



Reutilização de águas de tingimento através de Nanofiltração

CARLOS ANTÓNIO MARTINS GONÇALVES CAMELO
Outubro de 2011



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Reutilização de águas de tingimento através de Nanofiltração

Carlos António Martins Gonçalves Camelo

Novembro de 2011

Orientação: Prof^a Doutora Margarida Ribeiro
Co-Orientação: Prof^a Doutora Teresa Sena Esteves

Agradecimentos

Esta dissertação só foi exequível devido à colaboração de algumas pessoas, que sempre me apoiaram incondicionalmente nos momentos menos bons, às quais quero demonstrar o meu reconhecimento e agradecer:

- À Empresa Têxtil Adalberto Pinto da Silva, SA, por ter tido a amabilidade de facultar os corantes e outros materiais, não esquecendo em particular do Eng^o Mirra que demonstrou sempre disponibilidade para me receber e dar toda a sua ajuda no desenrolar do trabalho.
- Às minhas Orientadoras, Eng^a Margarida Ribeiro e Eng^a Teresa Esteves, que estiverem sempre presentes e atentas ao desenvolvimento deste trabalho, dando sugestões sempre com o intuito da valorização do mesmo. Também não posso deixar de referir o “apoio moral” dado nas alturas em que apareciam obstáculos.
- À Eng^a Marília Baptista que partilhou do mesmo espaço (LT) dezenas de horas, estando sempre disponível em esclarecer e ajudar nos ensaios por mim realizados.
- Ao Eng^o Tomás Albergaria que me ajudou sempre que foi solicitado, trocando por vezes opiniões sobre determinados procedimentos.
- À Eng^a Aurora Silva por toda a sua disponibilidade em ajudar e esclarecer sobre os ensaios efectuados no laboratório de MIA.
- À Doutora Teresa Teles que disponibilizou o laboratório do GRAQ, para a realização de ensaios a um dos parâmetros que foi avaliado no decorrer do trabalho.
- À professora Teresa Sá Pinto por ter a amabilidade em colaborar na elaboração do Abstract.
- Ao professor Luís Ferreira que colaborou na formatação de alguns aspectos do relatório.
- À minha família que foi tolerante durante este período temporal das minhas ausências no seio familiar, tendo-me apoiado de corpo e alma nas alturas mais difíceis.
- E a todos que, de uma maneira geral, contribuíram directa ou indirectamente para este trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

Este trabalho na área dos processos físicos de separação por membranas, nomeadamente, a nanofiltração (NF), tem como objectivo principal a recuperação dos efluentes resultantes das águas da 3ª lavagem utilizadas na operação de tingimento de fibras de algodão, com corantes reactivos. Estão inerentes as problemáticas: da escassez da água como matéria-prima na vertente de água potável; da diminuição de efluentes que necessitam de tratamentos devido à sua carga poluente; da recuperação sempre que seja viável dos produtos químicos adicionados nesta fase de tratamento das fibras de algodão e por último e não menos importante, da energia contida nestes efluentes que vão para o esgoto a temperaturas na ordem dos 50 °C.

A metodologia adoptada na realização deste trabalho consistiu, inicialmente num estudo sobre os trabalhos realizados até hoje nesta área, seguindo-se a recolha dos efluentes na empresa “Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva, S.A.” (ETAPS) e posterior estudo da recuperação dos efluentes em causa pelo processo de NF utilizando a membrana NF270-2540 da empresa FILMTEC. Os efluentes estudados no presente trabalho continham corantes reactivos sendo um corante azul-claro (CAC) de composição (Amarelo Brill Remazol GL 150% + Azul Brillhante Remazol BB 133% + Azul Turqueza Remazol G) e o outro corante azul-marinho (CAM) de composição (Preto Remazol B 133% + Vermelho Remazol RGB + Amarelo Ouro Remazol RGB).

Estes estudos de recuperação compreenderam basicamente 3 fases: caracterização do efluente recolhido na empresa; tratamento desse efluente utilizando uma instalação piloto de NF de fluxo cruzado ou também conhecido por membrana de fluxo tangencial instalado no Laboratório de Tecnologia (LT) do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), e caracterização dos permeados e dos rejeitados obtidos.

A análise de resultados do presente trabalho permitiu concluir ser possível a recuperação e reutilização das 3ª águas de lavagem do processo de tingimento quando tratadas pelo processo de NF a pressões de operação de 6 bar. Nestas circunstâncias os permeados obtidos (tanto no efluente com corante azul-claro como no efluente com corante azul-marinho) apresentam valores, em todos os parâmetros estudados, significativamente abaixo dos valores limites recomendáveis para uma água de abastecimento na Indústria Têxtil (IT). Salienta-se reduções mais expressivas nos permeados do corante CAM, com vários parâmetros a sofrerem reduções no intervalo de 98 a 100%, nomeadamente, na cor, turvação, CQO, dureza total, alumínio e manganês.

Os resultados obtidos para as pressões de operação de 4 e 8 bar mostram alguns parâmetros com valores acima dos recomendados para uma água de abastecimento na Indústria Têxtil, nomeadamente a cor no corante CAC quando se opera a 4 bar e no corante CAM quando se opera a 8 bar e os sulfatos e ferro no CAM à pressão de 4 bar.

Estes resultados mostram ser possível a reutilização da água na própria instalação industrial, trazendo um benefício económico e ambiental, pela redução no consumo de água fresca e energia, além da redução do volume de efluentes que necessitam ser tratados, estando na mesma linha de pensamento de Gross *et al* (1999), que refere que o uso de membranas para o tratamento de efluentes do processo de tingimento tem como principal objectivo a viabilidade económica, a redução no consumo de água, de sais, de corantes e energia, bem como, a redução do volume de efluentes a ser tratado.

Palavras chave: Processos de separação de membranas, Indústria têxtil, Nanofiltração, efluentes, amostras, parâmetros de qualidade da água, permeado, rejeitado, alimentação, permeabilidade da membrana, sujidade, selectividade da membrana, corantes reactivos.

Abstract

This work in the area of physical separation processes using membranes, including nano-filtration (NF) aims at recovering effluents from waste water resulting from the 3rd wash used in the operation of dyeing cotton fibers with reactive dyes. The problems dealt with are the following: the shortage of potable water used as raw material; the reduction of effluents requiring treatment due to their pollutant load; the possible recovery of chemicals added in this phase of cotton fibers treatment and finally the energy contained in these effluents going into the sewage system at temperatures of about 50 ° C.

The methodology adopted in this work consisted initially of a study on all the work undertaken in this area so far, followed by the collection of effluents in the textile company “*Estamparia Têxtil Adalberto da Silva Pinto, SA*” (ETAPS) and the subsequent study of the effluents recovery by using nano-filtration process with membrane NF270-2540 from FILMTEC company. The effluents studied in this work contained reactive dyes being a light blue dye (LBD) of composition (Remazol Brill GL Yellow 150% + Remazol Brilliant Blue BB 133% + Remazol G Turquoise Blue) and a navy blue dye (NBD) of composition (Remazol Black B 133% + Remazol RGB Red + Remazol RGB Golden Yellow).

These recovery studies comprised mainly of three phases: characterization of the effluent collected in the company previously mentioned; treatment of the effluent using a pilot procedure of NF cross-flow membrane, also called tangential flow at the Laboratory of Technology Institute of Engineering of Porto (ISEP), and characterization of the permeated and rejected products obtained.

According to the results of this study it is possible to recover and reuse the 3rd wash water of the dyeing process when treated by the process of NF operating pressure of 6 bar. In these circumstances, the permeate flux obtained (both in the effluent with light blue dye and in the effluent with navy blue dye) present values for all parameters studied, significantly below the recommended limits for water supply in the Textile Industry (TI). There were more significant reductions in navy blue dye (NBD) permeated with many parameters suffering reductions in the range 98 to 100%, namely, color, turbidity, COD, total hardness, aluminum and manganese.

The results obtained for the operating pressures of 4 and 8 bar show some parameters with values above those recommended for a water supply in the textile industry, especially with color in light blue dye (LBD) operating at 4 bar and in navy blue dye (NBD) when operating 8 bar and with sulphates and iron in the navy blue dye (NBD) for pressure of 4 bar.

These results show that it is possible to reuse water in the same manufacturing facility, bringing economical and environmental benefits by reducing the consumption of fresh water

and energy, and decreasing the volume of effluents to be treated, sharing the same opinion of Gross *et al* (1999), who states that the use of membranes for the treatment of effluents from the dyeing process is to achieve economic viability, the reduction in water consumption, salts, dyes and energy, as well as reducing the volume of effluents to be treated.

Keywords: membrane separation processes, Textile industry, nanofiltration, effluent samples, water quality parameters, permeate, rejected, supply, membrane permeability, fouling, membrane selectivity, reactive dyes.

Índice Geral

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJECTIVOS	2
1.2. ORGANIZAÇÃO DA TESE	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. RECURSOS NATURAIS	5
2.1.1. Recursos hídricos	5
2.1.2. Legislação Portuguesa sobre os recursos hídricos	5
2.1.3. Situação Mundial Actual	6
2.1.4. A importância estratégica da água nos dias de hoje	8
2.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	8
2.2.1. Processos de separação por membranas	10
2.2.2. Exemplos de PSM	11
2.3. MEMBRANAS	13
2.3.1. História do desenvolvimento de membranas	14
2.3.2. Classificação das membranas	16
2.3.3. Métodos de filtração nos PSM	20
2.3.4. Aplicações das membranas na Indústria	23
2.4. NANOFILTRAÇÃO	24
2.4.1. Introdução às Nanotecnologias	24
2.4.2. Conceito de nanofiltração	25
2.4.3. História sobre a Nanofiltração	26
2.4.4. Materiais para a construção de membranas de NF	27
2.4.5. Aplicações das membranas de NF	28
2.5. REUTILIZAÇÃO DAS ÁGUAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE NANOFILTRAÇÃO	31
2.5.1. Consumo de água na Indústria Têxtil	31
2.5.2. Requisitos da qualidade da água para a utilização na Indústria Têxtil	32
2.5.3. Processo de tingimento	33
2.5.4. Corantes utilizados na Indústria Têxtil (IT)	34
2.5.5. Produtos químicos auxiliares	35
2.5.6. Efluentes na IT	36
2.5.7. Caracterização dos efluentes na IT provenientes do processo de tingimento	37
2.5.8. Principais métodos para a reutilização dos efluentes de tingimento	39
2.5.9. Reutilização das águas residuais de um processo de tingimento através da nanofiltração	41

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
3.1. INTRODUÇÃO	45
3.2. MATERIAIS	45
3.2.1. Efluentes	45
3.2.2. Membrana e instalação piloto MP72 de NF e OI (IPNF)	48
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.3.1. Determinação da permeabilidade e selectividade da membrana NF270-2540	54
3.3.2. Pré-tratamento dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS	55
3.3.3. Tratamento dos efluentes por nanofiltração a diferentes pressões de operação	57
3.3.4. Caracterização das correntes alimentadas e obtidas em ambos os processos (pré-filtração e nanofiltração)	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA	61
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES ALIMENTADAS E OBTIDAS NO TRATAMENTO POR PRÉ-FILTRAÇÃO E NF	62
4.2.1. Caracterização da alimentação dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS	62
4.2.2. Caracterização da alimentação antes dos ensaios na IPNF	65
4.2.3. Caracterização dos permeados	68
4.2.4. Avaliação da qualidade do permeado	75
4.2.5. Caracterização dos rejeitados	82
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	87
5.1. CONCLUSÕES	87
5.2. SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXOS	101
ANEXO A- EMPRESA ETAPS	101
ANEXO B- CARATERÍSTICAS DA MEMBRANA	105
ANEXO C- MÉTODOS ANALÍTICOS E RESPECTIVOS EQUIPAMENTOS	107
ANEXO D- PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS	121
ANEXO E- TBELA DA EMPRESA “tadágua”	128
ANEXO F- LIMPEZA DA MEMBRANA	129
ANEXO G- CALIBRAÇÃO DOS ROTÂMETROS	130

Índice de Figuras

Fig. 2.1: Distribuição de água doce e salgada no planeta e principais reservatórios de água doce, (Fonte: Nascimento, 2004)	6
Fig. 2.2: Disponibilidade e Consumo de água no Mundo, (Fonte: Toledo, 2004)	7
Fig. 2.3: Principais características dos PSM de acordo com a selectividade e força motriz aplicada, (Fonte: Habert <i>et al</i> , 2006)	11
Fig. 2.4: Processo simples de membranas, (Fonte: Thor Thorsen, 2006)	13
Fig. 2.5: Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas secções transversais de membranas sintéticas, (Fonte: Habert <i>et al</i> , 1997)	18
Fig. 2.6: Principais configurações de módulos de membranas, (Fonte: Gea Filtration, 2009)	19
Fig. 2.7: Esquema de filtração tangencial e perpendicular e respectivos fluxos de permeado	21
Fig. 2.8: Esquemas de formação da camada de gel na membrana, (Fonte: Adaptado de Petrus, 1997)	22
Fig. 2.9: Evolução da investigação da NF nos PSM no período de 1986 a 2006 relativamente às outras membranas, (Fonte: Li <i>et al</i> , 2008)	27
Fig. 3.1: Efluente gerado pela 3ª água de lavagem da fibra de algodão com CAC	46
Fig. 3.2: Efluente gerado pela 3ª água de lavagem da fibra de algodão com CAM	46
Fig. 3.3: Constituição da membrana de NF 270-2540	48
Fig. 3.4: Fotografia da IPNF existente no Laboratório de Tecnologia do ISEP	48
Fig. 3.5: Estrutura química da camada selectiva da membrana de NF 270-2540	50
Fig. 3.6: Fotografia do lado da frente da IPNF	51
Fig. 3.7: Fotografia do lado de trás da IPNF	52
Fig. 3.8: Quadro eléctrico da IPNF	52
Fig. 3.9: Fotografia do esquema de montagem da filtração do efluente do CAC	56
Fig. 3.10: Fotografia do esquema de montagem da filtração do efluente do CAM	56
Fig. 3.11: Efluente e partículas retidas no filtro referente ao CAC	57
Fig. 3.12: Efluente e partículas retidas no filtro referente ao CAM	57
Fig. 3.13: Diagrama de processo da IPNF	58
Fig. 4.1: Gráfico (CAC) com os parâmetros cor e condutividade antes e depois da pré-filtração	63
Fig. 4.2: Gráfico (CAC) com os parâmetros turvação e pH antes e depois da pré-filtração	63
Fig. 4.3: Gráfico (CAM) com os parâmetros cor, CQO, TDS e condutividade antes e depois da pré-filtração	64
Fig. 4.4: Gráfico (CAM) com parâmetros turvação e pH antes e depois da pré-filtração	65
Fig. 4.5: Fotografia da alimentação (CAC) para os ensaios na IPNF	66
Fig. 4.6: Fotografia da alimentação (CAM) para os ensaios na IPNF	67
Fig. 4.7: Fotografia dos permeados (CAC) obtidos nos ensaios	68
Fig. 4.8: Gráfico (CAC) com os parâmetros cor, turvação e pH em função da pressão de operação	69
Fig. 4.9: Gráfico (CAC) com o parâmetro condutividade em função da pressão de operação	69
Fig. 4.10: Gráfico (CAC) com os parâmetros sulfatos e dureza total em função da pressão de operação	70

Fig. 4.11: Gráfico (CAC) com os parâmetros manganês, cloro total e alumínio em função da pressão de operação	71
Fig. 4.12: Fotografia dos permeados (CAM) obtidos nos ensaios	72
Fig. 4.13: Gráfico (CAM) com os parâmetros cor, turvação e pH em função da pressão de operação	73
Fig. 4.14: Gráfico (CAM) com o parâmetro condutividade em função da pressão de operação	73
Fig. 4.15: Gráfico (CAM) com os parâmetros sulfatos e dureza total em função da pressão de operação	74
Fig. 4.16: Gráfico (CAM) com os parâmetros manganês, cloro total, ferro e alumínio em função da pressão de operação	74
Fig. 4.17: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAC	77
Fig. 4.18: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAC	78
Fig. 4.19: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAM	80
Fig. 4.20: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAM	81
Fig. 4.21: Fotografia dos rejeitados (CAC) obtidos nos ensaios	82
Fig. 4.22: Fotografia dos rejeitados (CAM) obtidos nos ensaios	83
Fig. 4.23: Espectro da zona do visível dos rejeitados do CAM	85
Fig. 4.24: Espectro da zona do visível da alimentação do CAM	85

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Factores determinantes na selecção do processo de separação	9
Tabela 2.2: Exemplos de processos de separação por membranas, (adaptado de Scott, 1998)	12
Tabela 2.3: Classificação das membranas nos PSM, (adaptado de Richardson, 2002)	16
Tabela 2.4: Características das membranas em função da sua configuração modular	19
Tabela 2.5: Relação entre o processo de membrana e o diâmetro de poros, (Fonte: Filho, 2002)	23
Tabela 2.6: Principais produtores de membranas de NF, (Fonte: Carvalho, 2005)	28
Tabela 2.7: Consumo de água por sector de actividade, (Fonte: Hart, 1994)	32
Tabela 2.8: Limites de tolerância da água para a utilização nos processos têxteis, (Fonte: Little, 1975)	33
Tabela 2.9: Descrição das principais classes de corantes, (Fonte: EPA, 1997)	35
Tabela 2.10: Produtos químicos auxiliares no tingimento, (adaptado por Peres e Abrahão, 1998)	35
Tabela 2.11: Características de um efluente têxtil (adaptado por Hi, 1994)	38
Tabela 3.1: Características fornecidas pelo fabricante da membrana NF270-2540	49
Tabela 3.2: Condições de operação para a produção de 50 litros de água destilada	54
Tabela 3.3: Métodos analíticos utilizados para caracterizar os permeados, rejeitados e alimentação	59
Tabela 4.1: Valores do caudal, condutividade e temperatura do permeado obtido para diferentes pressões de operação	61
Tabela 4.2: Parâmetros determinados do efluente CAC antes e após uma pré-filtração	62
Tabela 4.3: Parâmetros determinados do efluente CAM antes e após uma pré-filtração	64
Tabela 4.4: Valores dos parâmetros determinados da alimentação (CAC) nos ensaios a diferentes pressões de operação	66
Tabela 4.5: Valores dos parâmetros determinados da alimentação (CAM) nos ensaios a diferentes pressões de operação	67
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros determinados nos permeados (CAC) obtidos nos ensaios	68
Tabela 4.7: Valores dos parâmetros determinados nos permeados (CAM) obtidos nos ensaios	72
Tabela 4.8: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 4 bar	75
Tabela 4.9: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 6 bar	76
Tabela 4.10: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 8 bar	76
Tabela 4.11: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 4 bar	79
Tabela 4.12: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 6 bar	79
Tabela 4.13: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 8 bar	80

Tabela 4.14: Valores dos parâmetros determinados nos rejeitados (CAC) obtidos nos ensaios	83
Tabela 4.15: Valores dos parâmetros determinados nos rejeitados (CAM) obtidos nos ensaios	84

Nomenclatura

CQO- Carência química de oxigénio [mg O₂/L]

Cor- Cor aparente em [Pt/Co]

Condutividade- [μ S/cm]

Turvação- Unidade Nefelométrica de turbidez [NTU]

Turvação- Undidade Formazina de turbidez [FTU]

Q_F- Caudal de alimentação (L/h)

Q_R- Caudal de rejeitado (L/h)

Q_P- Caudal de permeado (L/h)

C_F- Concentração de soluto na alimentação [mg/L]

C_P- Concentração de soluto no permeado [mg/L]

R- Rejeição da membrana [%]

CBO- Carência bioquímica de oxigénio [mg O₂/L]

Δ P- Pressão [bar]

J_v- Fluxo de permeado [L/h.m²]

A- Área da membrana [m²]

V_P- Volume de permeado [L]

Δ t- Intervalo de tempo [s]

pH- Escala de Sorensen

T- Temperatura [°C]

TDS- Sólidos totais dissolvidos [mg/L]

Siglas

CAC- Corante azul claro

CAM- Corante azul-marinho

EDTA- Ácido etilenodiaminotetracético

ETPAS- Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva, SA

Fd- Factor de diluição

GRAQ- Grupo de reacção e análises químicas

IT- Indústria Têxtil

LT- Laboratório de Tecnologia - Doutora Lúcia Vasconcelos

MIA- Métodos Instrumentais de análise

MF- Microfiltração

ND- Não determinado

NF- Nanofiltração

OI- Osmose inversa

PSM- Processos de separação de membranas

UF- Ultrafiltração

IPNF- Instalação piloto MP72 de nanofiltração

PMC- Peso molecular de corte

PA- Poliamida

PNUMA- Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

ONU- Organização das Nações Unidas

AMTA- America's Authority in Membrane Treatment

EPA- Environmental Protection Agency

UP- Universidade do Porto

POPs- Poluentes orgânicos persistentes

1. Introdução

A água é o líquido mais abundante à superfície da Terra, mas é um recurso finito, devido essencialmente ao seu mau uso, ao aumento crescente da população e as alterações climáticas. Estes factos contribuem para uma previsão real de escassez mundial de água potável, induzindo nos governos, nos organismos internacionais, nos ecologistas e nos empresários, a certeza de que a água será a grande riqueza deste século e por essa razão surge o “grito” de preservá-la a todo o custo.

Para Luccas (1999), o pagamento por parte do utilizador é uma forma de viabilizar a correcta administração e a recuperação dos recursos naturais, corroborando com a constatação de Fritmaznn *et al* (2007) de que a poluição e a exploração de aquíferos de águas subterrâneas e águas superficiais têm levado ao decréscimo da quantidade e qualidade das fontes de águas naturais disponíveis em muitas regiões.

É já uma realidade a cobrança pela exploração de mananciais de água em vários países (como a Alemanha, França, Holanda, Espanha e México), demonstrando com esta medida uma clara mudança cultural, onde o utilizador deste recurso é induzido a reconhecê-lo como um bem económico associado a um valor real determinado. Desta forma será cada vez mais necessário desenvolver tecnologias que permitam economizar água.

Ligada a isto está a crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente e por isso a interacção equilibrada entre as actividades industriais e o meio ambiente tem sido tema da maior relevância política e social na actualidade.

A indústria têxtil apresenta níveis elevados de consumo de água por massa de malha processada, podendo variar consoante o tipo de equipamento, o processo ou a fibra utilizada. O resultado na indústria têxtil (IT) é a formação de um grande volume de efluentes, com uma alta contaminação nas diferentes etapas do processo. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, (devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento - por exemplo, no caso dos corantes reactivos só 50% é fixado na fibra) e perigosos. Estudos realizados por Kunz *et al* (2002), mostraram que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogénicos e/ou mutagénicos.

Como já foi referido, o pagamento de um valor justo por este recurso hídrico, conduz as indústrias têxteis na procura de equipamentos mais eficientes, produtos e processos ecologicamente mais benignos. Assim, este sector industrial prefere apostar nas tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar no processo de produção tanto a água quanto, sempre que possível, os produtos, nomeadamente, corantes e auxiliares do processo de tingimento contidos no efluente. Desta forma, os custos de investimento são compensados através da economia com a redução dos custos da água utilizada, redução da quantidade

de efluentes produzidos que necessitam de tratamento e por último os benefícios inerentes à componente ambiental.

Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade dos profissionais que actuam nesta área de trabalho. Actualmente, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o objectivo de reciclar água e produtos de alto valor, associados aos efluentes têxteis, através da aplicação de processos que permitam separar a matéria poluente da água.

A utilização da tecnologia de membranas, seja osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) ou microfiltração (MF), tem-se tornado muito atractiva devido ao facto de apresentarem muitas vantagens em relação aos métodos convencionais: gastam menos energia, geram menos efluentes, ocupam menos espaço físico, são fáceis de operar, são muito versáteis e não há necessidade de se utilizar compostos químicos.

1.1. Objectivos

Este trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Tecnologia Química – Doutora Lídia Vasconcelos (LTQ) e de Métodos Instrumentais de Análise (MIA), ambos do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e no Laboratório de Grupo de Reacção e Análises Químicas (GRAQ) da Universidade do Porto.

O presente trabalho visou essencialmente demonstrar a viabilidade da reutilização dos efluentes resultantes da terceira água de lavagem proveniente do processo de tingimento da IT, recorrendo a uma instalação piloto MP72 de OI e NF (IPNF) adquirido pelo LTQ. A membrana de NF utilizada no presente estudo foi a NF270-2540 da Filmtec-Dow. Os efluentes utilizados no estudo experimental foram gentilmente fornecidos pela empresa ETPAS.

Para se atingir este objectivo principal procedeu-se da seguinte forma:

- Aplicação da membrana de NF no tratamento de efluentes de uma indústria têxtil, oriundos da terceira água de lavagem das fibras de algodão, após o tingimento com corantes reactivos;
- Análise das características dos permeados obtidos no tratamento do efluente por NF, nomeadamente, cor, CQO, condutividade, turvação, pH, sulfatos, cloro, dureza total, ferro, manganês e alumínio, para verificar a possibilidade de reutilização deste na própria unidade industrial onde o efluente foi gerado;
- Avaliação da influência das condições operacionais, na eficiência da membrana em termos de fluxo de permeado e características dos permeados obtidos.

1.2. Organização da Tese

A presente dissertação é composta por cinco capítulos, conforme descrito a seguir:

Capítulo 1- Introdução

Este capítulo inicial apresentou uma visão global sobre o assunto, alertando para os problemas dos recursos hídricos e a adopção de algumas medidas que possam atenuar o desequilíbrio entre o ambiente e os recursos naturais. Neste trabalho as medidas são o reforço na evolução e implementação dos processos de membranas nos efluentes têxteis.

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados extractos dos principais trabalhos encontrados na literatura, focando essencialmente os processos de separação por membranas, tipos de membranas, aplicações da NF na indústria, indústria têxtil e as técnicas adoptadas no tratamento dos seus efluentes.

Capítulo 3- Metodologia experimental

É apresentado neste capítulo com algum detalhe, o material e o procedimento experimental utilizados para a elaboração deste trabalho, bem como os métodos analíticos para a caracterização das amostras resultantes do processo de NF.

Capítulo 4- resultados e análise

No capítulo quatro são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no decorrer do trabalho sobre a caracterização dos permeados resultantes do processo de NF, a partir de efluentes oriundos de uma empresa têxtil.

Capítulo 5- Conclusões e sugestões

São apresentadas as conclusões deste trabalho em estudo e algumas sugestões que permitem a possibilidade do melhoramento e continuidade deste tema de trabalho no futuro.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Recursos Naturais

2.1.1. Recursos hídricos

O aumento da população, o desenvolvimento urbanístico e a expansão industrial característicos das sociedades modernas têm estado associados, em certas regiões, a situações de carência e de poluição dos recursos hídricos que tendem a agravar-se com o tempo. Estas situações são particularmente inconvenientes em virtude de a água ser um recurso natural essencial à subsistência do Homem e às suas actividades, em especial às actividades económicas, tanto mais que, ao contrário do que sucede com outros recursos, a água não pode ser facilmente substituída na maior parte das suas utilizações.

A água é um recurso escasso em muitos países, devendo-se sobretudo destacar o Médio Oriente, onde a oferta é insuficiente para satisfazer as solicitações. De acordo com Grimshaw (2009), a água é um bem essencial a preservar, atendendo às alterações climáticas e ao crescimento demográfico, tornando-a um recurso ainda mais escasso, sobre todas as regiões em desenvolvimento, onde inclusive pode acontecer que a água disponível não esteja apta para consumo.

Para Cunha *et al* (1980) a água, não é somente um elemento imprescindível à vida, mas também, um agente condicionante do desenvolvimento económico e do bem-estar social, tendo em conta a quantidade bem como a qualidade da mesma.

2.1.2. Legislação Portuguesa sobre os recursos hídricos

A Assembleia da República aprovou a Lei da água, Lei n.º 58/2005 Publicada em DR 249 Série I-A de 2005-12-29, que estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.

O artigo 3.º desta lei relata os princípios da gestão sustentável das águas e dá especial ênfase aos princípios relacionados com a dimensão social, ambiental e económica:

- a) princípio do valor social da água, que consagra o acesso universal à água para as necessidades humanas básicas, a custo socialmente aceitável, e sem constituir factor de discriminação ou exclusão;
- b) princípio da dimensão ambiental da água, nos termos do qual se reconhece a necessidade de um elevado nível de protecção da água, de modo a garantir a sua utilização sustentável;

c) princípio do valor económico da água, por força do qual se consagra o reconhecimento da escassez actual ou potencial deste recurso e a necessidade de garantir a sua utilização economicamente eficiente, com a recuperação dos custos dos serviços de águas, mesmo em termos ambientais e de recursos, e tendo por base os princípios do poluidor-pagador e do utilizador-pagador.

2.1.3. Situação Mundial Actual

A água disponível no planeta corresponde a um volume na ordem dos 1.386 milhões de km³ (Shiklomanov, 1998). Aproximadamente 97,5 % correspondem à água salgada, que necessita de tratamentos que apresentam geralmente custos elevados, e que por essa razão, raramente é utilizada para abastecimento doméstico, industrial ou de irrigação. Os restantes 2,5 % correspondem a água doce, que se encontra distribuída da seguinte forma:

- 68,9 % - água congelada nas calotas polares do Ártico, Antártida e nas regiões montanhosas ;
- 29,9 % - água líquida subterrânea;
- 0,27 % - água líquida dos lagos e rios;

os restantes 0,007 % da água doce encontram-se na biomassa e na atmosfera sob a forma de vapor.

Segundo Nascimento (2004), cerca de 0,3 % do volume total de água existente no planeta corresponde a água doce disponível ao ser humano, por ser de fácil acesso e utilização, nomeadamente, nas superfícies de rios, lagos e em reservatórios subterrâneos pouco profundos. Na figura 2.1 ilustra-se a distribuição de água no planeta.

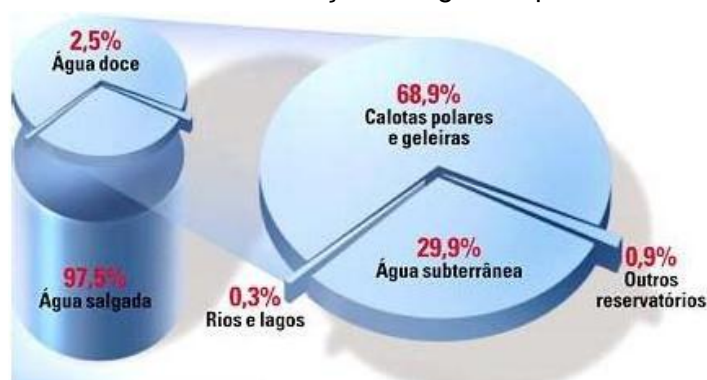


Fig. 2.1: Distribuição de água doce e salgada no planeta e principais reservatórios de água doce. (Fonte: Nascimento, 2004)

Sanin (1997) refere que os sectores que consomem maiores quantidades de água doce disponível são a agricultura e a indústria, conforme é ilustrado pela figura 2.2. Salienta, ainda que, na indústria, o sector têxtil é responsável pelo consumo de 15 %.

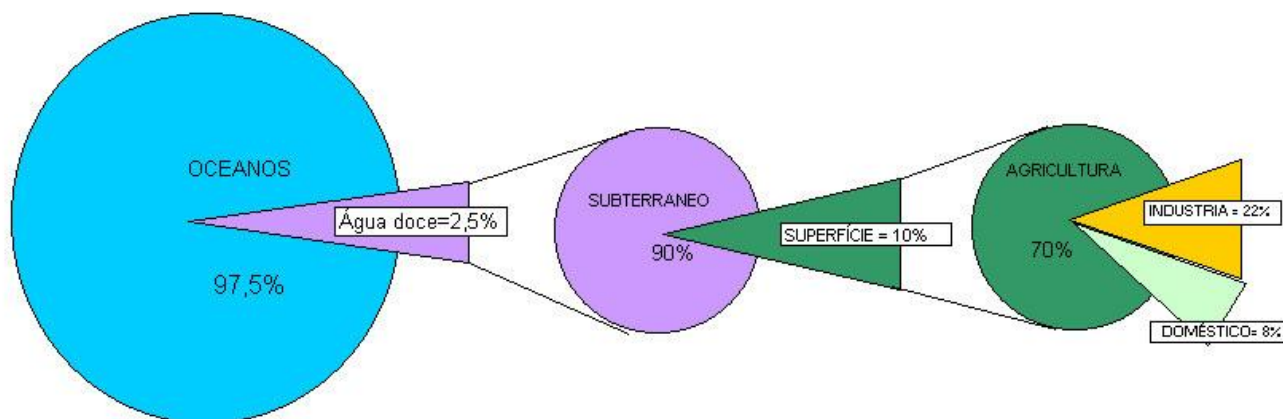


Fig. 2.2: Disponibilidade e consumo de Água no Mundo, (Fonte: Toledo, 2004)

Segundo Toledo (2004) o volume de água disponível para o consumo está distribuído da seguinte forma:

- 70 % para a irrigação ;
- 22 % para as indústrias ;
- e os restantes 8 % para os fins urbanos.

Contudo, os 30 % correspondentes à água utilizada para fins urbanos e industriais, após a sua utilização são rejeitados para os esgotos, potenciando os problemas relacionados com a poluição das águas (Júnior, 2006).

Ainda, há a salientar, o crescimento da população mundial que está na ordem dos 6 bilhões de habitantes (ano 2009), e que no ano de 2025 será de aproximadamente de 8 bilhões de habitantes, criando graves problemas no fornecimento de água em determinadas regiões, mais particularmente em África.

Por último, segundo Shiklomanov (2000) os constrangimentos de oferta de água atingem cerca de 35% da população mundial. Para Whycos (2000) no ano de 2025 cerca de 66 % da população mundial vai passar por índices de ansiedade devido ao cenário de condicionamentos no abastecimento de água potável.

A ONU refere que o volume de águas contaminadas actualmente atinge valores na ordem dos 120.000 km³, estimando para o ano de 2050 um volume de 180.000 km³, se o ritmo de poluição actual se mantiver. Como consequência, a Instituição “Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente” (PNUMA) refere em relatório, que em países em desenvolvimento, cerca de três milhões de pessoas morrem anualmente devido aos constrangimentos dos recursos hídricos, sendo a faixa etária dos dois a cinco anos a mais afectada.

A ONU também prevê a possibilidade de conflitos armados em futuro próximo, tendo os recursos hídricos como motivador e alguns deles já latentes, como nas fronteiras turco-

iraquiana e egípcio-sudanesa em torno dos rios Eufrates e Nilo, respectivamente (United Nations, 2002).

A celeuma que envolve a problemática dos recursos hídricos promoveu na massa crítica sugestões e levantamento de questões. Uma das vozes foi a de Bernardis (2002), que colocou a seguinte questão: “Se a própria natureza faz da água um recurso renovável, quando esta é reciclada através de sistemas naturais por diversas vezes, qual a razão do homem, que é o principal beneficiário deste recurso, não se empenhar a utilizá-lo de forma sustentável, seja através da economia, limpeza ou da reutilização arquitectada?”.

2.1.4. A importância estratégica da água nos dias de hoje

A globalização do mercado associada à escassez e à falta de qualidade de alguns recursos naturais como a água, torna imprescindível o uso racional deste recurso natural. Ainda, segundo Santos (2002), a aplicação de mecanismos de gestão que incentivem o uso mais racional da água poderia reverter os problemas dos recursos hídricos, como por exemplo, sensibilizar todos aqueles que utilizam a água de forma ineficiente a ser taxado ou a alterar esse comportamento.

Para isso, é urgente uma célere adaptação das indústrias e do mercado às tendências mundiais e às constantes mudanças nos conceitos de gestão, para estarem preparados e receptivos à introdução de novas tecnologias, de ideias inovadoras, à crescente exigência nos processos que visam minimizar os impactos ambientais e à valorização dos produtos.

2.2. Processos de Separação

Na Natureza, as substâncias raramente aparecem puras, estão disponíveis quase sempre como componentes de misturas. Para separar os componentes das misturas recorre-se a técnicas adequadas ao tipo de misturas, à sua composição e ao fim a que os componentes se destinam.

Os processos de separação desempenham papéis relevantes na indústria, incluindo a remoção de impurezas a partir de matérias-primas, purificação de produtos e remoção de contaminantes de efluentes de ar e de água. Segundo Humphrey e Keller (1997), em geral os processos de separação são responsáveis por 40 a 70% de ambos os custos operacionais e de capital na indústria e na sua correcta aplicação podem-se reduzir significativamente os custos e aumentar os lucros.

Em operações industriais, em particular de processos químicos, com a finalidade de produzir compostos com determinadas especificações, é necessário separar, concentrar e purificar espécies presentes em diferentes correntes dos processos envolvidos.

A selecção do processo de separação está relacionada com o objectivo de obtenção de determinado produto na mistura, estando condicionada aos seguintes factores conforme ilustra a tabela 2.1:

Tabela 2.1: Factores determinantes na selecção do processo de separação

❖ Condições da alimentação	<ul style="list-style-type: none"> • Composição • Caudal • Temperatura • Pressão
❖ Condições dos produtos pretendidos	<ul style="list-style-type: none"> • Pureza • Temperatura • Pressão • Estado físico
❖ Propriedades cujas diferenças se possam explorar	<ul style="list-style-type: none"> • Moleculares • Termodinâmicos e de transporte
❖ Características do processo de separação	<ul style="list-style-type: none"> • Facilidade de redimensionamento do processo • Facilidade de utilizar andares de separação • Condições de operação permitidas • Limitações de espaço • Consumos energéticos

Inquéritos realizados a especialistas no ramo Industrial sobre o grau de maturidade das tecnologias de separação e a sua aplicação industrial, foram alvo de tratamento e os resultados demonstram que quanto maior o grau de maturidade tecnológico de uma operação de transferência, maior a sua aplicação Industrial.

No âmbito destes resultados, Keller (1987) conclui que existe uma correlação assintótica entre a maturidade tecnológica do processo e a maturidade da sua aplicabilidade, sendo a destilação o processo mais utilizado e de maior maturidade tecnológica, enquanto processos como as membranas e a adsorção apresentam desenvolvimentos tecnológicos ainda pouco expressivos e ainda de reduzida aplicabilidade na Indústria. No entanto, é de esperar que se iniciem estudos para explorar de forma mais objectiva, as potencialidades reais destes últimos processos referidos, uma vez que há espaço para o desenvolvimento tecnológico.

2.2.1. Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) visam a melhoria da qualidade de vida e da sustentabilidade do planeta e são exemplos de contributo para a Humanidade a sua intervenção na alimentação, nos produtos farmacêuticos, no vestuário, na medicina, na preservação de matérias-primas.

Os PSM têm conquistado de forma consolidada o seu espaço como técnica de separação viável e segura. A principal característica destes processos é de a maioria das separações ocorrerem sem mudança de fase, sendo mais eficientes energeticamente do que os processos convencionais. Mulder (1991) elenca outras vantagens dos PSM, tais como: facilidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos e a facilidade de ampliar a escala de produção (pois são sistemas compactos e modulares). Outros autores Strathmann (1990); Cheryan (1998); Baker (2004); Nóbrega (1998); Ordóñez (2005), referem as vantagens no campo específico das águas residuais, como o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas de processamento, a simplicidade de operação, a alta selectividade e a eficiência na separação. Referem ainda a vantagem na obtenção de produtos com maior qualidade, devido a não fazer uso de altas temperaturas, preservando as características nutricionais e sensoriais do produto obtido.

Segundo Gobina (2003), o mercado de membranas cresceu em média 6% ao ano e as verbas arrecadadas na comercialização de membranas e sistemas de separação ultrapassou em 2003 os 4,5 biliões de dólares, essencialmente devido aos processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI) e diálise. No entanto, os PSM podem atingir valores de negócio mais elevados, através do aumento da produtividade das membranas com eficiência nas suas propriedades de transporte.

A figura 2.3 ilustra as diferenças entre os vários processos de separação de membranas, isto é, entre a MF, a UF, a NF e OI. Estas diferenças são relativas ao tamanho médio dos poros da membrana e, conseqüentemente à aplicação de diferentes parâmetros de operação, permitindo a passagem ou não de determinados componentes.

