UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NA TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

JULIANA DOTTO

Fevereiro – 2013
Toledo, PR – Brasil.

JULIANA DOTTO

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NA TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientadora: Prof.ª Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Co-orientadora: Prof.ª Dra. Márcia Teresinha Veit

Fevereiro– 2013
Toledo, PR – Brasil.

AGRADECIMENTOS

À Deus, maior guia de todos os momentos, pelo dom da vida e pela força e paciência proporcionadas.

À minha família, pelo auxílio nos momentos de dificuldade e pela compreensão sempre, em especial à minha mãe Vera e à meu pai Carlos.

À professora Dr. Márcia Regina Fagundes Klen, por todo o conhecimento compartilhado, motivação nos momentos necessários e disponibilidade durante o desenvolvimento da dissertação.

À professora Dr. Márcia Terezinha Veit, pela co-orientação prestada durante todo o período do mestrado.

À todos os professores que contribuíram para a conclusão do curso de Mestrado.

Ao Fabio, por todo o carinho e amor, além de toda a paciência durante este período.

Aos amigos, Jacque, Pri, Silvia, Guga e Suza, por todos os momentos de troca em laboratório e compartilhamentos de almoços e sucos na cantina.

Às funcionárias da Universidade Juliana, Cleuza e Dirce pelo suporte quando necessário.

À Capes - *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* - pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desta dissertação.

Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe,
só levo a certeza de que muito pouco sei...
eu nada sei.
Conhecer as manhas e as manhãs, o sabor das massas e das maçãs.
É preciso amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder sorrir,
é preciso a chuva para florir.
Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender
a marcha e ir tocando em frente.
Cada um de nós compõe a sua história, cada ser em si
carrega o dom de ser capaz e ser feliz

Almir Sater – Tocando em Frente

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS vi
LISTA DE TABELAS x
NOMENCLATURA xiii
RESUMO xiv
ABSTRACT xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL 4
2.1.1 Indústria têxtil no Brasil 5
2.2 PROCESSAMENTO DA INDÚSTRIA TÊXTIL 6
2.3 ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL 7
2.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL 10
2.5 TIPOS DE LIGAÇÕES DE CORANTES 14
2.6 CORANTES 15
2.7 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS 17
2.8 CORANTES REATIVOS 19
2.8.1 Corante reativo Vermelho Procion HE-7B e Laranja Procion HER 20
2.9 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO 21
2.9.1 Mecanismo de coagulação 22
2.10 COAGULANTES 24
2.10.1 Coagulantes inorgânicos 24
2.10.1.1 Sulfato de alumínio 25
2.10.1.2 Cloreto férrico 25
2.10.2 Coagulantes orgânicos 25
2.10.2.1 Sementes de *Moringa oleifera* lam 26
CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS 27
3.1 ÁGUA RESIDUÁRIA 27
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA TÊXTIL 28
3.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO 28
3.3.1 Soluções coagulantes 28
3.3.1.1 Sulfato de alumínio 28

3.3.1.2 Cloreto férrico 29
3.3.1.3 *Moringa oleifera* lam 29
3.3.2 Condições ideais de agitação para ensaio de cagulação/ floculação/ sedimentação utilizando os coagulantes inorgânicos e orgânico 29
3.3.3 Determinação do melhor pH de trabalho de cada coagulante estudado 30
3.3.4 Determinação da concentração ideal de coagulante e do tempo ótimo de sedimentação 31
3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS 32
3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS 32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL NÃO TRATADA 34
4.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO 35
4.2.1 Determinação do pH ótimo 35
4.2.1.1 Coagulante MO-NaCl 35
4.2.1.2 Coagulante MO-KCl 36
4.2.1.3 Coagulante sulfato de alumínio 38
4.2.1.4 Coagulante cloreto férrico 39
4.2.1.5 Valores de pH após tratamento 40
4.2.2 Determinação da concentração ótima de coagulante e do tempo ótimo de sedimentação 41
4.2.2.1 Coagulante MO-NaCl 41
4.2.2.2 Coagulante MO-KCl 56
4.2.2.3 Comparativo entre coagulantes MO-NaCl e MO-KCl 71
4.2.2.4 Coagulante sulfato de alumínio 72
4.2.2.5 Coagulante cloreto férrico 85
4.2.2.6 Comparativo entre coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico 99
4.2.2.7 Comparativo entre coagulantes MO-NaCl, MO-KCl, sulfato de alumínio e cloreto férrico a partir dos testes estatísticos aplicados 101
4.2.2.8 Valores de pH após tratamento 102
4.2.2.9 Quantidade de lodo gerado após tratamento 104
4.3 PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES E POTABILIDADE 105
CAPITULO 5 – CONCLUSÕES 107
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES 109
CAPÍTULO 7 – REFERENCIAS 110
APÊNDICE A 119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000). 14
Figura 2. Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000). 15
Figura 3. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000). 15
Figura 4. Grupos cromóforos constituintes dos corantes. Fonte: MONEGO (2007) 16
Figura 5. Estrutura química do corante Vermelho Procion HE-7B. Fonte: García-Montaño *et al*, (2006) 20
Figura 6. Estrutura química do corante Laranja Procion HER. Fonte: NURHAYATI *et al.* 21
Figura 7. Fluxograma das atividades 27
Figura 8 - Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0mol L^{-1} após os tempos de 15, 30,45 e 60 minutos. 42
Figura 9 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}no tempo de 15minutos. 43
Figura 10 – Valores de absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 44
Figura 11 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 30minutos. 46
Figura 12 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 47
Figura 13 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos. 49
Figura 14– Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 50

Figura 15 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 60minutos..... 52
Figura 16 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 53
Figura 17 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L-1 no tempo de 45 minutos. 55
Figura 18 – Valores de absorbância a 493,5 nm da água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 56
Figura 19 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos. 58
Figura 20 - Valores de absorbância a 541,0 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 $mol\ L^{-1}$, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 59
Figura 21 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 30minutos. 61
Figura 22 –Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 62
Figura 23 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos. 63
Figura 24 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 65
Figura 25 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1 mol L^{-1} no tempo de 45minutos. 67
Figura 26 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 68

