

II-178 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS ACOPLADAS A PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS A FIM DE OBTER RESÍDUO ZERO NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Míriam Cristina Santos Amaral⁽¹⁾

Engenheira Química, Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. Prof.^a. Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Carolina Fonseca Couto⁽¹⁾

Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Andreza Penido de Oliveira Maia⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Wagner Guadagnin Moravia⁽²⁾

Engenheiro Civil, Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. Prof. Efetivo do Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, P.O. Box 1294, 30.270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil - e-mail: miriam@desa.ufmg.br

Endereço⁽²⁾: Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, P.O. Caixa, 30.421-169, Belo Horizonte, MG, Brasil - e-mail: moravia@cefetmg.br

RESUMO

Um processo híbrido composto por microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e processo oxidativo avançado (POA) foi avaliado para tratar o efluente têxtil real e recuperar o corante índigo blue e obter reutilização da água. A MF foi conduzida num módulo de membrana submersa, à base de polieterimida com poros de diâmetro médio de 0,4 μm e uma área de filtração de 0,047 m^2 . A filtração da MF foi realizada em modo concentrado, pressão constante de 1 bar, vazão de alimentação de 2,4 L min^{-1} e até atingir uma taxa de recuperação de 80%. O permeado da MF foi submetido a NF. A NF foi realizada com a membrana NF90 (Dow Filmtec) em uma célula de membrana de aço inoxidável, pressão de 12 bar e fluxo de alimentação de 2,4 L.min^{-1} . O concentrado de NF foi tratado por POA. As dosagens de $\text{C:H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe:H}_2\text{O}_2$ e o pH da reação foram otimizados por delineamento experimental. A MF se mostrou eficiente na retenção de corantes, e seu permeado já possui qualidade suficiente para atender a algumas atividades da indústria têxtil. No entanto, é necessário um passo de polimento para reutilizar esse efluente em etapas que exigem maior qualidade. A tecnologia NF é um sucesso aplicado no efluente têxtil para produção de reuso de água, com redução de 100% na cor e amônia e redução de 96% de DQO. A taxa de recuperação é principalmente restrita pela incrustação da membrana e pelo aumento da pressão osmótica. A pressão efetiva do processo diminuiu continuamente devido ao aumento da concentração iônica da solução de alimentação, o que, consequentemente, aumentou a pressão osmótica da solução de alimentação e a pressão diferencial osmótica. O declínio contínuo na qualidade do permeado também é claro a partir do aumento da permeação de CE e DQO com o aumento da taxa de recuperação. Um declínio acentuado na eficiência de rejeição CE e DQO foi observado a partir da taxa de recuperação de 40%. A quebra completa das moléculas remanescentes foi obtida após 5 minutos de teste, chegando a 70% de remoção de matéria orgânica. Este resultado mostra uma oportunidade de melhoria da taxa de recuperação da NF, considerando uma segunda etapa da NF usando o produto POA, devido a uma redução na incrustação, aumentando a quantidade de água de alta qualidade disponível para aplicação em etapas mais rigorosas no processo de tingimento, além disso, o concentrado da NF deste passo pode ser aplicado a outras atividades com menores requerimento de qualidade.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria têxtil, nanofiltração, microfiltração, processos oxidativos avançados, reuso.

INTRODUÇÃO

A fabricação têxtil, um dos setores mais antigos instalados no Brasil, passa por dificuldades devido à pressão econômica, em termos de altos impostos e da forte concorrência chinesa, ocupando o espaço antes ocupado pelos produtos brasileiros, reduzindo consideravelmente os lucros e, portanto, transformando uma indústria próspera em um parque industrial obsoleto.

As indústrias têxteis consomem grande quantidade de água em seus processos, entre 60 a 100 l de água durante o tingimento e as operações de lavagem para cada quilograma de tecido produzido (CHIDAMBARAM *et al.*, 2015). Além disso, a grande quantidade de efluentes gerados contém recursos gastos ou não utilizados em diferentes etapas do processo têxtil, como corantes e diversos produtos químicos de processamento (DASGUPTA *et al.*, 2015). O Banco Mundial estima que 17-20% da poluição da água industrial é contribuída pela indústria têxtil (KANT, 2012), o que explica a associação deste setor industrial ao elevado impacto ambiental. A descarga de efluente têxtil no meio ambiente, sem tratamento eficiente, pode causar sérios danos, alterando a cor do corpo d'água receptor, além de criar condições para eutrofização, baixa reoxigenação e diminuição da penetração da luz solar, provocando perdas na flora e fauna (DASGUPTA *et al.*, 2015). O efluente têxtil é caracterizado por altas cargas de demanda química de oxigênio (DQO), cor, sais inorgânicos, sólidos totais dissolvidos (STD), salinidade, temperatura e químicos complexos e tóxicos. Nesse cenário, a reutilização da água pode ser um desafio.

O índigo blue ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), um dos corantes mais importantes devido à popularidade do denim ao longo das últimas décadas, é um corante orgânico sintético que é considerado uma substância persistente devido à sua complexa estrutura química. O índigo blue é insolúvel em soluções aquosas e, para o processo de tingimento, deve ser reduzido à sua forma solúvel (isto é, a forma leuco). Segundo Vedrenne *et al.* (2012), cerca de 15% do índigo é perdido durante o processo de tingimento ou é depositado no fundo do tanque formando lodo, resultando em perdas econômicas e em severos impactos ambientais.

Um dos maiores desafios associados ao efluente têxtil reside na eficiência de remoção ou degradação do corante nas águas residuárias. Diversos métodos de tratamento, como degradação biológica, coagulação química e oxidação química, são aplicados para alcançar a adequação dos efluentes dentro dos padrões de lançamento (FRIHA *et al.*, 2015). No entanto, a maior parte da matéria orgânica no efluente não é biodegradável, tornando o tratamento biológico não eficiente. Técnicas de tratamento químico, como adsorção, floculação e coagulação, são eficientes na remoção de cor, mas esse tipo de tecnologia produz grande quantidade de resíduos perigosos, exigindo tratamento adicional, tornando a tecnologia cara (BLANCO *et al.*, 2012; BUSCIO *et al.*, 2015). Além disso, flutuações nas concentrações dos compostos podem comprometer a eficiência desses processos convencionais (AOUNI *et al.*, 2012).