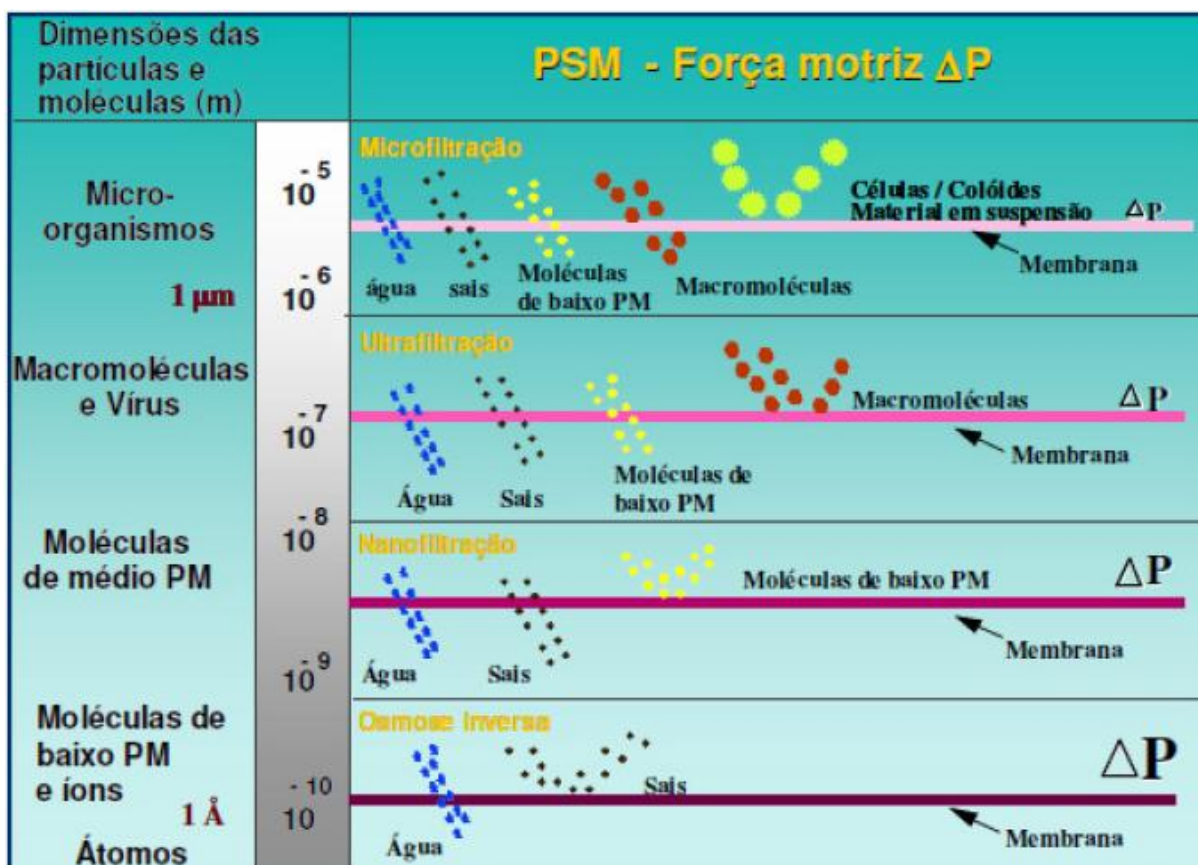


Fig. 2.3: Principais características dos PSM de acordo com a selectividade e força motriz aplicada, (Fonte: Habert *et al*, 2006)

De acordo com a figura 2.3, constata-se que à medida que o tamanho do poro da membrana vai diminuindo, é necessária uma elevação da pressão para permitir a passagem da solução através da membrana.

Hoje em dia é consensual que os PSM consomem na maioria dos casos menos energia dos que os processos convencionais, e podem funcionar com temperaturas moderadas, o que implica uma menor degradação dos produtos e uma melhor separação. Por norma são processos mais económicos, eficientes e rápidos do que os processos convencionais.

2.2.2. Exemplos de PSM

Segundo Hinchcliffe e Porter (1995) a avaliação da exequibilidade económica de um processo de separação consiste em comparar o desempenho de um agente de separação de massa com um processo de linha de base, que normalmente é a destilação.

Alguns exemplos de processos de separação por membranas, incluindo o tipo de membrana, a força impulsionadora e exemplos de aplicação, são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Exemplos de processos de separação por membranas, (adaptado de Scott, 1998)

Processo	Tipo de membrana	Força Impulsionadora	Aplicações
• Microfiltração	Simétrica e assimétrica microporosa	Pressão hidrostática	Clarificação, esterilização de águas
• Ultrafiltração	Assimétrica microporosa	Pressão hidrostática	Separação de soluções macromoleculares
• Nanofiltração	Assimétrica	Pressão hidrostática	Separação de pequenos compostos orgânicos e sais em soluções
• Osmose inversa	Assimétrica composta com pele homogénea	Pressão hidrostática	Separação de micro-solutos e sais em soluções
• Permeação gasosa	Assimétrica ou composta, polimérica homogénea ou porosa	Pressão hidrostática, gradiente de concentração	Separação de misturas gasosas
• Diálise	Simétrica microporosa	Gradiente de concentração	Separação de micro-solutos, sais em soluções e macromoléculas
• Pervaporação	Assimétrica, composta não porosa	Gradiente de concentração, pressão de vapor	Separação de misturas de líquidos voláteis
• Permeação de vapor	Composta não porosa	Gradiente de concentração	Separação de gases e vapores voláteis
• Destilação com membrana	Microporosa	Temperatura	Separação de água de solutos não voláteis
• Electrodialise	Troca iónica, polimérica microporosa ou homogénea	Potencial eléctrico	Separação dos iões da água e solutos não iónicos
• Electrofiltração		Potencial eléctrico	Lavagem e filtragem de soluções de sólidos em suspensão
• Membranas líquidas	Microporosa, solvente	Concentração	Separação de solutos de soluções

2.3. Membranas

De acordo com Strathmann (1990), as membranas são definidas como filmes poliméricos ou inorgânicos semipermeáveis que servem como uma barreira selectiva para uma filtração em escala molecular de uma solução, quando aplicada uma força motriz. Para Cheryan (1998) e Ordóñez (2005), esta barreira, que controla a transferência de massa através da sua superfície, permite a passagem de certos componentes de uma solução e restringe a passagem de outros, gerando duas correntes diferentes, o permeado ou filtrado, que é o fluido que atravessa a membrana, e o rejeitado ou retentado, este constituído por partículas que não atravessam a membrana, devido a possuírem partículas maiores do que o tamanho médio dos poros da mesma.

A propriedade mais importante das membranas é a sua capacidade de controlar a taxa de permeação de espécies diferentes. A percentagem da corrente da alimentação que passa a membrana denomina-se fracção de corte e é dada pela expressão seguinte:

$$\theta = \frac{nP}{nF} \quad \text{Equação 2.1}$$

A força motora para a separação na maioria dos PSM, é a obtida por uma diferença de pressões entre um lado e outro da membrana.

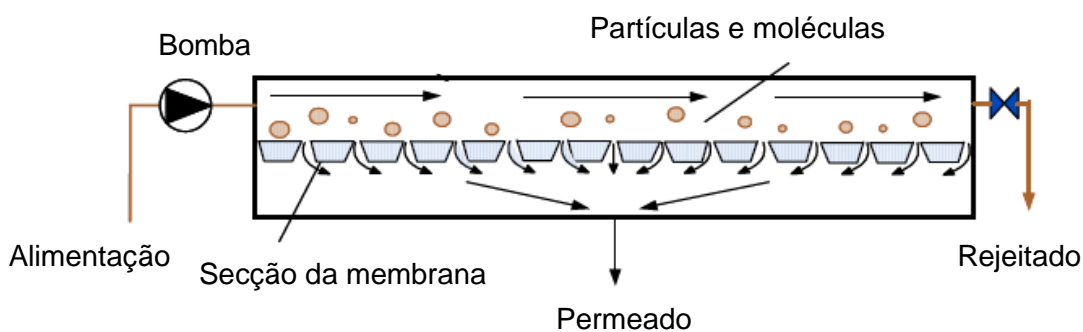


Fig. 2.4: Processo simples de membranas (Fonte: Thor Thorsen, 2006)

Strathmann (1990) refere que os processos de separação por membranas destacam-se como alternativas aos processos convencionais para as indústrias química, farmacêutica, biotecnológica e de alimentos. Em muitos casos, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas de processamento, a maior eficiência de separação e a qualidade do produto final são os pontos fortes destes processos.

O desempenho de separação de uma membrana é influenciada pela composição química, temperatura, pressão e caudal da alimentação assim como pelas interações entre os componentes da alimentação e a superfície da membrana, (Lin *et al*, 1997).

Na concepção de uma membrana de elevada eficiência, é necessário ter em conta que esta deve possuir uma pele extremamente fina e apresentar uma estreita distribuição de tamanho de poros, para que seja possível combinar uma selectividade elevada com uma baixa resistência ao transporte. Também, deve ser suportada por uma subcamada porosa que ofereça uma resistência pouco significativa ao transporte, uma boa resistência química e mecânica, não descurando o baixo custo das mesmas, para que sejam competitivas com os outros processos de separação, (Chung *et al*, 1997).

2.3.1. História do desenvolvimento de membranas

A história destes processos pode ser dividida em dois períodos de desenvolvimento distintos: o desenvolvimento científico e o desenvolvimento comercial. Em meados do século XVIII as propriedades de barreira das membranas foram observadas e estudadas e segundo Baker (2004), os primeiros relatos sobre o estudo dos fenómenos de membranas são produzidos através do cientista/filósofo Abbé Nolet, também conhecido pela alcunha de “OSMOSE”, que em 1748 descreveu a permeação da água através de um diafragma.

Nos séculos XIX e XX, as membranas eram utilizadas como ferramentas laboratoriais para os estudos de Teorias de Física e de Química, como por exemplo, a Teoria cinética dos gases de Maxwell, em detrimento de aplicações a nível Industrial. Os Investigadores contemporâneos de Maxwell utilizavam frequentemente as membranas de nitro celulose pela simples razão de poderem repetir os ensaios laboratoriais.

As primeiras membranas comerciais, utilizadas em escala laboratorial, foram fabricadas pela empresa alemã “Sartorius”, depois da Primeira Guerra Mundial.

Nos anos 30, as membranas de colódio microporosas estavam disponíveis comercialmente. Nos anos 40 ocorreu a primeira aplicação prática de membranas na hemodiálise, embora o fenómeno já fosse conhecido há muito tempo.

Durante os 20 anos seguintes, desenvolveram-se membranas de MF, utilizando outros polímeros, nomeadamente, o acetato de celulose. A sua grande aplicação teve como auge o final da 2ª Guerra Mundial, no processo de filtração da água para consumo proposto por Millipore Corporation, o primeiro e o maior produtor de membranas de microfiltração nos Estados Unidos da América.

No final dos anos 50, devido à preocupação com uma crise energética iminente, o desenvolvimento de novas tecnologias para dessalinizar a água do mar era premente, uma vez que, colmatavam o problema do processo de evaporação ser bastante dispendioso.

Assim, a osmose inversa começou a ser aplicada para dessalinizar a água do mar, mas as membranas existentes na época não permitiam a ampliação do processo para escala industrial. Lonsdale (1982) refere que por volta de 1960 surgiu uma nova tecnologia em processos de separação da autoria de Loeb-Sourirajan, tendo sido desenvolvidas membranas de acetato de celulose para a OI, aplicando-se essencialmente na dessalinização da água. Este sucesso culminou com o reconhecimento pelas Entidades Responsáveis sobre o seu potencial para aplicar no tratamento de águas e efluentes. Esta nova tecnologia consistia no desenvolvimento de membranas assimétricas de acetato de celulose pelo “método de inversão de fases”. Esta técnica representou um marco decisivo em todo o desenvolvimento tecnológico dos processos de separação com membranas (Mulder, 2003).

Nesta altura houve um investimento considerável dos Estados Unidos da América, na Empresa “OSW”, na pesquisa e desenvolvimento das membranas de OI, que contribuiu para o desenvolvimento de outros processos de separação de membranas como a MF, UF e electrodiálise. Neste período, a comercialização de membranas atinge valores consideráveis porque existe a aplicação a nível industrial destes processos, com grande incidência no tratamento de águas, na medicina, na indústria farmacêutica, etc.

No período de 1960 a 1980 continuam os melhoramentos tecnológicos na elaboração de membranas, utilizando como base a técnica original de Loeb-Sourirajan, isto é, camadas de membranas selectivas finas com 0,1 mm ou menos, sendo produzidas à escala industrial. Neste período, há ainda a salientar o desenvolvimento rápido da tecnologia de membranas, tendo aparecido o processo de osmose inversa de baixa pressão, também designado por NF.

Na década de 80 a principal novidade foi o aparecimento de membranas para a separação de gases, como por exemplo: a membrana para separação de H₂ a partir de vapor do gás natural desenvolvida pela “Monsanto Prism®”; a membrana para separar azoto a partir do ar desenvolvida pela “DOW” e a membrana para separar o CO₂ do gás natural da marca “CYNARA e SEPAREX”.

Em finais da década de 80, as Indústrias iniciam um novo processo de separação de membranas, a Pervaporação. Este processo é comercialmente rentável em duas aplicações, nomeadamente, eliminação da água das soluções de álcool concentradas (desenvolvida em 1982 pela GFT, (Ballweg *et al*, 1990) citado por (Baker, 2004) e na remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis (COV) de águas contaminadas (desenvolvida em 1996, (Cox e Baker, 2004) citado por (Baker, 2004).

Hoje, os processos de membranas têm uma diversidade de aplicações na indústria e continuando na sua crescente implementação. Isto devido essencialmente ao facto de efectuarem a separação, quase sempre, sem mudança de fase e em processos isotérmicos,

o que torna, portanto, estes processos energeticamente mais vantajosos quando comparados a alguns processos clássicos de separação (Noble e Stern, 1995).

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente é fabricada pela técnica da inversão de fases. Segundo Mulder (2003) a taxa de permeação é inversamente proporcional à espessura da membrana, o que faz com que apresentem maior taxa de permeação do que uma membrana simétrica, de mesma espessura.

De acordo com Habert *et al* (1997) e Mulder (2003) existe a possibilidade de preparar membranas com diferentes estruturas, isto é, constituídas por polímeros diferentes, bastando para isso, controlar os parâmetros do processo como o tempo de evaporação do solvente.

2.3.2. Classificação das membranas

Segundo Habert *et al* (2006), as membranas podem ser classificadas de diferentes maneiras: quanto ao material de origem, quanto à sua estrutura, quanto ao fluxo de permeado ou quanto à sua capacidade selectiva. Para Cheryan (1998) a caracterização de membranas pode ser realizada de acordo com a estrutura morfológica, natureza (material) e configuração modular.

Os processos de separação por membranas abrangem uma larga gama de dimensões de componentes retidos, desde partículas visíveis numa corrente gasosa ou líquida, até separações de iões ou moléculas com valores de peso molecular inferiores a 100.

Estes processos podem ser classificados de acordo com a gama de tamanho dos materiais que vão ser retidos ou com a força motriz utilizada na separação. Há sempre alguma arbitrariedade sobre as classificações, sendo consensual uma classificação como a visualizada na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Classificação das membranas nos PSM, (adaptado por Richardson, 2002)

Processo	Força motriz	Separação por tamanho	Exemplos de materiais
MF	Gradiente de Pressão	10 – 0,1 μm	Colóides grandes; células microbianas
UF	Gradiente de Pressão	< 0,1 μm – 5 μm	Emulsões; colóides; macromoléculas
NF	Gradiente de Pressão	\cong 1 nm	Sais dissolvidos; Compostos orgânicos
OI	Gradiente de Pressão	< 1 nm	Compostos orgânicos pequenos; sais monovalentes

Relativamente à sua natureza, as membranas podem ser produzidas a partir de uma grande variedade de materiais (Petrus, 1997) e (Habert *et al*, 2006), e dividem-se em biológicas (vivas ou não vivas) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas). De acordo com Habert (2006), as membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir essencialmente de dois tipos de materiais:

- os orgânicos, material polimérico (acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, polifluoreto de vinilideno);
- os inorgânicos (metais e materiais cerâmicos).

Ainda, segundo Petrus (1997) e Cheryan (1998), as membranas poliméricas apresentam elevados fluxos de permeado, boa rejeição de sais, tolerância a altas temperaturas (até 75 °C) e a variações de pH (2 a 12), boa resistência ao cloro (até 200 mL/L) e à compactação. Cuperus e Nijhuis (1993) referem que as membranas inorgânicas ou cerâmicas possuem grande resistência mecânica e suportam altas pressões (20 bar), para além de tolerarem todas as faixas de pH (0 a 14), temperaturas superiores a 400 °C e são quimicamente inertes, contudo, têm custo mais elevado.

Do ponto de vista estrutural, as membranas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As simétricas apresentam uma espessura entre 100 e 200 µm e as assimétricas são constituídas por uma camada homogénea, muito fina, e em que a espessura pode variar entre 0.1 a 0.5 µm, suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 a 150 µm. Cheryan (1998) considera que a assimetria está associada à estrutura interna das membranas. As membranas simétricas são uniformes ao longo da sua estrutura, com densidade constante, podendo ser porosas ou não, apresentando selectividade absoluta, ou seja, retenção de 100 % das partículas com diâmetro maior que o do poro nominal. Já as membranas assimétricas têm um gradiente de composição na sua estrutura, apresentando diferenças no tamanho do poro perpendicular à superfície, sendo que os poros normalmente crescem em direcção oposta à superfície filtrante. Na literatura Cheryan (1998), Mulder (2000) e Habert *et al* (2006) referem objectivamente as diferenças de retenção entre estas membranas. Sendo a retenção das membranas simétricas dada em função do seu diâmetro equivalente do poro de máximo tamanho, enquanto nas membranas assimétricas essa retenção é expressa através do seu peso molecular de corte (PMC ou *cut off*), definido como o valor da massa molar das moléculas para o qual a membrana apresenta coeficiente de rejeição de 95 %. Assim, uma membrana com diâmetro de corte nominal de 15 kDa é aquela capaz de rejeitar 95 % de moléculas com massas molares de 15 kDa ou superiores (Habert *et al*, 2006) .

As propriedades de separação de membranas simétricas são determinadas por toda a sua estrutura, enquanto as propriedades de separação de membrana assimétricas são

principalmente determinadas pela região mais densa da membrana (Dziezak, 1990) e (Cheryan, 1998).

Em relação à morfologia, as membranas podem ser divididas em duas grandes categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e de difusão através do material que a constitui. Por outro lado, a membrana é denominada de porosa quando o transporte do permeado ocorre preferencialmente na fase contínua de fluido que preenche os poros da membrana, (Habert *et al*, 2006). Segundo Mulder (1996), a morfologia da membrana é responsável pelo mecanismo de separação e, portanto, pela sua aplicabilidade em determinados processos. A relação entre a estrutura e a morfologia das membranas é ilustrada na figura 2.5.

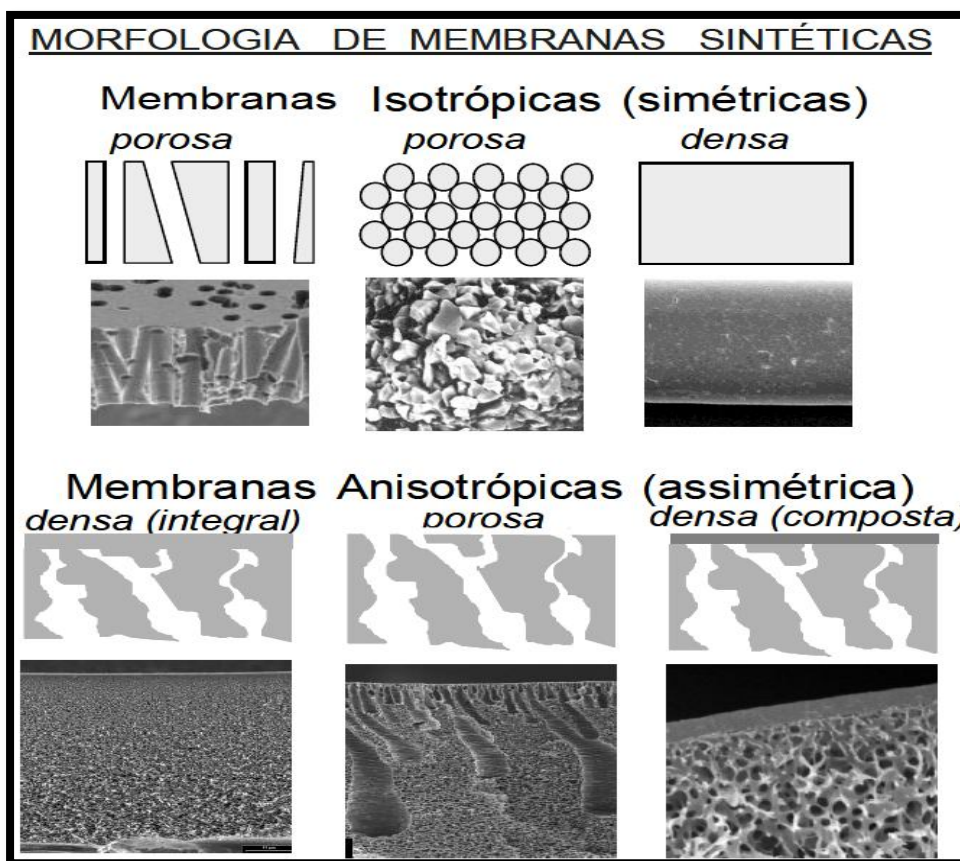


Fig. 2.5: Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas secções transversais de membranas sintéticas, (adaptado por Harbert *et al*, 1997)

Por último, relativamente à configuração modular, as membranas industriais são dispostas em módulos, que permitem acomodar grandes áreas de filtração em um pequeno espaço, cujas estruturas suportam a pressão aplicada sobre o sistema. Segundo Barato (2008), os módulos devem apresentar canais para alimentação e para a remoção do permeado e do concentrado. Os módulos podem ser preparados tanto na geometria plana (placa-quadro e

espiral) quanto cilíndrica (tubular, capilar e fibra oca) (Habert *et al*, 2006), conforme se ilustra na figura 2.6. Essas configurações são as estruturas que dão suporte e acondicionam a membrana e, segundo Rautenbach e Albrecht (1989), devem atender às características de interesse, tais como elevada área de permeação por volume ocupado, baixo custo de produção, facilidade de operação e limpeza, além da possibilidade e facilidade de troca da membrana. Dentre estes módulos, destaca-se o espiral que é constituído por várias camadas de membranas planas, suportes e espaçadores enrolados num tubo colector de permeado. É o módulo mais compacto que actualmente existem no mercado, destacando-se por apresentar elevada relação área/volume e baixo custo de produção (Strathmann, 1990).

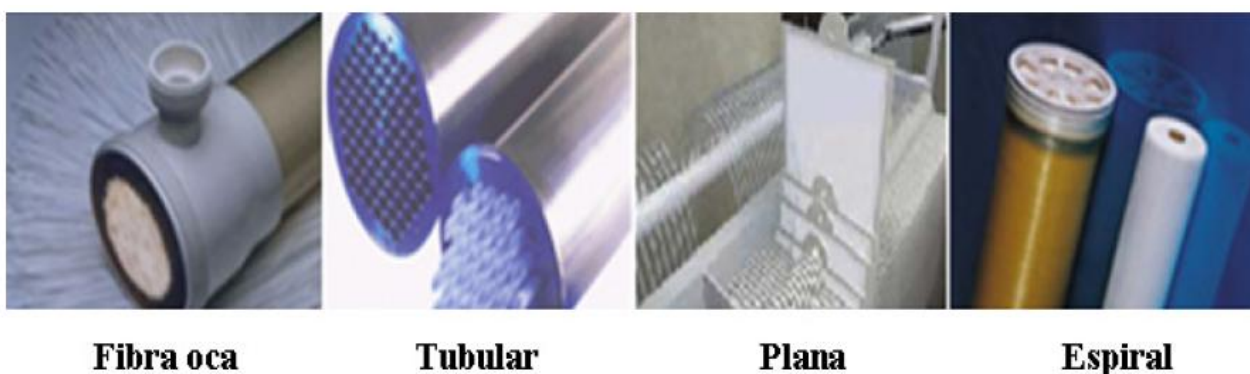

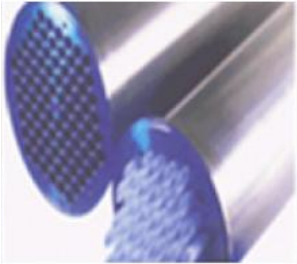




Fig. 2.6: Principais configurações de módulos de membranas (Fonte: Gea Filtration, 2009)

A tabela 2.4 indica de uma forma sucinta, os materiais de construção e as condições de operação das membranas, em função da sua configuração modular.

Tabela 2.4: Características das membranas em função da sua configuração modular

Configuração	Construção	Condições operacionais
 Fibra oca	<ul style="list-style-type: none"> - Consiste em centenas de tubos de membrana oca ou fibras estrudadas com uma pequena porção oca inferior 1 mm de diâmetro - Área de superfície de membrana elevada em um módulo compacto 	<ul style="list-style-type: none"> - Minimiza o “fouling” porque o fluxo é de dentro para fora - Requer pré-filtragem para evitar incrustações

 <p>Tubular</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Tubos de 1 cm a 2,5 cm de diâmetro e até 3,7 m de comprimento - Envolto em uma fibra de vidro reforçada, PVC rígido ou aço inox 	<ul style="list-style-type: none"> - Operar em fluxo tangencial ou “cross flow” - Ampla gama de pH - Pode ser limpa quimicamente ou mecanicamente - Pode lidar com altos níveis de sólidos em suspensão
 <p>Plana</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Camadas de membranas planas com placas espaçadoras 	<ul style="list-style-type: none"> - Operar em fluxo tangencial ou “cross flow”
 <p>Espiral</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membranas densas, construídas em cilindros de pressão tubular de vidro reforçado, plástico ou aço inoxidável 	<ul style="list-style-type: none"> - Resiste a pressões superiores a 70 bar - Faixa de temperatura de 45 - 50 ° C - Requer pré-filtração para prevenir o “fouling”

Ostergaard (1989), enumera as características mais importantes das membranas, tais como: espessura, porosidade e permeabilidade. Refere, igualmente, outros parâmetros a ter em conta, como: taxa de fluxo de permeado, resistência à temperatura, resistência aos produtos químicos e resistência mecânica.

As membranas mais utilizadas nos processos de filtração são as de configuração assimétrica, compostas por um suporte macroporoso com boa resistência mecânica, e com ligação da camada intermédia mesoporosa com uma camada activa de pequena espessura que assegura boas condições de fluxo e selectividade.

2.3.3 Métodos de filtração nos PSM

Basicamente, os processos de separação por membranas podem ocorrer de duas formas: com o fluxo de alimentação sendo direccionado perpendicularmente ou tangencialmente à membrana. De acordo com Cheryan (1998) existem dois métodos de filtração utilizados nos processo de separação por membranas: a filtração convencional ou perpendicular (*dead-end filtration*) e a filtração tangencial (*cross-flow filtration*), com diferenças significativas no processo de filtração dos materiais:

- Num sistema de filtração convencional, o escoamento do fluido ocorre perpendicularmente à superfície da membrana, fazendo com que os solutos se depositem sobre a mesma, favorecendo a polarização por concentração (Mulder, 2000), resultando na diminuição do fluxo de permeado, tornando necessárias interrupções do processo para limpeza da membrana (Paulson *et al*, 1984). Dessa forma, essa configuração é exequível apenas com suspensões que contenham baixo teor de sólidos, sendo usadas na separação de partículas imiscíveis, maiores que 10 µm (Dziezak, 1990).

- Num sistema de filtração tangencial, o fluido escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma ocorrendo o transporte contínuo dos solutos retidos do lado da alimentação (que tenderiam a acumular-se na superfície) permitindo manter o fluxo e tornando o processo mais eficiente (Paulson *et al*, 1984), (Mulder, 2000), (Baker, 2004) e (Harbert, Borges e Nóbrega, 2006). Dessa forma a filtração tangencial permite concentrar soluções com maiores teores de sólidos totais (Rautenbach e Albrecht, 1989), além de ser viável no processamento de maior volume de alimentação, e em processos contínuos (Dziezak, 1990).

A figura 2.7 ilustra as diferenças entre os métodos de filtração nas PSM e os respectivos comportamentos de fluxos.

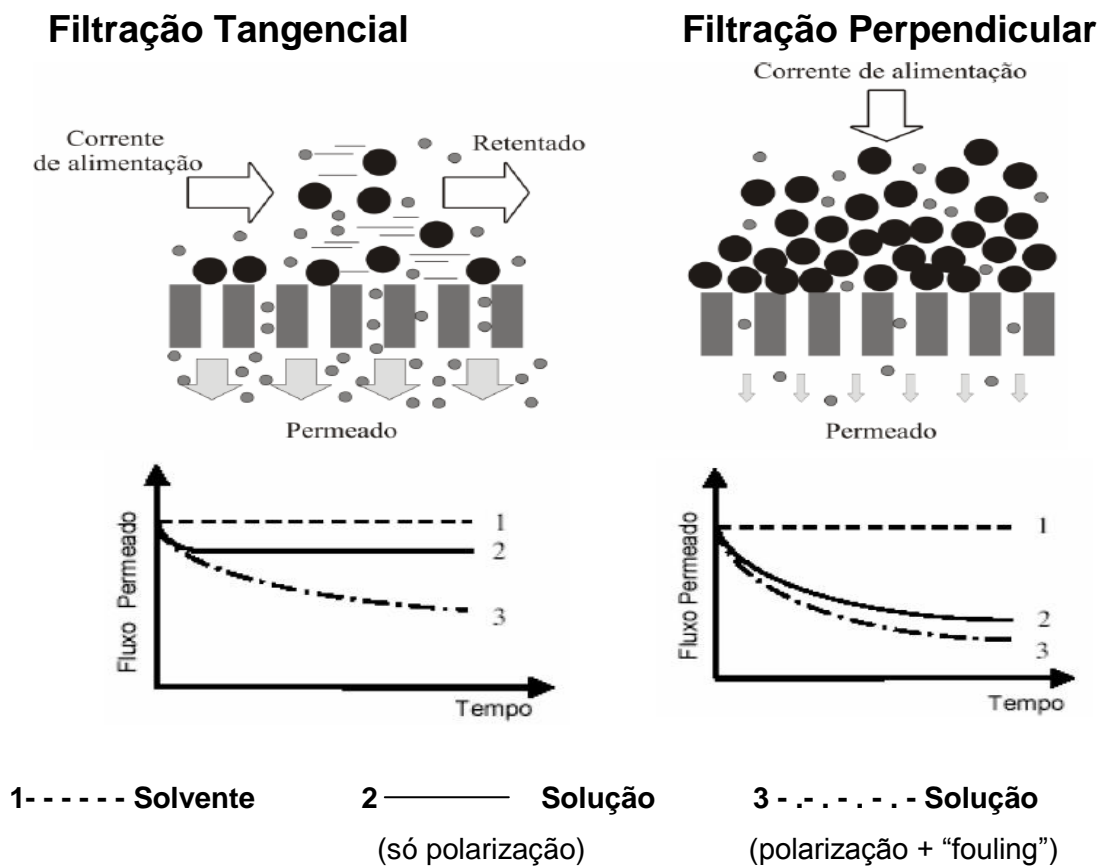


Fig. 2.7: Esquema de filtração tangencial e perpendicular e respectivos fluxos de permeado

Como se constata através da figura 2.7, verifica-se uma diminuição do fluxo de permeado com o tempo. Essa diminuição geralmente é resultado de alguns fenômenos decorrentes do processo, tais como a ocorrência de polarização por concentração, a formação da camada gel polarizada e o efeito de fouling (sujamento), sendo este o entupimento dos poros da membrana (Cheryan, 1998) e (Miranda, 2005). De acordo com Schäfer *et al* (2006) a polarização por concentração é um fenômeno reversível ocasionado pela acumulação de solutos na superfície da membrana, aumentando a sua concentração ao longo do tempo do processo. Esse fenômeno pode ser definido pelo gradiente de concentração formado entre a região próxima à membrana (camada limite), com alta concentração de solutos e a região por onde passa a solução de alimentação, ilustrado na figura 2.8. Esse gradiente formado é compensado por uma difusão desses solutos no sentido contrário ao fluxo de permeado, formando a zona de polarização e, conseqüentemente, provocando uma diminuição do fluxo (Schäfer *et al*, 2006). Por outro lado, o fouling é um fenômeno irreversível, caracterizado pela deposição e acumulação de solutos na superfície e dentro dos poros da membrana, por adsorção ou bloqueio físico dos poros. A intensidade do fouling depende do tipo de membrana, da concentração e solutos presentes na solução, bem como da temperatura, pH e tempo de operação. Como o fouling ocorre devido a interações físicas e químicas entre os solutos e a membrana, não pode ser minimizado apenas por modificações das condições hidrodinâmicas do sistema, sendo necessária a aplicação de processos de limpeza, com substâncias detergentes, soluções alcalinas e ácidas ou agentes oxidantes, recomendados para cada tipo de membrana (Petrus, 1997) e (Rodrigues, 2002).

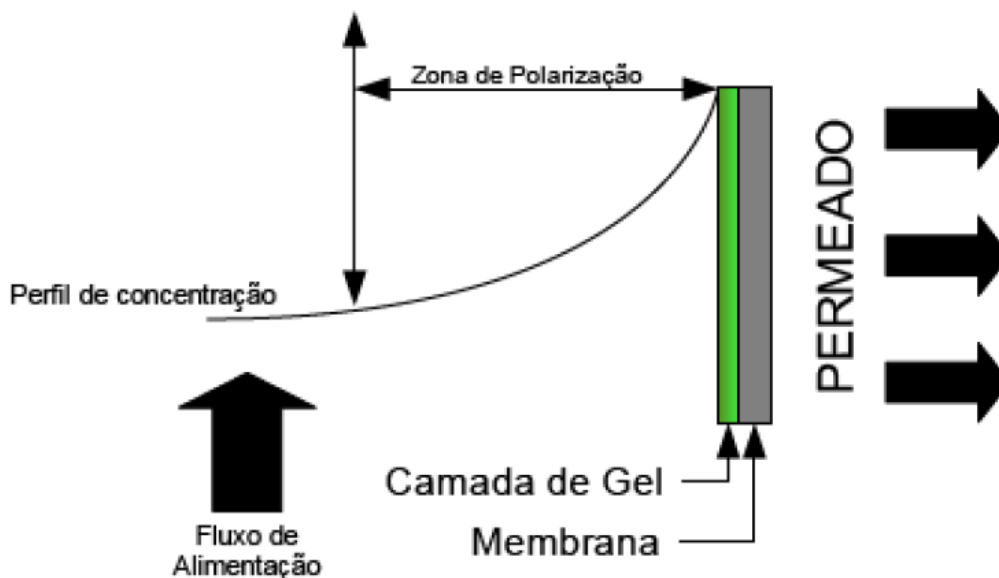


Fig. 2.8: Esquema de formação da camada de gel na membrana, (Fonte: Petrus, 1997)

2.3.4. Aplicações das membranas na Indústria

Os PSM têm um campo de aplicação bastante vasto e em diversos sectores, tais como, Indústria Química, Indústria Alimentar, Farmacêutica, Biotecnologia, Medicina, Tratamento de águas industriais e da rede pública.

O emprego de filtração por membranas está relacionado com as características e selectividade das mesmas, elenca-se de seguida alguns exemplos de separações específicas dos PSM:

- produtos da soja visando a concentração e/ou fraccionamento de sólidos, resultando em maior rendimento e qualidade nutricional de produtos (Razavi e Harris, 1996), (Kuberkar e Davis, 2000), (Noordman et al, 2003) e (Kumar et al, 2004);
- o processo mais utilizado para fraccionamento e/ou concentração de proteínas (Alibhai *et al*, 2006) e (Moure *et al*, 2006) e de isoflavonas (Xu *et al.*, 2004) é a UF;
- a OI tem um elevado potencial no tratamento de águas e efluentes, nomeadamente, a dessalinização, a remoção de matéria orgânica natural, a remoção de pesticidas, a remoção de micro poluentes orgânicos e metálicos e a remoção de nitratos;
- As MF e UF são actualmente uma alternativa credível às tecnologias convencionais de tratamento, tais como: a coagulação, sedimentação e filtração em areia. Estes PSM eliminam partículas minerais, orgânicas, biológicas como algas, bactérias e fungos;
- A NF é aplicada na remoção da dureza, eliminação de matéria orgânica dissolvida, eliminação de cor, recuperação de moléculas como fármacos, enzimas e biocatalizadores (Florido, 2004).

Ainda de acordo com Noordman *et al* (2003), Kumar *et al* (2004) e Marcos *et al* (2009), há uma preocupação constante na procura de soluções para atenuar a diminuição do fouling de forma a viabilizar economicamente a aplicação desta tecnologia em escala industrial, estudando meticolosamente as melhores condições operacionais e o tipo de membrana mais adequado em função do objectivo do produto final.

A tabela 2.5 permite uma visão abrangente sobre a relação que existe entre o processo de separação a utilizar e as características das membranas, relativamente ao diâmetro de poros e ao respectivo peso molecular de corte.

Tabela 2.5: Relação entre o processo de membrana e o diâmetro de poros (Fonte: Filho, 2002)

Processo de membrana	Diâmetro de poros (μm)	Peso molecular de corte (Da)
OI	< 0,001	< 200
NF	0,001	200 a 1 000

UF	0,01	1 000 a 500 000
MF	0,1 a 0,2	> 500 000

2.4. Nanofiltração

A NF é um PSM, que se assume como alternativo à OI no tratamento de água e que opera em pressões mais baixas. As membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI para iões multivalentes, acima de 99%, mas diferem principalmente para os iões monovalentes, como o NaCl (Mulder *et al*, 2005). Membranas de NF foram utilizadas pela primeira vez para produção de água potável no final da década de 80, no tratamento da água com dureza elevada e com alguma cor na Florida, representando actualmente um mercado em expansão. No tratamento da água, a capacidade de separação da NF permite a eliminação de pequenas moléculas orgânicas dissolvidas. Os custos operacionais para a OI são, geralmente, mais elevados devido à necessidade de altas pressões de operação (baixa permeabilidade), e de maiores investimentos. Por outro lado, a passagem parcial de cálcio e bicarbonato através da membrana de NF pode ser uma desvantagem desta técnica em comparação com a OI.

2.4.1. Introdução às Nanotecnologias

Enquanto existem tecnologias que nasceram directamente de uma disciplina científica concreta, a nanotecnologia abrange uma grande diversidade de áreas de estudo, como é reforçado por Ashok Raichur (2009) que afirmou que o mundo da nanotecnologia está em franca expansão, potenciando a investigação em diversos campos, desde a saúde e a nutrição até a agricultura e o meio ambiente.

Como acontece com o aparecimento de uma nova tecnologia, para esta se impor no mercado global é fundamental ter credibilidade, sendo necessário para isso, estar sustentada em dados científicos sólidos. A nanotecnologia surge com o intuito de promover a qualidade de vida do ser humano nas vertentes sociais, económicas e ambientais.

Esta é uma tecnologia emergente do século XX, com futuro promissor, potenciando as aplicações nas indústrias e oferecendo alternativas fiáveis às tecnologias tradicionais utilizadas.

Segundo Cadotte *et al* (1988), Perry e Linder (1999), Yaroshchuk e Staude (1999) e Raman *et al* (1994), esta nova aplicação de PSM, designada de nanofiltração (NF) apresenta um campo de aplicação vasto:

- Na saúde humana, através de diagnósticos mais precisos, detectando precocemente potenciais riscos para a saúde;
- Na área ambiental, um dos pilares fundamentais para a dinâmica e equilíbrio do planeta Terra, através de processos mais eficientes que contribuem para um menor impacto ambiental.

A essência desta tecnologia está associada à escala de valores onde se estuda e trabalha com matéria, estruturas e dispositivos, com dimensões granulométricas que ficam situadas num intervalo de 1 nm a cerca de 50 nm (David Grimshaw, 2009), (AWWA, 2000) cujo prefixo nano (10^{-9}) significa um bilionésimo e refere-se ao tamanho dos poros da membrana. As membranas de NF podem ser utilizadas para remover vírus, materiais fúngicos ou microbianos. Por outro lado, segundo Karami (1975) (citado por Awwa RF, LDE e WRC, 1998) apesar de se reconhecer que as membranas de NF são eficientes na remoção de vírus, bactérias, e outros patogénicos, são pouco utilizadas para este fim, porque as membranas UF e MF, que são mais baratas, também conseguem eliminar estes materiais com bastante eficiência. Estas também contribuem eficazmente para a melhoria do desempenho ambiental de processos que usem, por exemplo, o ar e/ou a água.

A diversidade dos nano materiais e a sua aplicação, perspectivam a resolução de vários problemas em que as tecnologias convencionais não dão resposta eficaz.

2.4.2. Conceito de nanofiltração

A NF é um processo de separação por membranas intermédio entre a OI e a UF, cuja principal força motriz responsável pela separação é a diferença de pressão. Assim, de acordo com Mulder (2003) e corroborado por Younssi *et al* (1995), a transferência de massa é baseada em dois mecanismos, a exclusão por tamanho e os efeitos de carga. Este último autor refere que o comportamento das membranas de NF durante o processamento não vai depender apenas do tamanho das espécies, mas, também dependerá das interações eléctricas entre as espécies iónicas dos efluentes e a carga superficial da membrana.