Figura 27 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1 mol L^{-1} no tempo de 60 minutos. 70
Figura 28 – Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 72
Figura 29 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15minutos. 74
Figura 30 – Valores de absorbância a 541,0 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 75
Figura 31 – Regressão do parâmetro absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos. 76
Figura 32 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 77
Figura 33 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos. 79
Figura 34 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 80
Figura 35 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos. 82
Figura 36 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 83
Figura 37 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15minutos. 84
Figura 38 – Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 86

Figura 39 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15 minutos. 87
Figura 40 – Valores de absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 88
Figura 41 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15minutos. 89
Figura 42 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 90
Figura 43 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15 minutos. 92
Figura 44 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 94
Figura 45 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 30minutos. 96
Figura 46 –Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. 97
Figura 47 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15minutos. 99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.Percentual de corantes não fixados à fibra descarregados na água residuária 9
Tabela 2. Tecnologias usadas na descoloração de águas residuárias têxteis contendo corantes reativos 13
Tabela 3. Condições experimentais dos ensaios preliminares de coagulação/ 30
Tabela 4. Concentrações de coagulante utilizado nos ensaios de coagulação / floculação 31
Tabela 5. Métodos e equipamentos utilizados para a realização das análises 32
Tabela 6. Comprimentos de onda de máxima absorção e valores de absorbância para cada corante na água residuária têxtil. 34
Tabela 7. Caracterização físico-química da água residuária têxtil não tratada 34
Tabela 8 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados após coagulação/floculação com MO-NaCl em diferentes pHs 35
Tabela 9 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados após coagulação/floculação com MO-KCl em diferentes pHs 36
Tabela 10 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados utilizando sulfato de alumínio em diferentes pHs 38
Tabela 11– Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados utilizando cloreto férrico em diferentes pHs 39
Tabela 12. Valores de pHs após coagulação/floculação para os coagulante avaliado 40
Tabela 13. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} 42
Tabela 14. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} 45
Tabela 15. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 45
Tabela 16. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção 48
Tabela 17. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção 51
Tabela 18. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 51
Tabela 19. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} 53
Tabela 20. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 54
Tabela 21. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} 57
Tabela 22. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} 59

Tabela 23. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 60
Tabela 24. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} 62
Tabela 25. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} 65
Tabela 26. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 66
Tabela 27. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} 68
Tabela 28. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 69
Tabela 29. Comparativo entre os resultados obtidos para o coagulante MO-NaCl e MO-KCl .. 71
Tabela 30. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante sulfato de alumínio..... 73
Tabela 31. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante sulfato de alumínio 75
Tabela 32. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante sulfato de alumínio 78
Tabela 33. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante sulfato de alumínio 81
Tabela 34. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante sulfato de alumínio 83
Tabela 35. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante cloreto férrico..... 86
Tabela 36. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante cloreto férrico..... 89
Tabela 37. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante cloreto férrico 91
Tabela 38. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante cloreto férrico 94
Tabela 39. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos 95
Tabela 40. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante cloreto férrico 98
Tabela 41. Comparativo entre os resultados obtidos para o coagulante sulfato de alumínio e cloreto férrico 100
Tabela 42. Comparativo entre os resultados obtidos para os coagulantes MO-NaCl, MO-KCl, sulfato de alumínio e cloreto férrico 101

Tabela 43. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante MO-NaCl 102
Tabela 44. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante MO-KCl 103
Tabela 45. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante sulfato de alumínio..... 103
Tabela 46. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante cloreto férrico 104
Tabela 47. Quantidade de lodo gerado por cada coagulante após o tratamento..... 105
Tabela 48. Padrões de lançamento de efluentes e potabilidade de água residuária..... 106

NOMENCLATURA

M. oleifera lam – *Moringa oleifera* lam

MO – Moringa

MO-NaCl – sementes de moringa extraídas com cloreto de sódio

MO-KCl – sementes de moringa extraídas com cloreto de potássio

TMR - Tempo de Mistura Rápida

TML - Tempo de Mistura Lenta

VMR - Velocidade de Mistura Rápida

VML - Velocidade de Mistura Lenta

C - Concentração

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DQO – demanda química de oxigênio

COT – carbono orgânico total

$\lambda_{máx}$ -comprimento de onda máximo

Abs. - absorbância

DOTTO, Juliana. Estudo da eficiência do processo de coagulação/floculação na tratabilidade de águas residuárias têxteis, 2013. Dissertação(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 120 p.

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência dos coagulantes orgânicos sementes de *Moringa oleifera* lam extraídas em soluções salinas de cloreto de sódio e cloreto de potássio 1,0 $mol\ L^{-1}$ (MO-NaCl e MO-KCl) respectivamente, além dos inorgânicos sulfato de alumínio e cloreto férrico no tratamento de água residuária têxtil. Inicialmente, avaliou-se o melhor pH de trabalho para cada coagulante estudado, para, em seguida, otimizar a concentração do coagulante e o tempo de sedimentação. Para isto, utilizou-se velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) de 100 rpm e 20 rpm respectivamente, e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) de 2 minutos e 20 minutos, respectivamente. Os parâmetros analisados foram pH após tratamento, absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente na água residuária (Laranja Procion HER e Vermelho Procion HE-7B), cor, turbidez e DQO. Além destes, no teste para otimização da concentração de coagulante e tempo de sedimentação, avaliou-se a quantidade de lodo gerado em cada concentração estudada. Assim, os coagulantes orgânicos apresentaram resultado superior aos inorgânicos no tratamento da água residuária têxtil, com destaque para a MO-KCl, que apresentou remoção de 86,8% para absorbância do corante Laranja Procion HER, 75,65% para absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, 70,67% para cor aparente, 85,97% para DQO e 64,07% para turbidez. Com base nos resultados obtidos a MO-KCl pode ser considerada um coagulante promissor para o tratamento da água residuária têxtil.

Palavras chave: Cloreto férrico, sulfato de alumínio, coagulantes químicos, cloreto de sódio, cloreto de potássio.