Todos esses fatores combinados, associados à crise hídrica e, portanto, um aumento da pressão ambiental, pressionam a indústria têxtil a adotar uma nova abordagem ambiental em termos de redução do consumo de água, considerando o seu alto potencial poluidor. Portanto, o desenvolvimento e a implementação de tecnologias de tratamento mais eficientes e também economicamente viáveis ou, pelo menos, atraentes, tornam-se necessários no cenário delicado em que as indústrias têxteis estão inseridas para produzir reutilização industrial de água.

Devido à estabilidade das moléculas de índigo blue em meios aquosos, o processo de microfiltração (MF) pode ser usado para recuperar este pigmento e devolvê-lo ao processo de tingimento. Devido ao tamanho dos poros, que varia de 0,1-10 μm , o MF permite que substâncias químicas auxiliares não consumidas, poluentes orgânicos dissolvidos, íons e outros contaminantes solúveis passem através da membrana com permeado (JUANG *et al.*, 2013). O permeado de MF já possui qualidade suficiente para atender a determinadas atividades da indústria têxtil, como equipamentos e lavagem de piso (AMARAL *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013). No entanto, é necessário um passo de polimento para aplicar esse efluente em banhos de tingimento, por exemplo, que são processos de condicionamento de maior qualidade na indústria têxtil.

A nanofiltração (NF) possui uma característica única que permite altos fluxos de permeado em comparação à osmose inversa (OI), além de proporcionar alta retenção de compostos orgânicos e sais multivalentes (BAKER, 2004). Assim, a membrana NF é adequada como um passo de polimento para o tratamento de efluentes têxteis gerando um produto com potencial de reutilização (BANERJEE e DE, 2010; LIU *et al.*, 2011; LIN *et al.*,

2015). No entanto, os processos de NF ainda geram um efluente concentrado que não atende ao requisito de reutilização ou descarga em caso de picos de carga orgânica.

Os processos de oxidação avançada (POA) são aplicados com sucesso no tratamento de uma ampla gama de contaminantes, especialmente os poluentes têxteis biologicamente difíceis de degradar e oxidam as águas residuais têxteis por serem processos de oxidação química mediados por radicais livres (TÜNAY *et al.*, 2010) reduzindo o conteúdo de carga orgânica no efluente. Os POAs baseiam-se na geração de espécies reativas não seletivas e altamente oxidativas, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsáveis pela oxidação do substrato orgânico (VEDRENNE *et al.*, 2012). Os radicais hidroxila podem atacar substâncias químicas orgânicas por mecanismos diferentes, como adição de radical (Eq. 1), abstração de hidrogênio (Eq. 2) e transferência de elétrons (Eq. 3).



POAs oferecem várias vantagens sobre o tratamento convencional, incluindo a capacidade de lidar com taxas de fluxo e composições flutuantes e reação rápidas. Elimina das águas residuais contaminantes como compostos refratários, em vez de coletar ou transferir poluentes para outra fase. Entre os POAs, os processos químicos utilizados incluem: UV, H_2O_2 /UV Fenton (FT) e Foto-Fenton (PF).

No entanto, o processo que ganhou atenção é o processo de Fenton, devido à rápida formação de radicais HO^\bullet em meio ácido, de acordo com a seguinte reação química:



GilPavas *et al.* (2016) verificaram que a combinação do pré-tratamento da coagulação/floculação de efluente têxtil com o reagente de Fenton, em condições otimizadas, permitiu a remoção de 74% de DQO durante 90 min. do processo. A integração da oxidação de Fenton com um reator sequencial a jusante para obter remoções de cor e matéria orgânica de águas residuais de acrílico, algodão e tingimento de poliéster proporciona uma remoção muito melhor da matéria orgânica (88-98% para DQO, valores dependendo do efluente têxtil específico sendo usado) e cor (> 99%) (RODRIGUES *et al.*, 2014).

No entanto, para atingir a mineralização total de poluentes em efluentes industriais por POA pode ser caro devido à exigência do consumo de grandes quantidades de reagentes (OLLER *et al.*, 2011), o que pode ser proibitivo para o tratamento de águas residuais (AL-MOMANI *et al.*, 2002). A esse respeito, reduções significativas de custos podem ser alcançadas pela aplicação da POA como fase de pós-tratamento, bem como pela otimização do processo através de seus condicionantes, visando maior eficiência na remoção de compostos orgânicos e menor geração de lodo. Isso é necessário em função das diferentes características de cada efluente a ser tratado. Uma das maneiras de otimizar os fatores condicionantes do POA/Fenton em função de uma dada resposta é a técnica de planejamento fatorial.

A abordagem de produção mais limpa na indústria têxtil está se tornando cada vez mais obrigatória e desafiadora principalmente devido a restrições regulatórias, ambientais e técnicas, como flutuações de concentração no efluente bruto. Portanto, o principal foco deste estudo foi analisar o potencial de geração zero de resíduos aplicando microfiltração, nanofiltração e POA através da reutilização de água residual e corante a partir da operação de lavagem/enxágue de batelada de tingimento de um processo baseado em índigo blue.