De acordo com Schneider e Tsutiya (2001) o processo de NF é muito similar à OI, porém, as membranas utilizadas na NF, ao contrário daquelas usadas na OI, permitem a passagem de espécies iónicas monovalentes e moléculas de baixa massa molar.

A NF é um processo relativamente recente, comparando com a maturidade dos outros PSM, contudo, e segundo Bellona e Drewes (2005) e Manttari *et al* (2006), oferece fluxos mais elevados do que a OI e maiores retenções de moléculas de menor massa molar, como os açúcares, matéria orgânica natural e até mesmo iões.

Actualmente, na comercialização de membranas para os PSM, a NF compete com a OI. Ainda, segundo AwwaRF, LDE e WRC (1998), a membrana de NF, também designada de

OI de baixa pressão encontra-se entre OI e UF em termos de selectividade, apresentando algumas características de ambos os tipos de membranas. Operam numa escala de PMC superior ao da membrana de OI, trabalhando com pressão ultra-baixa, passando apenas as partículas maiores que 1 nm (10 Å), exibindo, assim, uma boa rejeição de iões bivalentes tais como cálcio e magnésio em operações de diminuição da dureza das águas.

O princípio básico da NF é semelhante aos restantes PSM, onde a solução a ser tratada circula sob pressão em contacto com uma membrana micro porosa, essencialmente de material polimérico. Sob o efeito desta pressão o solvente (geralmente água), juntamente com sais, iões monovalentes e moléculas de baixa massa molar, atravessam a membrana, e dão origem ao permeado, enquanto as moléculas de maior massa molar ficam retidas.

A aplicação industrial da NF depende de vários factores, incluindo a disponibilidade do equipamento e das membranas adequadas às aplicações específicas. As condições de funcionamento recomendadas são: pressões de 5 a 25 atm, o pH de 2 a 11, a temperatura até 55 ° C e peso molecular de corte (PMC) de 200 a 1000 Dalton.

A separação dos sais está relacionada com o tipo de membrana de NF utilizada, a que está associado à área de superfície da membrana e à sua natureza, bem como, ao diâmetro dos poros (Tsuru *et al*, 2001).

2.4.3. História sobre a Nanofiltração

O início da NF remonta a 1970, quando começou o desenvolvimento de membranas de OI com um fluxo de água razoável, sob pressões relativamente baixas.

A OI utiliza gradientes de pressão elevados o que permite uma muito boa qualidade do permeado, mas resulta em custos energéticos consideráveis.

Assim, começou-se a pensar seriamente numa alternativa tecnológica de PSM credível, que compreendesse um bom compromisso entre as variáveis custo energético/rejeição de componentes dissolvidos.

Na segunda metade da década de 1980, a NF começou lentamente a prosperar e surgiram as primeiras aplicações relatadas por Eriksson (1988) e Conlon e McClellan (1989).

As principais características específicas das membranas de NF são a rejeição muito elevada aos iões polivalentes na ordem dos 99%, pela rejeição moderada nos iões monovalentes na ordem dos 70% e pela rejeição elevada de compostos orgânicos de cerca de 90%.

Conforme ilustra a figura 2.9 a partir de metade da década de 1990 houve um aumento quase exponencial na investigação sobre a NF. Como consequência imediata a confiança de cientistas e empresários industriais nesta tecnologia, permitindo cada vez mais um maior número de aplicações nas várias áreas com bastante êxito.

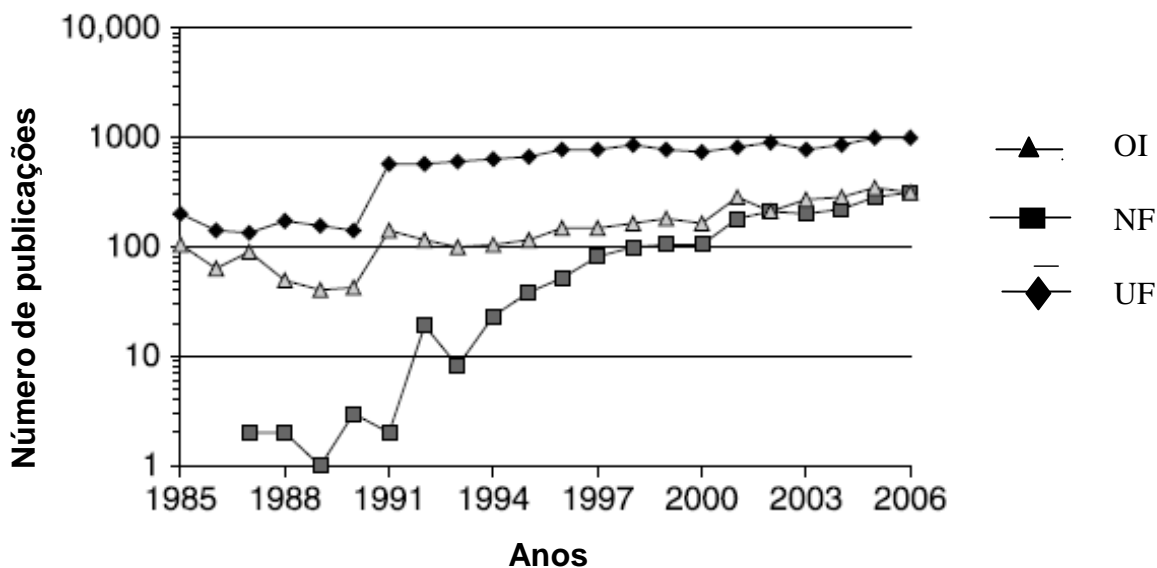


Fig. 2.9: Evolução da investigação da NF nos PSM no período de 1986 a 2006 relativamente às outras membranas (Fonte: Li *et al*, 2008)

Segundo Schafer et al (2005), a capacidade instalada no ano 2000 foi cerca de dez vezes superior à do ano 1990, estando em consonância com Li *et al* (2007) que constatou este constante crescimento, devido ao desenvolvimento de novas membranas com alta permeabilidade e rejeição a solutos.

Com a tendência de aumento na pesquisa, as membranas vão melhorando a sua eficácia em função da especificidade das condições do permeado, sendo de ressaltar os seguintes aspectos:

- membranas mais resistentes a condições adversas;
- membranas que são menos propensas à sujidade;
- membranas mais resistentes a solventes.

O aumento do número de aplicações da tecnologia de membranas na Indústria Química, na Indústria Farmacêutica, Indústria Têxtil e noutras áreas, contribuiu decisivamente para um aumento contínuo na capacidade de instalação desta tecnologia.

2.4.4. Materiais para a construção de membranas de NF

Na concepção das membranas de NF os materiais mais utilizados são polímeros orgânicos, geralmente preparadas a partir de poliamidas aromáticas, polissulfonas e poliétersulfonas. Este tipo de membranas é o mais utilizado devido à conjugação de vários factores, tais como:

- Baixo custo de produção;
- Permitem grande flexibilidade no controle da sua morfologia;

- Possibilitar o controlo e aperfeiçoamento das suas propriedades de transporte.

Também é possível a utilização de membranas cerâmicas, apesar de actualmente ainda terem o tamanho de poros relativamente elevado. Contudo, foram relatados resultados promissores para valores de PMC na ordem dos 200 Dalton, com membranas cerâmicas de Al_2O_3/TiO_2 (Van Gestel et al, 2002).

As membranas de NF podem ser elaboradas por inversão de fase ou por polimerização interfacial (Vankelecom et al, 2005). Nos dias de hoje, as membranas comerciais de NF são exclusivamente preparadas por polimerização interfacial.

Em 1985, a Filmtec introduziu membranas de NF de poliamidas aromáticas, NF70 com massa molar de exclusão de 400 Dalton e rejeição de 70% do NaCl. Estas membranas são as mais usadas na purificação e diminuição da dureza da água (Petersen, 1993).

A tabela 2.6 apresenta alguns dos principais produtores mundiais de membranas de NF

Tabela 2.6: Principais produtores de membranas de NF (Fonte: Carvalho, 2005)

Empresa	País de origem	Nome comercial
Nitto Deko Company	Japão	NTR 7250, NTR 7450
Filmtech Co.	EUA	NF 270, NF 200, NF 100, NF 90, NF 70, NF 50 , NF 40
Toray Inc.	Japão	UTC 60, UTC 20
Advanced Membrane Technology	EUA	Série ATF
Millipore	EUA	Ultracel YM, Ultracel PL
Pall	EUA	OM001025, OM001043
Koch Membrane Systems Inc.	EUA	SR2
Osmonics®	EUA	DS 5, DS 5.1
SolSep	Holanda	NF SolSep-010206

2.4.5. Aplicações das membranas de NF

Aplicações industriais da NF são comuns na Indústria alimentar e de lacticínios, na Indústria química, na indústria de papel e celulose, na Indústria têxtil, embora a principal aplicação actual seja para o tratamento de água (Sutherland, 2008).

- **Amaciamento de águas**

O amaciamento de águas superficiais e subterrâneas por NF continua a ser a aplicação de NF mais descrita em literatura. Os valores típicos de rejeição dos íons responsáveis pela dureza são de 70% a 99% (Schaep *et al*, 1998, Bannoud, 2001).

- **Remoção de compostos orgânicos**

As águas de superfície, em comparação com as águas subterrâneas, mudam frequentemente de composição química devido às mudanças sazonais ou por diluição das águas das chuvas.

Experiências realizadas com a água de um lago em Taiwan (Yeh *et al*, 2000), que demonstraram uma boa qualidade do permeado resultante da aplicação da tecnologia da NF, desencadearam a construção de um projecto-piloto em larga escala de 6000 m³/dia como foi referido por Ericsson *et al* (1996). Outros estudos realizados com bons resultados na remoção de compostos orgânicos foram relatados por Alborzfar *et al* (1998), Escobar *et al* (2000), Everest e Malloy (2000) e Khalik e Praptowidodo (2000).

As membranas que revelaram maior eficiência nestes processos foram as que tinham um PMC na ordem dos 200 Da.

- **Micro poluentes**

Os micro poluentes também designados por POPs (poluentes orgânicos persistentes) que englobam os produtos de higiene pessoal, os compostos farmacêuticos activos, os disruptores endócrinos e os pesticidas, hoje em dia representam uma preocupação crescente para o impacto que podem ter na saúde pública.

Vários estudos foram realizados e segundo Ventresque e Bablon (1997), os pesticidas, juntamente com os outros compostos, são rejeitados de forma eficiente através da NF. A título de exemplo, em Paris tratam-se 140 mil m³/dia de água, utilizando esta tecnologia de separação por membrana de NF, utilizando a membrana NF200 da empresa Filmtec.

- **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários e unidades de compostagem**

A tecnologia em voga para o tratamento dos lixiviados é a OI. Mas segundo Peters (1998), substituindo a unidade de OI por uma sequência de processos utilizando inicialmente uma NF seguida de uma OI, constatou-se uma maior eficiência na remoção dos componentes dissolvidos (inorgânicos e orgânicos).

- **Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil**

A indústria têxtil apresenta um grande desafio à comunidade científica para o aparecimento de uma tecnologia adequada ao tratamento de efluentes, no sentido de os poder reutilizar, uma vez que os tratamentos convencionais são insuficientes. Estes efluentes apresentam cor, grandes quantidades de sal (até 100 g/L), carência química de oxigénio (CQO), alta temperatura e valor elevado de pH.

Para Tang e Chen (2005), a NF pode ser uma solução porque a maioria dos corantes actualmente utilizados na indústria têxtil estão na faixa 700-1000 Da, bem acima do PMC da membrana NF.

- **Recuperação de Águas Residuais Municipais e lençóis freáticos**

Para a recuperação das águas residuais municipais, a NF é mencionada como uma alternativa interessante que exige menos energia (Fane *et al*, 2005). No entanto, por vezes, devido às pequenas dimensões dos compostos tóxicos o processo de NF não permite a reutilização como água potável.

A NF é possivelmente o melhor processo para o tratamento de águas subterrâneas, em particular na remoção do sulfato de amónio (Macintosh *et al*, 2003).

podem ser demasiado pequenos para o processo de NF, evitando a reutilização como água potável. Se o objectivo é não reutilizar o permeado, a NF é possivelmente a melhor solução.

- **Reutilização de Água na Indústria de Celulose e Papel**

Para Nystrom *et al*, (2005) a NF foi avaliada no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose como alternativa à UF, com resultados francamente bons, tendo em vista uma melhor qualidade da água reutilizada no processo.

- **Na Indústria do couro**

A NF aplicada no tratamento dos efluentes para posterior reutilização das águas do processo num ciclo fechado, na indústria do couro, é mais um bom exemplo (Cassano *et al*, 2001).

- **Na Indústria de Alimentos**

Na literatura as indústrias alimentares mais citadas pela aplicação das tecnologias de separação por NF são:

- Indústria de laticínios;
- Indústria do açúcar;
- Indústria de bebidas.

Ainda segundo Eriksson (1988), a indústria de laticínios, mais propriamente a concentração e a desmineralização do soro do leite foi das indústrias pioneiras na utilização da NF.

- **A remoção de contaminantes específicos da água**

Existem diversas aplicações sobre a remoção de contaminantes específicos existentes na água relatadas na literatura, a saber:

- remoção parcial de nitratos (Ratanatamskul, 1998), (Lee e Lueptow, 2001) e (Van der Bruggen *et al*, 2001);
- remoção de arsénio para que a concentração desta espécie nas águas para consumo humano, estejam de acordo com a legislação em vigor de forma a que seja classificada como uma água potável (Kartinen e Martin, 1995);
- remoção de flúor e alumínio (Kettunen e Keskitalo, 2000) e (Pervov *et al*, 2000);
- remoção de urânio das águas naturais (Raff e Wilken, 1999).

2.5. Reutilização das águas do processo de tingimento através da tecnologia de Nanofiltração

2.5.1. Consumo de água na Indústria Têxtil

No que se refere ao consumo de água doce na indústria, o sector têxtil consome aproximadamente 15%.

A água que é utilizada na Indústria Têxtil (IT) funciona como um meio de transporte, inicialmente para os produtos químicos que entram no processo, e posteriormente para a remoção dos produtos indesejáveis (ou excedentes) à concepção do produto final. Nos efluentes aquosos, a sua carga poluidora corresponde essencialmente aos produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, aos produtos químicos auxiliares e aos corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento.

Toledo (2004) considera o potencial contaminante na IT médio, sendo a tinturaria e o acabamento as etapas do processo produtivo com cargas poluidoras mais elevadas, relativamente às etapas de fiação e tecelagem. Por outro lado, Moran *et al* (1997) e Talarposhti *et al* (2001) assumiram posição diferente, referindo que os efluentes das indústrias têxteis possuem uma das mais altas cargas poluidoras. Estes efluentes são considerados compostos complexos, por motivo de uma grande diversificação nos seus processos produtivos e produtos utilizados.

Segundo Hart (1994) a grande variação no consumo de água em diferentes etapas do processo produtivo têxtil ilustrada na tabela 2.7, verificada após um levantamento em cerca de uma centena de empresas, está intimamente relacionada com a abundância de água versus preço da água, isto é, as empresas com preços de água mais baixos por m³ têm consumos mais elevados. Para exemplificar, enquanto uma tinturaria na Alemanha consome em média 80 L/kg de malha, em alguns países da América Latina o consumo é cerca de 150 L/kg de malha. É de salientar, que nos dois casos se utiliza uma tecnologia similar, o mesmo tipo de corantes e o mesmo tipo de malha. A única diferença no processo produtivo foi a quantidade de água consumida nas fases de preparação e de lavagem, que contribuiu para a discrepância dos consumos.

Tabela 2.7: Consumo de água por sector de actividade, (Fonte: Hart, 1994)

Tingimento	Consumo de água (L/kg)	Intervalo de variação do consumo de água (L/kg)
Fios acrílicos e nylon	130	80-170
Fios acrílicos, nylon e algodão	180	130-350
Malha de algodão	120	80-160
Malha de algodão e poliéster	110	90-170
Tecido de algodão	110	85-130
Tecido de seda e viscose	100	80-150

2.5.2. Requisitos da qualidade da água para utilização na Indústria Têxtil

A qualidade da água utilizada no processo têxtil possui limites de tolerância e restrições que para os diversos autores são consensuais. Para Little (1975) nem todas as etapas do processo produtivo têxtil precisam ter a mesma exigência de qualidade. Na Tabela 2.8 mostram-se os limites de tolerância que definem os padrões de qualidade da água, para utilização no processo têxtil.

Tabela 2.8: Limites de tolerância da água para utilização nos processos têxteis, (Fonte: Little, 1975)

Parâmetros	Tolerância (mg/L)	Parâmetros	Tolerância (mg/L)
Turvação	< 5	Sulfato	< 250
Sólidos suspensos	< 5	Sulfito	< 1
Cor	< 5 (Pt/Co)	Cloreto	< 250
pH	7-9	Fosfato	Sem limite
Acidez/alcalinidade	< 100 em CaCO ₃	Oxigênio dissolvido	Sem limite
Dureza	< 70 em CaCO ₃	Dióxido de carbono	< 50
Ferro	< 0,3	Nitrito	< 0,5
Manganês	< 0,05	Cloro	< 0,1
Cobre	< 0,01	Amônia	< 0,5
Chumbo e metais pesados	< 0,01	Óleos, graxas, gorduras e sabões	1
Alumínio	< 0,25	Agentes de clareamento	< 0,2
Sílica	< 10	Sólidos totais	< 500

2.5.3. Processo de tingimento

O tingimento é uma das etapas da IT que tem como objectivo conferir cor aos fios ou aos tecidos aplicando corantes. O processo de tingimento incrementa um valor acrescentado ao produto têxtil e por essa razão, é visto como uma das etapas determinantes no sucesso comercial dos produtos têxteis. Para Guarantini e Zanoni (2000), este sucesso deve-se essencialmente à satisfação dos clientes, que de uma forma geral, consideram que existe uma boa relação entre a qualidade do produto têxtil e a exigência do consumidor. Para isso é fundamental que o produto apresente algumas características elementares, como um elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente como após uso prolongado, bem como padrão e cores apelativas. Para garantir um produto com essas propriedades, as substâncias que conferem cor ao material têxtil devem apresentar uma boa afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes responsáveis pelo desbotamento e também, igualmente importante, ser viável economicamente.

De acordo com Guarantini e Zanoni (2000), a tecnologia moderna no tingimento consiste em várias etapas que estão condicionadas à natureza da fibra têxtil, características estruturais, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações económicas e outras.

O processo de tingimento envolve três etapas consideradas relevantes: a montagem, a fixação e o tratamento final.

Guarantini e Zanoni (2000), referem que a fixação do corante à fibra é realizada através de reacções químicas, durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento é concluído na etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes.

Os corantes usados na IT são na sua maioria de origem sintética, derivados essencialmente do petróleo (EPA, 1997).

Ainda, de acordo com Guarantini e Zanoni (2000), a grande exigência dos mercados impulsionou a síntese de milhões de compostos químicos coloridos nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Na IT, actualmente estima-se, a disponibilidade de cerca de 2.000 corantes. Por um lado, este grande número de corante é devido à diversidade de fibras e à sua especificidade, isto é, corantes com determinadas características, bem definidas, para colorir um determinado tipo de fibra. Por outro lado, e igualmente preponderante para esse número, a elevada solicitação de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação.

Estas substâncias são compostos orgânicos que são adsorvidos e se difundem no interior da fibra. Para Correia *et al* (1994), como para Peres e Abrahão (1998), o grau de adsorção depende de vários factores, tais como, temperatura, pH, produtos auxiliares químicos e tempo.

2.5.4. Corantes Utilizados na Indústria Têxtil (IT)

Segundo Correia *et al* (1994) os corantes são moléculas de pequenas dimensões constituídas por dois componentes-chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido.

Como descreve Dullius (2004), 700.000 toneladas de corantes têxteis são produzidos anualmente, em que, 50% são compostos azo (-N=N-). Estes corantes têxteis são considerados particularmente perigosos por Twardokus (2004), devido ao desconhecimento do seu comportamento a nível ambiental.

A classificação dos corantes está de acordo com a sua estrutura química ou com o método pelo qual ele é fixado à fibra. Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação, são apresentados na tabela 2.9 (Guarantini e Zanoni, 2000).

Tabela 2.9: Descrição das principais classes de corantes (Fonte: EPA, 1997)

Classe de corantes	Tipo de fibra	Fixação (%)
Ácido	Lã e nylon	80 - 93
Básico	Acrílicos e algumas fibras de poliéster	97 – 98
Directo	Algodão, rayon e outras fibras celulósicas	70 – 95
Disperso	Poliéster e outras fibras sintéticas	80 - 92
Reactivo	Algodão, lã e outras fibras celulósicas	60 – 90
Sulfuroso	Algodão e outras fibras celulósicas	60 - 70

2.5.5. Produtos químicos auxiliares

Steinhart (2000), refere que a maioria dos produtos químicos auxiliares utilizados na IT são produtos à base de tensoactivos. Estes são substâncias constituídas por uma parte hidrófila (polar) e uma hidrófoba (apolar) que têm a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos.

Conforme a combinação dos diferentes tensoactivos obtém-se uma determinada acção e consequentemente uma diferente aplicação.

Na Tabela 2.10 são apresentados os produtos químicos auxiliares mais utilizados no tingimento.

Tabela 2.10: Produtos químicos auxiliares no tingimento (adaptado por Peres e Abrahão, 1998)

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio e sulfato de sódio	Retardantes
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio e carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniónicos, catiónicos e não-iónicos	Amaciante e dispersante de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogénio e nitrito de sódio	Insolubilizantes de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio e sulfureto de sódio	Remoção de corantes que não reagiram e solubilizante
Carriers	Organoclorados	Aumento de adsorção

Ainda, segundo Steinhart (2000), define a acção dos tensoactivos nas diferentes aplicações têxteis, da seguinte forma:

- Amaciantes: conferem a sensação de maciez e volume, que é dada pela parte hidrófoba da base amaciante. Por esse motivo, a adsorção de água pelos materiais têxteis fica comprometida quando se aplicam estes amaciantes;
- Antiespumantes: contribuem para a perda de elasticidade da espuma, rompendo-a. Os antiespumantes actuam na estrutura da espuma;
- Carriers: a base de formulação (concepção) são substâncias não tensoactivas, porém contêm tensoactivos na sua formulação;
- Detergentes: são tensoactivos que possuem a propriedade de diminuir a tensão superficial da água, e desta forma, as impurezas são facilmente removidas do material têxtil para a fase líquida;
- Dispersantes: contribuem para impedir a reaglomeração dos sólidos. Também são conhecidos por colóide protector;
- Igualizantes: são produtos específicos para determinadas fibras e corantes. Existem três tipos de acção dos igualizantes; ter afinidade com a fibra, ter afinidade com o corante e ter sua acção exclusivamente na alteração da tensão superficial, não possuindo afinidade com o corante ou fibra;
- Retardantes: são igualizantes constituídos por tensoactivos catiónicos.

2.5.6. Efluentes na IT

O aumento da procura de produtos têxteis tem impulsionado a Indústria Têxtil, mas também, como é de esperar, tem havido um aumento proporcional do volume dos seus efluentes, que segundo Weisburger (2002), são uma das mais graves fontes de poluição de todo o Mundo. Correia et al (1994) concorda com o grande volume produzido de efluentes, acrescentando que um dos problemas é a elevada diversidade da sua composição, incluindo corantes não biodegradáveis e substâncias tóxicas. As razões apontadas por Sanin (1997) para os elevados volumes de efluente, também são a selecção de equipamentos para lavagens ineficientes, ciclos excessivamente longos e o uso indiscriminado de água potável em todos os pontos de consumo. Estes argumentos, reforçam claramente o que Abdel Rehim (2002) refere a importância da caracterização dos efluentes, porque os sais Cl^- e SO_4^{2-} , e o metal Al presentes podem interferir nos tingimentos posteriores. Os sais (electrólitos) existentes no efluente reciclado podem alterar a afinidade do corante pela fibra de algodão e a presença do sulfato de alumínio pode influenciar a resistência dos tecidos de algodão.

Já para Peres e Abrahão (1998), em sintonia com o que foi dito anteriormente, explicita as razões da diversidade da composição dos efluentes, referindo que em cada processo variam

bastante, em função da variedade de técnicas, equipamentos, corantes, auxiliares químicos e matéria-prima utilizados.

De acordo com Silva (1994), em média há um consumo de 200 toneladas de água para a produção de uma tonelada de produto têxtil. Também refere que 90% dos produtos químicos utilizados na produção de um produto têxtil, são removidos após cumprimento do seu contributo. Com estes dados, torna-se evidente que a IT é potencialmente poluidora devido aos aspectos mencionados pela literatura, como a grande quantidade de água requerida e a maioria dos produtos químicos utilizados são transferidos para estações de tratamento de águas.

Relativamente aos consumos de água por unidade de massa do material e às características dos efluentes produzidos por uma instalação de acabamento, os mesmos vão depender do tipo de fibras processadas e dos produtos químicos empregados. Sanin (1997) acrescentou que existem outras variáveis que determinam a quantidade e a composição do efluente, as operações realizadas e a tecnologia aplicada na laboração do produto têxtil.

2.5.7. Caracterização dos efluentes na IT provenientes do processo de tingimento

De acordo com Guarantini e Zanoni (2000), os corantes devido à sua natureza, são facilmente visíveis a olho nu, mesmo em concentrações baixas, na ordem de 1 mg/L, contudo, no caso de corantes reactivos, o valor da concentração mínima detectável é da ordem de 5 µg/L (J.Pierce, 1994). Estes efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (Araújo e Castro, 1984).

Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, podendo ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. Também, para Kouba e Ping (1994) as operações de tingimento produzem sistematicamente efluentes coloridos, podendo conter concentrações elevadas de metais pesados e apresentando esteticamente um aspecto desagradável, dependendo da natureza do corante utilizado.

As etapas do processo de tingimento são as que mais contribuem para um elevado número de poluentes nas águas residuais da Indústria Têxtil (IT), aliás, a maior parte dos efluentes é proveniente dos processos de tingimento, que segundo Martins (1997), representa 30 a 40% da poluição orgânica de uma IT.

De um modo geral, as águas residuais provenientes de uma indústria têxtil podem ser classificadas de acordo com alguns dos parâmetros, como se indica na tabela 2.11.

Tabela 2.11: Características de um efluente Têxtil, (adaptado por Hi *et al*, 1994)

Tipo de efluente	CQO (mg/L)	Sólidos totais (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Forte	1500	250	10	2900
Médio	970	137	9	2500
Fraco	460	91	10	2100

A maioria dos corantes utilizados no processo de tingimento são da classe dos sintéticos, que possuem de uma forma geral, estruturas moleculares aromáticas complexas. Estes corantes não se degradam facilmente, tendo Brandão (1998) e Shenai (1996), demonstrado uma crescente preocupação relativamente à dificuldade de biodegradação, uma vez que se mantêm inalterados durante um longo período de tempo nas águas residuais. Outra preocupação está associada com os efeitos carcinogénicos e mutagénicos dos corantes e da degradação de produtos intermediários adicionados no processo.

Por outro lado, se os corantes são reactivos, como a sua capacidade de fixação varia entre 60 e 90% de acordo com Ince (1998), constata-se o aparecimento de quantidades significativas de corante nos efluentes de tingimento.

Relativamente à categoria de corantes ácidos, como estes contêm na sua estrutura metais pesados, existe um potencial risco de aparecimento de metais pesados nas águas residuais. Por essa razão, Peres e Abrahão (1998) alertam para a proveniência dos metais pesados como o crómio nos corantes ácidos ou como o cobre nos corantes directos. Refere ainda, que existem metais pesados provenientes de outros materiais utilizados no processo de tingimento, como por exemplo, o mercúrio.

Para Martins (1997) e Peres e Abrahão (1998), a poluição das águas residuais nas operações de tingimento, é devida principalmente às perdas de corantes e de produtos auxiliares. Nestes efluentes de tingimento encontram-se os corantes não fixados, sólidos dissolvidos e valores altos de carência bioquímica de oxigénio (CBO) e carência química de oxigénio (CQO). É de realçar que as características desses efluentes dependem do corante, da fibra e do método de tingimento. Atendendo a esta evidência, Freitas (2002) no seu trabalho experimental, começou por caracterizar os efluentes das etapas de preparação e tingimento em estudo, visando aumentar a eficiência no uso de produtos químicos auxiliares, água e energia, através da minimização ou reciclagem de efluentes gerados no processo produtivo da Indústria têxtil. Para isso, seleccionou os seguintes parâmetros para o estudo: cor; turvação, temperatura, pH, alcalinidade parcial e total, condutividade, ferro, sólidos totais dissolvidos, suspensos totais e fixos, e matéria orgânica determinada pela CQO. Em termos de conclusão, e de acordo com Correia (1994), será de referir que os

efluentes têxteis apresentam um grande volume e uma composição química diversificada que podem incluir, desde corantes não biodegradáveis até a substâncias tóxicas, como já tinha sido mencionado por outros autores. No entanto, Correia (1994), conclui ainda que técnicas de tratamento de efluentes apropriadas somente serão realizadas:

- Nas situações de fiscalização eficiente por parte das autoridades relativamente às descargas de efluentes.
- Se as empresas verificarem que o tratamento de efluentes está associado a uma viabilidade económica vantajosa.

2.5.8. Principais métodos para a reutilização dos efluentes de tingimento

O efluente produzido no processamento têxtil apresenta elevado teor de sólidos suspensos, sais dissolvidos, alcalinidade e corantes. Para o tratamento destes efluentes, os métodos utilizados podem ser classificados de uma forma geral em:

- Primários ou mecânicos
- Secundários ou biológicos
- Terciários ou físico-químicos

Estes métodos ao serem utilizados cumprem determinados objectivos, como a remoção de partículas ou poluentes mediante operações físicas, reacções químicas e biológicas ou a combinação destes, que visam a redução de sólidos totais dissolvidos, eliminação da cor e da turvação e a oxidação biológica e química destas partículas, bem como, a remoção das partículas classificadas de tóxicas.

De acordo com Peres e Abrahão (1998), a selecção do método para tratamento dos efluentes do processo de tingimento está relacionado com as características do efluente, qualidade exigida da água após o tratamento, disponibilidade financeira, área disponível e de tecnologia apropriada. Ainda, segundo Hespanhol (2003), no processo de tingimento, a qualidade da água que vai entrar no processo e as especificidades da água dos efluentes, são os responsáveis por estabelecer os métodos de tratamento, para que a água possa ser reutilizada. As potencialidades destas águas após tratamento para serem reutilizadas, dependem, evidentemente, de características, condições, decisões do aparelho político, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e factores económicos, sociais e culturais.

Utilizam-se vários métodos de remoção de corantes e outros produtos químicos presentes no efluente, nomeadamente processos físico-químicos como a coagulação, floculação, precipitação, oxidação (por cloro, com ozono ou peróxido de hidrogénio), tecnologias de membrana (UF, MF e NF), (Fitzgerald, 1995) e (Gross, 1999), e processos biológicos convencionais (Davis, 1997).

Agora vão ser mencionados, segundo vários autores, possíveis cenários de tratamento de efluentes provenientes do processo de tingimento, utilizando a diversidade de métodos de tratamento recomendado:

- **Processos físico químicos:** A coagulação / floculação é largamente utilizada para tratamento de águas residuais, por ser de fácil operação e com boa eficácia. Os coagulantes mais utilizados são o alumínio e os sais de ferro, para águas residuais que contêm uma gama ampla de impurezas, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas. A eficiência deste processo, está associada a uma multiplicidade de factores, tais como, o tipo de dosagem do coagulante/floculante (Malack, 1996, Desjardins, 2002), pH (Elmaleh *et al*, 1996, Dominguez *et al*, 2005), velocidade e tempo de mistura (Rossini *et al*, 1999, Gurse *et al*, 2003), temperatura e tempo de retenção (Coulson *et al*, 2003, Zhu *et al*, 2004).

Lin e Lin (1993), considerou a possibilidade de utilizar o método da oxidação química, recorrendo à utilização de ozono (O₃), na redução de cor nos efluentes. Este processo tem a capacidade de decompor as moléculas de corante, facilitando desta maneira a sua biodegradação. A utilização da ozonização em efluentes têxteis também foi estudada por Tzitzis *et al* (1994).

- **Processos biológicos:** O processo biológico mais utilizado é o da lama activada, uma vez que os efluentes produzidos nos processos da IT apresentam elevadas cargas orgânicas. Segundo Peres e Abrahão (1998), este método de tratamento reduz a CBO (carência biológica de oxigénio) na ordem de 95 %. Já Conchon (1996) afirma que este método é o mais indicado para o efluente têxtil, devido a apresentar uma elevada eficiência, uma grande estabilidade e baixo custo. Na mesma linha de pensamento, Storti (1996) refere que com este método pode-se obter um elevado rendimento na despoluição do efluente, de acordo com os parâmetros da legislação, com baixo custo, reutilizando-se a água para fins industriais ou agrícolas.

No entanto, para Peres e Abrahão (1998) apesar deste processo ser viável em termos de redução da CBO e CQO, é pouco eficaz na remoção da cor, porque a maioria das moléculas de corante não são biodegradáveis.

Pearce *et al* (2003), investigaram a remoção da cor de águas de efluentes têxteis utilizando bactérias, demonstrando a grande eficiência deste tipo de tratamento na remoção de corantes Azo, presentes no efluente têxtil. Eles relatam que para baixas condições anaeróbicas, neste sistema podem alcançar remoção total da cor com curto tempo de exposição.

- **Processos físicos:** Neste trabalho de tese vai ser focado em particular este método de tratamento de efluentes provenientes de um processo de tingimento com corantes

reactivos de marca Dystar, um de cor azul claro e o outro azul-marinho, gentilmente cedidos pela Empresa ETAPS.

Segundo Sanin (1997), as membranas de NF ou de UF são as mais adequadas no tratamento de efluentes têxteis. Este processo produz uma solução de corantes concentrada que deve ser posteriormente tratada por métodos adequados.

As tecnologias de membranas, como OI, MF, NF e UF, têm-se tornado muito atractivas devido ao facto de possibilitarem a reutilização da água no processo industrial (Guarantini e Zanoni, 2000). Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, aumento dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

Para Koning *et al* (2008), os efluentes que foram sujeitos a processos de tratamento, originaram águas com potencialidades de ser reutilizadas. Estas águas estão classificadas nas seguintes categorias: urbana, natural, agrícola e industrial. Cada categoria requer qualidades diferentes da água que pode ser alcançada usando diferentes métodos de tratamento.

A diversidade destes métodos relaciona-se com as variações das características dos efluentes provenientes da indústria têxtil, que resultam do uso de diferentes matérias - primas e da tecnologia de produção. No entanto, ainda não foi encontrada uma tecnologia combinada e eficaz, que permita a eliminação total da coloração presente nas águas residuais e que ainda possibilite a reutilização desta água em processos de tingimento.

2.5.9. Reutilização das águas residuais de um processo de tingimento através da nanofiltração

Para Gross *et al* (1999), o uso de membranas para o tratamento de efluentes do processo de tingimento tem como principal objectivo a viabilidade económica, a redução no consumo de água, de sais, de corantes e energia, bem como, a redução do volume de efluentes a ser tratado.

De acordo com Hitz (1978), um processo utilizando membranas designadas de especiais, devido à utilização de uma membrana de NF conjuntamente com uma OI, proporcionou uma boa remoção da cor, permitindo o tratamento de grandes volumes de efluentes, de modo rápido e satisfatório. Por outro lado, é um processo associado a um custo elevado e dificuldades na limpeza de membranas. Mais tarde, este processo é desenvolvido por Gaeta e Fedele (1991), obtendo resultados satisfatórios, nomeadamente, recuperação de cerca de 80% de água, produtos auxiliares químicos e recuperação da energia contida nesses efluentes. Estes autores aplicaram na prática esta metodologia, concluindo que após tratamento dos efluentes, estas águas e os produtos químicos podem entrar no processo de

tingimento para todo o leque de cores. Relativamente à energia, esta é recuperada sob a forma de água quente.

Ainda, de acordo com Marcucci (2001), os processos de membrana têm o potencial de remover o corante e permitem reutilizar os produtos químicos auxiliares para tingimento ou concentrar os corantes usados que não hidrolisam no tingimento e auxiliares e produzir água para posterior utilização.

Se a coloração dos efluentes do tingimento pudesse ser totalmente eliminada, estes poderiam ser reutilizados para outros processos como águas de lavagem, limpeza ou tingimento, com a conseguinte economia do consumo de água.

O trabalho desenvolvido nesta tese está focado em particular na utilização de uma NF em efluentes têxteis da empresa ETAPS recorrendo à realização de vários ensaios experimentais utilizando uma instalação piloto MP72 de OI e NF (IPNF).

No presente trabalho serão investigadas as alternativas de reutilização de água no processo de tingimento de fibras de algodão com corantes reactivos. A pesquisa será direccionada na análise dos efluentes após tratamento, para posterior utilização nas etapas do processo de tingimento ou em alguma etapa específica. Assim, é necessário recorrer à determinação de vários parâmetros físicos e químicos para caracterizar a água de reutilização. Neste trabalho os parâmetros a serem medidos são, a turvação, sólidos suspensos totais, carência química de oxigénio (CQO), pH, T (Temperatura), condutividade e cor, bem como, determinar a concentração de elementos inorgânicos, que permitem fornecer informações relevantes a respeito da qualidade da água que vai ser reutilizada. Para Huertas *et al* (2008), em determinadas circunstâncias, há a necessidade de adicionar parâmetros específicos, que estão relacionados com a origem do efluente e posterior utilização do mesmo após o tratamento.

Como já foi referido anteriormente, a tecnologia de filtração pode permitir a reutilização da água e do sal, enquanto minimiza o volume de efluente que é descarregado. De acordo com Gahr (1994) o tratamento dos efluentes depende da cor e da CQO a serem removidos com a formação de lamas. A África do Sul tem adoptado uma política generalizada de reutilizar os produtos químicos e as águas provenientes dos efluentes do processo de tingimento, recorrendo às tecnologias de membranas, mais propriamente, a UF, a OI e a NF.

Para Qin *et al* (2007) a NF é amplamente utilizada para o tratamento de efluentes têxteis, com boa eficácia na remoção de corante no efluente na ordem dos 99%. A qualidade da água obtida, encontra-se na faixa das exigências dos processos de tingimento, podendo ser utilizada no processo.

Já SahinKaya *et al* (2008), utilizaram MF seguida de NF para tratar efluentes têxteis após tratamento por lamas activadas. Os autores observaram uma remoção de 65% na

condutividade e entre 80-100% na CQO, concluindo que com a qualidade do permeado obtido, este poderia ser reutilizado.

Na investigação realizada por Jiraratananon *et al* (2000), relativamente ao desempenho de membranas de NF em efluentes têxteis, onde as concentrações de corantes e sais são elevadas, foram utilizadas membranas carregadas negativamente e membranas neutras. Os resultados obtidos em termos de eficácia em relação a alguns parâmetros, foram:

- ✓ A membrana neutra demonstrou ser mais eficaz na retenção de corante;
- ✓ A membrana carregada negativamente foi mais eficaz na retenção de sal, mas, com uma diminuição do fluxo, causado essencialmente pela pressão osmótica.

Os autores destacam as potencialidades da aplicação das membranas carregadas negativamente na Indústria, contudo, sugerem testes mais detalhados nesta área, antes de ter aplicabilidade na Indústria.

Em função da tecnologia implementada em determinada Indústria têxtil, podem existir situações propícias ou não, para a reutilização dos efluentes. Existem situações na Indústria em que a água tratada pode ser armazenada num tanque e misturada com água de boa qualidade para posteriormente ser utilizada em todo o processo de tingimento. Neste caso concreto, regula-se a salinidade da água a ser reutilizada para utilizar o caudal correcto, de forma a evitar concentrações salinas elevadas, e assim, evitar defeitos provenientes da fase de tingimento que é a etapa mais crítica. As águas de lavagem no processo de tingimento, onde corresponde em termos percentuais à maior quantidade de água utilizada nesta fase, também pode ser reutilizada, e neste trabalho de tese, precisamente um dos objectivos é a possibilidade de reutilização da terceira água de lavagem no processo de tingimento.

De acordo com Storti (2001), a estimativa para a recuperação de água ronda geralmente os 50 a 60%, no entanto, podem existir casos em que se pode atingir os 80%.

Ainda segundo este autor o caudal de recuperação é determinado em função da qualidade da água bruta e do tipo de aplicação utilizada.