DOTTO, Juliana. Efficiency study of coagulation/flocculation in textile wastewater treatability, 2013. Dissertation (Master in Chemical Engineering) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 120 p.

ABSTRACT

This study evaluated the efficiency of organic coagulants like seeds of *Moringa oleifera* Lam extracted in saline solutions of sodium chloride and potassium chloride1,0 $mol\ L^{-1}$ (MO-NaCl and MO-KCl, respectively) and inorganic coagulants like aluminum sulfate and ferric chloride to the treatment of textile wastewater. Initially, it has been evaluated the best pH for each coagulant studied to then optimize the concentration of the coagulants and settling time. For this finality, it has been used velocity of rapid mixing (VMR) and slow (VML) at 100 rpm and 20 rpm, respectively and time of rapid mixing (TMR) and slow (TML) for 2 minutes and 20minutes, respectively. The parameters analyzed were pH after treatment, absorbance at a wavelength of maximum absorption for each dye present in the wastewater (Procion Orange HER and Procion Red HE-7B), color, turbidity and COD. In the test for optimization of coagulants concentration and settling time, also was evaluated the amount of sludge generated at each concentration studied. Thus, organic coagulants showed superior results in comparison with inorganic coagulants in the treatment of textile wastewater, especially MO-KCl, which showed removal of 86,8% for absorbance of the dye Procion Orange HER, 75,65% for absorbance of the dye Procion Red HE-7B, 70,67%forcolor, 85,97% for COD and 64,07% for turbidity. Based on the results obtained, MO-KCl presented a promising coagulant in the treatment of textile wastewater.

Key words: Ferric chloride, aluminum sulfate, chemical coagulants, textile effluent, sodium chloride, potassium chloride.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As indústrias têm buscado melhorias nos processos produtivos, de forma a obter produtos com maior qualidade de forma mais rápida. Para atingir este objetivo, utilizam-se técnicas mais avançadas de produção, tornando consequentemente o processo produtivo mais complexo. Desta forma, as diferentes técnicas de produção geram resíduos, dentre eles os efluentes, que contribuem para elevar a poluição. Neste contexto se inserem as indústrias têxteis.

Para obter produtos de qualidade, diferenciados e competitivos de forma a atender o consumidor, estas fazem uso de linhas de produção que utilizam elevadas quantidades de água, além de produtos químicos.

Águas residuárias têxteis contêm diferentes classes de corantes orgânicos, produtos químicos e auxiliares. Assim, elas são coloridas e têm pH básico, quantidades de DBO, DQO e COT, além de diferentes sais, agentes tensoativos, metais pesados, óleos minerais e outros (GOLOB *et al.* (2005)). Em processos de tingimento típico, 50-100% do corante se fixa sobre a fibra, e a quantidade que não se fixa passa por processos de tratamento, muitas vezes caros, para que a água residuária seja considerada apta para envio ao corpo hídrico.

Portanto, as águas residuárias de banho de tingimento devem ser tratadas antes de serem descarregadas ao meio ambiente ou enviadas à estação de tratamento municipal.

Desta forma, os órgãos fiscalizadores se tornam essenciais no estabelecimento de leis para o tratamento e posterior despejo de águas residuárias têxteis. Dentre elas, podemos citar a Resolução Federal n^{o} 357, de 2005, redigida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de águas residuárias. O artigo 24 instrui que: “o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostas na Resolução e em outras normas aplicáveis”.

Após a intensificação das exigências por parte dos órgãos fiscalizadores ambientais, coube às indústrias se adequarem, tornando os custos para o tratamento de águas residuárias têxteis maiores. Assim, a procura por tratamentos viáveis

financeiramente e que removam em sua maioria os contaminantes presentes nas águas residuárias, ou seja, as tornem aptas ao descarte em corpos hídricos, se tornou necessária.

Vários métodos químicos, físicos e biológicos estão disponíveis para tratamento de águas residuárias contendo corantes, mas o parâmetro cor é difícil de remover por processos de tratamento convencionais. A escolha do tratamento mais eficaz e menos dispendioso depende dos corantes e dos métodos de tingimento utilizados durante a produção.

Surfactantes e corantes com alto peso molecular são removidos com sucesso pelo processo de coagulação/floculação, seguidos por sedimentação, flotação e filtração. A principal vantagem dos processos convencionais, como coagulação/floculação, é a descoloração das águas residuárias devido à remoção de moléculas de corante. Outros tipos de tratamento podem produzir uma decomposição parcial dos corantes, o que pode conduzir a um composto aromático ainda mais prejudicial e tóxico (GOLOB *et al.* (2005)).

A principal desvantagem do processo de coagulação/floculação é a produção de lodos. No entanto, esta quantidade pode ser minimizada se aplicados diferentes coagulantes, e se o volume de efluente a ser tratado for menor.

Muitos estudos já relataram os problemas associados ao uso de coagulantes inorgânicos a base de sais de ferro e alumínio, como a geração de um lodo químico não biodegradável (SCHMITT (2011)). Desta forma, o uso de coagulantes orgânicos têm se destacado no processo de tratamento de águas residuárias têxteis, pois os mesmos apresentam como diferencial em relação aos inorgânicos o baixo custo e a geração de menores volumes de lodo, além da vantagem de serem biodegradáveis.

Atualmente, alguns exemplos de coagulantes orgânicos que vêm sendo utilizados para o tratamento de águas residuárias de diversos segmentos industriais são as sementes de *Moringa oleifera* lam (PATEL *et al.* (2012)) e a Quitosana (SZYGULA *et al.* (2008)), apresentando resultados satisfatórios.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação no tratamento de efluente têxtil, para remoção de cor, turbidez, concentração de corantes e DQO, gerando a menor quantidade de lodo possível.

