SEGUE COTAÇÃO:  
SEGUE FICHA TÉCNICA ANEXO P/ ANÁLISE.

ÁCIDO SULFÚRICO 98%

30.000 KG (À GRANEL)

R\$ 1,20 / KG (COLOCADO EM NATAL-RN)

PAGTO: 28 DIAS

OBS.: NESTE TIPO DE FORNECIMENTO É NECESSÁRIO QUE TENHAM TANQUE DE ARMAZENAGEM, DO CONTRÁRIO SÓ SERÁ POSSÍVEL O FORNECIMENTO POR BOMBONAS.

90 KG (BOMBONA NOVA DE 90 KG)

R\$ 3,50 / KG (COLOCADO EM NATAL-RN)

PAGTO: À VISTA

ENTREGA EM 7 DIAS ÚTEIS.

DISPONIBILIDADE IMEDIATA.

IMPOSTOS INCLUSOS.

PROPOSTA VÁLIDA COM PRÉVIA CONFIRMAÇÃO, SUJEITA A ALTERAÇÃO E CONSULTA DE ESTOQUE.

QUALQUER DÚVIDA ENTRE EM CONTATO!

ATT.

Rúbia Rezende

rubia@basequimica.com.br

(16) 2101.1282