Os estudos realizados na optimização de condições de funcionamento da NF por Allégre *et al* (2006), permitiu preconizar os valores para os parâmetros, a saber:

- ❖ Pressão transmembrana de 1×10^6 Pa;
- ❖ Taxa de circulação de fluxo de 350 L/h;
- ❖ Temperatura de 50 °C.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Introdução

No desenvolvimento deste trabalho foi necessária a realização de um grande número de ensaios experimentais para a caracterização dos efluentes alimentados e obtidos (permeado e rejeitado) no estudo da pré-filtração e da NF. Análises quantitativas e qualitativas foram realizadas para caracterizar os parâmetros de qualidade dos permeados obtidos para diferentes pressões da operação de nanofiltração e compará-los com os especificados pela empresa “Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva, S.A.” (ETAPS) para abastecimento de uma tinturaria (Tabela E.1 no anexo E).

Neste capítulo são apresentados o material utilizado no desenvolvimento deste projecto assim como a metodologia empregue para a elaboração dos ensaios experimentais.

As actividades experimentais foram realizadas nos Laboratórios:

- LT do ISEP;
- MIA do ISEP;
- Grupo de Reacção e Análises Químicas (GRAQ) da Universidade do Porto (UP).

3.2. Materiais

3.2.1. Efluentes

Os efluentes cedidos gentilmente pela empresa ETPAS resultam da 3^a água de lavagem da fibra de algodão após o seu tingimento e a adição de produtos auxiliares químicos. Neste trabalho foram utilizados dois efluentes de tingimento com corantes reactivos, um de tonalidade azul claro (CAC) e outro de tonalidade azul-marinho (CAM). O diagrama de processo de tingimento conforme anexo A.3, descreve como decorre o processo de tingimento na empresa ETPAS, focando essencialmente o que respeita à 3^a água de lavagem.

A água de terceira lavagem da fibra de algodão entra aos 580 min com a temperatura de cerca de 10 °C e sai do processo aos 620 min com a temperatura de 50 °C, numa operação realizada em descontínuo (ver anexo A.1). Após o tingimento de algodão com corantes reactivos, são acondicionados os efluentes em quatro recipientes de 10 L de capacidade.

Os efluentes gerados desta etapa têxtil de tingimento contêm, além de uma mistura de corantes reactivos, os produtos auxiliares de tingimento, conforme ilustrado em anexo A.2.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram os efluentes recolhidos.



Fig. 3.1: Efluente gerado pela 3ª água de lavagem da fibra de algodão com CAC



Fig 3.2: Efluente gerado pela 3ª água de lavagem da fibra de algodão com CAM

Como já referido a cor destes efluentes é resultado da adição de corantes reactivos no processo de tingimento das fibras de algodão. Neste caso os corantes utilizados são da marca Dystar. Para a composição dos banhos de tingimento que deram origem ao efluente CAC foram utilizados os seguintes corantes: - Amarelo Bril Remazol GL 150%; - Azul Brilhante Remazol BB 133% e - Azul Turquesa Remazol G. E para a composição do efluente CAM foram utilizados - Amarelo Ouro Remazol RGB; - Preto Remazol B 133% e - Vermelho Remazol RGB (ver anexo A.2).

Na formulação dos banhos de tingimento são ainda adicionados produtos químicos auxiliares que poderão estar presentes nos efluentes resultantes das águas de lavagem. No caso destes efluentes foram adicionados os seguintes produtos (ver anexo A.2):

- ✓ No tingimento com o CAC, a saber:
 - Quiternil C Alta conc.
 - Plexene EXT-N
 - Quitervin RF
 - Sulfato de sódio
 - Soda cáustica 48°Be
 - Adiquest Nac
 - Product RWO

- ✓ No tingimento com o CAM, a saber:
 - Quiternil C Alta conc.
 - Plexene EXT-N
 - Solução Quiteryon AT Doseada
 - Sulfato de sódio
 - Solução Carbonato de sódio (1:5)
 - Persoftal L
 - Product RWO

3.2.2. Membrana e instalação piloto MP72 de NF e OI (IPNF)

A membrana utilizada nos ensaios do estudo da recuperação do efluente têxtil foi a NF270-2540 da empresa FILMTEC™ Membranes. A constituição da membrana é ilustrada através da figura 3.3.

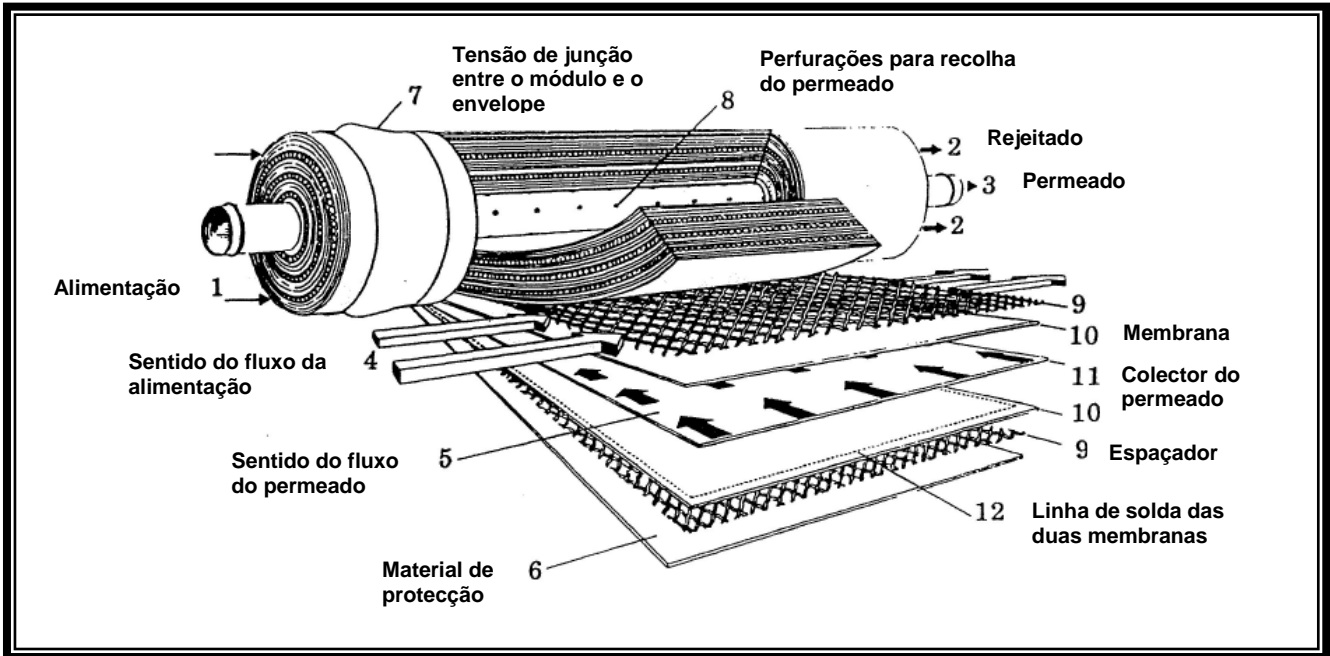


Fig. 3.3: Constituição da membrana de NF 270-2540

A membrana de NF270-2540 utilizada nos ensaios experimentais, que faz parte do IPNF, é a que está ilustrada na figura 3.4.



Fig. 3.4: Fotografia da IPNF existente no LT do ISEP

- **Características da membrana**

São membranas ideais para uma elevada percentagem de remoção do carbono orgânico total (TOC) e uma percentagem média de remoção em trihalometanos, removendo quantidades pequenas de cloreto de sódio e redução média da dureza das águas. Estas membranas de NF têm diâmetros dos poros na ordem de $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ e peso molecular de corte (PMC) entre 200 a 1000 Da, particularmente, o valor do PMC da NF 270-2540 é de aproximadamente 400 Da.

A tabela 3.1 apresenta algumas características consideradas relevantes para um conhecimento detalhado da eficácia desta membrana.

Tabela 3.1: Características fornecidas pelo fabricante da membrana NF270-2540

Membrana NF270-2540	
Fabricante	DOW FILMTEC (USA)
Configuração do modelo	Módulo espiral
PMC	400 Da
CQO	≤ 150 ppm
Composição	Compósito em poliamida
Comprimento	1016 mm
Diâmetro	61 mm
Área	2,6 m ²
Peso	1,8 kg
Pressão máxima	41 bar
Temperatura máxima	45° C
Tolerância para o cloro livre	< 0,1 ppm
Turvação máxima	1 NTU
Densidade máxima de lamas (SDI)	5
Faixa de pH de operação	2 - 11
Permeabilidade da membrana com água destilada	13,6 L/h.m ² .bar
Fluxo máximo	1,4 m ³ /h
Fluxo produzido ($\pm 15\%$)	200 L/h
Taxa mínima de descarga de sal	98%
Taxa média de descarga de sal	> 99%

Condições padrão T = 25°C e pH = 8	
Concentração na alimentação de NaCl e MgSO ₄	2000 ppm
Pressão de alimentação	4,8 bar
Taxa de recuperação	15 %

Estas membranas são compostas, devido a serem constituídas por duas camadas: uma camada densa e fina depositada sobre uma segunda camada microporosa que actua como suporte.

A camada que actua como suporte é uma poliamida (PA), sendo a camada selectiva a polipiperazinamida, ilustrada na figura 3.5

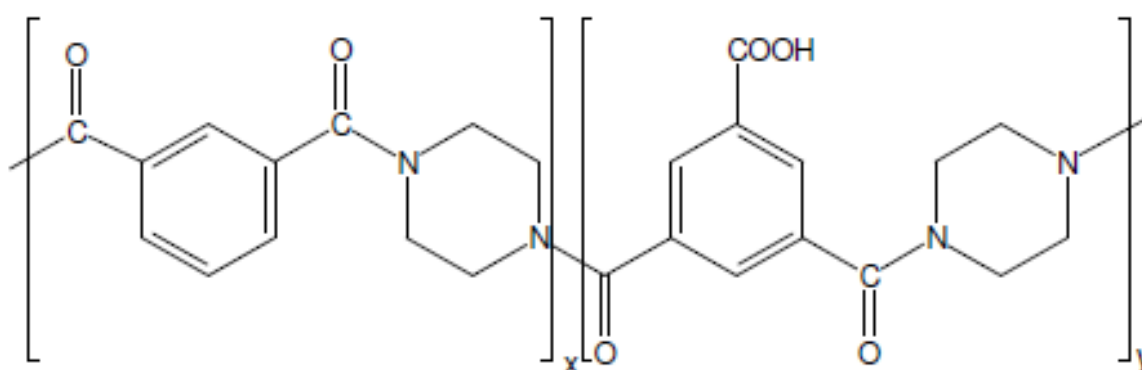


Fig. 3.5: Estrutura química da camada selectiva da membrana de NF 270-2540

• **Acessórios que constituem IPNF**

As figuras 3.6 e 3.7 ilustram todos os acessórios da instalação piloto. Podem-se realizar ensaios de nanofiltração e de osmose inversa, pela simples razão de a IPNF estar dotada de duas membranas com porosidades distintas e apropriadas para o trabalho que se quer realizar. O funcionamento da IPNF e o respectivo diagrama processo está descrito no ponto 3.3.3.

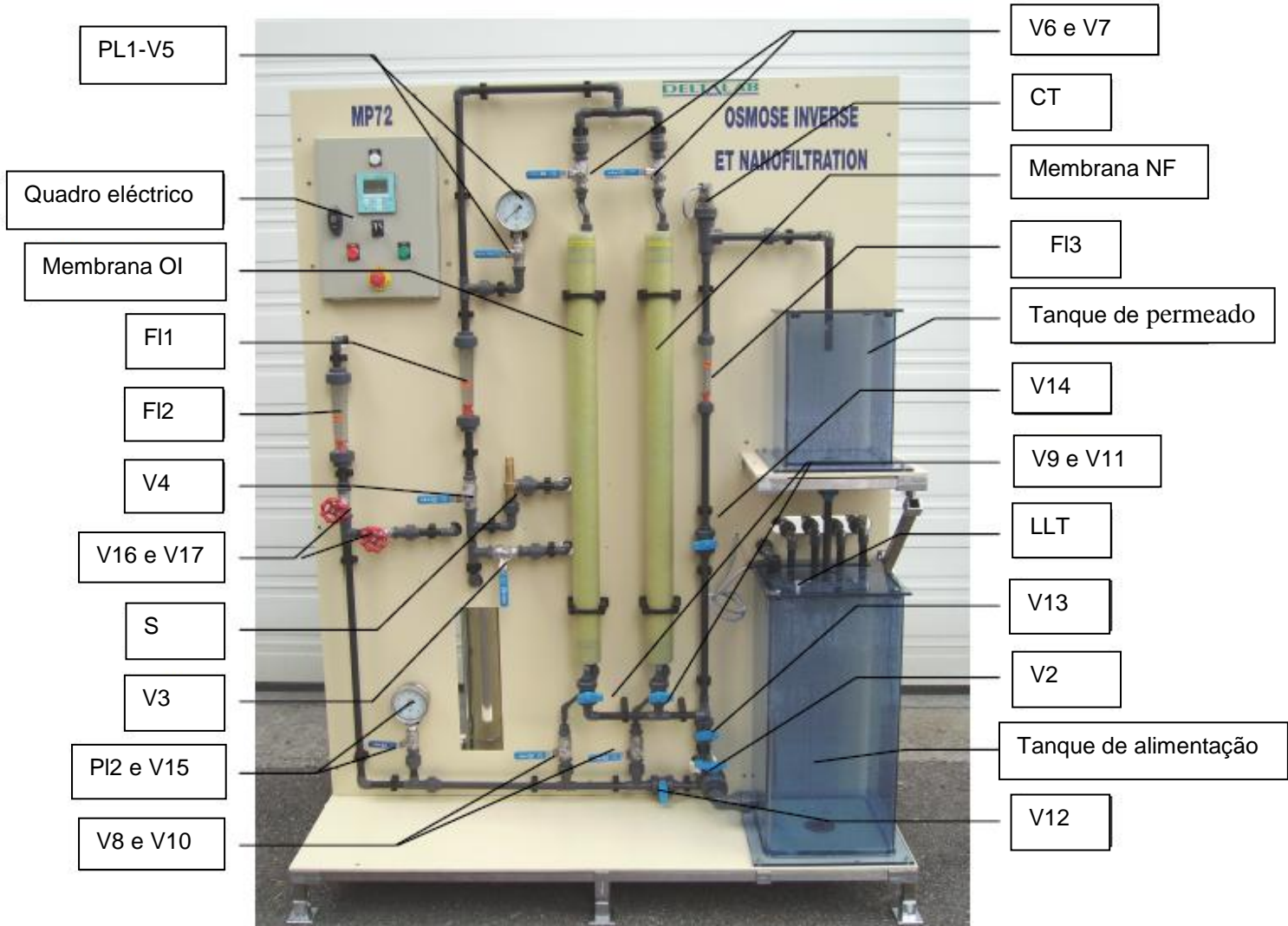


Fig. 3.6: Fotografia do lado da frente da IPNF

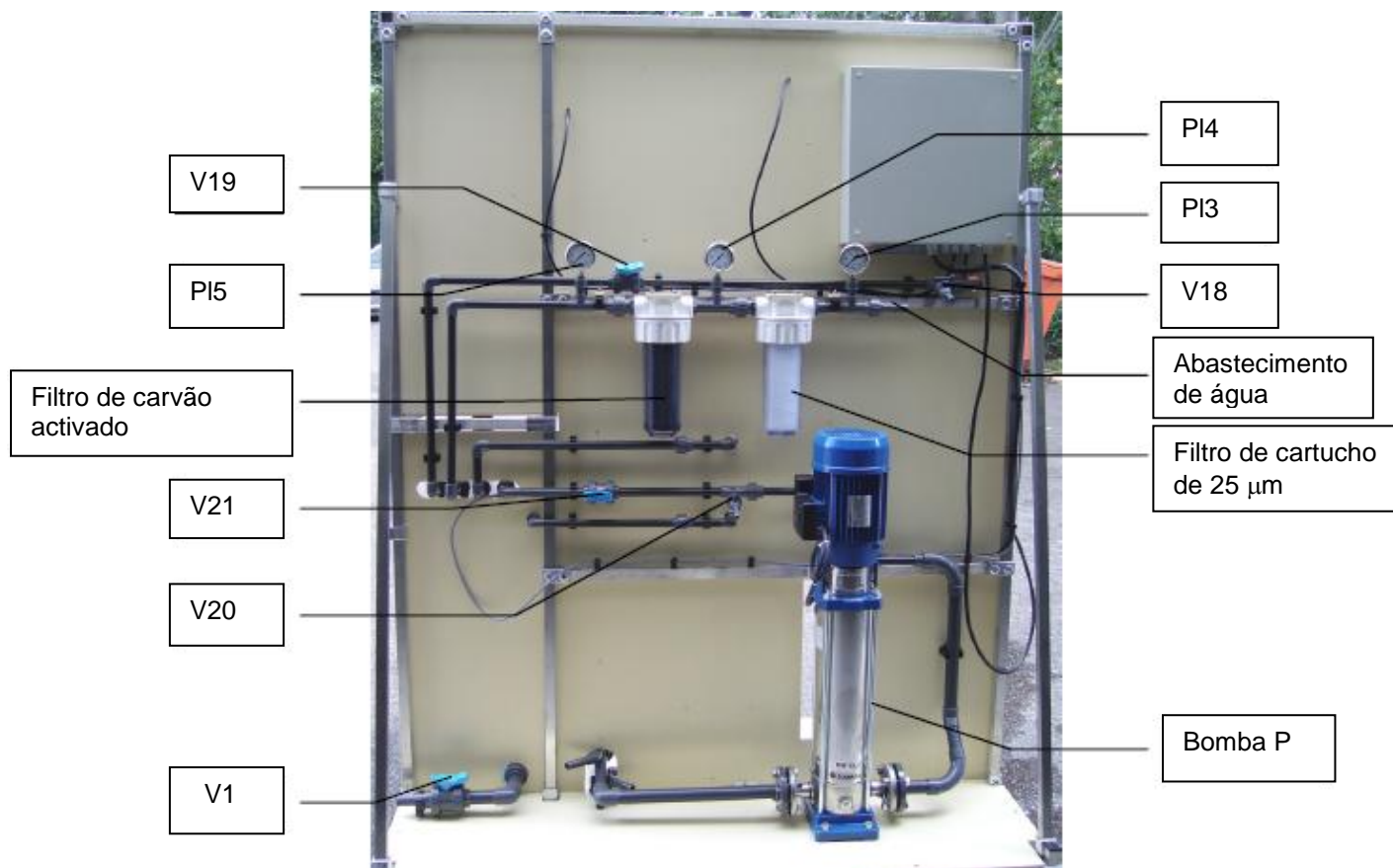


Fig. 3.7: Fotografia do lado de trás da IPNF

O quadro eléctrico tem os seguintes elementos, conforme ilustra a figura 3.8.

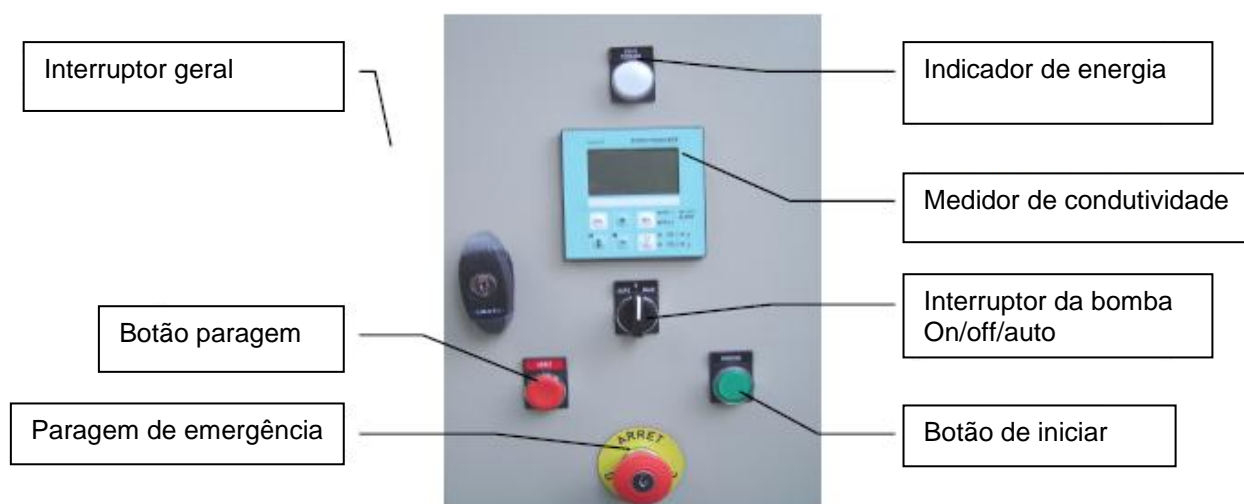


Fig. 3.8: Quadro eléctrico da IPNF

Para melhor compreensão da nomenclatura associada aos acessórios, procedeu-se à respectiva legendagem:

- ✓ V1- Válvula de drenagem do tanque C1
- ✓ V2- Válvula de isolamento do tanque C1
- ✓ V3- Válvula de recirculação de abastecimento de água
- ✓ V4- Válvula de isolamento do circuito de membranas
- ✓ V5- Válvula de isolamento do manómetro PI1
- ✓ V6- Válvula de entrada na membrana de OI
- ✓ V7- Válvula de entrada na membrana de NF
- ✓ V8- Válvula de descarga do rejeitado da membrana de OI
- ✓ V9- Válvula de saída do permeado da membrana de OI
- ✓ V10- Válvula de descarga do rejeitado da membrana de NF
- ✓ V11- Válvula de saída do permeado da membrana de NF
- ✓ V12- Válvula de drenagem do rejeitado
- ✓ V13- Válvula de drenagem do permeado antes da sonda de condutividade
- ✓ V14- Válvula de isolamento do permeado antes da sonda de condutividade
- ✓ V15- Válvula de isolamento do manómetro PI2
- ✓ V16- Válvula de ajuste do fluxo de rejeitado e da pressão hidráulica do sistema
- ✓ V17- Válvula de ajuste do fluxo de rejeitado e da pressão hidráulica do sistema
- ✓ V18- Válvula de drenagem do rejeitado
- ✓ V19- Válvula de recirculação do rejeitado para o tanque C1
- ✓ V20- Válvula de drenagem do sistema de evacuação
- ✓ V21- Válvula de recirculação do rejeitado para o tanque C1
- ✓ V22- Válvula de drenagem do permeado do tanque C2 para o tanque C1
- ✓ V23- Válvula de drenagem do permeado
- ✓ P- Bomba centrífuga multicelular de alta pressão
- ✓ C1- Tanque de alimentação de 60 L em PVC
- ✓ C2- Tanque de permeado de 20 L em PVC
- ✓ S- Válvula de segurança do sistema hidráulico em PVC
- ✓ FI1- Medidor de fluxo de 100-1000 L/h da alimentação
- ✓ FI2- Medidor de fluxo de 100-1000 L/h do rejeitado
- ✓ FI3- Medidor de fluxo de 25-250 L/h do permeado
- ✓ PI1 e PI2- Manómetros de pressão de 0-16 bar a montante e a jusante das membranas
- ✓ PI3 a PI5- Manómetros de pressão de 0-2,5 bar
- ✓ LLT- Detector de nível baixo no tanque C1
- ✓ CT- Condutividade do permeado

- **Ficha técnica dos equipamentos que constituem a IPNF**

- ✓ Bomba POMPE LOWARA 3SV19F-220 V MONO (2,2 kW - 50 Hz)
- ✓ Sondas de condutividade ENDRESS-HAUSER LF-sensor
- ✓ Medidores de condutividade ENDRESS-HAUSER CLM 223-CD0110
- ✓ Rotâmetro do permeado- BAMO PDP 25-250 L/h
- ✓ Rotâmetro do rejeitado e alimentação- BAMO PDP 100-1000 L/h
- ✓ Manómetros de pressão BOURDON de 0-16 bar e 0-2,5 bar
- ✓ Válvula de segurança SOLYRO type 2025.15/21 aferido para 14 bar n°010260304

3.3. Procedimento experimental

Esta fase do trabalho foi realizada nos laboratórios LTQ e MIA do ISEP e do GRAQ da Universidade do Porto, com a execução de uma grande variedade de ensaios laboratoriais, a saber:

- Permeabilidade e selectividade da membrana;
- Pré-Tratamento do efluente cedido pela ETAPS por pré-filtração para a remoção de partículas em suspensão;
- Tratamento dos efluentes por nanofiltração a diferentes pressões de operação;
- Caracterização das correntes alimentadas e obtidas em ambos os processos (pré-filtração e nanofiltração).

3.3.1. Determinação da permeabilidade e selectividade da membrana NF 270-2540

Para este ensaio foi necessário produzir cerca de 50 L de água destilada utilizando a membrana de OI da IPNF, nas seguintes condições de operação, conforme ilustra a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições de operação para a produção de 50 litros de água destilada

ΔP (bar)	Q_F (L/h)	Q_P (L/h)	Q_R (L/h)	V_{H_2O} destilada (L)
7	700	125	575	50

De seguida, colocaram-se os 50 L de água destilada no tanque de alimentação, C1, e procedeu-se ao arranque do sistema, utilizando a membrana de NF, mantendo-se constante o valor do caudal do rejeitado, $Q_R = 262,5$ L/h, e variando-se a pressão, ΔP . Registaram-se as leituras na IPNF, da pressão, condutividade, temperatura e caudal de permeado, conforme ilustra a tabela E.1 (ver anexo E).

Com os valores do caudal de permeado (Q_p) e a área da membrana, $A_{\text{membrana}} = 2,6 \text{ m}^2$, determinou-se o valor do fluxo de permeado ($J_v = Q_p/A$). Traçou-se o gráfico Fluxo de permeado em função da Pressão de operação. O declive da recta corresponde à permeabilidade hidráulica da membrana, conforme anexo B.

Relativamente à capacidade selectiva da membrana pode ser estimada pela rejeição R , definida como sendo a fracção de soluto retida pela membrana, para uma dada concentração da solução de alimentação, através da equação:

$$(\%)R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100$$

equação 3.1

Onde, C_F é a concentração de soluto na alimentação e C_P é a concentração de soluto no permeado.

Para os ensaios de selectividade, seguiram-se as condições de teste sugeridas pelo manual da IPNF, relativamente à membrana de NF, isto é, foi preparada uma solução de 2000 ppm de MgSO_4 . O ensaio realizou-se à temperatura de 25 °C e à pressão de 4,8 bar. A concentração do ião sulfato na solução permeada, foi determinada por turbidimetria (ver anexo D.2).

3.3.2. Pré-tratamento dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS

Como já foi referido anteriormente procedeu-se a uma pré-fitração em vácuo dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS, para a remoção de partículas em suspensão, atenuando de alguma forma a perda de eficácia da membrana de NF, devido essencialmente ao “Fouling” provocado por essas partículas, nomeadamente fibras.

Estes efluentes foram pré-filtrados em papel de filtro de marca Jeulin, com diâmetro médio de poros de 14 μm com o intuito de remover os sólidos em suspensão (essencialmente fibras), para evitar o “Fouling” na membrana de NF.

O material utilizado nesta operação foi: kitasato de 1,0 L; funil Buchner; papel de filtro; bomba; tubos em borracha.

Nas figuras 3.9 e 3.10 mostram-se as fotografias da montagem experimental da operação de pré-fitração realizada aos efluentes a tratar por NF.



Fig. 3.9: Fotografia do esquema de montagem da filtração do efluente do CAC

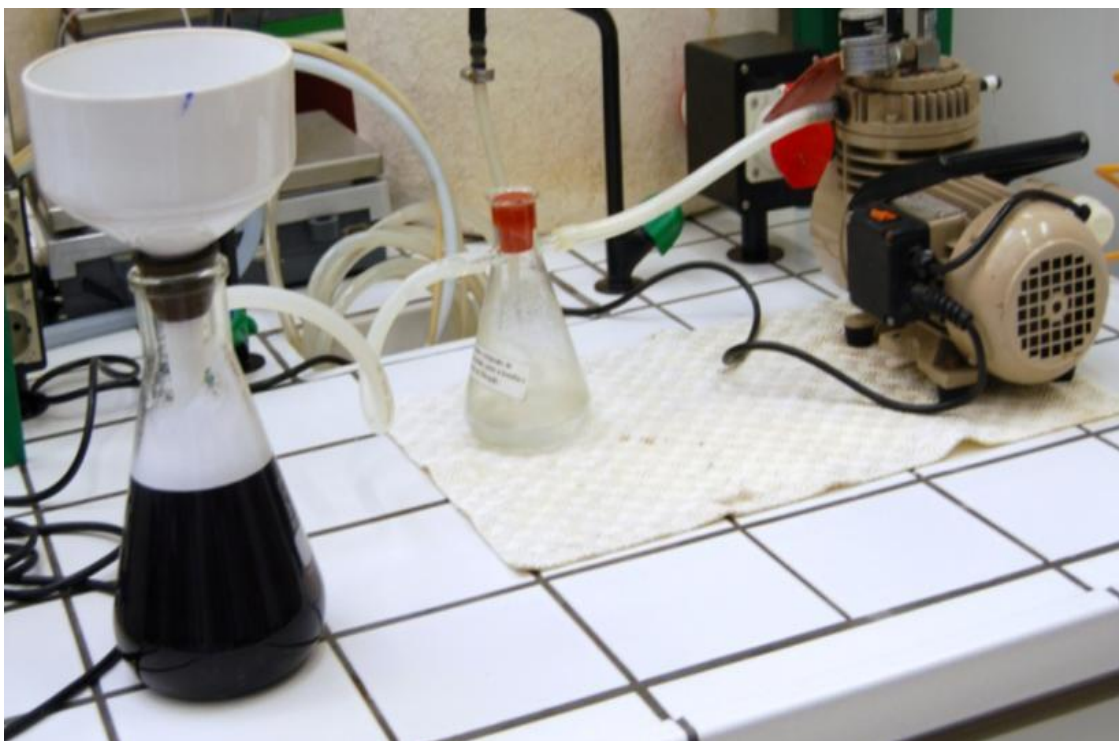


Fig. 3.10: Fotografia do esquema de montagem da filtração do efluente do CAM

As figuras 3.11 e 3.12 ilustram o efluente filtrado e as partículas retidas no respectivo filtro.

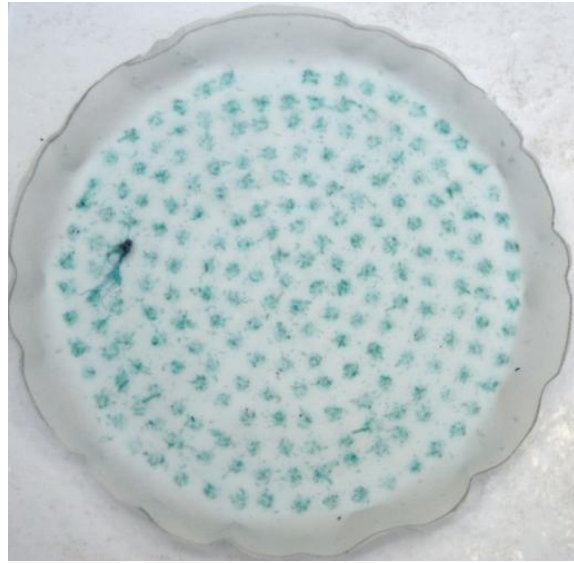


Fig. 3.11: Efluente e partículas retidas no filtro referente ao CAC

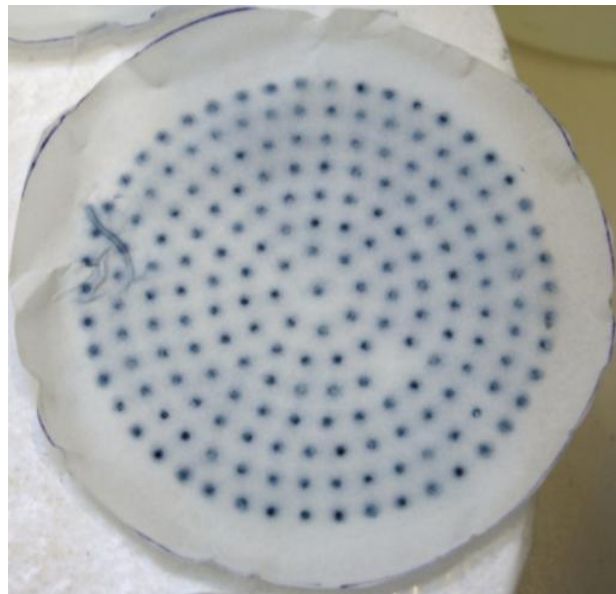


Fig. 3.12: Efluente e partículas retidas no filtro referente ao CAM

3.3.3. Tratamento dos efluentes por nanofiltração a diferentes pressões de operação

O procedimento experimental utilizado para o estudo do tratamento dos efluentes por nanofiltração seguiu as seguintes etapas:

- Colocou-se cerca de 40 L do efluente CAC pré-filtrado no tanque C1 da IPNF;
- No quadro eléctrico accionou-se o interruptor geral, seguido do interruptor da bomba e carregou-se no botão verde para iniciar o funcionamento da IPNF;

- Abriu-se a válvula V18;
- Abriram-se as válvulas V7 e V11;
- Abriram-se as válvulas V4 e V16 e fechou-se lentamente a V17;
- Abriram-se as válvulas de isolamento dos manómetros de pressão a montante e a jusante da membrana de NF, respectivamente, PI1 e PI2;
- Ajustou-se o valor da pressão de operação (4, 6 ou 8 bar) com as válvulas V4 e V16, tendo o cuidado de regular também o caudal de alimentação, no rotâmetro (Qf = 430 L/h).
- Quando o sistema se desligou devido ao LLT, recolheram-se amostras dos obtidos, permeado no tanque C2 e rejeitado num recipiente externo à IPNF.

Para o outro efluente CAM, procedeu-se de forma similar.

Esta sequência operacional pode ser visualizada através da figura 3.13 que ilustra o diagrama de processo da IPNF nos ensaios realizados.

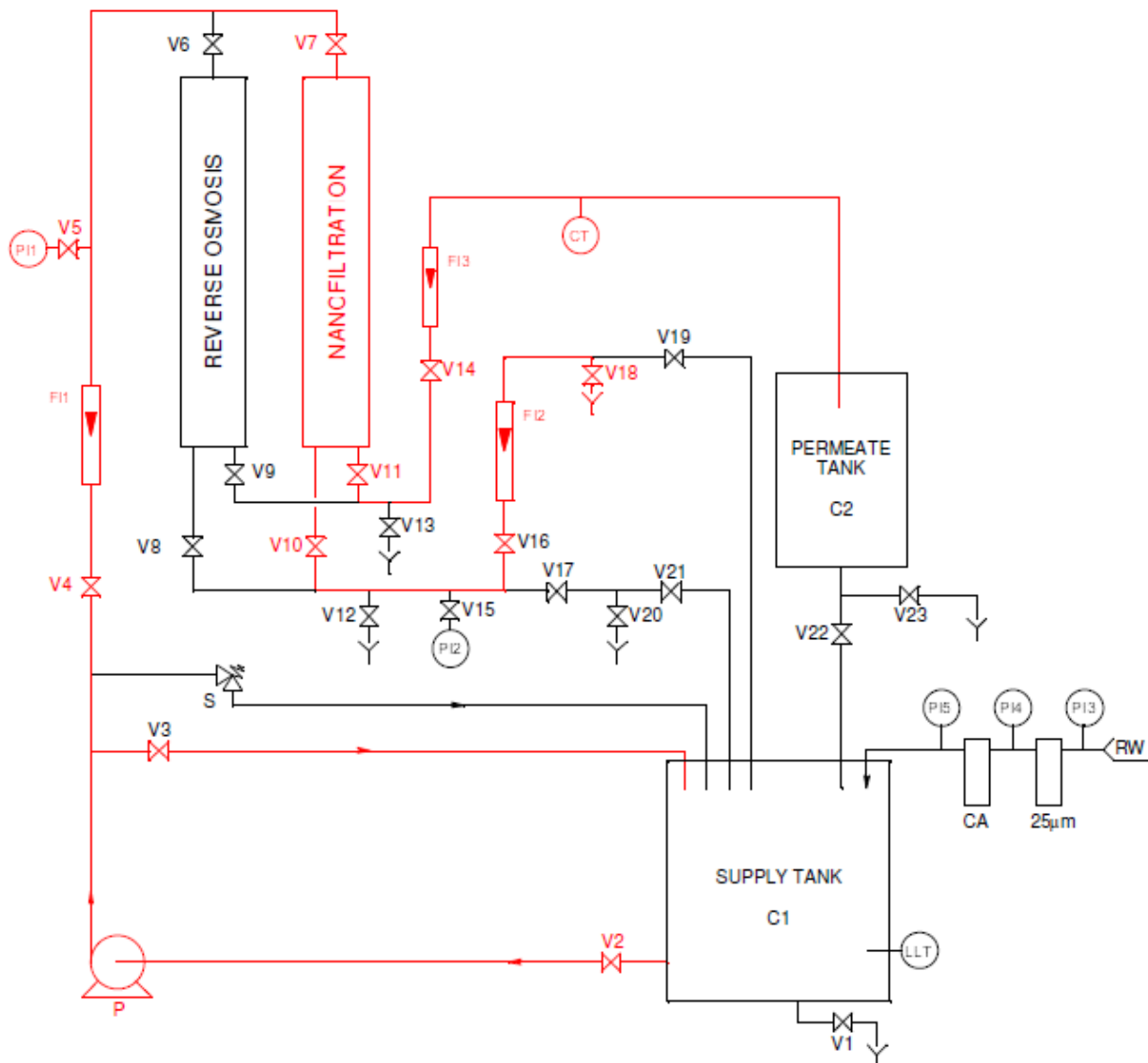


Fig. 3.13: Diagrama de processo da IPNF

Este estudo foi realizado a caudal constante de alimentação de 430 L/h utilizando-se três condições de pressão de operação (4 bar, 6 bar e 8 bar).

É de referir que a alimentação no ensaio a 4 bar é o efluente obtido após a pré-filtração do efluente cedido pela empresa ETAPS, enquanto os ensaios realizados para as pressões de operação de 6 bar e 8 bar, a alimentação é o resultado da mistura de permeado e de rejeitado, obtida do ensaio anterior. Desta forma é possível haver pequenas diferenças dos parâmetros da alimentação em cada um dos ensaios (4 bar, 6 bar e 8 bar).

Após a realização dos ensaios de tratamento do efluente CAC procedeu-se à limpeza da membrana (ver anexo F), para que nos ensaios ao outro efluente (CAM), a mesma reunisse as condições necessárias para um bom desempenho. No final do trabalho foi novamente efectuado a limpeza da membrana e um tratamento para preservação da membrana (conforme anexo F).

3.3.4. Caracterização das correntes alimentadas e obtidas em ambos os processos (pré-filtração e nanofiltração)

Para a caracterização das amostras recolhidas nos ensaios realizados na IPNF, recorreu-se a determinados equipamentos, reagentes e respectivos protocolos (ver anexo D), para a determinação dos parâmetros constantes na tabela fornecida pela empresa “tadagua” (ver anexo E). Seguidamente, apresenta-se sucintamente na tabela 3.3, os métodos analíticos utilizados.

Tabela 3.3: Métodos analíticos utilizados para caracterizar os permeados, rejeitados e alimentação

Parâmetro	Método	Equipamento
Cor	Espectrofotométrico, $\lambda = 455$ nm	Espectrofotómetro - Hach
CQO	Colorimétrico e Espectrofotométrico, $\lambda = 625$ nm	Reator e Espectrofotómetro - Hach
Turvação	Espectrofotométrico, $\lambda = 450$ nm	Espectrofotómetro - Hach
pH	Escala de Sorensen	METROHM
Cloro total	Espectrofotométrico, $\lambda = 455$ nm e reagente DPD	Espectrofotómetro - Hach
Condutividade	Quantificação dos iões	Condutivímetro de - WTW
Sulfatos	Método turbidimétrico, $\lambda = 650$ nm	Espectrofotómetro de absorção molecular - Shimadzu

Ferro	Espectrofotometria de absorção no ultravioleta/visível com a 1,10-Fenantrolina, $\lambda = 508$ nm	Espectrofotômetro de absorção molecular - Shimadzu
Dureza total	Volumétrico por complexação do cálcio e do magnésio	Para a realização de uma titulação (bureta)
Manganês	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro de absorção atômica - Varian
Alumínio	Espectrofotométrico, $\lambda = 309,27$ nm	Espectrofotômetro de absorção atômica à chama na câmara de grafite - Analytikjena

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais, referentes à caracterização das amostras de permeado, rejeitado e alimentação, após a realização de ensaios na IPNF dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS, oriundos das etapas de lavagem, após o tingimento de algodão com corantes reactivos.

No final será feita uma avaliação das características dos permeados obtidos em cada filtração para fins de reutilização.

4.1. Caracterização da membrana

A caracterização das membranas é muito importante, pois permite obter informações sobre as suas propriedades físicas e características morfológicas, além do desempenho quanto à permeabilidade à água destilada e retenção de solutos.