Como objetivos específicos, podemos citar:

1. Caracterizar a água residuária provinda de indústria têxtil segundo os parâmetros cor, turbidez, DQO, absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente, pH e temperatura.
2. Realizar ensaios de coagulação/floculação com coagulantes inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico) e orgânicos (sementes de *Moringa oleifera* lam extraídas em NaCl e KCl), e avaliar estes dados estatisticamente.
3. Determinar o pH e as concentrações ideais dos coagulantes orgânicos e inorgânicos através de ensaios em *Jar Test*.
4. Determinar as condições operacionais ideais de agitação e sedimentação.
5. Verificar a eficiência na remoção de cor, turbidez, DQO e absorbância de cada corante presente nas águas residuárias têxteis.
6. Verificar a mudança ou não do pH da água residuária após o tratamento.
7. Avaliar a geração de lodo de cada coagulante orgânico e inorgânico estudado.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil caracteriza-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. A mesma representa grande importância na economia brasileira, sendo uma das maiores do mundo (LAMBRECHT, 2007).

A indústria têxtil apresenta um panorama bastante favorável ao crescimento do setor no Brasil. Apesar de ser uma atividade indispensável, tem sido considerada de alto impacto ao meio ambiente, principalmente devido à produção de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos orgânicos (MONEGO, 2007) e tóxicos (FURLAN *et al.*, 2010), além de elevadas colorações (PAPIC *et al.*, 2004). Vários corantes utilizados no processo de tingimento mostram-se altamente tóxicos à biota aquática (ou podem ser biologicamente transformados em toxicidade para as espécies da biota) podendo causar interferência no processo da fotossíntese natural do meio (MONEGO, 2007).

Diferentemente do aplicado atualmente em indústrias têxteis, no passado os setores industriais somente procuravam melhorar as propriedades da matéria-prima, ao menor custo possível, tornando a relação custo/benefício mais atraente ao consumidor. Atualmente, as indústrias se preocupam com todos os aspectos legais e ambientais, de modo a não gerar efluentes difíceis de tratar, o que aumenta o custo final do produto (SOTTORIVA,2006).

Por possuir muitas etapas em seu processo produtivo, a indústria têxtil torna-se complicada. Os principais impactos ambientais da cadeia têxtil vêm dos chamados “processos molhados”, que fazem parte do acabamento têxtil da mesma (AHMAD *et al.*, 2007).

As águas residuárias da indústria têxtil são o centro atual da atenção. Sua descoloração é tema de discussão e regulamentação em muitos países, conscientes de que a água é um bem valioso que deve ser protegido (PRIGIONE *et al.*, 2008).

2.1.1 Indústria têxtil no Brasil

O setor têxtil e de confecção brasileiro têm destaque no cenário mundial, não apenas por seu profissionalismo, criatividade e tecnologia, mas também pelas dimensões de seu parque têxtil: é a quinta maior indústria têxtil do mundo, o segundo maior produtor de denim, que é um tipo de tecido de algodão, e o terceiro na produção de malhas. Autossuficiente na produção de algodão, o Brasil produz 9,8 bilhões de peças confeccionadas ao ano (ABIT, 2012).

A cadeia têxtil brasileira inclui empresas produtoras de fibras naturais, artificiais e sintéticas, incluindo fiações, beneficiadoras, tecelagens e confecções, contando com um total de 30 mil empresas instaladas por todo o território nacional, que empregam 1,7 milhão de trabalhadores (ABIT, 2012).

O relatório anual divulgado pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2012), referente ao ano de 2011, nos mostra que:

1. O faturamento da cadeia têxtil e de confecção foi de US$ 67,3 bilhões, contra US$ 60,5 bilhões em 2010, apresentando um crescimento de aproximadamente 11%;
2. Os investimentos no setor são estimados para US$ 2,5 bilhões, contra US$ 2 bilhões em 2010;
3. Além dos 1,7 milhões de empregados diretos, o setor gera 8,0 milhões se adicionarmos os indiretos, dos quais 75,0% são de mão de obra feminina;
4. É o 2º. maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos;
5. É o segundo maior produtor e terceiro maior consumidor de denim do mundo;
6. Representa 16,4% dos empregos e 5,5% do faturamento da indústria de transformação brasileira;
7. O Brasil é autossustentável em sua principal cadeia, que é a do algodão, com produção de 1,5 milhões de toneladas, em média, para um consumo de 900 mil toneladas;
8. Com a descoberta do pré-sal, o Brasil deixará de ser importador para tornar-se potencial exportador para a cadeia sintética têxtil mundial;
9. A indústria têxtil tem quase 200 anos no país.

2.2 PROCESSAMENTO DA INDÚSTRIA TÊXTIL

O processamento têxtil possui várias etapas, que se iniciam com a recepção da matéria prima, seguida de fiação, tecelagem, acabamento e confecção.

Algumas etapas ocorrem a seco, portanto não geram águas residuárias. Dentre elas podemos citar a fiação e a tecelagem.

Mas, nas etapas de acabamento, entre as quais podemos citar tingimento e estamparia, são gerados elevados volumes de água residuária têxtil (BRAILE E CAVALCANTE, 1993).

Na fiação ocorre a formação de fios (BASTIAN, 2009), e a matéria prima é processada em abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras (BRAILE E CAVALCANTE, 1993). Esta etapa não gera água residuária, apenas resíduos sólidos como fios, cones, entre outros, e efluentes gasosos, na forma de materiais particulados.

Segundo Bastian (2009), a etapa seguinte, chamada de tecelagem, é conhecida como a etapa de formação de tecidos. Nesta, os fios crus são transformados em tecidos, com o auxílio de teares. Esta etapa também ocorre a seco.

Na sequência, a etapa de acabamento, que inclui a desengomagem, o tingimento e a estamparia, também conhecida como processos molhados (BASTIAN, 2009), é uma importante fonte geradora de água residuária (BRAILE E CAVALCANTE, 1993).

A etapa de acabamento, que gera água residuária, pode ser dividida em (ABRAHÃO E SILVA, 2002 citado por MONEGO, 2007):

1. Tratamento prévio ou preparação: operações com a finalidade de tornar apto o material a ser tingido, estampado ou receber um acabamento (conhecido como alvejamento).
2. Tingimento: etapa onde ocorre a coloração da fibra têxtil. Podem ser utilizadas substâncias como resinas e tensoativos para acabamento.
3. Estamparia: aplicação de alguma superfície na fibra têxtil. Também podem ser utilizadas resinas e tensoativos para acabamento.