MATERIAIS E MÉTODOS

Métodos Analíticos

Amônia (4500-NH₃ BC), DQO (5220 B), Cor (2120 B - Hach 2100AN), condutividade (2510 B - Hach 44600), pH (4500 B - Digimed DM-22) e STD (2540 A e C) foram analisados de acordo com as

recomendações dos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005). O TOC foi analisado utilizando TOC Shimadzu TOC-V CNP. O índigo foi determinado pelo teste de colorimetria. As concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , NO_3^- e NO_2^- foram medidas por cromatografia líquida (cromatografia líquida ICS-1000 equipada com a coluna Dionex AS-22 e ICS 12a). As concentrações dos metais K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} e Na^+ são quantificadas por espectrometria de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica - GBC AVANTA). As amostras também foram caracterizadas por um sistema de refletância atenuada total acoplado à transformada de Fourier (ATR-FTIR) usando um espectrofotômetro Shimadzu FTIR IRPrestige-21. Os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Efluente

O presente estudo foi conduzido com amostras de águas residuárias têxtil fornecidas pela Tear Textil Ind. e Com. LTDA (Paraopeba, Brasil). O efluente usado neste estudo foi coletado quinzenalmente da fase de enxágue do processo de tingimento por cerca de um ano durante o ano de 2015. Os efluentes têxtil apresentam alta variabilidade em salinidade (expressa aqui em termos de condutividade elétrica), matéria orgânica em termos de DQO e cor devido a diferentes misturas complexas de produtos químicos cujas quantidades dependem das cores e fibras usadas durante os processos (Tabela 1). Sabe-se que os processos de tingimento com índigo blue são realizados em pH variando de 10,5 a 11,5, é importante notar que o efluente bruto tinha pH neutro, confirmando o que é encontrado na literatura (CHIDAMBARAM *et al.*, 2015). Aproximadamente 100% de remoção de cor, bem como uma redução de 65% e 26% em DQO e condutividade, respectivamente, foram alcançados no processo MF. O corante índigo blue foi eficientemente retido pela membrana de MF (100%), permitindo sua recuperação na corrente de concentrado.

Tabela 1: Características do efluente bruto e do permeado de MF.

Parâmetro	Unidade	Efluente	Concentrado MF	Permeado MF	Eficiência MF (%)
pH	-	7,64±3,91	8,22±3,91	8,68±0,29	-
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	3.275±1.980	16.375±1.980	2433±979	25,71
Cor	uH	7.129±3.186	35.644±3.186	0	100
Índigo Blue	mg L^{-1}	0,48±0,09	2,4±0,09	0	100
DQO	mg L^{-1}	1.771±396	6.407±396	612±170	65,44
Amônia	mg L^{-1}	10,16±9,33	24,37±9,33	6,60±9,76	35,03
Fósforo	mg L^{-1}	<2,0	<2,0	<2,0	-
Cálcio	mg L^{-1}	37,79±4,24	25,69±6,81	32,69±1,53	13,48
Magnésio	mg L^{-1}	<1,25	<1,25	<1,25	-
Sulfato	mg L^{-1}	178,67±2,02	223,56±0,47	259,32±84,82	6,87
Sólidos totais	mg L^{-1}	4,87±3,53	15,76±0,54	3,62±2,09	25,68
Sólidos totais voláteis	mg L^{-1}	1,10±0,29	5,2±0,12	0,99±1,21	9,37

Configuração experimental e métodos

A Figura 1 mostra o esquema do sistema híbrido MF-NF em escala laboratorial. Os efluentes foram tratados por MF, a fim de recuperar o corante no concentrado. A MF foi conduzida num módulo de membrana comercial (PAM Membranas LTDA), à base polimérica de polieterimida com um diâmetro médio dos poros de 0,4 μm e uma área de filtração de 1 m^2 . Em todos os experimentos, a pressão foi medida por um manômetro e ajustada por uma válvula do tipo agulha. A MF foi realizada em filtração em modo concentrado, onde os permeados foram coletados em tanque separado e os concentrados retornados ao tanque de alimentação, pressão constante de 1 bar, vazão de alimentação de 2,4 L min^{-1} e operada até atingir uma taxa de recuperação de 80%. O permeado MF foi ainda tratado pelas membranas NF. A nanofiltração foi realizada com a membrana NF90 (Dow Filmtec). Essa membrana tem um peso molecular de 100 Da (ZULAIKHA *et al.*, 2014), resistência hidráulica média de membrana de 5,8 x 1.013 m^{-1} e rejeição de NaCl (2.000 mg/L) e MgSO_4 (2.000 mg/L) de 85-95% e 97%, respectivamente (DOWFILMTEC™). A unidade NF tinha uma pressão operacional máxima de 15 bar, que era fornecida por uma bomba de palheta rotativa equipada com um controlador de velocidade e

fluxo máximo de 530 L/h. Uma válvula tipo agulha foi usada para ajustar a taxa de fluxo de alimentação e a pressão transmembrana. A pressão foi medida por um manômetro. A NF foi conduzida em uma célula de membrana de aço inoxidável com 9 cm de diâmetro e área de filtração de 63,6 cm². As membranas comerciais de folha plana foram adequadamente cortadas para se ajustarem à célula de membrana, e um espaçador de alimentação de 28 mil (25,4 µm) foi colocado sobre a membrana para promover a distribuição de fluxo. A temperatura de alimentação foi mantida a 20±5°C por uma bobina imersa.

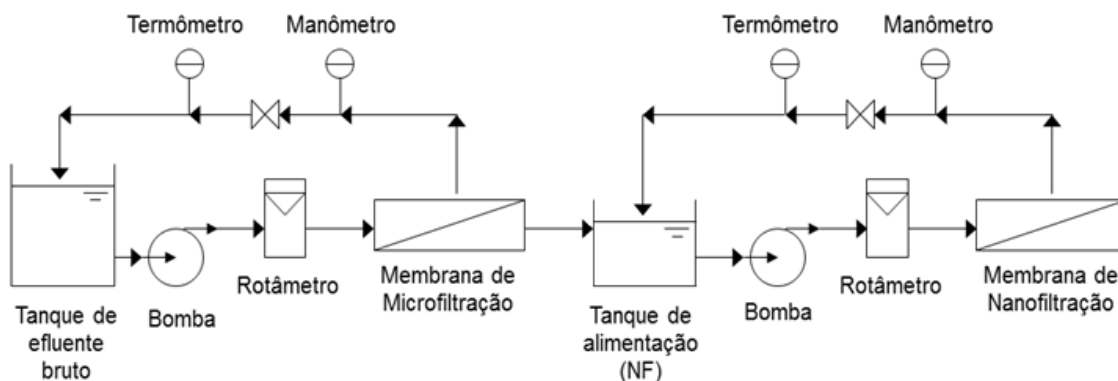


Figura 1: Esquema das unidades de bancada MF-NF.