A permeabilidade hidráulica é uma propriedade intrínseca da membrana e foi determinada variando-se a pressão do sistema em sete valores distintos e medindo-se o fluxo permeado para cada valor de pressão. Registaram-se os valores do caudal de permeado, condutividade e temperatura, conforme ilustra a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores do caudal, condutividade e temperatura do permeado obtido para diferentes pressões de operação

ΔP (bar)	Q_p (L/h)	Condutividade ($\mu S/cm$)	T ($^{\circ}C$)
2	78,0	16,6	29,1
3	112,5	24,2	29,4
4	147,5	21,1	29,9
5	178,0	18,2	30,5
6	212,5	16,9	30,3
7	240,2	16,6	30,1
8	265,0	15,5	29,9

O valor experimental da permeabilidade desta membrana, NF 270-2540, foi de $A_p = 12,108$ L/m².h.bar, sendo o valor facultado pelo fabricante de 13,6 L/h.m².bar. Consta-se que o valor experimental apresenta alguma proximidade com o valor do catálogo, com um erro relativo na ordem dos 10%.

Para a determinação da selectividade da membrana foram obtidos os valores da concentração do ião sulfato na solução permeada, apresentados no anexo B. Recorrendo à

equação 3.1, determinou-se o valor da selectividade da membrana, e que foi de 87,2%. O valor experimental é ligeiramente inferior ao valor de catálogo que é de 97%

4.2. Caracterização das correntes alimentadas e obtidas no tratamento por pré-filtração e NF

Como já foi referido anteriormente, a caracterização das amostras baseou-se na determinação de valores dos parâmetros que constam na tabela E.1 do anexo E, dos parâmetros recomendados para considerarem uma determinada água como sendo de qualidade necessária para utilizar em tinturarias, recorrendo a metodologias referidas no ponto 3.4 (ver anexo C).

Os ensaios realizaram-se a pressões diferentes, nomeadamente, a 4 bar, 6 bar e 8 bar, e com o caudal de alimentação constante e igual a 430 L/h.

4.2.1 Caracterização da alimentação dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS

Neste subcapítulo vamos iniciar com a comparação entre as características do efluente cedido pela empresa ETAPS e as do mesmo efluente após uma pré-filtração num papel de filtro. Seguidamente, caracterizar o efluente que alimenta o IPNF, nos vários ensaios.

- **Corante azul claro**

A água de terceira lavagem do processo de tingimento do corante de cor azul claro cedida pela empresa ETAPS foi caracterizada como já foi referenciado no capítulo 3 e construiu-se a tabela 4.2, para melhor se comparar as diferenças entre esses parâmetros, após uma pré-filtração.

Tabela 4.2: Parâmetros determinados do efluente CAC antes e após uma pré-filtração

Água de lavagem	Cor (Pt/Co)	CQO (mgO ₂ /L)	Condutividade (μS/cm)	TDS (mg/L)	pH	Turvação (FTU)
3ª água sem pré-filtração	540	0	360	156	8,51	8
3ª água com pré-filtração	33	0	346	156	7,60	6

Só foram determinados estes parâmetros, porque este efluente tem que ser submetido a uma pré-filtração, para posteriormente se utilizar o IPNF nos ensaios. Contudo, a

representação gráfica permite uma melhor visualização dos parâmetros determinados antes e depois da pré-filtração do efluente:

Cor do efluente e condutividade antes e depois da pré-filtração

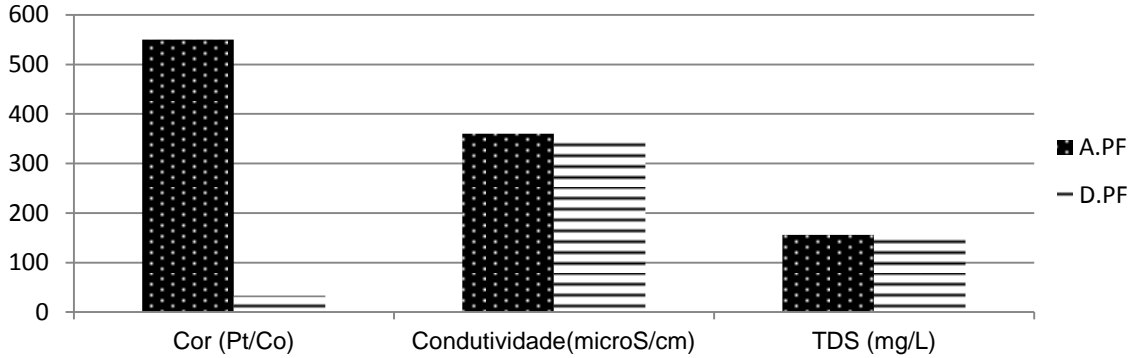


Fig. 4.1: Gráfico (CAC) com os parâmetros cor e condutividade antes e depois da pré-filtração

Constata-se uma redução de cor bastante elevada após a pré-filtração do efluente, na ordem dos 94%, sendo uma redução pouco expressiva no que se refere à condutividade, na ordem dos 4%.

Turvação e pH do efluente antes e depois da pré-filtração

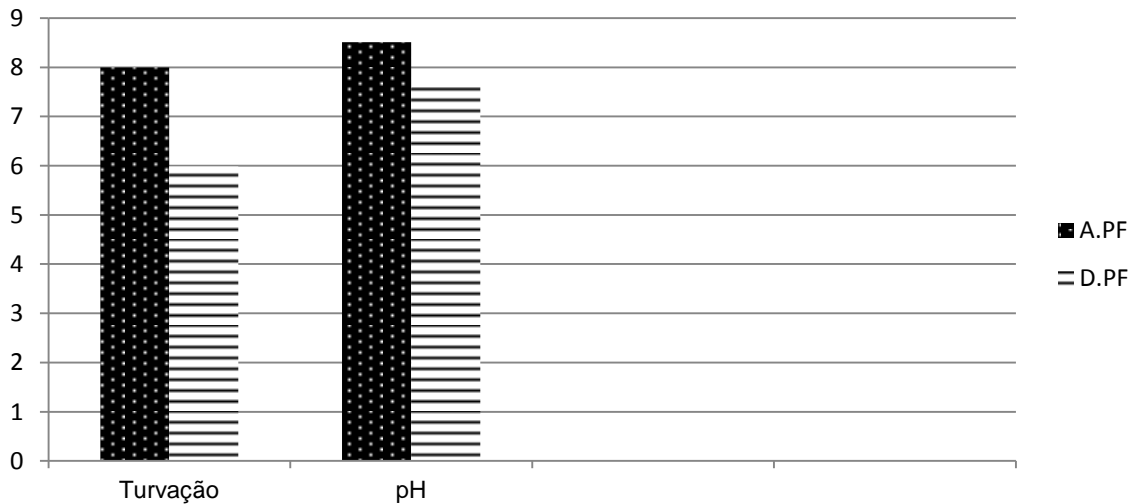


Fig. 4.2: Gráfico (CAC) com os parâmetros turvação e pH antes e depois da pré-filtração

Novamente, constata-se reduções na turvação e pH do efluente após a pré-filtração, mas, menos expressivas. As reduções foram de 25% na turvação e 11% no pH.

Nos outros parâmetros nada a referir relativamente a alterações acentuadas, uma vez que na prática a pré-filtração não reteve iões, mas apenas fibras e cor.

• **Corante azul-marinho**

A água de terceira lavagem do processo de tingimento do corante de cor azul claro cedida pela empresa “Adalberto” foi caracterizada como já foi referenciado no capítulo 3 construiu-se a tabela 4.3, para melhor se comparar as diferenças entre esses parâmetros, após uma pré-filtração.

Tabela 4.3: Parâmetros determinados do efluente CAM antes e após uma pré-filtração

Água de lavagem	Cor (Pt/Co)	CQO (mgO ₂ /L)	Condutividade (μS/cm)	TDS (mg/L)	pH	Turvação (FTU)
3ª água sem pré-filtração	1380	535	950	510	10,18	149
3ª água com pré-filtração	1180	535	941	510	6,98	149

Só foram determinados estes parâmetros, porque este efluente tem que ser submetido a uma pré-filtração, para posteriormente se utilizar o IPNF nos ensaios. Contudo, a representação gráfica permite uma melhor visualização dos parâmetros determinados antes e depois da pré-filtração do efluente:

Cor , CQO, TDS e condutividade antes e depois da pré-filtração

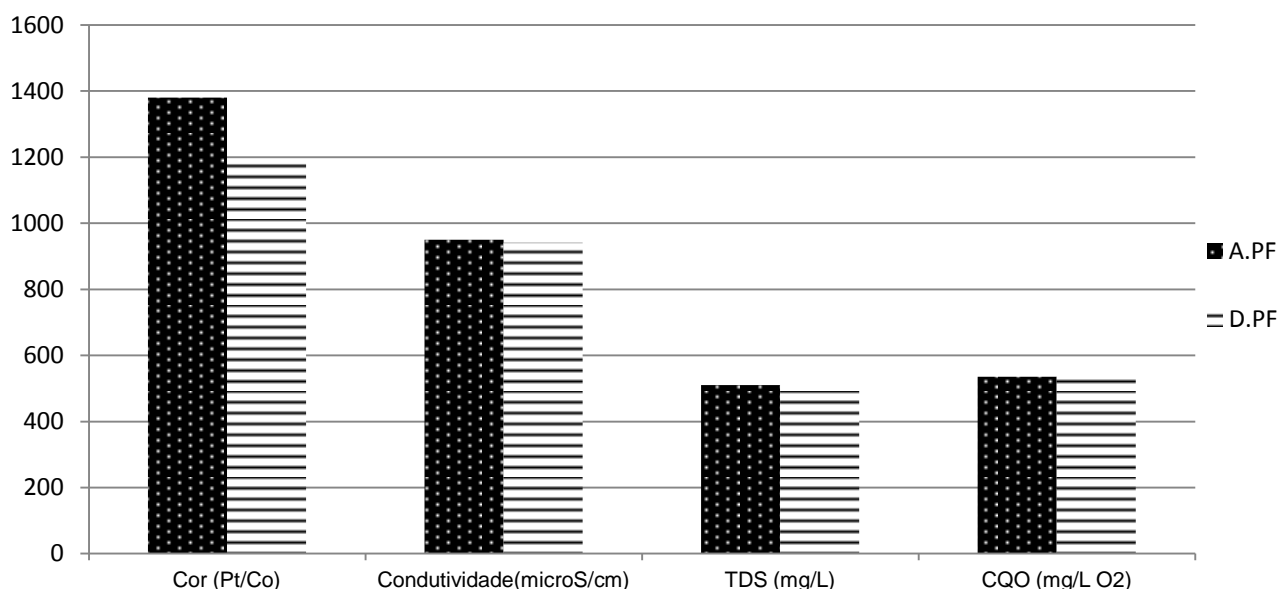


Fig. 4.3: Gráfico (CAM) com os parâmetros cor, CQO, TDS e condutividade antes e depois da pré-filtração

Constata-se uma redução de cor significativa após a pré-filtração do efluente, na ordem dos 15%, e reduções pouco expressivas no que se refere aos outros parâmetros, sendo de salientar a ausência de reduções nos parâmetros TDS e CQO.

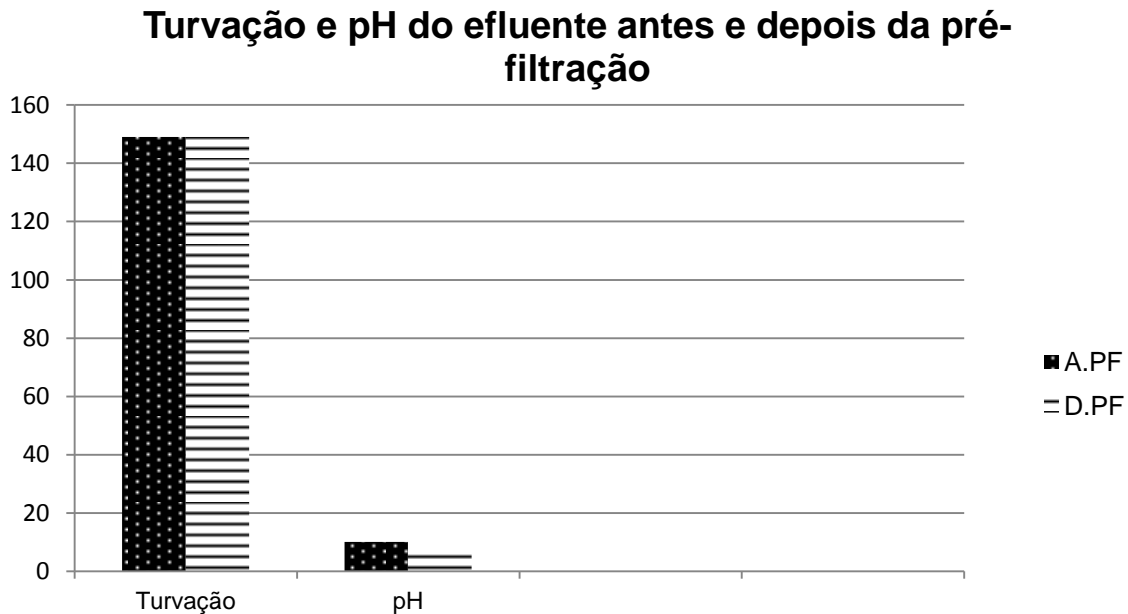


Fig. 4.4: Gráfico (CAM) com os parâmetros turvação e pH antes e depois da pré-filtração

Constata-se uma redução pouco significativa no parâmetro pH, na ordem dos 2,5% e ausência de redução na turvação.

Em termos gerais, a pré-filtração não reteve iões, mas apenas fibras e cor.

4.2.2. Caracterização da alimentação antes dos ensaios na IPNF

Como já foi dito anteriormente no ponto 3.3.3., a alimentação do ensaio à pressão de 4 bar, resulta do efluente obtido, após a pré-filtração com o papel de filtro, dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS. A alimentação do ensaio de 6 bar, resulta da mistura do permeado e do rejeitado obtido quando se realizou o ensaio a 4 bar. Efectuou-se o mesmo procedimento para a alimentação do ensaio de 8 bar.

- **Corante azul claro**

A figura 4.5 apresenta as amostras de alimentação em função das pressões de operação. Todas as amostras de alimentação apresentam à vista desarmada cor aparente azul claro, praticamente com a mesma tonalidade.

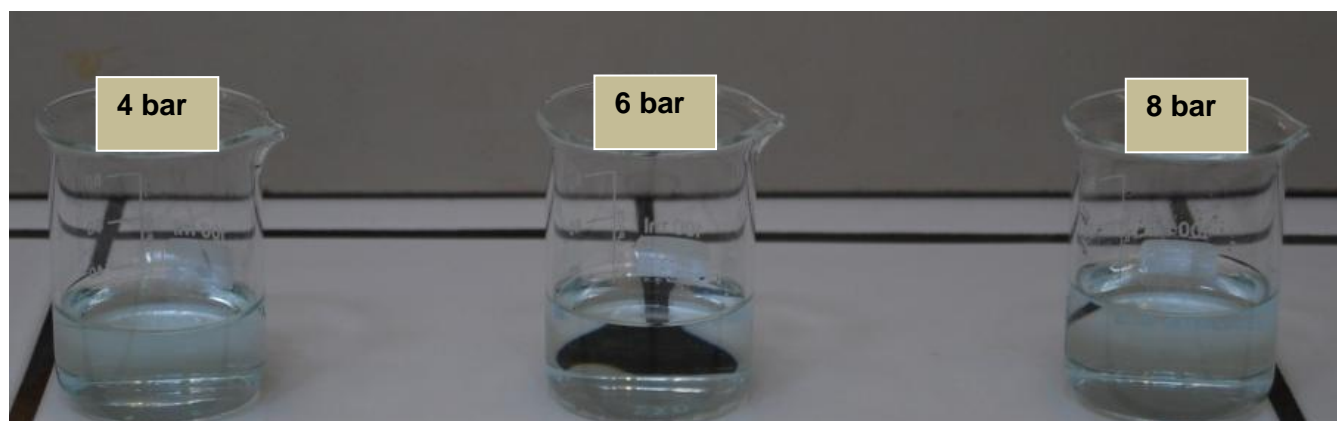


Fig. 4.5: Fotografia da alimentação (CAC) para os ensaios no IPNF

Os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios da alimentação encontram-se registados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros determinados da alimentação (CAC) nos ensaios a diferentes pressões de operação

Parâmetros	Alimentação		
	$\Delta P = 4 \text{ bar}$	$\Delta P = 6 \text{ bar}$	$\Delta P = 8 \text{ bar}$
Cor (Pt/Co)	33	32	32
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	353	348	340
Turvação (FTU)	6	6	6
CQO (mg/L O_2)	0	0	0
pH	7,60	7,95	7,79
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	26,87	33,71	24,62
Dureza total (mg/L CaCO_3)	17,00	19,75	16,75
Cloro (mg/L Cl_2)	0,03	0,03	0,03
Ferro (mg/L Fe)	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Alumínio (mg/L Al)	0,063	0,063	0,063
Manganês (mg/L Mn)	0,035	0,034	0,028

Observando os valores registados na tabela 4.4, constata-se uma certa regularidade dos valores dos parâmetros da alimentação nos vários ensaios, reforçando a ideia de que a junção do rejeitado com o permeado que vai dar origem à alimentação do próximo ensaio, tem características similares do da alimentação anterior.

- **Corante azul-marinho**

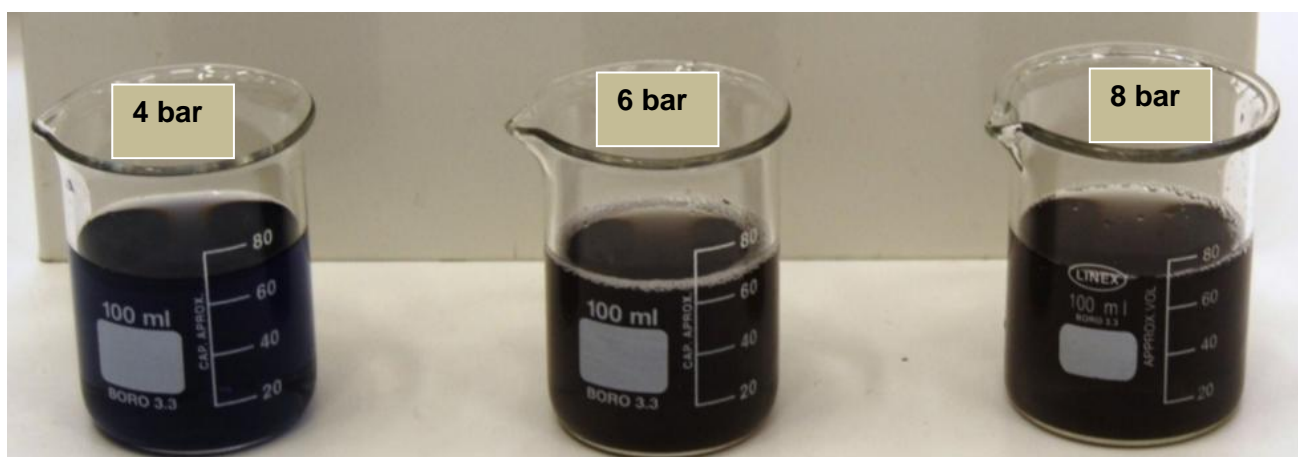


Fig. 4.6: Fotografia da alimentação (CAM) para os ensaios na IPNF

A figura 4.6 apresenta as amostras de alimentação em função das pressões de operação. A amostra de alimentação a 4 bar apresenta à vista desarmada cor aparente azul escuro, enquanto que as amostras de alimentação a 6 e 8 bar apresentam cor aparente de cinza escuro. Isto acontece porque as alimentações a 6 e a 8 bar, como já foi anteriormente referido, resultam da junção do permeado e do rejeitado no ensaio anterior, e por essa razão apresentam características ligeiramente diferentes, conforme ilustra a tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros determinados da alimentação (CAM) nos ensaios a diferentes pressões de operação

Parâmetros	Alimentação		
	$\Delta P = 4 \text{ bar}$	$\Delta P = 6 \text{ bar}$	$\Delta P = 8 \text{ bar}$
Cor (Pt/Co)	1180	1790	1720
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	941	1430	1460
Turvação (FTU)	149	235	461
CQO (mg/L O_2)	535	620	535
pH	6,98	6,94	6,57
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	ND	ND	ND
Dureza total (mg/L CaCO_3)	190	320	340
Cloro (mg/L Cl_2)	0,06	0,09	0,08
Ferro (mg/L Fe)	ND	ND	ND
Alumínio (mg/L Al)	0,171	0,171	0,171
Manganês (mg/L Mn)	0,04	1,7	1,7

4.2.3. Caracterização dos permeados

- **Corante azul claro**

A figura 4.7 apresenta as amostras de permeados em função das pressões de operação. Todas as amostras de permeados apresentam à vista desarmada ausência de cor aparente e não se consegue em termos visuais distingui-los.

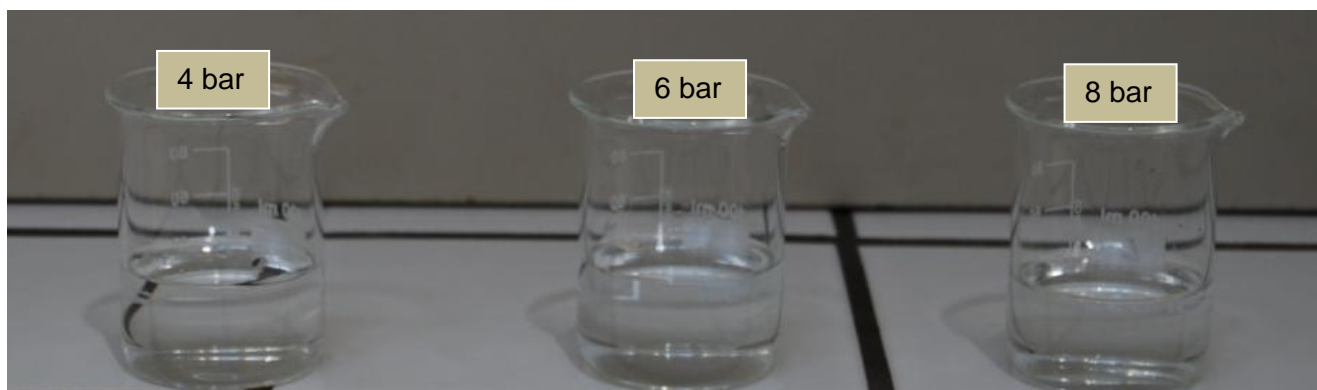


Fig. 4.7: Fotografia dos permeados (CAC) obtidos nos ensaios

Os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios dos respectivos permeados encontram-se registados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros determinados nos permeados (CAC) obtidos nos ensaios

Parâmetros	Permeados		
	$\Delta P = 4 \text{ bar}$	$\Delta P = 6 \text{ bar}$	$\Delta P = 8 \text{ bar}$
Cor (Pt/Co)	13	5	8
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	107,2	91,2	94,2
Turvação (FTU)	4	1	1,5
CQO	0	0	0
pH	7,29	6,78	7,36
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	13,78	14,36	14,36
Dureza total (mg/L CaCO_3)	7,25	6,00	2,5
Cloro (mg/L Cl_2)	0,03	0,03	0,03
Ferro (mg/L Fe)	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Alumínio (mg/L Al)	$17,34 \times 10^{-3}$	$14,24 \times 10^{-3}$	$3,62 \times 10^{-3}$
Manganês (mg/L Mn)	0,029	0,032	0,027

A elaboração de gráficos com os respectivos parâmetros das amostras de permeado, em função das pressões de operação, tem como objectivo facilitar a visualização das flutuações dos valores obtidos nos ensaios e confrontados com os valores recomendados (VR).

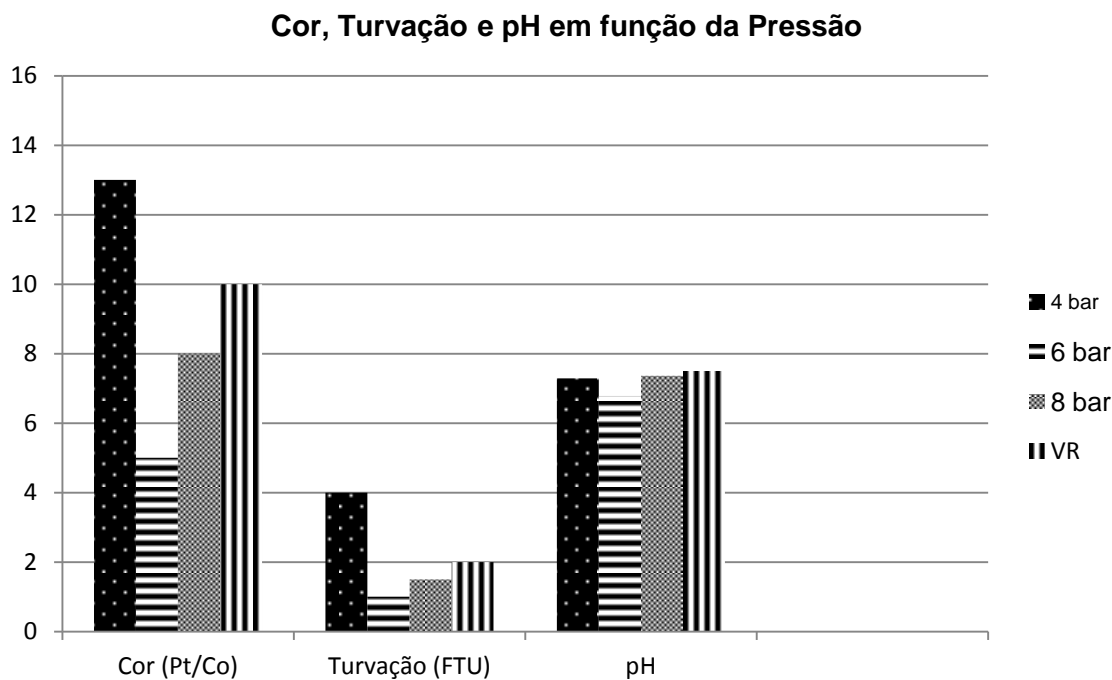


Fig. 4.8: Gráfico (CAC) com os parâmetros cor, turvação e pH em função da pressão de operação

Nos três parâmetros, os valores mais baixos na cor, turvação e pH, verificam-se no ensaio à pressão de 6 bar. Todos os valores dos parâmetros encontram-se dentro da faixa dos valores referenciados na tabela E.1 do anexo E, com exceção dos valores dos parâmetros da cor e da turvação que foi realizado à pressão de 4 bar.

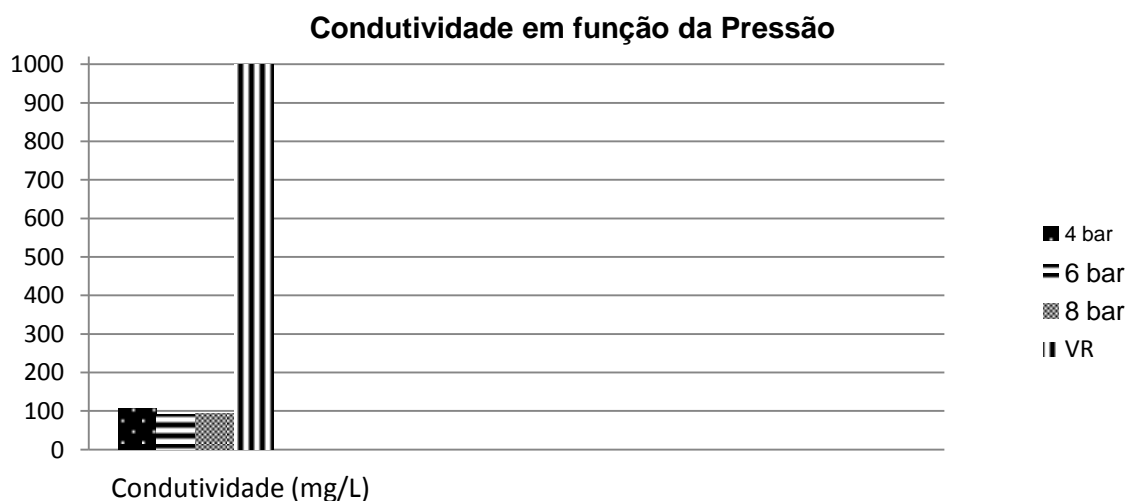


Fig. 4.9: Gráfico (CAC) com o parâmetro condutividade em função da pressão de operação

Os valores obtidos nos diversos ensaios às pressões de 4 bar, 6 bar e 8 bar encontram-se dentro do valor referenciado na tabela E.1 do anexo E e, estão igualmente afastados do valor limite deste parâmetro.

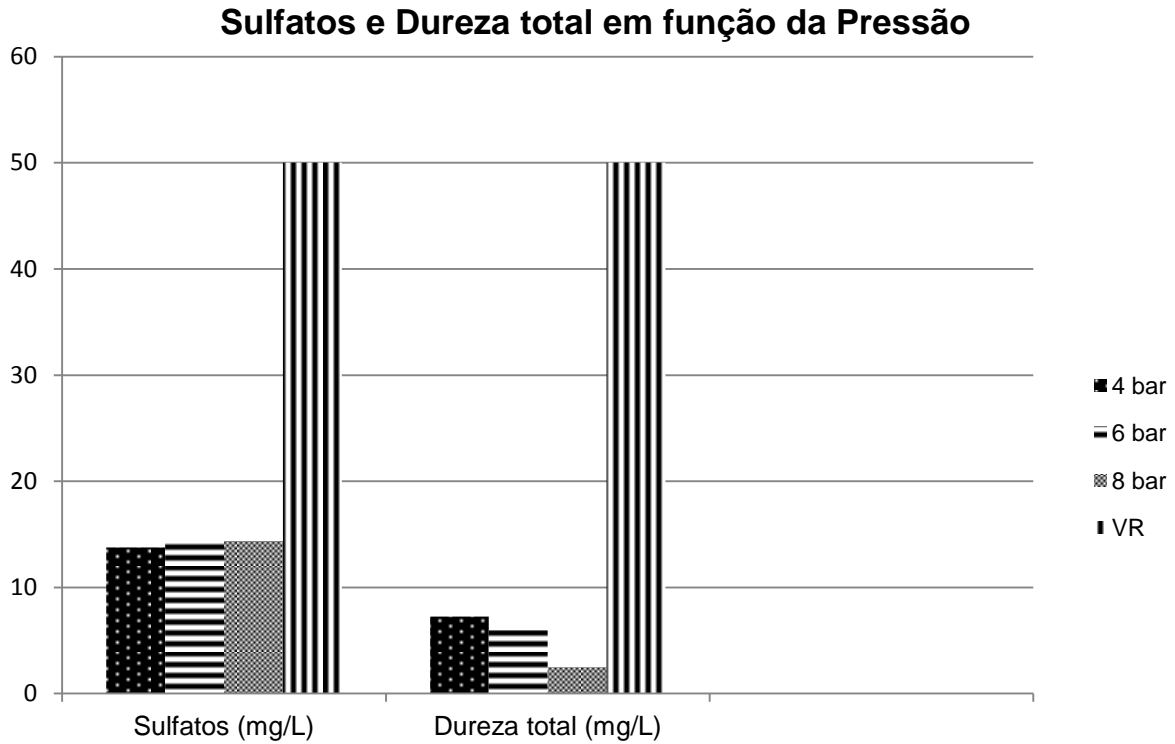


Fig. 4.10: Gráfico (CAC) com os parâmetros sulfatos e dureza total em função da pressão de operação

Relativamente aos parâmetros, teor de sulfatos e dureza total, em todos os ensaios realizados às várias pressões de operação, os valores determinados estão dentro da faixa dos valores recomendados, e longe do valor limite recomendado. Nos sulfatos os valores dos ensaios são muito próximos uns dos outros, já na dureza total o melhor resultado foi obtido à pressão de 8 bar.

Manganês, Cloro total e Alumínio em função da Pressão

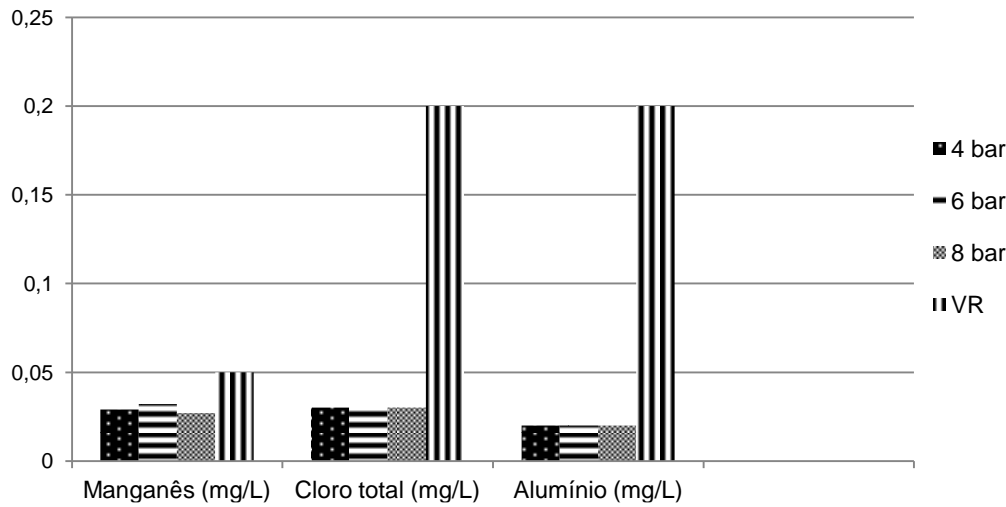


Fig. 4.11: Gráfico com (CAC) os parâmetros manganês, cloro total e alumínio em função da pressão de operação

Os valores dos parâmetros dos ensaios do manganês, cloro total e alumínio, encontram-se todos dentro da faixa de valores recomendados para a qualidade de uma água de abastecimento a uma tinturaria. Os valores dos ensaios dos parâmetros do cloro total e alumínio, estão muito distante do valor máximo recomendado para os mesmos, enquanto o valor do ensaio do parâmetro manganês é aproximadamente metade do valor recomendado em todos os ensaios.

Há ainda a referir, que os valores dos ensaios para cada um dos parâmetros são muito próximos uns dos outros.

Relativamente ao parâmetro ferro, foi realizado o doseamento de ferro total nas amostras de permeado, rejeitado e alimentação, não tendo havido nenhum desenvolvimento de cor. Por esta razão, constata-se que a concentração de ferro é inferior à amostra padrão de concentração mais baixa da curva de calibração, dando a garantia que os valores estão abaixo do valor recomendado descrito na tabela E.1 do anexo E, isto é, inferior a 0,2 mg/L. Por outro lado, não existindo ferro em quantidades assinaláveis na alimentação, será presumível a sua não existência nas amostras consideradas.

- **Corante azul-marinho**

A figura 4.12 apresenta as amostras de permeados em função das pressões de operação. Todas as amostras de permeados apresentam à vista desarmada ausência de cor aparente e não se consegue em termos visuais distingui-los.



Fig. 4.12: Fotografia dos permeados (CAM) obtidos nos ensaios

Os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios dos respectivos permeados encontram-se registados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros determinados nos permeados (CAM) obtidos nos ensaios

Parâmetros	Permeados		
	$\Delta P = 4 \text{ bar}$	$\Delta P = 6 \text{ bar}$	$\Delta P = 8 \text{ bar}$
Cor (Pt/Co)	4	6	10
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	780	445	160,2
Turvação (FTU)	0	0	0
CQO (mg/L O_2)	266	11	8
pH	6,28	6,71	6,35
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	326,51	46,82	< 2,36 a)
Dureza total (mg/L CaCO_3)	9,5	6,0	6,5
Cloro (mg/L Cl_2)	0,02	0,03	0,02
Ferro (mg/L Fe)	0,346	0,127	0,097
Alumínio (mg/L Al)	$5,5 \times 10^{-2}$	$4,72 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-3}$
Manganês (mg/L Mn)	$1,7 \times 10^{-2}$	8×10^{-3}	8×10^{-3}

a) A concentração do permeado é bastante inferior 2,36 mg/L em sulfato, devido a ter uma absorvância (0,020) que é significativamente inferior à que corresponde à referida concentração (anexo C-C.6).

A elaboração de gráficos com os respectivos parâmetros das amostras de permeado, em função das pressões de operação, tem como objectivo facilitar a visualização das flutuações dos valores obtidos nos ensaios e confrontados com os VR.

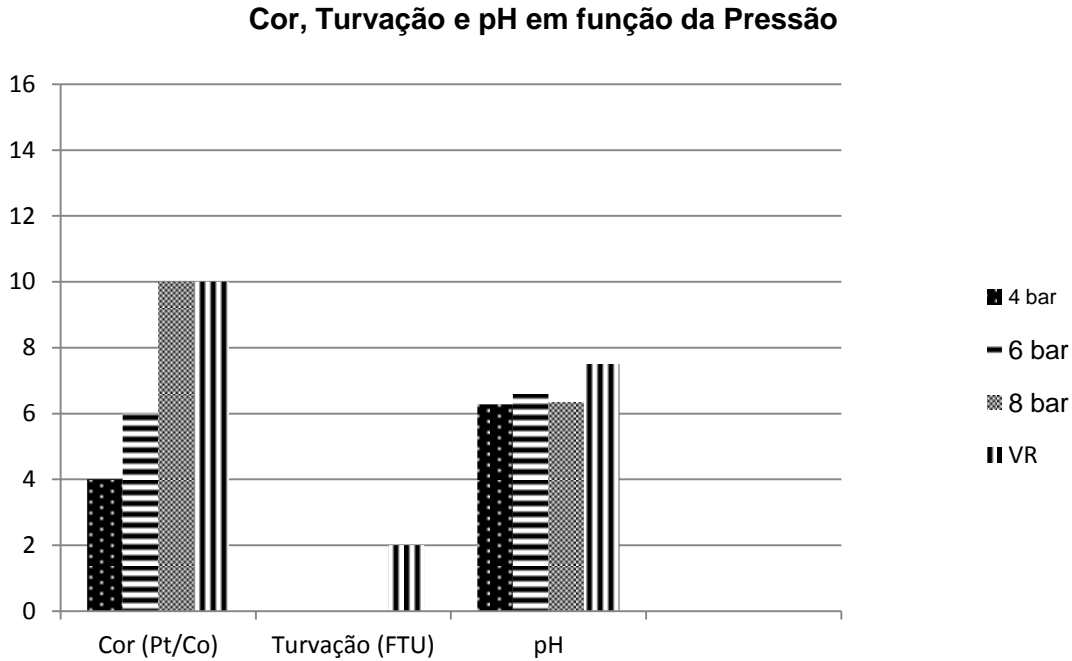


Fig.4.13: Gráfico (CAM) com os parâmetros cor, turvação e pH em função da pressão de operação

No parâmetro cor o valor mais baixo foi obtido à pressão de 4 bar, e nos outros parâmetros obtiveram-se resultados muito próximos às três pressões de operação. No entanto é de referir a excelente prestação da membrana no parâmetro turvação, uma vez que há ausência total nos permeados.