A etapa de tingimento pode ser contínua ou descontínua. O tingimento descontínuo se utiliza de máquinas de tingimento, onde são adicionados a fibra têxtil e o banho com o corante, e permanecem em contato até ocorrer o equilíbrio entre estas duas

fases. Neste processo, existe a necessidade de controle de temperatura e dos auxiliares químicos utilizados, para que sejam obtidas as condições ótimas de tingimento, pois a fixação do corante na fibra depende das variáveis calor e produtos químicos utilizados. Após o tingimento, o tecido é lavado para remover os corantes não fixados e os auxiliares utilizados (ABRAHÃO E SILVA, 2002 citado por MONEGO, 2007).

A vantagem do processo de tingimento contínuo é a rapidez. Neste processo, o banho de impregnação permanece estacionário, enquanto o substrato passa continuamente por ele, é prensado mecanicamente e fixado por calor seco, vapor ou por repouso prolongado. Há contato frequente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou dos dois, e o corante se desloca do banho para a fibra (TWARDOKUS, 2004).

As etapas de tingimento e lavagem de vestuário, também conhecidas como processos molhados, são realizadas em um tipo especial de indústria têxtil, as lavanderias industriais. No início, as lavanderias industriais se limitavam a processos de lavagem de peças confeccionadas. Com o aumento da competitividade do mercado, as lavanderias tiveram que buscar alternativas para melhorar o faturamento, incluindo, desta forma, o processo de tingimento, em meados de 1980. Com o desenvolvimento de novos corantes, houve um aumento substancial de produção nas lavanderias em 1995 (SCHIMMEL, 2008).

A última etapa do processamento têxtil é a confecção, onde são aplicadas tecnologias para os produtos têxteis, e onde ocorre também a incorporação de acessórios, para então se obter o produto pronto, com valor agregado (MONARIN, 2012).

2.3 ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL

A indústria têxtil possui um dos processos de maior geração de água residuária, contribuindo quantitativa e qualitativamente com a carga poluidora descartada em corpos hídricos: os despejos provenientes deste setor são compostos, em sua maioria, por sais orgânicos e complexos. Segundo Peruzzo (2003), para a produção de um quilograma de tecido de algodão utiliza-se de 200 a 400 litros de água no processo.

A água residuária têxtil é composta pelas águas residuárias provenientes dos processos molhados do processamento têxtil, como tingimento, estamparia e desengomagem. Contudo, a cor na água residuária é proveniente principalmente dos

processos de tingimento, em que os corantes não fixados à fibra são eliminados nas mesmas.

Entre todos os poluentes que podem atingir e modificar a qualidade das águas, os agentes colorantes são os mais facilmente detectados e têm sido motivo de constantes reclamações e penalidades sofridas pelas empresas que lançam estes efluentes. A cor no efluente, além do aspecto estético, impede a penetração de luz, perturbando assim o processo biológico (AHMAD *et al.,* 2007). Apesar disto, não existe consenso mundial com relação ao modo de detecção da cor em corpos d'água nem dos limites legais aceitáveis (BELTRAME, 2006).

Como características gerais as águas residuárias têxteis apresentam pH variando entre 8 e 11; a cor depende do corante usado com predominância; o teor de sólidos totais varia de 1000,0 a 1600,0 mg L^{-1}; a DBO de 200,0 – 600,0 mgO_2 L^{-1}; a alcalinidade total de 300,0 – 900,0 mg L^{-1}; o teor de sólidos em suspensão de 30,0 – 50,0 mg L^{-1}; e o teor de cromo, às vezes, é superior a 3,0 mg L^{-1} (SOTTORIVA, 2006), além de possuir baixa degradabilidade (JOO *et al.*, 2007).

A disposição de águas residuárias têxteis em corpos receptores pode ser tóxica para a vida aquática. Além disso, os mesmos podem ser mutagênicos e carcinogênicos, causando danos graves para seres humanos, tais como disfunção de órgãos como o rim. Mesmo a presença de concentrações muito baixas de corantes na água residuária é visível e considerada indesejável, necessitando de remoção antes do envio do efluente ao ambiente (MOGHADDAM *et al.*, 2010a; SHI *et al.*,2007).

Atualmente, as indústrias têxteis têm retirado dos seus processos corantes que contenham metais pesados, passando a empregar os chamados corantes ambientalmente corretos (biodegradáveis), mesmo assim, estes poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (MANENTI, 2011).

Os corantes reativos apresentam baixa ou média fixação à fibra, podendo restar na água residuária até 50 % dos corantes utilizados no tingimento (BELTRAME, 2006).

A Tabela 1 apresenta o percentual de corantes não fixados à fibra, de acordo com a classe de cada corante.

Tabela 1.Percentual de corantes não fixados à fibra descarregados na água residuária

Classe de corante	Perda na água residuária(%)
Ácido	7,0 – 20,0
Direto	5,0 – 20,0
Disperso	1,0 – 20,0
Reativo	10,0 – 50,0
Sulfuroso	10,0 – 40,0
Tina	5,0 – 20,0

Fonte: Beltrame (2006)

Águas residuárias têxteis provenientes de tingimentos com corantes reativos não são consideradas tóxicas, mas podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais. Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo, cuja classe pertence a maior parte dos corantes reativos (BELTRAME, 2006).

O impacto ambiental pode ser agravado se a água residuária têxtil apresentar altos valores de DBO e DQO quando do seu lançamento no corpo hídrico, o que pode acarretar numa superpopulação de algas, alterando a fotossíntese e consequentemente diminuindo o teor de oxigênio, afetando tanto a flora quanto a fauna aquática.

A resolução 357/05, do CONAMA, nos diz que:

1. As águas residuárias de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançadas direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.
2. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de águas residuárias industriais, mesmo que tratadas.
3. Nas demais classes de água, o lançamento de água residuária deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes.

O parâmetro cor não aparece com valores máximos fixos nas legislações brasileiras, apesar de ser um dos mais importantes a ser considerado. A resolução citada acima estabelece que o lançamento da água residuária não poderá alterar as características originais do corpo receptor, ou seja, não será permitido o despejo de água residuária que ocasione alterações visíveis.