Procedimento Experimental

Os experimentos de nanofiltração foram realizados com o permeado MF abaixo de 12 bar, pH 8, vazão de 2,4 L min⁻¹ e taxa de recuperação de 40%. A temperatura foi mantida a 20-25°C. Adotou-se o seguinte procedimento: (1) filtração da água desionizada sob três TMP diferentes (10, 12 e 15 bar) até se obter um fluxo constante para cada pressão; (2) filtração de MF permeado sob a condição selecionada até que foi obtido 40% do volume inicial de MF permeado sob a condição selecionada (3) lavando o módulo de membrana suja com fluxo de água deionizada por 2 minutos com taxa de fluxo concentrado de 1,2 L min⁻¹ para remover os contaminantes que se depositam livremente na superfície da membrana; (4) filtração de água desionizada durante 20 minutos sob o TMP de 10 bar; (5) limpeza química da membrana (ácido cítrico (pH 2) seguido por NaOH (0,4% m/m)); (6) filtração de água desionizada sob três diferentes TMP (10, 12 e 15 bar) até que um fluxo constante fosse obtido para cada pressão. Todos os testes foram conduzidos em duplicatas. A taxa de fluxo foi medida a cada 10 minutos durante o teste e as amostras permeadas foram coletadas a cada 20 minutos.

Investigação de Fenton para tratamento com concentrado de NF

O tratamento que aplica o POA/Fenton consiste em três etapas: oxidação, neutralização e microfiltração. A primeira etapa consiste na oxidação ajustada ao pH com ácido sulfúrico em 1L de concentrado de NF, seguida da adição de sulfato ferroso hepta-hidratado sólido e solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v) de acordo com as condições a serem avaliadas no Projeto Experimental (Tabelas 2 e 3). O período de avaliação da reação foi de 30 minutos sob agitação de 60 rpm. Os testes foram realizados no equipamento *Jar Test*. Ao final desta etapa, realizou-se a neutralização do efluente com adição de solução de hidróxido de sódio (10 molares) para ajuste do pH até 7, seguida da microfiltração com filtro de seringa PTFE (politetrafluoretileno) de 0,45 µm para retirada do lodo. Alíquotas de amostra e pré-tratamento serão coletadas e analisadas para o parâmetro DQO.

Tabela 2: Níveis de variação de DCCR 2³ para os testes de Fenton.

Fator	Condição		
	C:H ₂ O ₂	Fe:H ₂ O ₂	pH
+1,681	1:3,80	1:23,4	5
+1	1:3,125	1:20	4,6
0	1:2,125	1:15	4
-1	1:1,125	1:10	3,4
-1,681	1:0,45	1:6,6	3

Tabela 3: Condição dos fatores DCCR 2³ empregados nos testes de Fenton.

Testes	Condições			Fatores		
	H ₂ O ₂	Fe:H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	Fe:H ₂ O ₂	pH
1	-1	-1	-1	1:1,125	1:10	3,4
2	+1	-1	-1	1:3,125	1:10	3,4
3	-1	+1	-1	1:1,125	1:20	3,4
4	+1	+1	-1	1:3,125	1:20	3,4
5	-1	-1	+1	1:1,125	1:10	4,6
6	+1	-1	+1	1:3,125	1:10	4,6
7	-1	+1	+1	1:1,125	1:20	4,6
8	+1	+1	+1	1:3,125	1:20	4,6
9	-1,681	0	0	1:0,45	1:15	4
10	+1,681	0	0	1:3,80	1:15	4
11	0	-1,681	0	1:2,125	1:15	4
12	0	+1,681	0	1:2,125	1:15	4
13	0	0	-1,681	1:2,125	1:6,6	3
14	0	0	+1,681	1:2,125	1:23,4	5
15	0	0	0	1:2,125	1:15	4
16	0	0	0	1:2,125	1:15	4
17	0	0	0	1:2,125	1:15	4

A otimização das condições operacionais do POA teve ênfase na porcentagem de remoção de matéria orgânica em termos de DQO. A estratégia de planejamento sequencial procedeu em um planejamento fatorial fracional, onde foram analisados os principais efeitos de três fatores envolvidos no POA (dosagem de H₂O₂, relação FeSO₄.7H₂O: H₂O₂ e pH). Após esta etapa, foi decidido um planejamento central composto rotacional (DCCR). O Minitab® Release 14 Statistical Software da Minitab Inc. foi usado para o tratamento estatístico dos dados.

Condição ótima POA/Fenton

Após a realização dos testes de Fenton, foi conduzido um teste de condição ótima resultante da modelagem do DCCR 2³, adotando-se como variáveis o pH, concentração de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso hepta-hidratado, cuja variável resposta foi a remoção de DQO. A otimização consiste em três etapas: oxidação, neutralização e microfiltração. O primeiro passo consiste na oxidação ajustada ao pH com ácido sulfúrico em 1L de lixiviado, seguida da adição de sulfato ferroso hepta-hidratado sólido e adição de 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio de acordo com o resultado da modelagem. A duração da reação é de 60 minutos e a agitação é de 60 rpm. Os testes foram realizados no equipamento Jar Test. Uma alíquota da amostra pré-tratamento e alíquotas de amostra (com o menor volume possível) foi coletada nos tempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60. A cada vez a alíquota será neutralizada com adição de solução de hidróxido de sódio (10 molar) para ajustar o pH a 7, seguido de microfiltração com filtro de seringa para remover o lodo. Alíquotas da amostra serão analisadas para o parâmetro DQO.

Todos os testes de Fenton foram corrigidos para a interferência da presença de H₂O₂ residual na análise de DQO usando o método de metavanadato.