Todos os valores dos parâmetros encontram-se dentro da faixa dos valores referenciados na tabela em anexo E, com exceção do valor do parâmetro da cor realizado à pressão de 8 bar

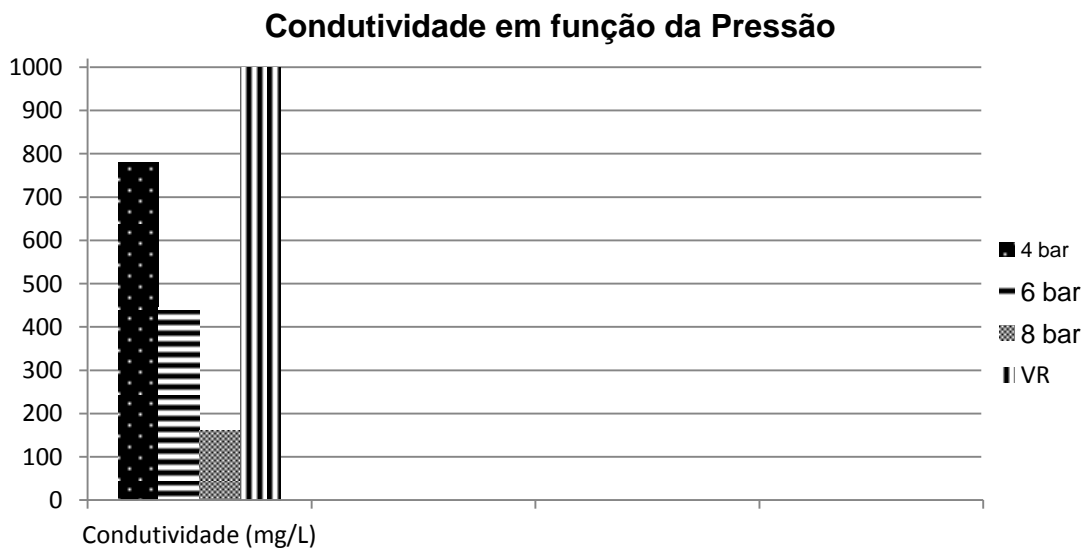


Fig. 4.14: Gráfico (CAM) com o parâmetro condutividade em função da pressão de operação

Sulfatos e Dureza total em função da Pressão

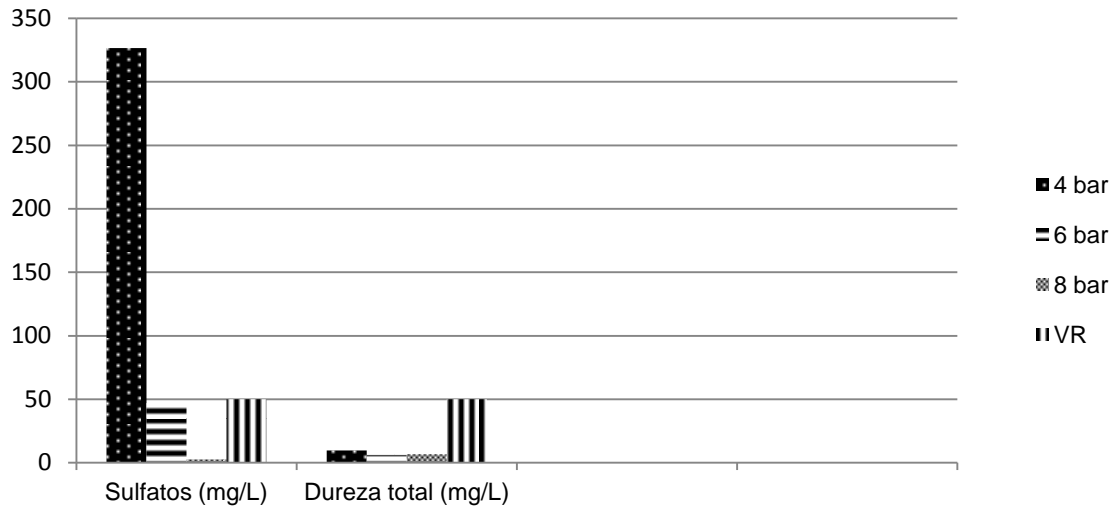


Fig. 4.15: Gráfico (CAM) com os parâmetros sulfatos e dureza total em função da pressão de operação

No parâmetro teor de sulfatos à pressão de 4 bar, o valor obtido no permeado excedeu cerca de sete vezes o VR, enquanto nos ensaios realizados às pressões de 6 bar e 8 bar os valores encontram-se dentro do intervalo de valores recomendáveis.

Relativamente aos parâmetros dureza total e condutividade, em todos os ensaios realizados às várias pressões de operação, os valores determinados estão dentro da faixa de VR, e longe do valor limite recomendado. Na dureza total o melhor resultado foi à pressão de 6 bar, enquanto na condutividade foi à pressão de 8 bar.

Manganês, Cloro total, Ferro e Alumínio em função da Pressão

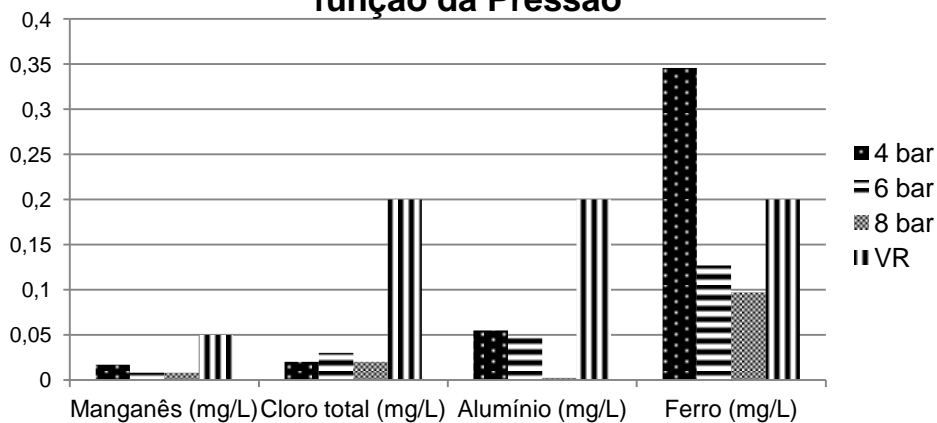


Fig. 4.16: Gráfico (CAM) com os parâmetros manganês, cloro total, ferro e alumínio em função da pressão de operação

Os valores dos parâmetros do manganês, cloro total e alumínio nos permeados e realizados às respectivas pressões, encontram-se todos dentro da faixa de valores recomendados para

a qualidade de uma água de abastecimento a uma tinturaria, sendo contudo de destacar que esses valores encontram-se significativamente afastados do VR.

Relativamente ao parâmetro ferro, no ensaio realizado à pressão de 4 bar o teor de ferro excedeu em duas vezes o VR.

4.2.4. Avaliação da qualidade do permeado

Na avaliação da qualidade do permeado, vai se ter em conta as características dos permeados obtidos nos ensaios de NF realizados no Kit MP72, relativamente aos valores recomendados para uma água de alimentação a uma tinturaria, mas, também constatar as reduções em relação a cada um dos parâmetros nos respectivos ensaios, para fundamentar a escolha das melhores condições de funcionamento do Kit de NF, isto é, a melhor optimização de funcionamento do equipamento.

- **Corante azul claro**

Os resultados dos valores dos parâmetros do permeado, da alimentação e da respectiva redução, às diversas pressões de operação após os ensaios realizados no Kit de NF, estão apresentados nas tabelas 4.8, 4.9 e 4.10.

Posteriormente, elaboraram-se os respectivos gráficos que permitem uma melhor visualização/compreensão do efeito da membrana de NF 290-2540 nesses efluentes, para uma análise detalhada dos resultados.

Tabela 4.8: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 4 bar

Parâmetros	$\Delta P = 4 \text{ bar}$		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	13	33	61%
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	107,2	353	69,7%
Turvação (FTU)	4	6	33%
pH	7,29	7,60	4%
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	13,78	26,87	49%
Dureza total (mg/L CaCO_3)	7,25	17,00	57%
Cloro (mg/L Cl_2)	0,03	0,03	0%
Ferro (mg/L Fe)	< 0,2	< 0,2	-
Alumínio (mg/L Al)	0,017	0,063	73%
Manganês (mg/L Mn)	0,029	0,035	17%

Tabela 4.9: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 6 bar

Parâmetros	$\Delta P = 6$ bar		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	5	32	84%
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	91,2	348	73,8%
Turvação (FTU)	1	6	83%
pH	6,78	7,95	15%
Sulfatos ($\text{mg}/\text{L SO}_4^{2-}$)	14,36	33,71	47%
Dureza total ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	6,00	19,75	70%
Cloro ($\text{mg}/\text{L Cl}_2$)	0,03	0,03	0%
Ferro ($\text{mg}/\text{L Fe}$)	< 0,2	< 0,2	-
Alumínio ($\text{mg}/\text{L Al}$)	0,014	0,063	77,8%
Manganês ($\text{mg}/\text{L Mn}$)	0,032	0,034	6%

Tabela 4.10: Reduções dos parâmetros no permeado (CAC) após a NF à pressão de 8 bar

Parâmetros	$\Delta P = 8$ bar		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	8	32	75%
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	94,2	340	75%
Turvação (FTU)	1,5	6	75%
pH	7,36	7,79	5%
Sulfatos ($\text{mg}/\text{L SO}_4^{2-}$)	14,36	24,62	42%
Dureza total ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	2,5	16,75	85%
Cloro ($\text{mg}/\text{L Cl}_2$)	0,03	0,03	0%
Ferro ($\text{mg}/\text{L Fe}$)	< 0,2	< 0,2	-
Alumínio ($\text{mg}/\text{L Al}$)	0,0036	0,063	94,3%
Manganês ($\text{mg}/\text{L Mn}$)	0,027	0,028	4%

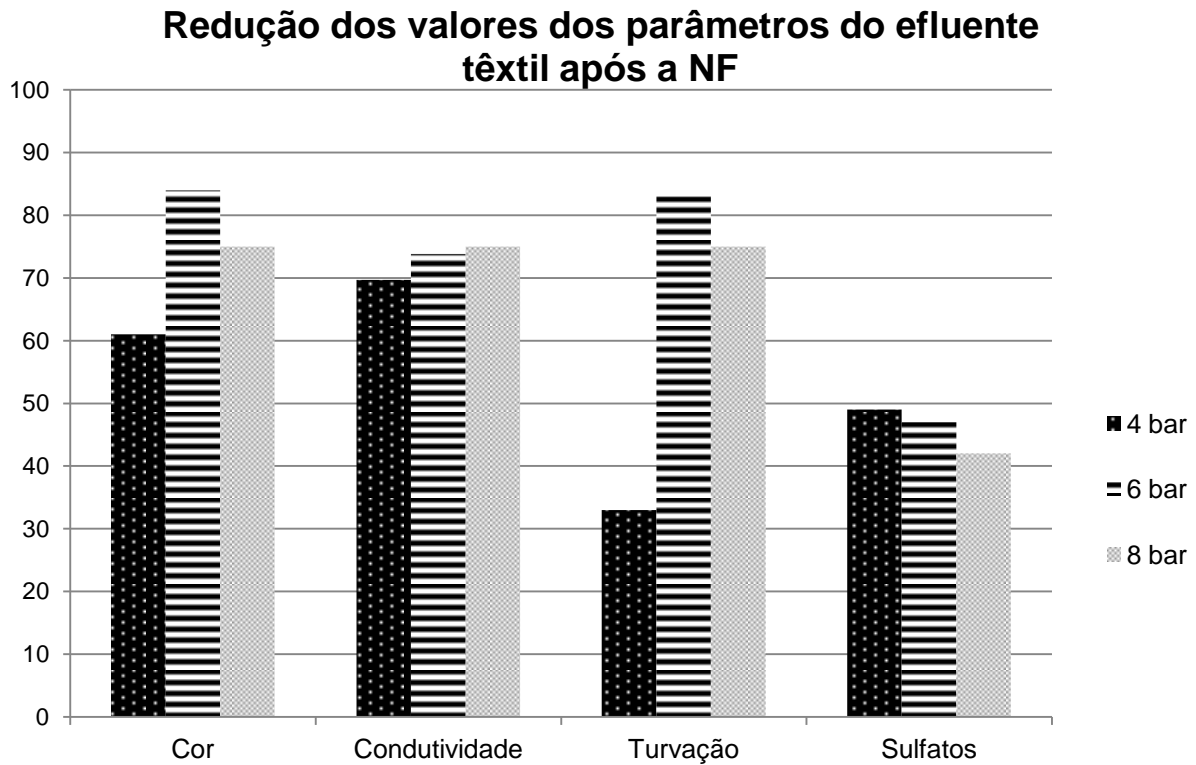


Fig. 4.17: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAC

As reduções mais expressivas dos parâmetros foram a cor e a turvação, nomeadamente, 84% e 83%, na pressão operacional de 6 bar.

Na condutividade os valores são muito próximos uns dos outros, contudo, o valor mais elevado foi de 69% à pressão de 6 bar.

Nos sulfatos a redução foi ligeiramente abaixo dos 50%, com valores muito próximos uns dos outros às pressões de operação, mas a redução mais efectiva verificou-se à pressão de operação de 4 bar com o valor de 49%.

Há ainda a realçar o mau comportamento da membrana para os parâmetros cor e turvação à pressão de 4 bar, em que os valores obtidos, se encontram fora das normas que regem uma água com qualidade para abastecer uma IT.

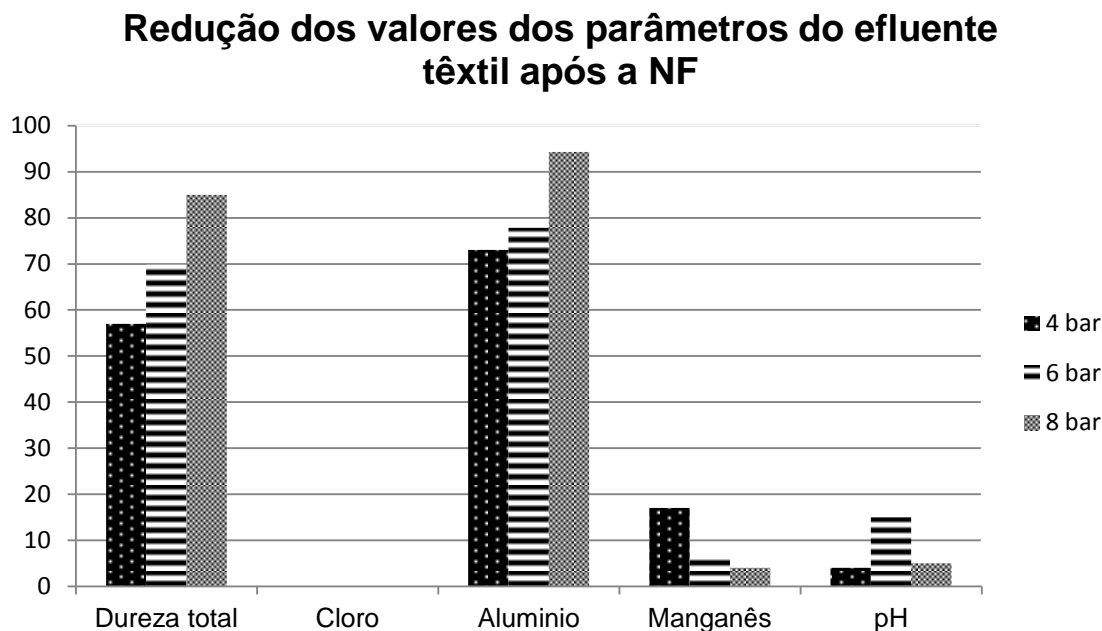


Fig. 4.18: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAC

Redução expressiva nos parâmetros da dureza total e alumínio à pressão de operação de 8 bar com os valores, respectivamente, de 85% e de 94,3%. À pressão de operação de 6 bar, verificou-se uma redução menos significativa, nesses dois parâmetros, mas, igualmente elevada, sendo de 70% na dureza total e de 77,8% no alumínio.

No parâmetro manganês, reduções pouco significativas, na faixa de 4 a 17%. Contudo a redução mais elevada foi à pressão de 4 bar.

O pH foi pouco alterado, tendo sido a redução mais elevada à pressão de 6 bar na ordem dos 15%.

Relativamente ao cloro, o método utilizado não conseguiu detectar qualquer redução, talvez devido à fraca sensibilidade para valores de concentração do cloro total na alimentação, na ordem dos 0,03 mg/L.

- **Corante azul-marinho**

Os resultados dos valores dos parâmetros do permeado, da alimentação e da respectiva redução, às diversas pressões de operação após os ensaios realizados no Kit de NF, estão apresentados nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13.

Posteriormente, elaboraram-se os respectivos gráficos que permitem uma melhor visualização/compreensão do efeito da membrana de NF 290-2540 nesses efluentes, para uma análise detalhada dos resultados.

Tabela 4.11: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 4 bar

Parâmetros	$\Delta P = 4 \text{ bar}$		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	4	1180	96,6%
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	780	941	17,2%
Turvação (FTU)	0	149	100%
CQO (mg/L O_2)	266	535	50,3%
pH	6,28	6,98	10,1%
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	326,51	ND	-
Dureza total (mg/L CaCO_3)	9,5	190	95%
Cloro (mg/L Cl_2)	0,02	0,06	66,7%
Ferro (mg/L Fe)	0,346	ND	-
Alumínio (mg/L Al)	0,055	0,171	67,8%
Manganês (mg/L Mn)	0,017	0,04	57,5%

Tabela 4.12: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 6 bar

Parâmetros	$\Delta P = 6 \text{ bar}$		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	6	1790	99,7%
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	445	1430	69%
Turvação (FTU)	0	235	100%
CQO (mg/L O_2)	11	620	98,2%
pH	6,71	6,94	3,4%
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	46,82	ND	-
Dureza total (mg/L CaCO_3)	6	320	98,1%
Cloro (mg/L Cl_2)	0,03	0,09	66,7%
Ferro (mg/L Fe)	0,127	ND	-
Alumínio (mg/L Al)	0,047	0,171	72,5%
Manganês (mg/L Mn)	0,008	1,7	99,5%

Tabela 4.13: Reduções dos parâmetros no permeado (CAM) após a NF à pressão de 8 bar

Parâmetros	$\Delta P = 8 \text{ bar}$		
	Permeado	Alimentação	Redução
Cor (Pt/Co)	10	1720	99,4%
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	160,2	1460	89%
Turvação (FTU)	0	461	100%
CQO (mg/L O_2)	8	535	98,5%
pH	6,35	6,57	3,3%
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	< 2,5	ND	-
Dureza total (mg/L CaCO_3)	6,5	340	98,1%
Cloro (mg/L Cl_2)	0,02	0,08	75%
Ferro (mg/L Fe)	0,097	ND	-
Alumínio (mg/L Al)	0,0022	0,171	98,7%
Manganês (mg/L Mn)	0,008	1,7	99,5%

Redução dos valores dos parâmetros do efluente têxtil após a NF

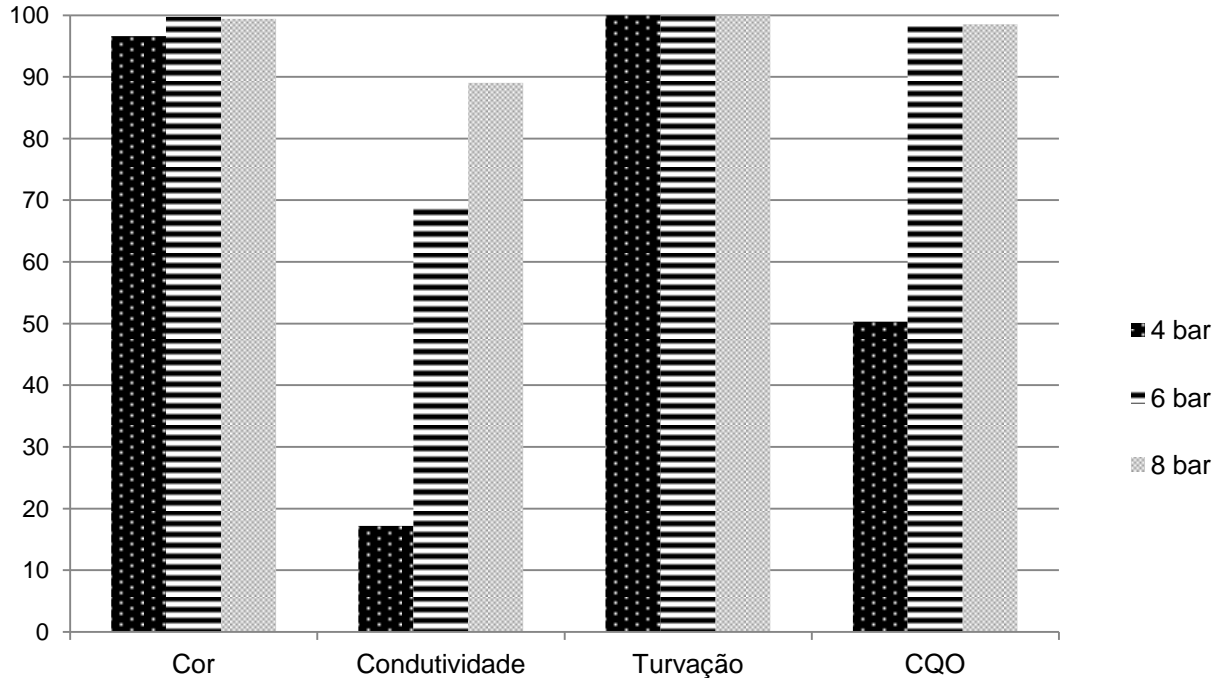


Fig. 4.19: Gráfico com a porcentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAM

Reduções muito acentuadas nos parâmetros cor, turvação e CQO, a rondarem os 100%, em todas as pressões de operação. Contudo, os valores mais elevados foram nas pressões de operação de 6 bar e 8 bar.

Na condutividade os valores são de uma forma geral menos expressivos e mais divergentes, tendo, no entanto, apresentado o valor mais elevado à pressão de 8 bar, na ordem de 89% e o valor mais reduzido à pressão de 4 bar, na ordem de 17%.

Há ainda a realçar que o parâmetro cor no permeado à pressão de 8 bar, não apresenta valores dentro dos requisitos de uma água de alimentação para a IT.

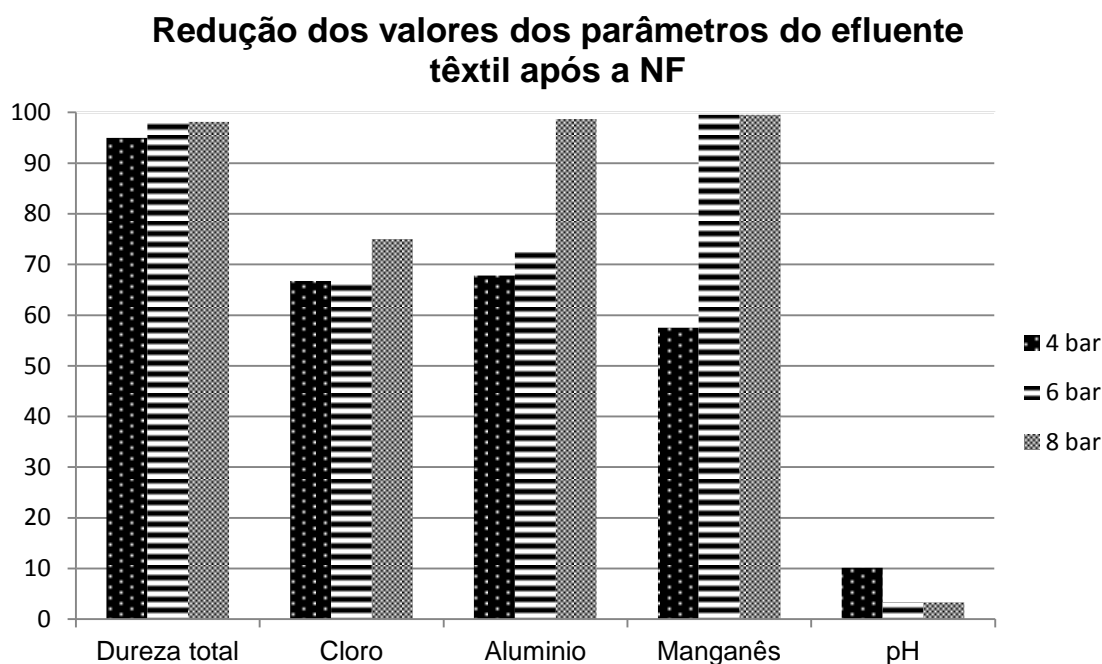


Fig. 4.20: Gráfico com a percentagem de redução dos parâmetros avaliados após a NF no CAM

Redução bastante expressiva, essencialmente nos parâmetros da dureza total, manganês e alumínio, e em particular à pressão de operação de 8 bar com os valores a rondar os 100%. Contudo, é de realçar também, os bons resultados nestes parâmetros à pressão de 6 bar, que são muito semelhantes aos obtidos à pressão de 8 bar, com excepção do parâmetro alumínio que ficou nos 72,5%. Já, no que respeita à pressão de 4 bar, os resultados foram menos bons, estando apenas ao nível dos resultados obtidos nas outras pressões de operação, no parâmetro da dureza total.

Relativamente aos parâmetros Cloro e pH, as reduções obtidas nas três pressões de operação no cloro, ultrapassam os 50% e apresentam valores próximos, destacando-se com valores mais elevados, o ensaio à pressão de 8 bar, enquanto no parâmetro pH, constata-se reduções pouco expressivas.

O pH não apresentou grande variação, demonstrando que a NF deu origem a um permeado de excelente qualidade. Quanto ao parâmetro cor, é de referir que à vista desarmada esta encontrava-se ausente. Também, é de salientar a não percepção de odor nos permeados. É de realçar que de uma forma geral os permeados alcançaram os valores recomendados dos parâmetros que regem uma qualidade aceitável de uma água de abastecimento à IT, estando desta forma enquadrados nos padrões, contribuindo para alcançar o objectivo primordial a que se propôs este trabalho de Tese, isto é, os resultados demonstram cabalmente que os PSM, e em particular, a NF é uma óptima alternativa para se obter água para posterior utilização na IT, particularmente à pressão de operação de 6 bar, uma vez que, todos os resultados obtidos nos parâmetros estão em conformidade com os valores de referência da tabela E.1 (em anexo E).

4.2.5. Caracterização dos rejeitados

- **Corante azul claro**

A figura 4.21 apresenta as amostras de rejeitados em função das pressões de operação. Todas as amostras de rejeitados apresentam à vista desarmada cor aparente com tonalidade mais intensa do que as amostras de alimentação. Contudo, é de referir que no ensaio à pressão de operação de 8 bar, a concentração de cor deve ser mais alta devido a apresentar uma tonalidade azulada mais intensa.

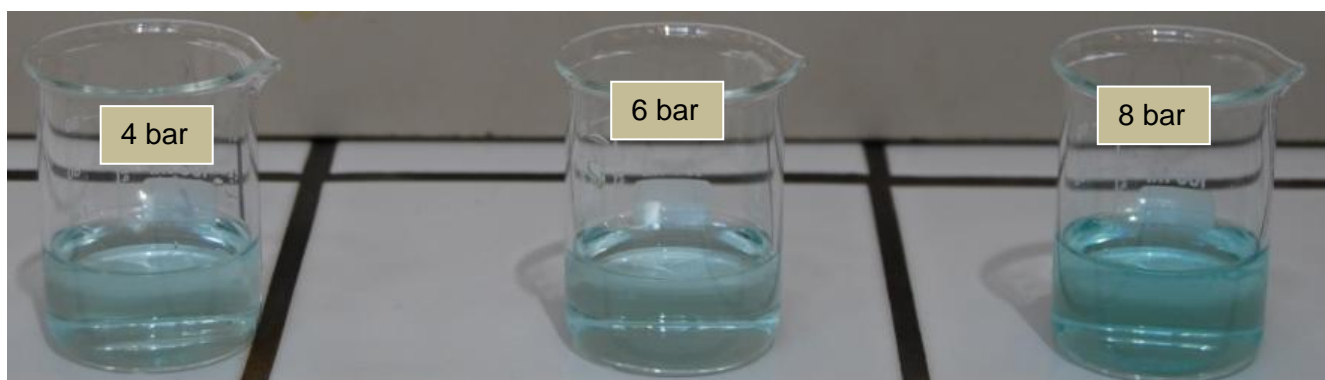


Fig. 4.21: Fotografia dos rejeitados (CAC) obtidos nos ensaios

Os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios dos respectivos rejeitados encontram-se registados na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Valores dos parâmetros determinados nos rejeitados (CAC) obtidos nos ensaios

Parâmetros	Rejeitados		
	$\Delta P = 4 \text{ bar}$	$\Delta P = 6 \text{ bar}$	$\Delta P = 8 \text{ bar}$
Cor (Pt/Co)	40	39	32
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	339	450	530
Turvação (FTU)	7	7	7
CQO (mg/L O_2)	0	0	0
pH	7,73	8,11	8,01
Sulfatos (mg/L SO_4^{2-})	31,99	33,71	47,39
Dureza total (mg/L CaCO_3)	23,00	30,25	38,50
Cloro (mg/L Cl_2)	0,02	0,03	0,05
Ferro (mg/L Fe)	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Manganês (mg/L Mn)	0,032	0,032	0,028

Constata-se que os valores obtidos nos parâmetros dos rejeitados são bastante mais elevados do que o dos permeados, sendo pertinente colocar a questão da viabilidade económica da recuperação destes reagentes, para posteriores aplicações.

- **Corante azul-marinho**

A figura 4.22 apresenta as amostras de rejeitados em função das pressões de operação. Todas as amostras de rejeitados apresentam à vista desarmada cor aparente com tonalidade mais intensa e mais prateada, do que as amostras de alimentação.

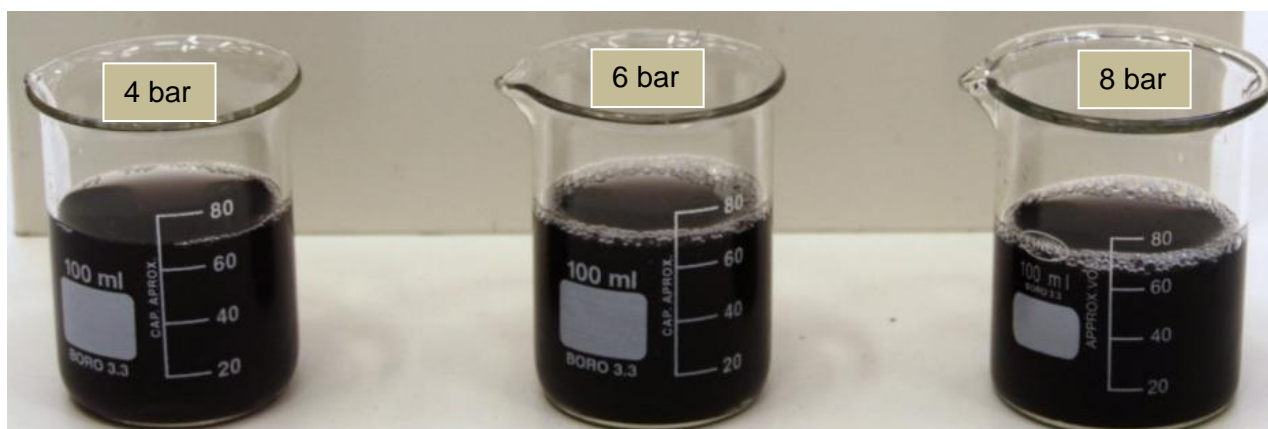


Fig. 4.22: Fotografia dos rejeitados (CAM) obtidos nos ensaios

Os valores dos parâmetros obtidos nos ensaios dos respectivos rejeitados encontram-se registados na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Valores dos parâmetros determinados nos rejeitados (CAM) obtidos nos ensaios

Parâmetros	Rejeitados		
	$\Delta P = 4$ bar	$\Delta P = 6$ bar	$\Delta P = 8$ bar
Cor (Pt/Co)	2100	2680	3020
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1790	2240	2700
Turvação (FTU)	326	406	242
CQO ($\text{mg}/\text{L O}_2$)	638	665	679
pH	9,91	7,16	7,20
Sulfatos ($\text{mg}/\text{L SO}_4^{2-}$)	ND	ND	ND
Dureza total ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	340	260	410
Cloro ($\text{mg}/\text{L Cl}_2$)	0,06	0,09	0,10
Ferro ($\text{mg}/\text{L Fe}$)	ND	ND	ND
Manganês ($\text{mg}/\text{L Mn}$)	2,4	3,0	3,7

Constata-se que os valores obtidos nos parâmetros dos rejeitados são bastante mais elevados do que o dos permeados, tal como no CAC, mas com valores mais expressivos em todos os parâmetros. Novamente, tal como foi referido anteriormente, é pertinente colocar a questão da viabilidade económica da recuperação destes reagentes, para posteriores aplicações.

Relativamente ao rejeitado e à alimentação foram efectuados espectros na zona de radiação visível para aferir se seria viável efectuar a determinação de espectroscopia molecular nessas amostras. Os espectros apresentam-se nas figuras 4.23 e 4.24.

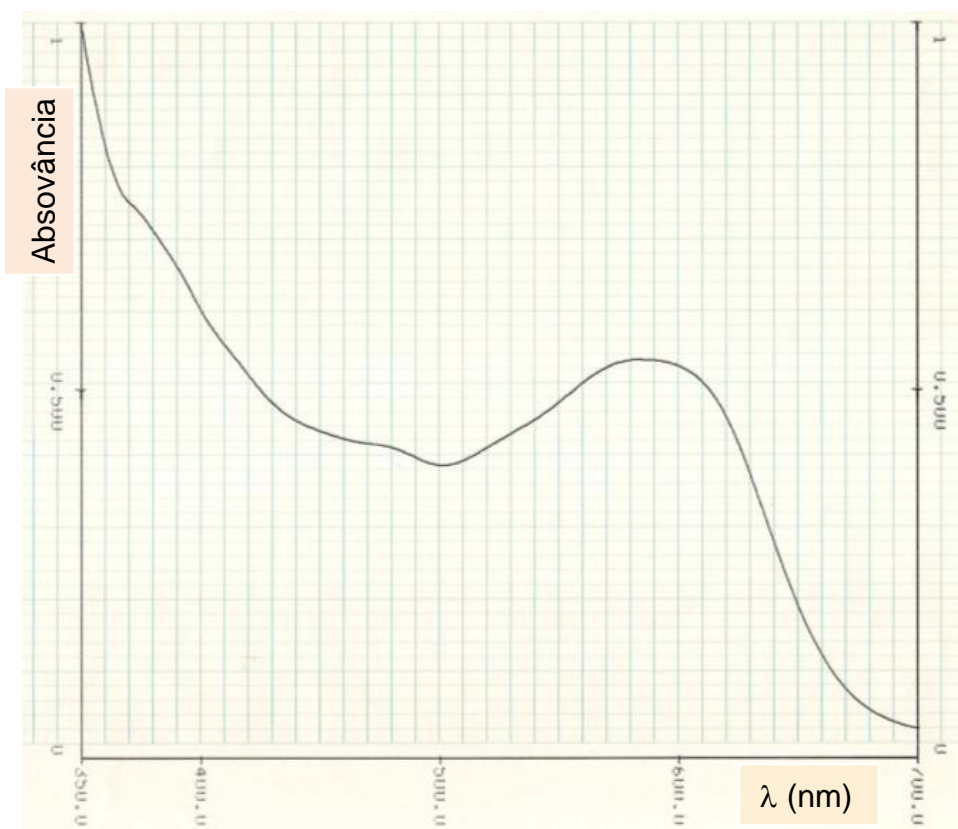


Fig. 4.23: Espectro da zona do visível dos rejeitados do CAM

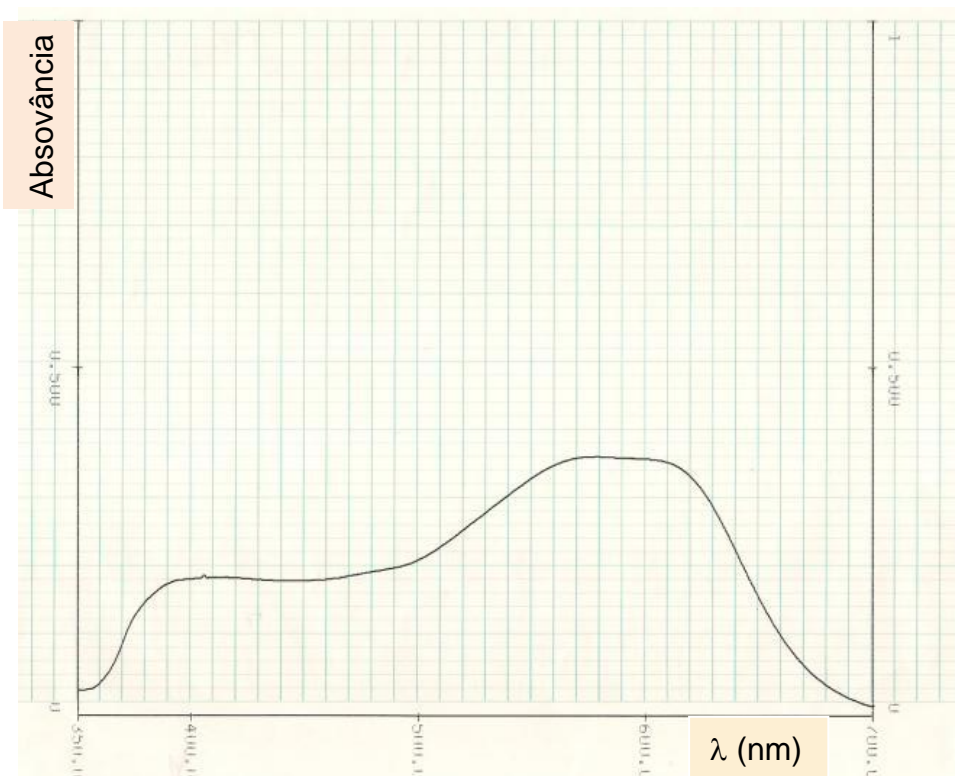


Fig. 4.24: Espectro da zona do visível da alimentação do CAM

Verificou-se que devido à existência de cor, a interferência da matriz era demasiado elevada o que inviabiliza as determinações de ferro pelo método colorimétrico e de sulfatos pelo método turbidimétrico. De qualquer forma, pode-se ainda verificar que a passagem na membrana promoveu a remoção de cor, já que o espectro do rejeitado apresenta valores de absorvância significativamente superiores aos da alimentação.

5. Conclusões e sugestões

5.1. Conclusões

Neste capítulo são elencadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho, referentes à redução dos valores de vários parâmetros de efluentes da indústria têxtil, visando a reutilização da água nos processos, utilizando uma membrana polimérica de nanofiltração, a NF 270-2540.

Foram cedidos cordialmente pela Empresa Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva, SA (ETAPS) dois efluentes resultantes da terceira água de lavagem de tingimento, um de cor clara e outro mais escuro, para verificar as diferenças de actuação da membrana nos dois efluentes.

Nos ensaios realizados na instalação piloto MP72 (IPNF) com as três pressões de operação (4 bar, 6 bar e 8 bar), verificaram-se valores dos parâmetros que não estão em conformidade com os valores recomendados (em anexo E) para uma água de abastecimento da Indústria Têxtil, nomeadamente:

- Cor do permeado do CAC à pressão de 4 bar;
- Turvação do permeado do CAC à pressão de 4 bar
- Cor do permeado do CAM à pressão de 8 bar
- Sulfatos do permeado do CAM à pressão de 4 bar
- Ferro do permeado do CAM à pressão de 4 bar

Assim, apenas à pressão de operação de 6 bar os permeados dos corantes CAC e CAM apresentam todos os valores dos parâmetros em conformidade com os valores recomendados (anexo E). Contudo, é de referir que o valor do parâmetro cor do permeado do corante CAM é de 10 Pt/Co enquanto o VR é menor do que 10 Pt/Co, estando muito próximo do limite máximo do VR na tabela E.1 em anexo E.

As reduções foram de uma forma geral mais expressivas nos permeados do corante CAM, com vários parâmetros a sofrerem reduções no intervalo de 98 a 100%, nomeadamente, na cor, turvação, CQO, dureza total, alumínio e manganês. Estes resultados foram obtidos nas pressões de operação de 6 bar e 8 bar.

No CAC as reduções nos parâmetros avaliados foram menos significativas, devido às menores concentrações nesses parâmetros da alimentação. As reduções mais elevadas situam-se no intervalo de 75 a 95%, nomeadamente, na cor, turvação, dureza total e alumínio.

Os valores dos parâmetros dos permeados às pressões de operação de 6 bar e 8 bar nos corantes CAC e CAM apresentam alguma concordância e encontram-se bastante

distanciados dos valores recomendados (tabela E.1 no anexo E), o que reforça a ideia de que a eficiência da membrana utilizada nos ensaios foi bastante elevada.

Atendendo aos resultados obtidos dos permeados e não esquecendo a vertente energética (pressões mais baixas correspondem a consumos energéticos menores), neste trabalho de Tese a pressão que optimizou os resultados nos dois efluentes foi a de 6 bar, essencialmente devido a duas razões:

- nunca ultrapassou o VR em qualquer um dos parâmetros avaliados
- as reduções dos parâmetros avaliados foram expressivas e na ordem dos resultados obtidos à pressão de 8 bar.

A permeabilidade da membrana determinada experimentalmente aproximou-se bastante do valor consultado na literatura, com um erro relativo na ordem dos 10%.

A selectividade da membrana determinada experimentalmente através da metodologia indicada na literatura foi de 87,2%, enquanto nas características desta membrana o valor de referência é de 97%.

5.2. Sugestões

As sugestões para futuros trabalhos serão apresentadas a seguir, baseadas nas observações realizadas no decorrer deste trabalho.

- Utilização de membranas de nanofiltração mais eficazes, com peso molecular de corte mais baixo, por exemplo a membrana NF 90-2540 da Filmtec.
- Utilização de membranas poliméricas constituídas por outros polímeros, por exemplo uma polissulfona ou poliétersulfona.
- Avaliar a possibilidade de reutilização da 2ª água de lavagem do processo de tingimento.
- Desenvolvimento de um programa computacional para optimização da reutilização dos efluentes.
- Avaliação do destino dos rejeitados (exequibilidade na obtenção dos componentes existentes).
- Limpeza das membranas após cada ensaio realizado no Kit de modo a garantir a preservação das características da membrana para o que seria necessário maiores volumes de efluente. Desta forma seria possível garantir que as características da alimentação em cada um dos ensaios seriam sempre as mesmas.
- Introdução de outras variáveis na optimização do processo, por exemplo a temperatura ou o caudal de alimentação.