Portanto, um tratamento eficaz para a remoção dos poluentes presentes na água residuária têxtil, dentre eles a cor, se faz necessário antes do envio da mesma aos corpos hídricos.

2.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL

A literatura disponível mostra um grande número de métodos convencionais de descoloração bem estabelecidos, envolvendo processos químicos, físico-químicos e biológicos, assim como alguns processos avançados. No entanto, não existe um único método economicamente e tecnicamente viável para resolver este problema e, geralmente, dois ou três métodos têm que ser combinados a fim de atingir um nível adequado de remoção de cor (BELTRAME, 2006).

Segundo Schmitt (2011), para se projetar uma estação de tratamento de águas residuárias, algumas questões precisam ser analisadas, como a qualidade do efluente a ser tratado e o destino final do mesmo (lançamento no corpo receptor, reuso ou outro destino), entre outras.

O tratamento de águas residuárias contempla três etapas principais (RENAULT, 2009):

1. Tratamento primário ou pré-tratamento, que pode utilizar métodos mecânicos, físicos e químicos.
2. Tratamento secundário ou purificação, usando método químico ou biológico.
3. Tratamento adequado do lodo se houver geração.

As indústrias buscam tratamentos com menos efeitos adversos ao meio ambiente, com custo acessível e possibilidade de reuso da água residuária tratada. Desta forma, têm-se buscado, por parte de pesquisadores, tratamentos alternativos combinados ou não aos tratamentos convencionais, com o objetivo de atender às novas demandas do mercado e as exigências legais (SCHMITT, 2011).

A abundância de métodos físico-químicos para pré-tratamento, pós-tratamento ou tratamento principal tem sido investigada por vários pesquisadores em todo o mundo (VERMA *et al.*, 2012).

Um dos métodos mais comumente conhecidos é o de filtração, tais como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Na indústria têxtil, estes métodos de filtração podem ser utilizados tanto para filtragem e reciclagem de pigmento, quanto para branqueamento de águas residuais (VERMA *et al.*, 2012). A temperatura e composição química específica das águas residuárias determina o tipo e a porosidade do filtro a ser aplicado, sendo a tecnologia de membranas um método muito eficiente para remoção de corantes de águas residuárias têxteis (AHMAD *et al.*, 2007).

No entanto, os inconvenientes principais da tecnologia de membranas são o alto custo, a incrustação frequente da membrana, a exigência de pré-tratamentos diferentes dependendo do tipo de água residuária e a produção de banho de tingimento concentrado, o qual ainda precisa de tratamento adequado antes de sua eliminação segura para o meio ambiente (ROBINSON *et al.*, 2001).

Para filtração por membranas, adequadas unidades de pré-tratamento para remoção de sólidos solúveis são quase obrigatórias para aumentar o tempo de vida das mesmas, o que torna o processo ainda mais caro (VERMA *et al.*, 2012).

Outro método popular no tratamento de águas residuárias têxteis é a técnica de adsorção. O método para remoção de cor é baseado na afinidade de diversos corantes por adsorventes. A adsorção é influenciada por fatores físicos e químicos, tais como interações de corantes e adsorvente, área de superfície das partículas, temperatura, pH e tempo de contato (PATEL *et al.*, 2010).

Os principais critérios para a seleção de adsorventes são baseados em características como alta afinidade, capacidade de adsorção e possibilidade de regeneração do adsorvente (VERMA *et al.*, 2012). Carvão ativado é mais comumente usado como adsorvente por ser eficaz para muitos corantes (MONARIN, 2012; LAMBRECHT, 2007, SCHIMELL, 2008). No entanto, a eficiência é diretamente dependente do tipo de material utilizado para fazer o carvão ativado, e as características das águas residuárias (ROBINSON *et al.*, 2001). Também são muito utilizados adsorventes adquiridos a partir de resíduos agroindustriais e plantas, entre outros, conhecidos como biossorventes (CERVELIN, 2010). Outra forma de adsorvente a ser citado, que apresenta alta área superficial e alta eficiência de remoção, são as resinas.

Algumas limitações desta tecnologia estão em gastos excessivos para eliminação ecológica dos adsorventes e custo de manutenção e pré-tratamento das águas residuárias para reduzir a quantidade de sólidos solúveis abaixo da faixa aceitável antes da alimentação na coluna de adsorção (VERMA *et al.*, 2012).

Os métodos químicos envolvem principalmente a utilização de agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e permanganato (MnO_4^-), para alterar a composição química do composto ou grupos de compostos, por exemplo, corantes. Entre estes oxidantes, o ozônio é amplamente utilizado devido à sua elevada reatividade com corantes e eficiência em remoção. No entanto, o mesmo não é eficiente em corantes insolúveis dispersos e corantes a cuba, que reagem lentamente (VERMA *et al.*, 2012).

Coagulação/floculação envolve a adição de produtos químicos ou biológicos no tratamento de águas residuárias, para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos e facilitar sua remoção por sedimentação (VERMA *et al.*, 2012). O método é usado para remoção de materiais residuais em suspensão ou na forma coloidal, e é considerado o pré-tratamento mais bem sucedido no tratamento de água (LEIKNES, 2009).

O processo biológico consiste na agitação da água residuária na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (BITTON, 2005). Estes processos apresentam limitações econômicas, pois ocupam grande espaço para serem executados em alguns casos, além de baixa eficiência de remoção de cor, formação de intermediários tóxicos e, também, o inconveniente de não poderem ser usados com alguns tipos de corantes em altas concentrações (SCHIMMEL, 2008).

Cada processo possui sua própria restrição em termos de custo, viabilidade, funcionalidade, impacto ambiental, geração de lodo, necessidade de pré-tratamento, teor de produtos orgânicos removidos e geração de intermediários potencialmente tóxicos. A escolha do processo depende de aspectos econômicos, fatores operacionais como dosagens de produtos químicos, eficiência desejada, quantidade de lodo produzida, grau de inibição ou de substâncias recalcitrantes presentes e da classe de corante a ser tratada (BELTRAME, 2006).