RESULTADOS

Taxa de recuperação

A taxa de recuperação é principalmente restrita por aumento de pressão na membrana e pressão osmótica (BI *et al.*, 2014). A Figura 2 mostra o fluxo de permeado e diferencial de pressão osmótica ($\Delta\pi$). A pressão efetiva do processo ($\Delta P_{\text{efetiva}}$) diminuiu continuamente devido ao aumento da concentração iônica da solução de alimentação, o que, consequentemente, aumentou a pressão osmótica (π_i) da solução de alimentação e a pressão diferencial osmótica ($\Delta\pi$). A partir da Figura 2 fica claro que o decaimento do fluxo permeado segue o decaimento da pressão efetiva. Isso indica que não houve incrustação grave da membrana. O fluxo permeado normalizado inicial foi de 29,87 L·m⁻²·h⁻¹ e atingiu 1,97 L·m⁻²·h⁻¹ ao final do experimento (taxa de recuperação

(TR) = 60%). Uma tendência crescente foi observada na permeação de poluentes com um aumento no TR. Além disso, a qualidade de permeado obtida de até 60% TR foi suficiente para atender a qualidade exigida em muitos processos na indústria têxtil. Um declínio contínuo na qualidade do permeado também ficou claro a partir do aumento da permeação de CE e DQO com taxa de recuperação. Um segundo declínio acentuado nas eficiências de rejeição EC e COD foi observado em um TR de 40%. Em conclusão, a taxa máxima de recuperação de água foi de 40% para uma única etapa de NF no tratamento de efluente têxtil microfiltrado. Acima deste TR, o decaimento do fluxo de permeado seria mais acentuado e a qualidade do permeado diminuiria.

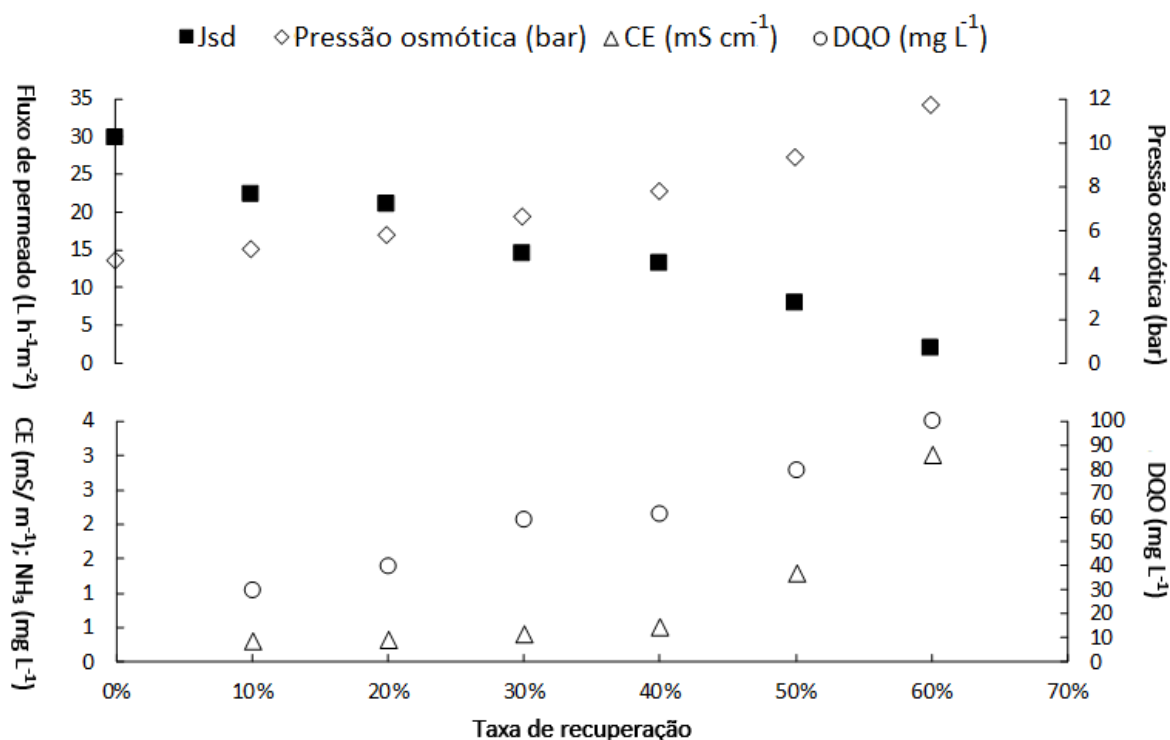


Figura 2: Fluxo de permeado e DQO, CE, cor e concentração de permeação de amônia em função da taxa de recuperação a 20°C, pH 8, TMP de 12 bar e vazão de 2,4 L m⁻¹.

Reutilização de Água na Indústria Têxtil

Na indústria têxtil, a qualidade da água para todos os processos deve ser suficientemente pura para evitar qualquer problema com o processo e a qualidade do produto final. Embora a água tratada seja usada para todos os processos, ocasionalmente pode ser utilizada água de qualidade inferior. Os requisitos de qualidade da água dependem do processo. É evidente que o processo de integração MF-NF é uma tecnologia limpa com descarga zero. O permeado de NF atende aos requisitos de qualidade para todos os processos dentro da indústria têxtil. Além disso, o concentrado de NF precisa de um tratamento adicional para poder atender aos padrões de qualidade de água necessários para lavagem de equipamentos, lavagem de telas para impressão e lavagem geral de recipientes e pisos de pasta de impressão (Tabela 4) em termos de remoção de matéria orgânica e cor.

Tabela 4: Características físico-químicas do permeado e do concentrado da NF.

Parâmetros	Unidade	Permeado MF	Concentrado NF	Permeado NF	Efluente reciclado ^a	Lavagem ^a	Lavagem de equipamento ^a
Cor	uH	nv ^b	0,25	nv ^b	nv ^b	nv ^b	nv ^b
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	9.320±979	22.348±220,43	380±88,17	-	-	-
DQO	mg L ⁻¹	2.105,67±170	5.146,27±38,31	47,22±1,94	20–50	200	500–2.000
pH	-	9,39±0,29	8,64	8	6,5–7,5	7,0–8,0	6,5–8,0
Dureza total	mg L ⁻¹	32,69±1,53	89,45±24,86	<2,50	90	100	100
Alcalinidade	mg L ⁻¹	573,33	1354,50	31,53	-	-	-
Cloreto	mg L ⁻¹	422,08±24,67	762,50±14,71	8,34±0,03	500	500–200	3.000–4.000
Sulfato	mg L ⁻¹	259,32±84,82	1.761,30±112,66	^c nd	-	-	-
Fe	mg L ⁻¹	0,16	0,4	^c nd	0,1	0,1	0,1
Cu	mg L ⁻¹	762	1905	^c nd	0,005	0,05	0,05
Cr	mg L ⁻¹	^d nm	^d nm	^d nm	0,01	0,1	0,1
Mn	mg L ⁻¹	1,58±0,03	22,81±0,45	<1,25	-	-	-