Referências Bibliográficas

A Review, 1994. School of Water Sciences, Cranfield University, United Kingdom. *Environmental Technology*, vol. 15, 917-929pp.

Abdel Rehim, S. S., Hassan, H.H., Amin, M.A., 2002. *Corrosion and Corrosion Inhibition of Al and some Alloys in Sulphate Solutions Containing Halide Ions Investigated by an Impedance Technique*. *Applied Surface Science*, n. 187, 279-290pp.

Alborzfar, M., Escande, K., and Allen, S. J., 1998. *Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration*. *Water Res.* 32(10), 2983–2970pp.

Alibhai, Z., Mondor, M., Moresoli, C., Ippersiel, D.; Lamarche, F., 2006. *Production of soy protein concentrates/isolates: traditional and membrane technologies*. *Desalination*,v.191, 351-358pp.

Allégre, C., Moulin, P., Maisseu, M., Charbit, F., 2006. *Treatment and reuse of reactive dyeing effluents*. *Journal of Membrane Science* 269, 15–34pp.

Al-Malack, M. H., Anderson, G. K., 1996. *Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater*, *J. Membr. Sci.* 121, 59–70pp.

American Water Works Association - AWWA (1990). *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, 4th ed, 1194pp.

American Water Works Association, American Society of Civil Engineers – AWWA, ASCE (1997). *Water Treatment Plant Design*. McGraw-Hill, 3rd ed., 806pp.

American Water Works Association, Research Foundation; Lyonnaise des Eaux; y Water Research Commission of South Africa – AWWARF, LdE y WRC (1998). *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana – Principios, Procesos y Aplicaciones*. McGraw-Hill Interamericana de España, S. A. U., traducido de la edición en inglés de *Water Treatment Membrane Processes*, 837 pp.

Araújo, M., Castro, E. M. M., 1984. *Proposta de metodologia para fabricação de tecidos em malharia circular*. Seminário Internacional em Ciências Industriais y Ambiental – Pisco, Perú. *Manual de Engenharia Têxtil*, v.2. Fundação Calouste Gulbenkian.

Baker, R. W, 2004. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 568pp.

Ballweq, 1990. Citado em BAKER, R. W, 2004. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 568pp.

Bannoud, A. H., 2001. *Elimination of hardness and sulfate content in water by nanofiltration*. *Desalination* 137(1–3), 133–139pp.

Barato, N.C, 2008. *Clarificação de Suco de Caju Através de Separação por Membranas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

- Barbosa, I, (2009). *Avaliação de processos de separação por membranas para a geração de águas de reúso em um Centro Comercial*. Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 108pp.
- Bellona, C. e Drewes, J.E., 2005. *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. Journal of Membrane Science, v. 249, 227-234pp.
- Benedetti, S, (2010). *Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração*. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 100pp.
- Bernardis, R., 2002. *Novos Conceitos em Tratamento e Reuso de Água*. Latin Chemical. Citado em Twardokus, R, 2004. *Reúso de água no processo de tingimento da Indústria Têxtil*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 135pp.
- Bertoldo, L, 2005. *Desenvolvimento de membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 95pp.
- Brandão, H. L., 1998. *Simulação Numérica da Biodegradação de Efluentes Líquidos Multicomponentes em Rios*. Tese de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- Cadotte, J. E., Forester, R. Kim, M., Petersen, R., Stocker, T., 1988. *Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membranes Separation Technology*. Desalination, 70, 77-88pp.
- Carvalho, R. B., 2005. *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Polimérica Extrudadas Simultaneamente*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., 2001. *Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes—A review*. J. Membr. Sci. 181(1), 111–126pp.
- Castanheira, A, 2010. *Aplicación de membrana de nanofiltración para eliminar disruptores endócrinos en la potabilización del agua*. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental. Universidade Politécnica da Catalunha. 452pp.
- Cheryan, M, 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 527pp.
- Chung, T.S., Teoh, S.K. and Hu, X, 1997. *“Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes”*, Journal of Membrane Science, v. 133, 161-175pp. Citado em Bertoldo, L, 2005. *Desenvolvimento de membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 95pp.
- Conchon, J. A., 1996. *Indústria Têxtil e o Meio Ambiente*. Química Têxtil, 13 – 17pp.
- Conlon, W. J., e McClellan, S. A., 1989. *Membrane softening: Treatment process comes of age*. J. AWWA 81(11), 47–51pp.
- Correia, V. M., Stephenson, T., Judd, S. J., 1994. *Characterization of Textile Wastewaters – A Review*. Environmental Technology, v. 15, 917 – 929pp.

- Correia, V. M., Stephenson, T., Judd, S. J., 1994. *Characterisation of Textile Wastewaters*. Coulson, J. M., Richardson, J. F., Backhurst, J. R., Harker, J. H., 2002. *Chemical Engineering: Solutions to the Problems in Chemical Engineering*. 5th ed. Butterworth-Hernemann, Oxford.
- Cox, 2004. Citado em BAKER, R. W, 2004. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 568pp.
- Cunha, L.V., Gonçalves, A.S., Figueiredo, V.A. e Lino, M., 1980. *A GESTÃO DA ÁGUA-Princípios fundamentais e sua aplicação em Portugal*. Fundação Calouste Gulbenkian, 689pp.
- Cunha, V, 2010. *Síntese e fracionamento de oligossacarídeos a partir da lactose em reator de membrana*. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 125pp.
- Cuperus, F.P., Nijhuis, H.H, 1993. *Applications of membrane technology to food processing*. Food Science and Technology, v.7, p.277-282. Citado em Benedetti, S, 2010. *Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração*. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 100pp.
- Davis, M.W., Glasseer, J.A., Evans, J.W., Lamar, R.T., 1997. *Field Evaluation of the Lignin- Degrading fungus Phanerochaete sordida to Treat Creosote-Contaminated Soil*. Environ. Sci. Technol., n. 27, 2572-2576pp.
- Desjardins, C., Koudjonou, B., Desjardins, R., 2002. *Laboratory study of ballasted flocculation*. Water Res. 36, 744–754pp.
- Dominguez, J. R., De Heredia, J. B., Gonzalez, T., Sanchez-Lavado, F., 2005. *Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence operation conditions removal organic matter settleability parameters*. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 6539–6548pp.
- DULLIUS, C. H, 2004. *Utilização de fungos para biodegradação de corantes têxteis sintéticos*. Santa Cruz do Sul, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional. http://www.unicentro.br/graduacao/deamb/semana_estudos/pdf. (acedido em 14 de Agosto de 2011)
- Dziezak, J. D, 1990. *Membrane separation technology offers processors unlimited potential*. Food Technology, v.44, n.9, p. 108-113.
- Elmaleh, S., Yaki, H., Coma, J., 1996. *Suspended solids abatement by pH increaseupgrading of an oxidation pond effluent*. Water Res. 30, 2357–2362pp.
- EPA – Environmental Protection Agency. Profile of the Textile Industry, Washington, Eriksson, P. (1988). *Nanofiltration extends the range of membrane filtration*. Environ. Prog. 7(1), 58–62pp.
- EPA (Environmental Protection Agency). *Profile of the Textile Industry*. Washington, September, 1997.
- Ericsson, B., Hallberg, M., and Wachenfeldt, J., 1996). *Nanofiltration of highly colored raw water for drinking water production*. Desalination 108(1–3), 129–141pp.

- Eriksson, P., 1988. *Nanofiltration extends the range of membrane filtration*. Environ. Prog. 7(1), 58–62pp.
- Escobar, I. C., Hong, S., and Randall, A., 2000. *Removal of assimilable and biodegradable dissolved organic carbon by reverse osmosis and nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci. 175(1), 1–17pp.
- Fane, A. G., Macintosh, P., and Leslie, G., 2005. Water reclamation, remediation and cleaner production with nanofiltration. In A. I. Schafer, A. G. Fane, and T. D. Waite (Eds.), *Nanofiltration—Principles and Applications*. Elsevier, Oxford.
- Filho, S.S.F., 2002. *Processos Físico-Químico II*. Escola Politécnica da USP. 148pp.
- Fitzgerald, S.W., Bishop, P.L., 1995. *2º Stage Anaerobic- Aerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes*. Journal Environmental Science and Engineering □ Toxic and Hazardous Substance Control; n. 30 (6), 1251-1276pp.
- Freitas, K., (2002). *Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da Indústria Têxtil*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 134pp.
- Freitas, K. R., 2002. *Caracterização e Reuso de Efluentes do Processo de Beneficiamento da Indústria Têxtil*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Fritzmann, C., Lowenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. “*State of Art of Reverse Osmosis Desalination*”, *Desalination*, 216, 1-76pp. Citado em Ramos, G, 2008. *Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli (álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 197pp.
- Gaeta, S. N., Fedele, U., 1991. *Recovery of water and auxiliary chemicals from effluents of textile dye houses*. *Desalination*, v. 83, 183 – 194pp.
- Gahr, F., Hermanutz, F., Opperman, W., 1994. *Ozonation – An Important Technique to Comply with new German Law for Textile Wastewater Treatment*. *Water Sci. Technol.*, n.30, 255-263pp.
- GEA FILTRATION. *Tipos de membranas*. 2009. Disponível em http://www.geafiltration.com/Portuguese/Tecnologia/Tipos_de_Membranas.htm. (Acedido em 4 Fevereiro 2011).
- Gobina, E., 2003. “*Conference report: 21st Annual Membrane/Separations Technology Planning Conference 2003*”, *Membrane Technology*, v.4, 9-12pp, Abril 2004.
- Grimshaw, D, (2009). *Nanotechnology for clean water: Facts and figures*. <http://www.scidev.net/en/features/nanotechnology-for-clean-water-facts-and-figures.html>. (Acedido em 10 de Setembro de 2011).
- Gross, R. et al, 1999. *Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria*. *Química Têxtil*, n. 56, 44-54pp.
- Gross, R., Schafer, T., Janitza, J., Trauter, J., 1999. *Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria. Química Têxtil*, 44 – 54pp. Citado em Juliano, L, 2004. *Preparação, caracterização e utilização de membranas no reuso de água da Indústria Têxtil*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 137pp.

Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V. B., 2000. *Corantes Têxteis*. Química Nova, v. 23, n. 1, 71 – 78pp.

Gurse, A., Yalcin, M., Dogar, C., 2003. *Removal of Remazol Red RB by using Al(III) as coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity*. Water Air Soil Pollut 146, 297–318pp.

Habert, A., C, Borges, C.P., Nóbrega, R., 2006. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 180pp. Citado em Benedetti, S., 2010. *Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração*. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 100pp.

Habert, A.C., Borges, C.P., Nóbrega, R., 1997. *Processos de Separação com Membranas*. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 112pp.

Hart, E., 1994. *Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente* Hespagnol, I., 2003. *Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos*. Bahia Análises e Dados, 13, 411-437pp.

Hi, S. H., Peng, C. F., 1994. *Wat. Res.*, 78 (2), 277-282pp.

Hinchcliffe e Porter, 1995. Citado em Humphrey, J. e Keller, G., 1997. *Separation Process Technology*. McGraw Hill, 408pp.

Hitz, H. R., Huber, W., Reed, R. H., 1978. *Society Dye and Colour*, 94 ed., 71pp.

Huertas, E., Salgot, M., Hollender, J., Weber, S., Dott, W., Khan, S., Schafer, A., Messalem, R., Bis, B., Aharoni, A., Chikurel, H., 2008. *Key objectives for water reuse concepts*. Desalination, 218, 120-131pp.

Humphrey, J. e Keller, G., 1997. *Separation Process Technology*. McGraw Hill, 408pp.

Ince, N. H., 1998. *Water Environ. Res.*, 70, 1161pp.

Jiratananon, R., Sungpet, A., Luangsowan, P., 2000. *Performance Evaluation of Nanofiltration Membranes for Treatment of Effluents Containing Reactive Dye and Salt*. Department of Chemical Engineering, King Mongkut's University of Technology, Thailand, Elsevier, Desalination 130, 177-183pp.

Juliano, L., 2004. *Preparação, caracterização e utilização de membranas no reuso de água da Indústria Têxtil*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 137pp.

Kartinen, E. O. e Martin, C. J., 1995. An overview of arsenic removal processes. Desalination 103(1–2), 79–88pp.

Keller, G., 1987. *Technological and use maturities of separation processes*. Permission of the American Institute of Chemical Engineers. AIChE (1997).

Kettunen, R., and Keskitalo, P., 2000. *Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality*. Desalination 131, 271–283pp.

King, 1980. Citado em Humphrey, J e Keller, G, 1997. *Separation Process Technology*. McGraw Hill, 408pp.

- Koning, J., Bixio, D., Karabelas, A., Salgot, M., Schafer, A., 2008. *Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse*. Desalination, 218, 92-104pp.
- Kouba, J. F., PING, Z., 1994. *Color Removal for Textiles Dyeing Wastewater*. Fluid/Particle Separation. v. 7, 87 – 90pp.
- Kraemer, C., 2009. *Construção e pré-operação de uma planta piloto de osmose inversa e nanofiltração na Indústria*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 168pp.
- Kuberkar, V.T., Davis, R.H., 2000. *Modeling of fouling reduction by secondary membranes*. Journal of Membrane Science, v.168, 243- 258pp.
- Kumar, N.S.K., Yea, M.K., Cheryan, M., 2004. *Ultrafiltration of soy protein concentrate: performance and modelling of spiral and tubular polymeric modules*. Journal of Membrane Science, v.244, 235-242pp.
- Kunz, A., Zamora, P. P., Moraes, S. G., Duran, N., 2002. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, v. 25, 78 – 82pp. Citado em Juliano, L., 2004. *Preparação, caracterização e utilização de membranas no reúso de água da Indústria Têxtil*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 137pp.
- Lee, S., and Lueptow, R. M., 2001. *Membrane rejection of nitrogen compounds*. Environ. Sci. Technol. 35(14), 3008–3018pp.
- Li, N.N.; Fane, A.G.; Ho, W.S.W. e Matsuura, T., 2008. *ADVANCED MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*. John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. 271-288pp.
- Lin, L., Rhee, K. C., & Koseoglu, S. S., 1997. *Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization*. Journal of Membrane Science, 134, 101–108pp.
- LIN, S. H., LIN, C. M., 1993. *Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation*. Water Research, v. 27, n. 12, 1743 – 1748pp.
- Little, A. H., 1975. *Water Supplies and the Treatment and Disposal of Effluents*. The Textile Institute Manchester, n. 2.
- Lonsdale, H. K, 1982. *The growth of membrane technology*. Citado em Coulson and Richard's. *Particle Technology and Separation Processes*. Fundação Caluste Gulbenkian. 2002, V2, 1183pp.
- Luccas, J., 1999. *Água: O petróleo do novo milênio*. Expressão, n. 101, 32 – 38pp. Citado em Juliano, L., 2004. *Preparação, caracterização e utilização de membranas no reúso de água da Indústria Têxtil*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 137pp.
- Macintosh, P. D., Fane, A. G., and Papazoglou, D., 2003. *Reclamation of contaminated ground waters by a multiple membrane process*. Water Sci. Technol.: Water Supply 3(5/6), 353–360pp.
- Manttari, M., Pihlajamaki, A., Nystrom, M., 2006. *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH*. Journal of Membrane Science, v. 280, n. 1-2, 311-320pp.

- Marcos, B., Moresoli, C., Skorepovab, J., Vaughan, B., 2009. *CFD modeling of a transient hollow fiber ultrafiltration system for protein concentration*. Journal of Membrane Science, v.337, 136- 144pp.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., Ciardelli, G., 2001. *Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies*. Desalination, n. 138, 75-82pp.
- Martins, G. B. H., 1997. *Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina*.
- Miranda, K. F., 2005. *Estudo da Voncentração de Licopeno por Ultrafiltração a partir de Suco de Melancia (Citrullus vulgaris Schard)*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.
- Moran, C., Hall, M. E., Howell, R., 1997. *Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 113, p. 272-274pp.
- Moure, A., Domíngues, H., Parajo, J.C., 2006. *Antioxidant properties of ultrafiltration-recovered soy protein fractions from industrial effluents - and their hydrolysates*. Process Biochemistry, v.41, 447-456pp.
- Mulder, M., 2000. *Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology*. University of Twente, Enschede, The Netherlands. 564pp.
- Mulder, M., 2003. *Basic principles of membrane technology*. University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2° ed., 2003. 564p. Citado em Cunha, V., 2010. *Síntese e fracionamento de oligossacarídeos a partir da lactose em reator de membrana*. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 125pp.
- Mulder, M. H. V., Van Voorthuizen, E. M., Peeters, J. M. M., 2005. "Membrane Characterization", IN: SCHAFFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, chapter 5. Citado em Ramos, G., 2008. *Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli (álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 197pp.
- Nascimento, J.F., 2004. *Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reúso*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Citado em Kraemer, C., (2009). *Construção e pré-operação de uma planta piloto de osmose inversa e nanofiltração na Indústria*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 168pp.
- Noble, R.D. e Stern, S.A., 1995. *Membrane Separations Technology - Principles and Applications*. Edited by NOBLE, R.D., STERN, S.A., 718pp.
- Nobrega, R. et al, 1997. *Apostila do Curso de Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: COPPE – Escola Piloto em Engenharia Química, UFRJ.
- Nóbrega, R., 1998. "Introdução aos Processos de Separação por Membranas. Membranas: Uma Tecnologia Alternativa para o Tratamento de Efluentes". FEEMA, Rio de Janeiro.
- Noordmann, T.R.; Kooiker, K.; Bel, W.; Dekker, M.; Wesselingh, J.A, 2003. *Concentration of aqueous extracts of defatted soy flour by ultrafiltration: Effect of suspended particles on the filtration flux*. Journal of Food Engineering, v.58, 135-141pp. Citado em Benedetti, S, 2010.

Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 100pp.

Nystrom, M., Nuortila-Jokinen, J. M. K., and Manttari, M. J., 2005. *Nanofiltration in the pulp and paper industry*. In A. I. Schafer, A. G. Fane, and T. D. Waite (Eds.), *Nanofiltration—Principles and Applications*. Elsevier, Oxford.

Ordóñez, J.A, 2005. *Tecnologia de alimentos – Componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Artmed, v.1.

Ostergaard, B., 1989. *Applications of membrane processing in the dairy industry*. In D. MacCarthy (Ed.), *Concentration and drying of foods*, 133–145pp. Oxford: Elsevier Applied Science Publishers.

Pearce, C. I., Lloyd, J. R., Guthrie, J. T., 2003. *The Removal of Colour from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review, The Department of Colour Chemistry*. University of Leeds, Leeds, UK, Williamson Research Centre of Molecular Environmental Science and the Department of Earth Sciences, University of Manchester, Manchester, UK, Elsevier, *Dyes and Pigments* 58, 179-196pp.

Peres, C. S., Abrahão, A. J., 1998. *Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais das Indústrias Têxteis – Uma Primeira Abordagem*. *Química Têxtil*, 22 – 39pp.

Perry, M., Linder, C., 1999. *Alternative separation in chemical – Processes Engineering*, 22-52pp.

Pervov, A. G., Dudkin, E. V., Sidorenko, O. A., Antipov, V. V., Khakhanov, S. A., and Makarov, R. I., 2000. *RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques*. *Desalination* 132(1–3), 315–321pp.

Peters, T. A., 1998. *Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration*. *Desalination* 119, 289–293pp.

Petersen, R. J., 1993. “*Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes – Review*”. *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150pp.

Petrus, J.C.C., 1997. *Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Sucos de Frutas*. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimento - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

Pierce, J., 1994. *Towards Cleaner Environ*. 110-131pp. Citado em Esteves, M. F. *DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES DE TINTURARIA POR OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA*. Departamento de Engenharia Textil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800- 058 Guimarães, Portugal.

Qin, J.J., Htun, M. O., Kekre, K. A., 2007. *Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility*. *Separation and Purification Technology*, 56, 199–203pp.

Quadros, S., 2005. *Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão*. Tese de Mestrado em Química. Universidade Regional de Blumenau. 103pp.

Raff, O., and Wilken, R. D., 1999. *Removal of dissolved uranium by nanofiltration*. *Desalination* 122(2–3), 147–150pp.

Raman, L. P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1994. “*Consider Nanofiltration for Membrane Separations*”. Chemical Engineering Program, 68-74pp.

Ramos, G., 2008. *Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli (álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 197pp.

Ratanatamskul, C., 1998. *Description of behavior in rejection of pollutants in ultra low pressure nanofiltration*. Water Sci. Technol. 38(4–5), 453–462pp.

Rautenbach, R., Albrecht, R., 1989. *Membrane Processes*. Chichester: John Wiley & Sons. 359p. Citado em Benedetti, S., 2010. *Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração*. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 100pp.

Razavi, S.K.S., Harris, J.L., 1996. *Shear controlled model of the ultrafiltration of soy suspensions*. Journal of Membrane Science, v.118, 279-288pp.

Richardson, 2002. Citado em Coulson and Richard's. *Particle Technology and Separation Processes*. Fundação Calouste Gulbenkian, V2, 1183pp.

Ríos, A., 2007. *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade de Múrcia. 128pp.

Rodrigues, R.B., 2002. *Aplicação dos Processos de Separação por Membranas para Produção de Suco Clarificado e Concentrado de Camu Camu (Myrciaria dubia)*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

Rossini, M., Garrido, J. G., Galluzzo, M., 1999. *Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid parameters*. Water Res. 33, 1817–1826pp.

Sanin, L. B. B., 1997. *A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente*. Química Têxtil, 13-34pp. Citado em Twardokus, R., 2004. *Reúso de água no processo de tingimento da Indústria Têxtil*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 135pp.

Sanin, L. B. B., 1997. *A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente*. Química Têxtil, 3-34pp.

Santos, M. O. R. M., 2002. *O Impacto Da Cobrança pelo uso de Água no Comportamento do Usuário, Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Schaep, J., Van der Bruggen, B., Uytterhoeven, S., Croux, R., Vandecasteele, C., Wilms, D., Van Houtte, E., and Vanlerberghe, F., 1998. *Removal of hardness from groundwater by nanofiltration*. Desalination 119, 295–302pp.

Schafer, A. I., Fane, A. G., e Waite, T. D., 2005. *Nanofiltration—Principles and Applications*. Elsevier, Oxford.

Schafer, A.I.; Fane, A.G; Waite, T.D., 2006. *Nanofiltration: Principles and Applications*. Great Britain: Elsevier, 560pp.

Schneider, R.P. e Tsutiya, M.T., 2001. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234pp.

Scott, K., 1998. *Handbook of industrial membranes*, 2ªEd. Elsevier Advanced Technology. Citado em Ríos, A., 2007. *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade de Múrcia. 128pp.

Shenai, V. A., 1996. *Azo dyes on textiles vs. German ban: an objective assessment*. Part III. Another study, *Colourage XLIII*. 8, 41–46pp. Citado em Khouni, I., Marrot, B., Moulin, P., Ama, R. B., 2011. *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*. *Desalination* 268, 27–37pp.

Shiklomanov, 1998. Citado em Tomaz, P., 2006. *Director de Recursos Hídricos e Meio Ambiente da ACE*. Publicado em 22/03/2006.

Silva, M. N., 1994. *Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Questão Ecológica*. *Química Têxtil*, 11 – 16pp.

Steinhart, M. R. V., 2000. *Auxiliares Têxteis do Ponto de Vista dos Tensoativos*. *Química Têxtil*, 76-80pp.

Storti, S., 1996. *Depuração Biológica da Água de Tinturaria, Acabamento Têxtil e sua Reutilização no Ciclo de Produção*. *Química Têxtil*, 50 –51pp.

Storti, S., 2001. *Relatório Interno Marisol*.

Strathmann, H., 1990. *Synthetic membranes and their preparation*. In: PORTER, M.C. *Handbook of Industrial Membrane Technology*. Nova Jersey: Noyes Publications, 624pp. Citado em Cesar de Moraes Coutinho, Ming Chih Chiu, Rodrigo Correa Basso, Ana Paula Badan Ribeiro, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Luiz Antonio Viotto, 2009. *State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review*. *Food Research International* 42 (2009) 536–550pp.

Sutherland, K., 2008. *Developments in filtration: what is nanofiltration?* *Filtration & Separation*, 45, 32-35pp.

Talarposhti, A. M., Donnely, T., Anderson, G. K., 2001. *Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Twophase Anaerobic Packed Bed Reactor*. *Water Research*, 35, p. 425-432pp.

Tang, C., Chen, V., 2005. *Nanofiltration of textile dye effluent*. In A. I. Schafer, A. G. Fane, and T. D., Waite (Eds.), *Nanofiltration—Principles and Applications*. Elsevier, Oxford. *Têxtil*, 76-80pp.

Thor Thorsen, Harald Fløgstad, 2006. *Nanofiltration in drinking water treatment*. *Techneau*, 11. December 2006.

<http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D5.3.4b.pdf> (acedido em 28 de Janeiro de 2011).

Toledo, R. A. S., 2004. *Tecnologia da Reciclagem*. *Química Têxtil*, 8-14pp. Citado em Twardokus, R., 2004. *Reúso de água no processo de tingimento da Indústria Têxtil*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 135pp.

Tsuru, T. et al, 2001. *Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica-zirconia membranes*. *Journal of Membrane Science*. V. 185, 253-261pp.

- Twardokus, R., 2004. *Reúso de água no processo de tingimento da Indústria Têxtil*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 135pp.
- Tzitzis, M., Vayenas, D. V., Lyberatos, G., 1994. *Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone*. *Water Science Technology*, v. 29, n. 9, 151 – 160pp.
- Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., and Vandecasteele, C., 2001. *Application of nanofiltration for the removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: Retention properties and economic evaluation*. *J. Membr. Sci.* 193(2), 239–248pp.
- Van Gestel, T., Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Leysen, R., Van der Bruggen, B., e Maes, G., 2002. *Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: Preparation, characterization and chemical stability*. *J. Membr. Sci.* 207, 73–89pp.
- Vankelecom, I. F. J., De Smet, K., Gevers, L. E. M., and Jacobs, P. A., 2005. *Nanofiltration membrane materials and preparation*. In A. I. Schäfer, A. G. Fane, and T. D., Waite (Eds.), *Nanofiltration—Principles and Applications*. Elsevier, Oxford.
- Ventresque, C., and Bablon, G., 1997. *The integrated nanofiltration system of the Me´ry-sur-Oise surface treatment plant (37 mgd)*. *Desalination* 113(2–3), 263–266pp.
- Weisburger, J. H., 2002. *Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health*. *Mutat. Res.* 506/507, 9–20pp.
- Xu, L.; Lamb, K.; Layton, L.; Kumar, A., 2004. *A membrane-based process for recovering isoflavones from a waste stream of soy processing*. *Food Research International*, v.37, 867-874pp.
- Yeh, H. H., Tseng, I. C., Kao, S. J., Lai, W. L., Chen, J. J., Wang, G. T., e Lin, S. H., 2000. *Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes*. *Desalination* 131(1–3), 237–244pp.
- Younssi, S. A., Larbot, A., Persin, M., Sarrazin, J., Cot, L., 1995. *Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane application to environmental process*. *Journal of Membrane Science*, v. 102, 123 – 129pp.
- Zhu, K., El-Din, M. G., Moawad, A. K., Bromley, D., 2004. *Physical and chemical processes for removing suspended solids and phosphorus from liquid swine manure*. *Environ. Technol.* 25, 1177–1187pp.

Anexos

Anexo A- Empresa ETPAS

A.1- Funcionamento do Jet da empresa ETPAS

Estes equipamentos utilizados pela empresa ETPAS para o tingimento das fibras de algodão, com reagentes reactivos e respectivos auxiliares químicos, possuem a particularidade de o processo ser repetitivo para a 3ª água de lavagem da fibra de algodão, o que é um indicador de credibilidade, no que respeita à comparação de resultados dos dois efluentes cedidos pela empresa, gerados neste equipamento.

O funcionamento deste equipamento baseia-se na circulação simultânea do tecido e do banho, com a injeção directa do banho através do tecido, provocando, desta forma, o movimento do tecido. Estes equipamentos e o processo em geral possuem o desempenho optimizado por um sistema de automação integrado chamado de Sedomaster que controla os equipamentos “jet”, os sistemas de centralização, os sistemas de controlo de receitas e colorimetria. Permite, igualmente, a impressão de relatórios informativos contendo dados das diversas variáveis existentes no processo. A figura A.1 apresenta o equipamento Jet utilizado na empresa ETPAS.



Fig. A.1: Fotografia do Jet da empresa ETPAS

A.2- Tabelas facultada pela ETPAS sobre a composição dos corantes reactivos e produtos químicos auxiliares

Neste anexo encontram-se dados do processo de tingimento da ETPAS. Nas Tabelas A.1 e A.2 encontram-se as composições dos corantes e produtos auxiliares para o tingimento de algodão de tonalidade azul claro e tonalidade azul marinho.

Tabela A.1: Composição do corante CAC e respectivos produtos químicos auxiliares

		<u>Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva, SA</u>		FORTEX3	
		<u>Relatório de Fecho da Partida</u>		Data: 2011-09-07	
				Pag. 1	
Partida Nº: 26692					
Comentarios: 2ºBRANQUEAR E TINGIR					
Operação: BRTG		Relação de Banho		Volume de Banho	
Maquina 000186 JET OVERFLOW AT THIES/TECNINOX		1: 12.0		900 Litros	
Receita: 09-1178-RC		Un. 75.0 kg		262.00 mt	
		Kgs Teorico	Kgs Real	Custo Teorico	Custo Real
4T01060	QUITERVIN RF	0.90000	0.90400	1.3500	1.3560
4T01363	CROSPREP WB-EN	0.90000	0.91000		
4T01364	CROSPREP HRO	0.45000	0.45300		
4T01047	SODA CAUSTICA 48ºBe	1.80000	1.80000	0.2520	0.2520
4T01005	AGUA OXIGENADA	2.25000	2.25400	0.6953	0.6965
4T013645	CROSPREP SD-NA	0.45000	0.45300		
4T01009	ADILASE EFR	0.36000	0.36200	0.5076	0.5104
4T01061	QUITERNIL C ALTA CONC	0.54000	0.54200		
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.22500	0.22800	0.0788	0.0798
4T01060	QUITERVIN RF	0.90000	0.90000	1.3500	1.3500
4T01041	SULFATO DE SODIO	40.50000		6.0750	
4T09131	AMARELO BRIL REMAZOL GL 150%	0.17250		4.4298	
4T09144	AZUL BRILHANTE REMAZOL BB 133%	0.29250		5.1129	
4T09146	AZUL TURQUESA REMAZOL G	0.41250		2.3513	
4T01362	SOL. CARBONATO DE SODIO (1:5)	27.00000	27.00300	1.0800	1.0801
4T01047	SODA CAUSTICA 48ºBe	1.35900	1.37700	0.1903	0.1928
4T01376	ADIQUEST NAC	0.36000	0.36000		
4T01056	PRODUCT RWO	0.22500	0.22600	0.5400	0.5424
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.11250	0.11400	0.0394	0.0399
4T01056	PRODUCT RWO	0.22500	0.23200	0.5400	0.5568
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.11250	0.11500	0.0394	0.0403
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.22500	0.23800	0.0788	0.0833

Tabela A.2: Composição do corante CAM e respectivos produtos químicos auxiliares

<u>Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva , SA</u>		<u>Relatório de Fecho da Partida</u>		FORTEX3	
Partida Nº: 28264				Data: 2011-09-07	Pag. 1
Comentarios: ARTIGO EM 1/2 BRANCO - NAO ULTRAPASSAR OS 85°C					
Operação: TG		Relação de Banho		Volume de Banho	
Maquina	000180	1: 33.3		150 Litros	
Receita:	08-6701-R	Un. 4.5 kg		80.00 mt	
		Kgs Teorico	Kgs Real	Custo Teorico	Custo Real
4T01371	SOL. QUITERYON AT DOSEADA	0.15000	0.15700	0.3585	0.3752
4T01061	QUITERNIL C ALTA CONC	0.09000	0.09200		
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.03750	0.03700	0.0131	0.0130
4T01356	PERSOFTAL L	0.15000	0.15200	0.0002	0.0002
4T09161	PRETO REMAZOL B 133%	0.18000		0.7938	
4T09165	VERMELHO REMAZOL RGB	0.01575		0.0000	
4T09141	AMARELO OURO REMAZOL RGB	0.01980		0.1188	
4T01041	SÚLFATO DE SODIO	10.50000		1.5750	
4T01362	SOL. CARBONATO DE SODIO (1:5)	9.00000	9.00100	0.3600	0.3600
4T01056	PRODUCT RWO	0.04500	0.04600	0.1080	0.1104
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.02250	0.03000	0.0079	0.0105
4T01056	PRODUCT RWO	0.04500	0.04900	0.1080	0.1176
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.02250	0.03000	0.0079	0.0105
4T01032	PLEXENE EXT-N	0.03750		0.0131	

A.3- Diagrama de processo de tingimento da empresa ETPAS

A figura A.2 apresenta o diagrama do processo utilizado no tingimento das fibras de algodão.

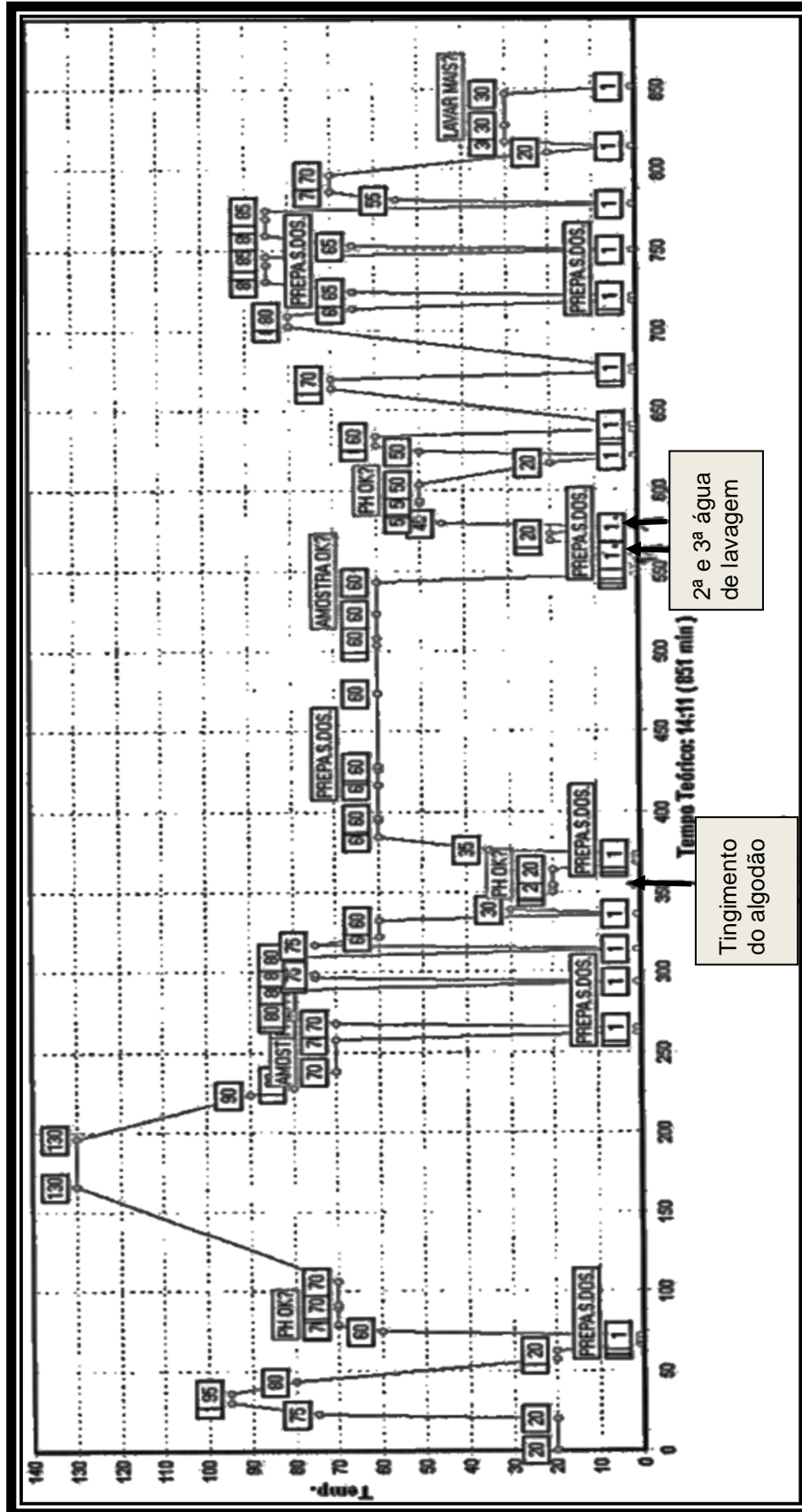


Fig. A.3: Diagrama de processo o tingimento da empresa ETPAS

Anexo B- Características da membrana

- Permeabilidade

Fizeram-se as leituras no IPNF do fluxo de permeado versus pressão, conforme o registado na tabela B.1. Traçou-se o respectivo gráfico (fig. B1) para posterior determinação da permeabilidade.

Tabela B.1: Fluxo de permeado versus pressão

Fluxo de permeado (L/m ² .h)	Pressão (bar)
30,000	2
43,269	3
56,731	4
68,462	5
81,731	6
92,400	7
101,923	8

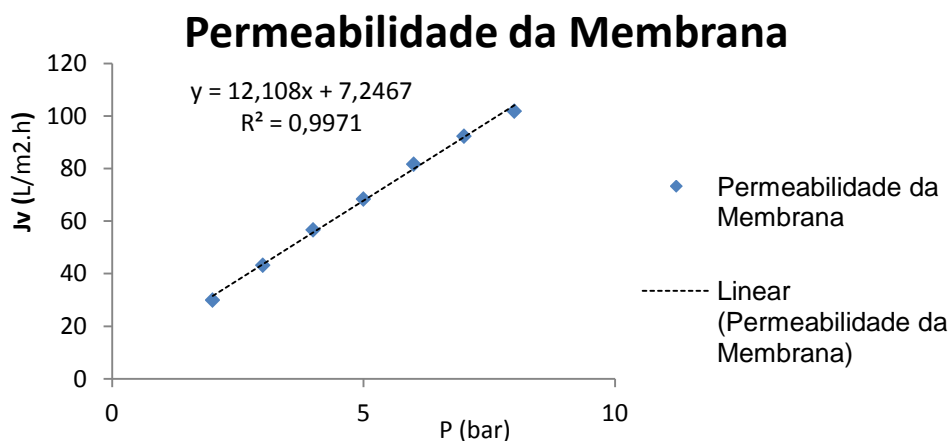


Fig. B.1: Permeabilidade da NF 270-2540

- Selectividade

- Preparou-se uma solução de sulfato de magnésio com uma concentração de $|\text{MgSO}_4| = 2000$ ppm
- As condições de operação no Kit MP 72 foram $P = 4,8$ bar e a $T = 25^\circ\text{C}$
- Recolheu-se o permeado obtido e mediu-se 20,00 mL
- Dilui-se num balão volumétrico de 100,00 mL
- Utilizando a metodologia da determinação dos sulfatos (anexo C-C.), preparou-se uma amostra de 10,00 mL do permeado + 29,00 mL água desionizada + 10,00 mL HCl + 5,00 mL BaCl_2
- Colocou-se a amostra no espectrofotómetro e mediu-se o valor da absorvância de 0,148 abs

- Consultando a curva de calibração, determinou-se a concentração dos sulfatos no permeado

- $|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{y-0,0578}{0,0079} = 11,418 \text{ mg/L}$, mas atendendo aos factores de diluição, $Fd = 5$ no balão volumétrico e $Fd = 4,5$ na amostra final, a concentração do sulfato no permeado

- $|\text{SO}_4^{2-}| = 11,418 \times 5 \times 4,5 = 256,89 \text{ mg/L}$

- $(\%) R = \frac{2000-256,89}{2000} \times 100 = \mathbf{87,2\%}$

Anexo C- Métodos analíticos e respectivos equipamentos

C.1- Espectrofotômetro DR/2000

É um equipamento da marca HACH e modelo DR/2000, com diversas aplicações de medições químicas. O funcionamento consiste na refração de um feixe de luz que passa através do fluido da amostra. Particularmente, neste trabalho recorreu-se a este equipamento para determinar os valores de alguns parâmetros, nomeadamente, a cor, a turvação e o cloro total com o DPD, conforme ilustra a figura C.1.