A Tabela 2 apresenta as principais tecnologias utilizadas na descoloração de águas residuárias têxteis contendo corantes reativos.

Tabela 2. Tecnologias usadas na descoloração de águas residuárias têxteis contendo corantes reativos

Processo	Característica	Estágio	Desempenho	Limitações
Biológico	Aeróbios (lodos ativados)	Tratamento principal	Reduz DBO, COT, N, P	Remoção da cor e DQO insatisfatória, lodo residual
Biológico	Anaeróbio (leito fixo)	Tratamento principal	Boa redução da DQO e da cor com bactérias específicas	Degradação parcial do corante, tempo de retenção
Biológico	Seqüencial anaeróbio/ Aeróbio	Tratamento principal	Melhor remoção da DQO, cor e agentes tóxicos	Resultados específicos para alguns corantes, geração de lodo
Biológico	Fungos	Tratamento principal	Completa descoloração	Funcional para corantes específicos
Biológico	Enzimas	Tratamento secundário	Completa descoloração	Necessita tratamento secundário para a eliminação das enzimas
Adsorção	Carvão ou outros adsorventes de baixo custo	Pré ou pós-tratamento	Não produz intermediários, reuso da água	Alto custo de disposição ou regeneração do adsorvente
Membrana	Ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa	Pós-tratamento	Remove todos os tipos de corantes, reutilização da água e sal	Disposição do concentrado, alto custo, entupimentos e durabilidade da membrana, necessita pré-tratamento
Coagulação/ floculação	Polieletrólitos catiônicos	Pré, principal ou pós-tratamento	Boadescoloração com floculante catiônico, reutilização da água	Geração e disposição do lodo, altas dosagens de produtos químicos

Fonte: BELTRAME (2006).

2.5 TIPOS DE LIGAÇÕES DE CORANTES

Guaratini e Zanoni (2000) descreveram a forma de fixação da molécula do corante às fibras, que é feita geralmente em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações:

1. Interação através de ligação iônica: são tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos típicos desta interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

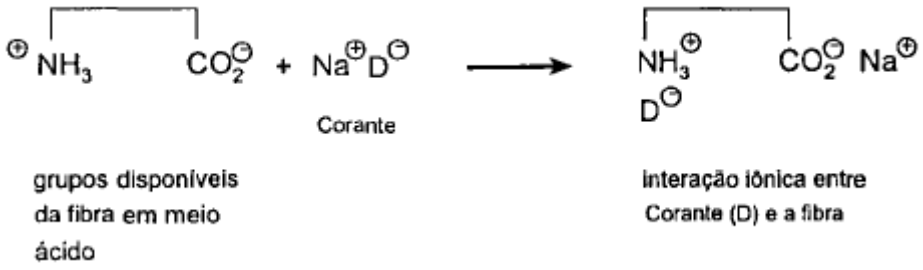

Figura 1. Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

2. Interações por ligações de van der Waals: são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.
3. Interações ligação de hidrogênio: são tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentes ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

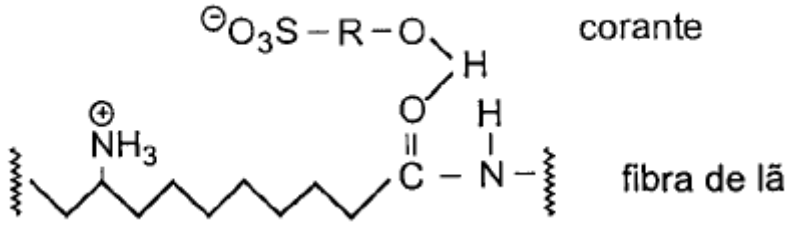

Figura 2. Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

4. Interações por ligações covalentes: são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

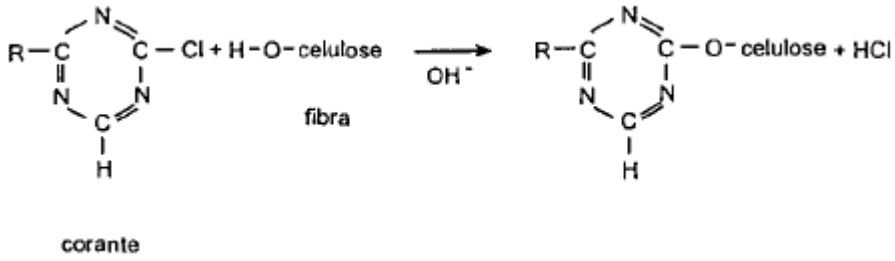

Figura 3. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão. Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

2.6 CORANTES

Os corantes geralmente são moléculas compostas de dois grupos: um cromóforo, que é responsável pela cor e um reativo, que une o corante à fibra.

Corantes têxteis são compostos orgânicos que têm por finalidade conferir cor a uma determinada fibra, sob condições de processo pré-estabelecidas. Os corantes têxteis são substâncias que ficam impregnadas às fibras têxteis reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento. Para cada tipo de fibra existe uma determinada categoria de corante. Para as fibras celulósicas, como o algodão, seda e o rayon, são aplicados os corantes reativos, diretos, azóicos, sulfurosos e a cuba. No caso das fibras sintéticas, como poliéster, utilizam-se corantes dispersos; e para o nylon (poliamida), os corantes ácidos. No caso da seda, os corantes reativos, e para a lã, corantes ácidos e reativos (ABIQUIM, 2012).

Os corantes pertencem a um grupo de materiais conhecidos como colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm (CERVELIN, 2010).

A disponibilidade de corantes no mercado é significativa, possuindo características específicas e definidas, sendo o corante aplicado segundo o tipo de fibra a ser colorida. A utilização destes compostos é muito variada, uma vez que as tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda das diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos das águas residuárias, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações distintas. Muitos desses corantes também são recalcitrantes, isto é, permanecem no ambiente de forma inalterada compondo assim a maior dificuldade no tratamento da água residuárias têxtil (KUNZ *et al.*, 2002).

Alguns grupos cromóforos, presentes em corantes e utilizados atualmente, estão apresentados na Figura 4. Os mesmos são responsáveis pela cor característica do corante.