^aVALH *et al.* (2011), ^bnão visível, ^cnão detectado, ^dnão medido

A análise de ATR-FTIR foi realizada para o efluente bruto, o permeado de MF e o permeado de NF. O espectro de uma amostra de efluente bruto seco mostra absorções a $3.290,5601\text{ cm}^{-1}$ (νNH , o trecho característico de uma amina aromática), $2.976,1631\text{ cm}^{-1}$ (νCH), $1.546,9104\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C} = \text{O}$), $1.404,1780\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C} = \text{C}$, estiramento do anel aromático), $1.068,5641\text{ cm}^{-1}$ (δCH) e $837,1061\text{ cm}^{-1}$ (δCH , deformação angular de um anel aromático) (Figura 3). As absorções obtidas para cada um dos grupos funcionais estão dentro, ou perto, das bandas de absorção descritas na literatura para o corante azul índigo (PASCHOAL E TREMILIOSI-FILHO, 2005). Ao sobrepor as bandas de efluente bruto com MF e NF permeado, as diferenças de intensidade e largura de uma dada banda podem ser atribuídas aos interferentes. É possível verificar a eficiência do processo de microfiltração por concentrar o índigo blue em sua forma insolúvel, uma vez que nem todas as bandas correspondentes ao azul índigo foram observadas no permeado MF. A eficiência do processo NF na rejeição dos demais contaminantes também pode ser observada.

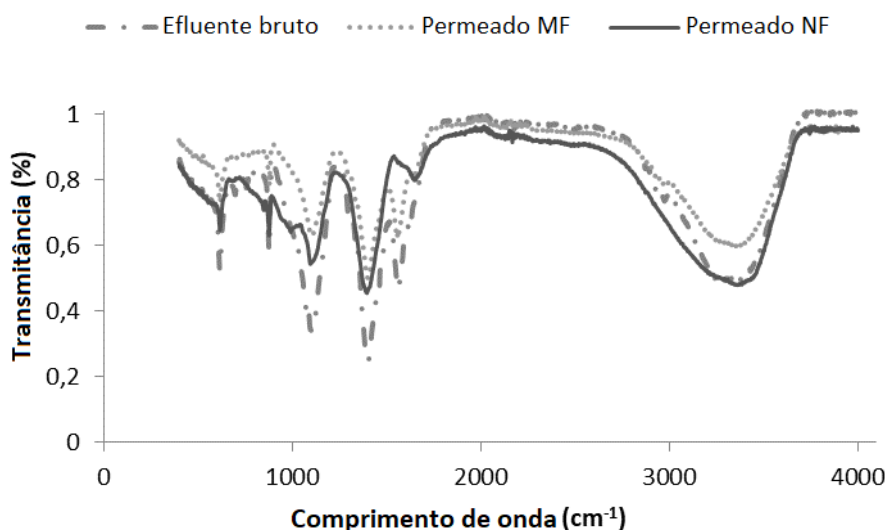


Figura 3: ATR-FTIR do efluente bruto, permeado de MF e permeado de NF.

Tratamento do concentrado

A fim de determinar os valores críticos (que permitem a remoção máxima de DQO e a menor produção de lodo) dos fatores considerados auxiliares do Fenton, o modelo foi otimizado com o DCCR 2³. A Tabela 5

apresenta os níveis de variação decodificados e os valores de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2³.

Tabela 5: Condições dos fatores e valores das respostas escolhidas do planejamento fatorial fracionário 2³ utilizado no Fenton.

Testes	Fatores (codificados/decodificados)			Resposta R. DQO(%)
	H ₂ O ₂ 30% (mL)	FeSO ₄ .7H ₂ O (g)	pH	
1	-1 (10.65)	-1 (3.28)	-1 (3.40)	21,6
2	+1 (29.58)	-1 (3.28)	-1 (3.40)	80,2
3	-1 (10.65)	+1 (40.76)	-1 (3.40)	71,8
4	+1 (29.58)	+1 (40.76)	-1 (3.40)	83,0
5	-1 (10.65)	-1 (3.28)	+1 (4.60)	9,5
6	+1 (29.58)	-1 (3.28)	+1 (4.60)	35,8
7	-1 (10.65)	+1 (40.76)	+1 (4.60)	25,8
8	+1 (29.58)	+1 (40.76)	+1 (4.60)	68,9
9	-1.681 (4.26)	0 (9.87)	0 (4.00)	34,4
10	+1.681 (35.97)	0 (9.87)	0 (4.00)	66,9
11	0 (20.11)	-1.681 (1.04)	0 (4.00)	56,8
12	0 (20.11)	+1.681 (88.22)	0 (4.00)	66,0
13	0 (20.11)	0 (9.87)	-1.681 (3.00)	70,8
14	0 (20.11)	0 (9.87)	+1.681 (5.00)	26,4
15	0 (20.11)	0 (9.87)	0 (4.00)	73,8
16	0 (20.11)	0 (9.87)	0 (4.00)	72,6
17	0 (20.11)	0 (9.87)	0 (4.00)	72,6

A Figura 4 apresenta as curvas de contorno para resposta de remoção de DQO em função dos fatores operacionais C:H₂O₂ e Fe:H₂O₂e pH na fase de otimização do Fenton.