Fig C.1: Fotografia do Espectrofotômetro DR/2000 do LTQ do ISEP

- ✓ A **cor** determinada foi a aparente. Mediu-se a cor em Pt/Co no comprimento de onda 455 nm, do programa 120, no espectrofotômetro marca Hach, modelo DR/2000.
- ✓ Mediu-se a **turvação** em FTU no comprimento de onda 450 nm, no programa 750, no espectrofotômetro marca Hach, modelo DR/2000.
- ✓ Mediu-se o **cloro total** em mg/L de Cl_2 no comprimento de onda 530 nm, no programa 80, no espectrofotômetro marca Hach, modelo DR/2000.

Colocou-se a amostra de 25,00 mL na cuvete adicionando o reagente DPD. Agitou-se durante 20 s e accionou-se a tecla “Shift timer”, de imediato o temporizador emitiu um sinal sonoro e começou a contagem de três minutos.

Encheu-se com a amostra uma outra cuvete e colocou-se no porta-célula e fez-se “Clear zero”. Passados os três minutos, colocou-se a amostra com o DPD no porta-célula e fez-se “Read/Enter”.

C.2- Condutivímetro

A condutividade de todas as amostras e os sólidos dissolvidos (TDS) dos efluentes cedidos pela empresa ETAPS foram determinados pelo Conductivity Meter, de marca WTW e modelo LF 538, ilustrado na figura C.2.



Fig. C.2: Fotografia do condutivímetro do LTQ do ISEP

Mediu-se a condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$, num condutivímetro de marca WTW e modelo LF 538 com as amostras a uma temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Este valor está relacionado basicamente com os auxiliares adicionados aos banhos de tingimento, como sais (NaCl , Na_2SO_4), ácidos e bases, e indica portanto, a quantidade de iões mono e multivalentes contidos na amostra.

C.3- Medidor de pH

O pH foi medido potenciométricamente pelo equipamento de marca METROHM e modelo 632 pH-meter, conforme é ilustrado pela figura C.3. O potenciômetro foi calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995).

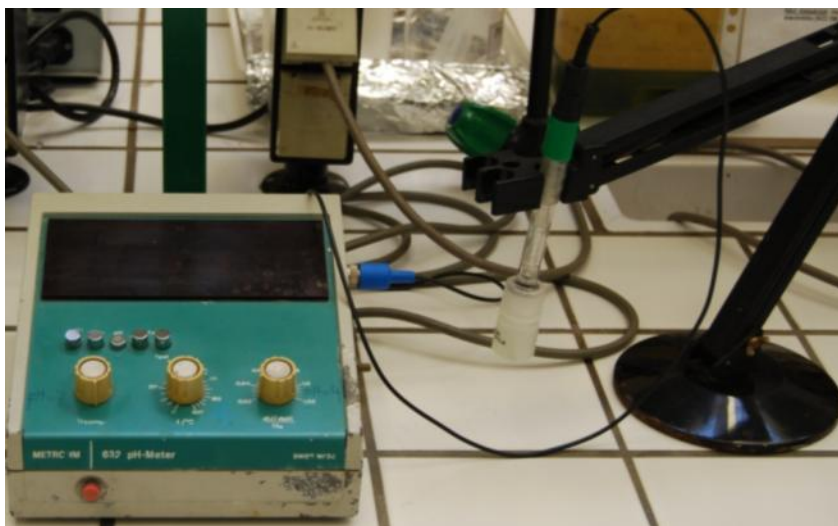


Fig. C.3: Fotografia do medidor de pH do LTQ do ISEP

Mediu-se o valor de pH na escala de Sorensen, no equipamento de marca METROHM e modelo 632 pH-meter.

C.4- Reactor/digestor

Este equipamento ilustrado na figura C.4 tem como função a determinação da carência química de oxigênio (CQO) nos efluentes.



Fig. C.4: Fotografia do reactor e das soluções do LTQ do ISEP

A determinação da CQO foi realizada através da utilização do kit para CQO 0 - 1500mg/l, para leitura colorimétrica no espectrofotômetro DR/2000 da marca Hach. Esta é uma metodologia adaptada do método colorimétrico de refluxo fechado descrito no Standard Methods (APHA, 1995) e consiste em adicionar 2 ml da amostra no tubo de ensaio contendo o reagente CQO 0 – 1.500 mg/l, agitar a mistura, colocar para digerir no reactor de CQO a 150°C por 2 horas. Após o término do tempo de digestão, retira-se do aparelho para resfriar e procede-se a leitura no espectrofotômetro marca Hach modelo DR/2000. O programa de leitura desta análise é o 435, cujo comprimento de onda para leitura é 625 nm.

C.5- Espectrofotômetro de absorção atômica

O equipamento utilizado para determinar a quantidade de manganês nas amostras, foi um aparelho de marca VARIAN e modelo SpectrAA-300, conforme ilustrado na figura C.5.



Fig. C.5: Fotografia do espectrofotômetro de absorção atômica do LTQ do ISEP

Na determinação do teor de manganês em mg/L, recorreu-se ao método por espectrofotometria de absorção atômica no equipamento de marca VARIN e modelo SpectrAA-300 (anexo .

Os valores lidos no espectrofotômetro para traçar a curva de calibração, utilizando soluções padrão encontram-se registados na tabela C.1.

Tabela C.1: Concentração da solução padrão e a correspondente absorvância

Solução padrão (mg/L)	Absorvância
0,2	0,024
1,0	0,118
1,5	0,175
2,5	0,274
4,0	0,429
5,0	0,522

Construiu-se a curva de calibração de Mn^{2+} = f (absorvância), ilustrada na figura C.6.

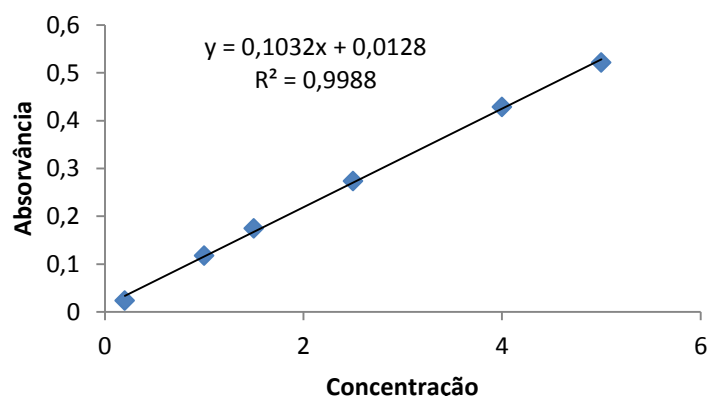


Fig. C.6: Curva de calibração do manganês

Colocaram-se as amostras e fez-se a leitura da absorvância e concentração das mesmas, conforme ilustram as tabelas C.2 e C.3 dos respectivos corantes CAC e CAM.

- **Corante CAC**

Tabela C.2: Valores das absorvâncias das amostras do CAC

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4	0,004	0,005	0,006
6	0,005	0,005	0,006
8	0,005	0,005	0,006

- **Corante CAM**

Tabela C.3: Valores das absorvâncias das amostras do CAM

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4	0,017	2,40	0,04
6	0,008	3,00	1,70
8	0,008	3,70	1,70

A partir da equação da recta da curva de calibração, $y = 0,1032x + 0,0128$, determinou-se as concentrações dos permeados, rejeitados e alimentação, aplicando a seguinte expressão:

$$X = \frac{y - 0,0128}{0,1032}$$

equação C.1

C.6- Espectrofotómetro de absorção molecular

O equipamento utilizado para determinar as quantidades de ferro e de sulfatos nas amostras, foi um aparelho de marca Shimadzu e modelo UV-260, conforme ilustrado na figura C.7.



Fig. C.7: Fotografia do espectrofotómetro de absorção molecular do laboratório MIA do ISEP

✓ Sulfatos:

Mediu-se o teor de sulfatos em mg/L, utilizando o método turbidimétrico (ver anexo D-D.2), que se baseia no fenómeno do espalhamento da radiação electromagnética, quando esta atravessa uma solução contendo partículas em suspensão coloidal. Nesta técnica mede-se a radiação transmitida na direcção da radiação incidente, recorrendo ao espectrofotómetro de marca Shimadzu e modelo UV-260.

Preparou-se uma solução padrão de sulfato de sódio anidro (foi retirado do excicador), tendo sido medida a massa de $m = 0,1752 \text{ g}$ que foi dissolvida em num gobelé de 100,0 mL e posteriormente transferido para um balão volumétrico de 1,00 L.

$$|\text{Na}_2\text{SO}_4| = \frac{m}{V} = \frac{0,1752}{1,00} = 0,1752 \text{ g/L} \quad \text{equação C.2}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{0,1752}{142,06} = 1,107 \times 10^{-3} \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{equação C.3}$$

Na estequiometria da fórmula química constata-se que o anião sulfato é de 1: 1 com o sulfato de sódio, então:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,107 \times 10^{-3} \text{ mol de SO}_4^{2-}$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = n \times M = 1,107 \times 10^{-3} \times 96,06 = 0,1063 \text{ g} = 106,3 \text{ mg} \quad \text{equação C.4}$$

$$|\text{SO}_4^{2-}| = \frac{m}{V} = \frac{106,3}{1,00} = \mathbf{106,3 \text{ mg/L}}$$

Seguidamente determinou-se a concentração das soluções padrão:

- Solução padrão 1 para traçar a curva de calibração, para o $V_1 = 1,00 \text{ mL}$ corresponde a massa $m_1 = \frac{1 \times 106,3}{1000} = 0,1063 \text{ mg}$ de SO_4^{2-}
- Volume da toma é de $45 \times 10^{-3} \text{ mL}$
- $|\text{SO}_4^{2-}|_1 = \frac{0,1063}{0,045} = 2,362 \text{ mg/L}$
- Para as restantes soluções padrão 2, 3, 4 e 5, de volumes, respectivamente, $V_2 = 3,00 \text{ mL}$, $V_3 = 5,00 \text{ mL}$, $V_4 = 7,00 \text{ mL}$ e $V_5 = 10,00 \text{ mL}$, o cálculo é similar.

Depois colocaram-se as mesmas no espectrofotómetro para um comprimento de onda, $\lambda = 650 \text{ nm}$, tendo-se lido o valor da absorvância, registados na tabela C.4.

Tabela C.4: Concentração da solução padrão e a correspondente absorvância

V (mL)	Solução padrão (mg/L)	Absorvância
1,00	2,362	0,077
3,00	7,087	0,114
5,00	11,810	0,153
7,00	12,534	0,186
10,00	23,620	0,247

Construiu-se a curva de calibração de $|\text{SO}_4^{2-}| = f$ |absorvância| conforme ilustrada na figura C.8.

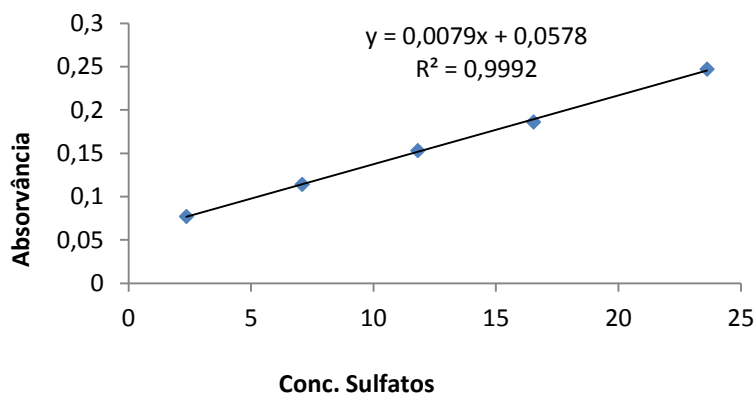


Fig. C.8: Curva de calibração dos sulfatos

Colocaram-se as amostras de permeado, rejeitado e da alimentação, no espectrofotómetro para leitura da absorvância. Os volumes das amostras foram de 10,00 mL e o factor de diluição (Fd) foi de 4,5.

Os valores lidos no espectrofotómetro encontram-se nas tabelas C.5 e C6 dos corantes CAC e CAM.

- **Corante CAC**

Tabela C.5: Valores experimentais das amostras (CAC) do teor de sulfatos

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4	0,082	0,114	0,105
6	0,083	0,117	0,117
8	0,083	0,141	0,101

- **Corante CAM**

Tabela C.6: Valores experimentais das amostras (CAM) do teor de sulfatos

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4	0,631	ND	ND
6	0,140	ND	ND
8	0,020	ND	ND

A partir da equação da recta da curva de calibração, $y = 0,0079x + 0,0578$, determinou-se as concentrações dos permeados, rejeitados e alimentação, aplicando a seguinte expressão:

$$x = \frac{y-0,0578}{0,0079} \times Fd \quad \text{equação C.5}$$

- ✓ **Ferro:**

Para determinação do Ferro recorreu-se ao método por espectrofotometria de absorção no ultravioleta/visível com a 1,10-Fenantrolina (ver anexo D-D.3).

Há a referir que em relação ao princípio do método, procedeu-se a algumas alterações na preparação das soluções padrão, tendo sido reduzido para metade todas as quantidades de reagentes, nomeadamente, a solução padrão de ferro, solução de hidroxilamina, solução de 1,10-fenantrolina e a solução de acetato de sódio, devido essencialmente a quantidades insuficientes de amostras.

Preparou-se uma solução padrão de sulfato de amônio e ferro, tendo sido medida a massa de $m = 0,0723 \text{ g}$ que foi dissolvida num gobelé de 100 mL e posteriormente transferido para um balão volumétrico de 1,00 L.

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{0,0723}{392,14} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Como a estequiometria do ferro é de 1:1 com o sulfato de amônio e ferro hexaidratado, então, a quantidade química do ferro é igual

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1,84 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = n \cdot M = 1,84 \times 10^{-4} \times 55,84 = 1,029 \times 10^{-2} \text{ g} = 10,29 \text{ mg}$$

$$|\text{Fe}^{2+}| = \frac{m}{V} = \frac{10,29}{1,00} = 10,29 \text{ mg/L}$$

Seguidamente determinou-se a concentração das soluções padrão:

- Solução padrão 1 para traçar a curva de calibração, para o $V_1 = 1,00 \text{ mL}$ corresponde a massa $m_1 = \frac{1 \times 10,29}{1000} = 0,01029 \text{ mg}$ de Fe^{2+}
- Volume da toma é de $50 \times 10^{-3} \text{ mL}$
- $|\text{Fe}^{2+}|_1 = \frac{0,01029}{0,05} = 0,206 \text{ mg/L}$
- Para as restantes soluções padrão 2, 3, 4, 5, 6 e 7, de volumes, respectivamente, $V_2 = 2,50 \text{ mL}$, $V_3 = 5,00 \text{ mL}$, $V_4 = 10,00 \text{ mL}$ e $V_5 = 15,00 \text{ mL}$, $V_6 = 20,00 \text{ mL}$ e $V_7 = 25,00 \text{ mL}$, o cálculo é similar.
- Depois colocaram-se as mesmas no espectrofotómetro para um comprimento de onda, $\lambda = 508 \text{ nm}$, tendo-se lido o valor da absorvância, registados na tabela C.7.

Tabela C.7: Concentração da solução padrão e a correspondente absorvância

V (mL)	Solução padrão (mg/L)	Absorvância
1,00	0,206	0,036
2,50	0,515	0,110
5,00	1,029	0,220
10,00	2,058	0,426
15,00	3,087	0,635
20,00	4,116	0,827
25,00	5,145	1,032

Construiu-se a curva de calibração de $|\text{Fe}^{2+}| = f |\text{absorvância}|$ conforme ilustrada na figura C.9.

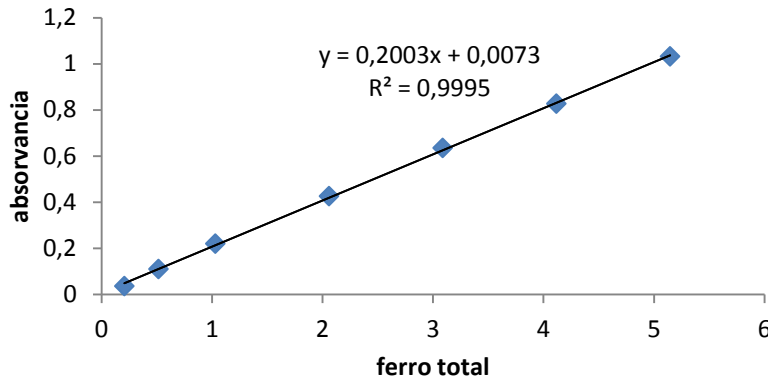


Fig.C.9: Curva de calibração do ferro

Colocaram-se as amostras de permeado, rejeitado e da alimentação, no espectrofotômetro para leitura da absorvância. Os volumes das amostras foram de 25,00 mL e o $Fd = 2$. Os valores lidos no espectrofotômetro encontram-se na tabela C.8 do corante CAM.

Tabela C.8: Valores experimentais das amostras (CAM) do teor de ferro

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado (Fd=2)	Rejeitado	Alimentação
4	0,042	ND	ND
6	0,020	ND	ND
8	0,017	ND	ND

A partir da equação da recta da curva de calibração, $y = 0,0079x + 0,0578$, determinou-se as concentrações dos permeados, rejeitados e alimentação, aplicando a seguinte expressão:

$$x = \frac{y - 0,0073}{0,2003} \times Fd$$

equação C.6

C.7- Espectrofotômetro atômico com forno de grafite

O equipamento utilizado para determinar a quantidade de alumínio nas amostras, foi um aparelho de marca analytikjena e modelo contrAA 700, conforme ilustrado na figura C.10.



Fig. C.10: Fotografia do espectrofotômetro com forno de grafite do laboratório do GRAQ

Na determinação da concentração do alumínio nas amostras recorreu-se ao método de espectro de absorção atômica à chama na câmara de grafite para um comprimento de onda, $\lambda = 309,27$ nm (pico máximo para a detecção do alumínio). O equipamento é da marca Analytikjena e modelo ContrAA 700, sendo a câmara de grafite MPE 60.

Os valores lidos no espectrofotômetro para calibração, utilizando soluções padrão encontram-se registados na tabela C.9.

Tabela C.9: Concentração da solução padrão e a correspondente absorvância

Solução padrão ($\mu\text{g/L}$)	Absorvância
0	0,21923
10	0,26676
20	0,313
30	0,35268
40	0,38678
50	0,419

Construiu-se a curva de calibração de Al^{3+} = f |absorvância|, conforme ilustrada na figura C.11.

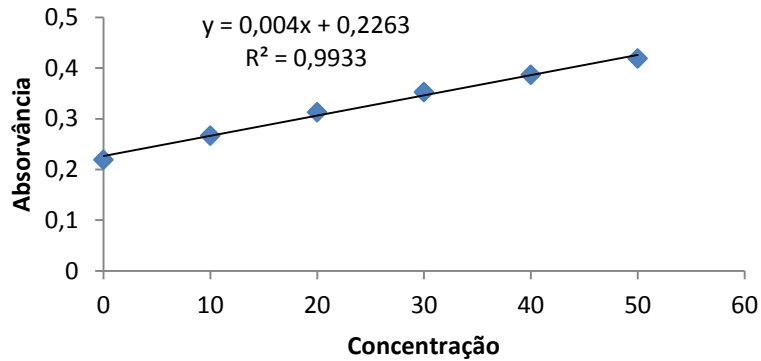


Figura C.11: curva de calibração do alumínio

Colocaram-se as amostras no espectrofotômetro e fez-se a leitura da absorvância dos corantes CAC e CAM, conforme estão registados nas tabelas C.10 e C.11.

- **Corante CAC**

Tabela C.10: Valores experimentais das amostras (CAC) do teor de alumínio

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4	0,296	ND	0,404 (Fd = 1,43)
6	0,283	ND	0,404
8	0,241	ND	0,404

- **Corante CAM**

Tabela C.11: Valores experimentais das amostras (CAM) do teor de alumínio

ABSORVÂNCIA			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação (Fd=4)
4	0,446	ND	0,398
6	0,415	ND	0,398
8	0,235	ND	0,398

A partir da equação da recta da curva de calibração, $y = 0,004x + 0,2263$, determinou-se as concentrações dos permeados, rejeitados e alimentação, aplicando a seguinte expressão:

$$x = \frac{y - 0,2263}{0,004}$$

equação C.7

C.8- Titulação com o EDTA para determinação da dureza total

Na determinação da dureza total recorreu-se ao método volumétrico por complexação do cálcio e do magnésio com uma solução padrão de um sal dissódico do ácido etilendiaminotetracético, também conhecido por EDTA ou IDRANAL III (ver anexo D-D.1).

Há a referir que em relação ao princípio do método, procedeu-se a algumas alterações devido à recolha de pequenas quantidades de amostras de permeado, rejeitado e alimentação, nos ensaios efectuados, então:

- A concentração da solução titulante de $|\text{EDTA}| = 0,001 \text{ M}$
- O volume das tomas de 10,00 mL.

Mediu-se a massa de $m = 0,3723 \text{ g de EDTA}$ que foi dissolvida num gobelé de 100,0 mL e posteriormente transferido para um balão volumétrico de 1, 00 L.

Procedeu-se às titulações das amostras dos corantes CAC e CAM e fez-se a leitura do volume gasto de titulante (EDTA), conforme o registado nas tabelas C.12 e C.13.

- **Corante CAC**

Tabela C.12: Valores experimentais das amostras (CAC) do volume de titulante gasto

VOLUME DE TITULANTE (mL de EDTA)			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação
4 bar	$V_1 = 0,70$	$V_1 = 2,30$	$V_1 = 1,70$
	$V_2 = 0,75$	$V_2 = 2,30$	$V_2 = 1,70$
6 bar	$V_1 = 0,60$	$V_1 = 3,05$	$V_1 = 1,95$
	$V_2 = 0,60$	$V_2 = 3,00$	$V_2 = 2,00$
8 bar	$V_1 = 0,25$	$V_1 = 3,85$	$V_1 = 1,65$
	$V_2 = 0,25$	$V_2 = 3,85$	$V_2 = 1,70$

- **Corante CAM**

Tabela C.12: Valores experimentais das amostras (CAM) do volume de titulante gasto

VOLUME DE TITULANTE (mL de EDTA)			
Pressão (bar)	Permeado	Rejeitado	Alimentação Fd = 20
4 bar	$V_1 = 0,95$	$V_1 = 1,70$	$V_1 = 0,95$
	$V_2 = 0,95$	$V_2 = 1,70$	$V_2 = 0,95$
6 bar	$V_1 = 0,60$	$V_1 = 1,30$	$V_1 = 1,60$
	$V_2 = 0,60$	$V_2 = 1,30$	$V_2 = 1,60$
8 bar	$V_1 = 0,65$	$V_1 = 2,05$	$V_1 = 1,70$
	$V_2 = 0,65$	$V_2 = 2,05$	$V_2 = 1,70$

Determinou-se a concentração da dureza total em mg/L de CaCO_3 , recorrendo à expressão:

$$\text{Dureza} = N_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 50000 / V_{\text{Toma}} \text{ mg CaCO}_3/\text{L} \quad \text{equação C.8}$$

Exemplo de cálculo para o permeado à pressão de 4 bar do corante CAC:

- Titulado- $V_{\text{toma}} = 10,00 \text{ mL permeado} + 1,5 \text{ mL solução tampão} + 3 \text{ gotas de indicador}$
- Titulante- $|\text{EDTA}| = 0,001 \text{ M}$ (concentração dez vezes inferior ao do protocolo, devido a concentrações baixas de dureza total, essencialmente nos permeados.
- Concordância entre dois volumes de titulante gastos ($\pm 0,05 \text{ mL}$)
- $\text{Dureza} = N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 50000 / V_{\text{toma}}$
- $N_{\text{EDTA}} = 2 \cdot M_{\text{EDTA}}$
- $V_{\text{toma}} = \frac{0,75 + 0,70}{2} = 0,725 \text{ mL}$
- $\text{Dureza} = \frac{2 \times 0,001 \times 0,725 \times 50000}{10,00} = 7,25 \text{ mg/L CaCO}_3$

Anexo D- Protocolos experimentais

D.1- Dureza total

PRINCÍPIO DO MÉTODO:

A determinação da dureza é feita volumetricamente por complexação do cálcio e do magnésio com uma solução aferida de um sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) a pH 10,1; o ponto final da titulação é indicado pelo negro do eriocromo T.

Quando se adiciona o indicador, este forma com os iões cálcio e magnésio complexos de coloração púrpura. Durante a titulação, à medida que se adiciona EDTA os complexos inicialmente formados com o indicador decompõem-se para formar complexos mais estáveis com o próprio EDTA e incolores. Deste modo os aniões do indicador vão passando para solução. No ponto de viragem, a solução cor púrpura passa a azul, devido à acumulação daqueles na solução.

REAGENTES

- Solução tampão de amónia pH=10
- Solução de negro de eriocrómio
- Solução titulante de EDTA 0,01M

PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

- Solução tampão de amónia: dissolver 6,76 g de cloreto de amónia em 57 mL de amónia concentrada, diluir a 100 mL com água destilada. Guardar em frasco plástico bem rolhado. Para o frasco em uso é válido aproximadamente um mês.
- Solução de negro de eriocrómio: pesar 0,5 g de negro de eriocromo e dissolver em 100 mL de trietanolamina.

TÉCNICA

Medir 50,00 mL de amostra (se tiver sido refrigerada deixar arrefecer à temperatura ambiente). Adicionar 1 a 2 mL de solução tampão de amónia e 3 gotas de solução indicadora de negro de eriocrómio. Titular com a solução de EDTA até à viragem de púrpura para azul.

CÁLCULOS

$$\text{Dureza} = \frac{N_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 50000}{V_{toma}} \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

em que,

N_{EDTA} = Normalidade do EDTA

V_{EDTA} = Volume de EDTA gasto na titulação (mL)

V_{toma} = Volume de amostra usado (mL)

D.2- Análise de sulfatos por turbidimetria

OBJECTIVO

Pretende-se mostrar a utilização de métodos turbidimétricos para o controle da qualidade da água, nomeadamente o seu teor em sulfatos.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

A turbidimetria é um método óptico que se baseia no fenómeno do espalhamento da radiação electromagnética quando esta atravessa uma solução contendo partículas em suspensão coloidal. Nesta técnica mede-se a radiação transmitida na direcção da radiação incidente, o que permite a utilização dum espectrofotómetro.

Sendo aplicável a lei de Beer dentro de certos condicionalismos experimentais, é possível definir uma grandeza, a turbidância correspondente à absorvância em espectrofotometria de absorção, que é regulada pela seguinte relação:

$$S = \log(I_0/I) = k b c$$

Sendo S - Turbidância
I₀ - Intensidade da radiação incidente
I - Intensidade da radiação transmitida
k - Coeficiente turbidimétrico ou turbidez
b - Espessura da célula
c - Concentração

Esta relação não é válida para soluções muito concentradas e pode-se usar radiação incidente de qualquer comprimento de onda, excepto quando a solução for corada em que se deve escolher uma zona de absorção mínima.

MATERIAL

Espectrofotómetro de absorção no UV/Vis
Balança Analítica
Cuvetes de vidro
Material corrente da laboratório

REAGENTES

Solução de cloreto de bário estabilizada com Tween 20
Sulfato de sódio
Ácido clorídrico (1:10)
Água desionizada

PROCEDIMENTO

1. Preparação de soluções padrão

Preparar uma solução padrão de sulfato de sódio, dissolvendo 0,1776 g deste composto anidro com água desionizada e diluindo para um balão volumétrico de 1000,00 mL.

Para balões de 100,00 mL, preparar as soluções padrão necessárias para obter a curva de calibração, adicionando sucessivamente os volumes indicados a tabela 1. Não perfazer o volume dos balões.

D.3- Determinação do ferro com 1,10-Fenantrolina por espectrofotometria de absorção no UV/visível

OBJECTIVO

A determinação do ferro total numa amostra de água.

INTRODUÇÃO

A espectrofotometria de absorção baseia-se na absorção da energia radiante por parte de uma solução contendo uma espécie absorvente. A absorção da radiação é definida pela lei de Lambert-Bouguer-Beer.

A reacção entre o ião ferroso e a 1,10-fenantrolina para formar um complexo vermelho constitui a base de um método sensível para a determinação do ferro. A absorvidade molar do complexo, $[(C_{12}H_8N_2)Fe]^{2+}$, é de $11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 508 nm . A intensidade da cor é independente do pH para um intervalo de valores entre 2 e 9. O complexo é muito estável e a intensidade da cor não varia significativamente com o tempo.

O ferro tem de estar no estado de ião ferroso e por isso, um agente redutor tem de ser adicionado antes da 1,10-fenantrolina. O cloridrato de hidroxilamina pode ser usado para este propósito, de acordo com a reacção a seguinte:



O pH é ajustado a um valor entre 6 e 9 unidades pela adição de amónia ou de acetato de sódio.

MATERIAL

Espectrofotómetro de absorção no UV/Vis

Cuvetes de vidro

Balões volumétricos

Pipetas

REAGENTES

Sulfato de amónio e ferro (p.a.)

Solução de 1,10-fenantrolina a 0,1%

Solução de cloridrato de hidroxilamina a 10%

Solução de acetato de sódio a 10%

Ácido sulfúrico concentrado

Água desionizada

PROCEDIMENTO

1. Preparação da solução stock de Ferro

Pesar na balança analítica cerca de 0,07 g de sulfato de amónio e ferro, dissolver com um pouco de água desionizada e transferir para um balão volumétrico de 1000,00 mL.

Adicionar 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluir até à marca com água desionizada. Calcular a concentração do ferro na solução em mg/L (ppm).

2. Preparação das soluções padrão de Ferro

Preparar as soluções padrão indicadas na tabela 1, medindo para balões de 100,00 mL as quantidades aí referidas.

Diluir cada balão até à marca com água desionizada e deixar em repouso durante 10 minutos.

3. Preparação das soluções amostra

Para três balões volumétricos de 100,00 mL pipetar a quantidade adequada de solução problema.

A cada balão adicionar 1,00 mL de solução de hidroxilamina, 10,00 mL de solução de 1,10-fenantrolina e 8,00 mL de solução de acetato de sódio.

Diluir até à marca com água desionizada.

Tabela 1

	Solução stock de Fe (mL)	Solução de hidroxilamina (mL)	Solução de 1,10-fenantrolina (mL)	Solução de acetato de sódio (mL)
Padrão1	5,00	1,00	10,00	8,00
Padrão2	10,00	1,00	10,00	8,00
Padrão3	20,00	1,00	10,00	8,00
Padrão4	30,00	1,00	10,00	8,00
Padrão5	40,00	1,00	10,00	8,00
Padrão6	50,00	1,00	10,00	8,00
Branco	—	1,00	10,00	8,00

4. Traçar o Espectro do complexo ferro-fenantrolina

Usando o branco como referência e o padrão 4, traçar o espectro entre 400 e 600 nm.

Seleccionar o comprimento de onda adequado para a determinação de ferro.

5. Curva de calibração

Ao comprimento de onda seleccionado, ler a absorvância de cada uma das soluções padrão e das soluções problema. Traçar a curva de calibração.

Calcular a concentração de ferro na amostra, expressa em mg/L.

Calcular a absortividade molar do complexo ferro-fenantrolina.

D.4- Determinação do manganês com o espectrofotómetro de absorção atómica

I. INICIALIZAÇÃO

- Inserir a lâmpada de cátodo oco pretendida num dos suportes numerados das lâmpadas, rodando para colocar a lâmpada na posição de leitura;
- Ligar o interruptor do espectrofotómetro; o computador e o respectivo monitor;
- Imediatamente após a fase de arranque, seleccionar a segunda opção correspondente a **LOAD FREE DOS HIMEM-XMS MEMORY DRIVER**, isto é, premir ↓ e **ENTER**. **Se falhar este momento, será necessário desligar o computador, para recomeçar e carregar o programa adequado!**
- No *prompt* do **MS-DOS**, descarregar ficheiro **SPECTRAA**, isto é, **C:\ SPECTRAA** e **ENTER**. Após uns segundos surge o menu inicial deste programa.

NOTA: Caso não apareça a página habitual (opções DEVELOP PROGRAM, MODIFY PROGRAM, etc.), digitar F2 , opção SWITCH FURNACE, para voltar ao modo de funcionamento correcto.

- Seleccionar a opção **DEVELOP PROGRAM** (tecla **F4**). Inserir o símbolo do elemento pretendido: o software descarrega um programa memorizado. Pode efectuar alterações em cada linha carregando na tecla **HOME**, sucessivamente.
- Avançar para **F6 – INSTRUMENT PARAMETERS**. Aqui é necessário inserir o nº correcto da posição da lâmpada, assim como seleccionar o tipo de chama e nº de leituras/réplicas da amostra/padrão (ex.:3 s), duração da leitura (ex.:2 s), intervalo entre leituras (ex.: 1s), etc.

ATENÇÃO! Por defeito, surge neste item, um tipo de chama, que poderá não ser o que de facto se utiliza, pois só há ar e acetileno no LTQ. Alterar a chama com a tecla **HOME, no menu **INSTRUMENT PARAMETERS**.**

- Carregar em **F6 – NOTES** (ver no rodapé), onde pode verificar qual a gama de concentrações dos padrões a utilizar, assim como outros pormenores de operação.

NOTA: A QUALQUER MOMENTO, PODERÁ ALTERAR/REPETIR ALGUMA DAS ETAPAS DO PROCESSO DE OPERAÇÃO (EX: INSTRUMENT PARAMETERS, OPTIMIZATION, CALIBRATION, ETC.), RECORRENDO AO MENU PRINCIPAL – TECLA F10.

II. OPTIMIZAÇÃO DA POSIÇÃO DA LÂMPADA

Seleccionar F6 – **OPTIMIZATION** e proceder do seguinte modo:

- Assegurar que o queimador está limpo e que se encontra fora do percurso óptico, alinhando-o na vertical/horizontal com a mira óptica que consta no cartão denominado "**BURNER CLEANING AND ALIGNMENT Strip**" (gaveta sob aparelho);
- Ajustar os dois botões pretos na base do suporte lateral da lâmpada de forma a maximizar o sinal;
- Após obter o sinal máximo ou sempre que o sinal ultrapasse o limite da escala ou o valor 0,7; premir a tecla F1 **RESCALE**, que ajusta o sinal ao seu valor real;
- Aguardar cerca de 5 minutos para a estabilização do sinal da lâmpada.

III. OPTIMIZAÇÃO DA POSIÇÃO DO QUEIMADOR

Para maximizar o sinal obtido por, seguir os seguintes passos:

- Ligar o sistema de exaustão de gases e abrir a válvula do ar e a válvula do acetileno;
- Retirar o capilar da água. O capilar funciona por sucção (tubo Venturi), e como tal deve estar sempre mergulhado em água para que não sejam inspiradas impurezas, excepto quando se liga e desliga a chama.
- Premir a tecla da chama AR/ACETILENO
- Premir simultaneamente **SET FLOW** e **IGNITE** até acender a chama.
- Regular o caudal de acetileno, de modo a efectuar o ajuste do tipo de chama ao elemento em questão, após consulta do **Manual do Aparelho** (dentro da gaveta).

NOTA: CHAMA OXIDANTE (+ AR ⇒ AZUL), CHAMA REDUTORA (+ ACETILENO ⇒ AMARELA).

- Aguardar até estabilização do sinal (cerca de 5 minutos) e então **aspirar uma solução-padrão**. Mover o queimador na vertical até obter o máximo de sinal, sem ultrapassar o valor limite em que o queimador começa a bloquear o percurso óptico;
- Mover o queimador, na horizontal, até obter o sinal máximo;
- Aspirar água desmineralizada (ou o solvente apropriado, ex. HNO₃ 1%) e premir novamente as teclas Alt-F10 para estabelecer o zero.

IV. CALIBRAÇÃO

- Seleccionar F6, correspondente à opção **STANDARDS** (ver no rodapé).
- Inserir a concentração dos padrões preparados de antemão (nota: elaborar pelo menos cinco padrões apropriados à gama de concentrações em que se pretende operar. No item **RESLOPE**, inserir o número do padrão que se pretende que sirva de bitola para um reajuste da curva de calibração efectuada (ex: o que serviu para otimizar a posição do queimador).
- Seleccionar F6, correspondente à opção **CALIBRATION** (no rodapé), aspirar em primeiro lugar o branco, premindo de seguida F9 para proceder à leitura. Repetir o procedimento para cada padrão.

NOTA: Se necessitar de repetir a leitura do branco ou de qualquer outro padrão, utilizar opção **F1 SOLUTION TYPE**, para voltar ao local correspondente (ver topo do ecrã). As leituras efectuadas anteriormente, serão eliminadas: necessário rectificar curva de calibração.

- Para efectuar a leitura da concentração das amostras, premir F6, correspondente à opção **ANALYTICAL RESULTS** (ver no rodapé).

IMPORTANTE: Para vigiar a manutenção das condições operatórias, ler o padrão de referência de cinco em cinco amostras. É conveniente efectuar de vez em quando a leitura do branco: dá-nos uma ideia do comportamento da linha de base.

V. FINALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

- No final dos ensaios, deixar que o aparelho aspire água durante cerca de 2 minutos. **Retirar o capilar da água** e desligar a chama com o interruptor FLAME OFF. Fechar a válvula do acetileno e "queimar" o que resta na tubagem (procedimento de ignição da chama), mantendo a válvula de ar aberta. Só então fechar a válvula do ar, desligar o exaustor e o interruptor ON/OFF do espectrofotómetro.
- Premir F10 para ir ao Menu principal e voltar ao *prompt* do MS-DOS com F1 (EXIT TO DOS). Desligar o computador e o monitor.

IMPORTANTE: SOMENTE DESLIGAR A UNIDADE UPS (QUE FORNECE ENERGIA AO COMPUTADOR), QUANDO O EQUIPAMENTO NÃO FOR UTILIZADO PELO PERÍODO DE PELO MENOS UMA SEMANA

Anexo E – Tabela da empresa “tadágua”

A água que abastece a tinturaria ETAPS tem que preencher certos requisitos, nomeadamente, verificar os valores recomendados pela empresa “tadágua” para a empresa ETAPS, que resultaram de estudos pela empresa “tadágua”, baseados na experiência em tratamentos de água para tinturarias. A tabela E.1 contém os valores recomendados para cada um dos parâmetros.

Tabela E.1: Valores recomendados para uma água de abastecimento a uma tinturaria

Especificação dos valores recomendados para a água de abastecimento a uma tinturaria			
Parâmetro	Método	Unidade	Valor recomendado (VR)
Cor	Espectrofotométrico Pt/Co	mg/L Pt/Co	<10
Turvação	Espectrofotométrico	NTU	<2,0
pH	Potenciométrico	Escala Sorensen	<7,5
Condutividade	Potenciométrico	$\mu\text{S/cm}$ (20 °C)	<1000
Sulfatos	Espectrofotometria absorção molecular	mg/L SO_4^{2-}	50
Dureza total	Complexometria	mg/L CaCO_3	50
Cloro total	Espectrofotométrico DPD	mg/L Cl_2	<0,2
Ferro	Espectrofotometria absorção molecular	mg/L Fe	0,20
Alumínio	Espectrofotómetro atómico com forno de grafite	mg/L Al	0,20
Manganês	Espectrofotometria absorção atómica	mg/L Mn	0,05

Anexo F- Limpeza da membrana

A limpeza das membranas é de fundamental importância, tendo como objectivo eliminar a camada de gel e a colmatagem, restaurando parcial ou totalmente, o fluxo permeado original.

No final da utilização da membrana de NF na filtração do efluente têxtil, procedeu-se à limpeza da membrana. Em primeiro lugar ligou-se a IPNF à rede de água de abastecimento durante 2 horas com recirculação total. Depois, colocou-se 20 L de uma solução de bissulfito de sódio a 1%, com recirculação total durante 1 hora. Para finalizar a limpeza, colocou-se cerca de 20 L de água destilada com recirculação total durante ½ hora.

Para preservação da membrana por períodos longos de inactividade deve-se deixar a mesma mergulhada numa solução alcalina.

Anexo G- Calibração dos rotômetros

Para verificar a necessidade de calibrar os rotômetros, procedeu-se à confrontação do caudal de permeado lido no rotômetro do permeado e o caudal de permeado experimental. Então, fez-se a leitura numa proveta da quantidade de permeado recepcionado no tanque C2, cronometrando em simultâneo o tempo correspondente a esse valor de permeado. Realizaram-se dois ensaios com as seguintes operações, conforme tabela G.1.

Tabela G.1: Valores obtidos do volume de permeado com diferentes condições na alimentação

Q_F (L/h)	ΔP (bar)	$Q_{P(\text{rotômetro})}$ (L/h)	VP (L)	ΔT (s)	$Q_{P(\text{experimental})}$ (L/h)
650	6	110	0,905	30,00	108,6
550	6,2	110	0,620	20,31	109,9

Com os resultados obtidos, constatou-se que o rotômetro do permeado do Kit estava calibrado, apesar de o caudal experimental diferir muito ligeiramente do valor lido. Há, ainda a referir, alguma dificuldade em ler rigorosamente no rotômetro, devido à sua menor escala ser de 12,5.