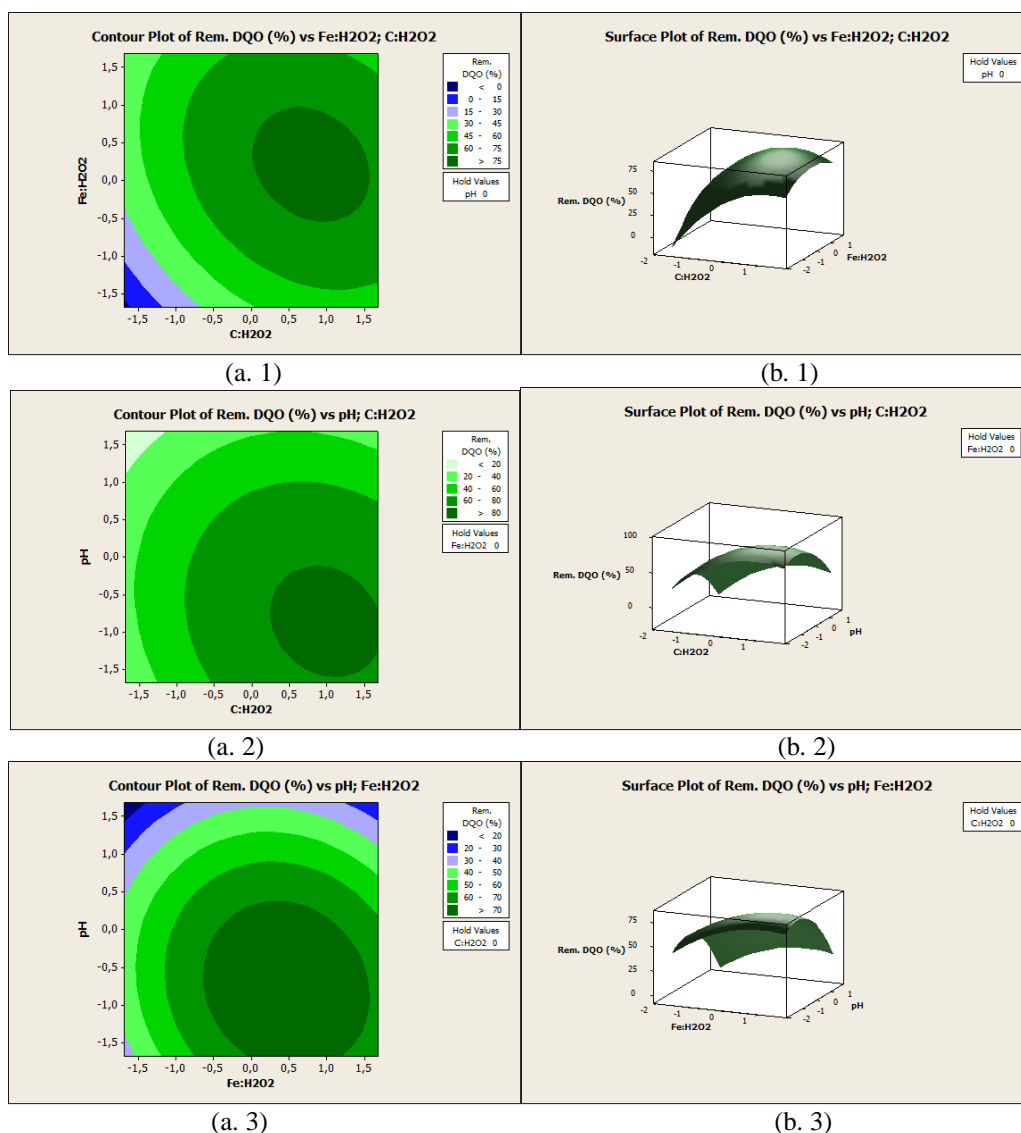


Figura 11: Curvas de contorno (a.1, a.2 e a.3) e superfícies de resposta (b.1, b.2 e b.3) para remoção de DQO em função dos fatores operacionais C:H₂O₂; Fe:H₂O₂ e pH na otimização do Fenton.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) é 0,7910 (Tabela 6), o que implica uma correlação razoável entre os dados experimentais e preditos pelo modelo da resposta. Em conclusão, este modelo pode estar disponível para descrever adequadamente os dados do teste.

Tabela 6: Modelo quadrático de superfície ANOVA para resposta do planejamento DCCR 2³.

Variações consideradas	DF	SS	MS	Valor- F	P valor Prob > F
Regressão	9	8,766,65	974,07	9,00	0,001*
Linear	3	6,448,03	2,149,34	19,86	0,000*
Quadrática	3	2,199,94	733,31	6,77	0,009*
Interação	3	118,68	39,56	0,37	0,780
Erro Residual	10	1,082,42	108,24		
Lack-of-Fit	5	1,080,50	216,10	562,76	0,000
Pure Error	5	1,92	0,38		
Total	19	9,849,07			

* Correlação é significativa para valor 5%

Uma análise de projeto do DCCR 2^3 com as variáveis de fator de entrada C: H_2O_2 (X_1), Fe: H_2O_2 (X_2) e pH (X_3) resultou na seguinte equação de regressão polinomial quadrática para prever a capacidade ótima de remoção de COD por Fenton (Eq. 6).

$$Y(x) = 73.0903 + 14.1949x_1 + 8.6310x_2 - 14.0055x_3 - 8.4918x_1^2 - 4.6911x_2^2 - 9.2165x_3^2 - 3.8250x_1x_2 - 0.5500x_1x_3 - 0.4500x_2x_3 \quad (\text{Eq. 6})$$

De acordo com o planejamento fatorial, a melhor taxa de C: H_2O_2 e Fe: H_2O_2 e o pH da alimentação foram encontrados em 33,8 ml, 20 g e 3,7, respectivamente.

Condições ótimas do POA/Fenton

Ao final do procedimento, foi possível observar uma remoção máxima de 66% em termos de DQO em cerca de 15 minutos no teste (Figura 5). Após 15 minutos de teste, a remoção é constante, portanto, nessa condição, o período ideal é de 15 minutos.

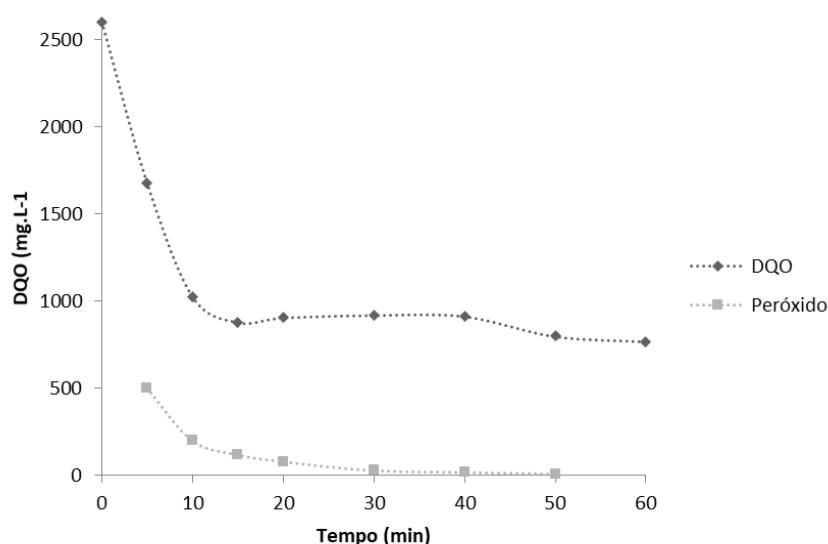


Figura 5: Decaimento da DQO e do peróxido do processo de Fenton aplicando os valores otimizados dos principais fatores do processo.

Considerando apenas a remoção de DQO, este efluente atende aos padrões de qualidade de água necessários para lavagem de equipamentos, lavagem de tela para impressão e lavagem geral de embalagens e pisos de pasta impressa, se comparados aos valores da literatura (Tabela 4).

A alta concentração de Fe permite uma rápida diminuição da concentração de H_2O_2 , minimizando o sequestro de $\cdot OH$ que poderia ser utilizado para a degradação da matéria orgânica. (DALLA VILLA, *et al.*, 2007). A concentração residual de H_2O_2 durante o teste da condição ótima, mostrada na Figura 5, diminui drasticamente até o tempo de 30 minutos, corroborando esses resultados com a literatura.

CONCLUSÕES

MF é eficiente em termos de retenção de corante;

A tecnologia NF foi aplicada com sucesso ao efluente têxtil como um passo de polimento após um processo MF. A taxa máxima de recuperação de água obtida para uma única etapa de NF no tratamento de efluente têxtil microfiltrado foi de 40%. Acima dessa TR, o decaimento do fluxo de permeado seria mais acentuado e a qualidade do permeado diminuiria;

O POA/Fenton foi eficiente no tratamento do concentrado de NF, adequando-o para reutilização nos processos da indústria têxtil, principalmente na lavagem de pisos e equipamentos;

A melhor taxa de $C:H_2O_2$ e $Fe:H_2O_2$ e o pH da alimentação foram encontrados em 33,8 ml, 20 g e 3,7, respectivamente. A quebra completa das moléculas remanescentes foi obtida após 15 minutos de teste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-MOMANIA, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY, J.; THOMASA, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 153, p. 191–197, 2002.
2. AMARAL, M. C. S.; NETA, L.F.; Lima, M.S.; Barreto, N.C.; CARVALHO, R.B. evaluation of operational parameters from a microfiltration system for indigo blue dye recovery from textile dye effluent. *Desalination and Water Treatment (Print)*, v. 52, p. 257–266, 2013.
3. AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; DHAHBI, M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, v. 297, p. 87–96, 2012.
4. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
5. BAKER, R.W. Membrane technology and applications, 2. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
6. BANERJEE, P.; DE S. Coupled concentration polarization and pore flow modeling of nanofiltration of an industrial textile effluent. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 355–362, 2010.
7. BLANCO, J.; TORRADES, F.; MORÓN, M.; BROUTA-AGNÉSA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: feasibility of reuse in dyeing processes. *Chem. Eng.*, v. 240, p. 469–475, 2014.
8. BUSCIO, V.; MARÍN, M. J.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.. Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, v. 265, p. 122–128, 2015.
9. CHIDAMBARAM, T.; OREN, Y.; NOEL, M. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 156–168, 2015.
10. DALLA VILLA, R., SILVA, M., R. A., NOGUEIRA, R., F., P., Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova*, V. 30, N. 8, p. 1799–1803, 2007.
11. DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*, v. 147, p. 55–72, 2015.
12. FRIHA, I.; BRADAI, M.; JOHNSON, D.; HILAL, N.; LOUKIL, S.; AMOR, F. B.; FEKI, F.; HAN, J.; ISODA, H.; SAYADI, S. Treatment of textile wastewater by submerged membrane bioreactor: In vitro bioassays for the assessment of stress response elicited by raw and reclaimed wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 160, p. 184–192, 2015.
13. GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GOMEZ, I.; MIGUEL, B.; GOMEZ-GARCÍA, A. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 191, p. 189–197, 2017.
14. JUANG, Y.; NURHAYATI, E.; HUANG, C.; PAN, J.R.; HUAN, S. A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 120, p. 289–295, 2013.
15. LIN, J.; TANG, C. Y.; YE, W. Y.; SUN, S.; HAMDAN, S. H.; VOLODIN, A.; HAESSENDONCK, C. V.; SOTTO, A.; LUIS, P.; BRUGGEN, B. V. Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 493, p. 690–702, 2015.
16. LIU, M.; LÜ, Z.; CHEN, Z.; YU, S.; GAO, C. Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. *Desalination*, v. 281, p. 372–378, 2011.
17. KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. sci.*, v. 4, p. 22–26, 2012.
18. PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. *Quími. Nova*, v. 28, p. 766–772, 2005.

19. OLIVEIRA, I.B.; ANDRADE, L. H.; NETA, L.F.; AMARAL, M. C. S. Textile wastewater treatment by microfiltration aiming at indigo blue dye recovery. In: 7th IWA Specialised Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse, 2013, Toronto.
20. OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. *Science Total Environemtal*, v. 409, p. 4141–4166, 2011.
21. RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes –Performance analysis with costs reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 1027–1039, 2014.
22. TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T. *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. IWA Publ., London, 2010.
23. VALH, J. V.; MARECHAL, A. M. L.; VAJNHANDL, S.; JERIC, T.; SIMON, E. *Treatise on Water Science: Volume 4: Water-Quality Engineering*. 1. ed. Slovenia: Elsevier, 2011. 22p.
24. VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBEC, B. A.; HERNANDEZ-ESPARZA, M.; ANDRÉS, J. M. A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 292–301, 2012.