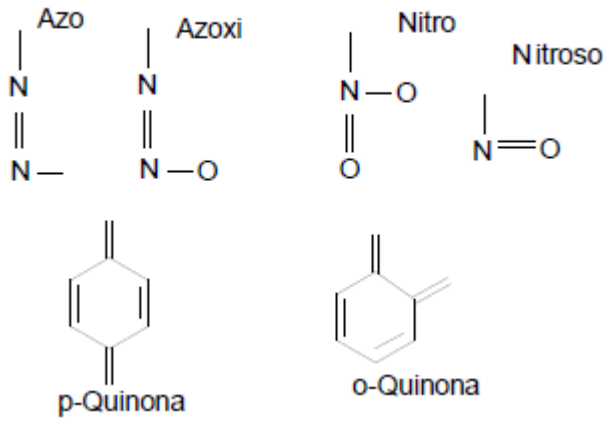

Figura 4. Grupos cromóforos constituintes dos corantes. Fonte: MONEGO (2007)

Os mais representativos e largamente utilizados são os da família azo corante, que representam cerca de 60% do mercado mundial de corantes, sendo amplamente utilizados no tingimento da fibra têxtil (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

Entre outros, os corantes azo são considerados os mais prejudiciais, devido ao seu caráter mutagênico e carcinogênico (KUNZ *et al.*, 2002).

A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de acabamento do processamento têxtil. Entretanto, todo o

processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

No processo de tingimento, as características técnicas que se deseja atingir em matéria de solidez como, por exemplo, à luz e à fricção, além da afinidade tintorial (capacidade das fibras têxteis de absorver corantes) são os fatores que influenciam na aplicação de um tipo de corante (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.7 CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Os corantes podem ser classificados de duas formas. A primeira, de acordo com sua estrutura química e a segunda de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Guaratini e Zanoni (2000) citam os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação.

Corantes reativos: contém um grupo reativo capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem vários tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Portanto, este grupo de corantes apresenta como característica o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, além de alta solubilidade.

Corantes diretos: este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. Classe de corante bastante comercializada, que apresenta como vantagem alto grau de exaustão durante a aplicação e consequentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes azóicos: são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Neste processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. Após isto, é adicionado

um sal de diazônio, que provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. A vantagem dos corantes azóicos está no alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

Corantes ácidos: o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada.

Corantes a cuba: também chamados de corantes à tina e de redução, são insolúveis em água. Através de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transforma-se em um composto solúvel de forma leuco. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura do algodão. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

Corantes de enxofre: se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, sendo altamente insolúveis em água. Desta forma, para aplicação, são solubilizados com sulfureto de sódio, e são reoxidados novamente sobre a fibra pelo contato com o ar.

Corantes dispersos: constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra sintética. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido, e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como acetato de celulose, nylon, poliester e poliacrilonitrila.

Corantes pré-metalizados: utilizados principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Como forma complexos com estes íons, a desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal, geralmente o cromo, nas águas de rejeito.

Corantes branqueadores: são aplicados para diminuir a aparência amarelada das fibras têxteis no estado bruto, que apresentam esta característica por serem compostas primariamente de materiais orgânicos. São também chamados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.

2.8 CORANTES REATIVOS

Corantes reativos são muito usados pela sua propriedade de ligarem-se às fibras têxteis por meio de ligações covalentes, porém, sua proporção de fixação nos tecidos é variável, por volta de 60 a 90%. Por esta razão, quantidades substanciais de corantes são descartadas nas águas residuárias (BERTAZZOLI E PELEGRINI, 2002).

Devido a sua própria natureza, os corantes reativos são detectáveis pelo olho humano em concentrações na faixa de $5{,}0\ \mu g\ L^{-1}$ (BERTAZZOLI E PELEGRINI, 2002).

A ligação covalente, característica dos corantes reativos, confere maior estabilidade à cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes (MONEGO, 2007).

Os corantes reativos surgiram em 1956, de forma a agrupar características como facilidade de aplicação, solidez, diversidade de cores e cores brilhantes obtidas, e desde então estão entre os mais consumidos mundialmente. Até o surgimento dos corantes reativos, existiam quatro classes de corantes desenvolvidas para o tingimento do algodão, que era a fibra mais consumida, mas as mesmas não conseguiam conciliar as características citadas acima (BELTRAME, 2006).

No Brasil, a maior procura por corantes se resume à classe dos reativos, sendo o país o responsável por 4% do consumo mundial. Isto se deve à grande produção interna de algodão e às características climáticas do país, fazendo com que 57% da indústria

têxtil nacional seja direcionada para esta fibra (GUARATINI E ZANONI, 2000). Mundialmente, assim como no Brasil, é a mais importante classe de corantes utilizada atualmente, contabilizando cerca de 50% do mercado de corantes (BELTRAME, 2006).

Mais de 60% dos tingimentos com corantes reativos utilizam o método descontínuo (por esgotamento). Neste tipo de processo, os corantes devem apresentar alta afinidade, pois devem deslocar-se do banho para a fibra, sendo essencial que haja agitação mecânica do banho e/ou da fibra (TWARDOKUS, 2004).

Abaixo, serão descritas as principais características dos corantes utilizados neste trabalho.

2.8.1 Corante reativo Vermelho Procion HE-7B e Laranja Procion HER

Os corantes presentes na água residuária do presente estudo pertencem à classe dos reativos, possuindo como grupo cromóforo o grupo azo, sendo o fabricante de ambos a indústria Dystar.

Os mesmos são aplicados sobre as fibras por método descontínuo (esgotamento), exigindo assim alta agitação mecânica do banho ou da fibra.

Ambos os corantes são utilizados para tingimento de algodão e viscose, e o corante Laranja Procion HER produz laranjas brilhantes, além de poder ser utilizado como componente amarelo. O Vermelho Procion HE-7B produz vermelhos profundos e tons tricromáticos (três cores) (DYSTAR, 2012).

O corante reativo Vermelho Procion HE-7B, também conhecido como vermelho reativo 141, possui fórmula molecular $C_{52}H_{34}O_{26}S_8Cl_2N_{14}$, massa molecular 1596 g, e sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 5.

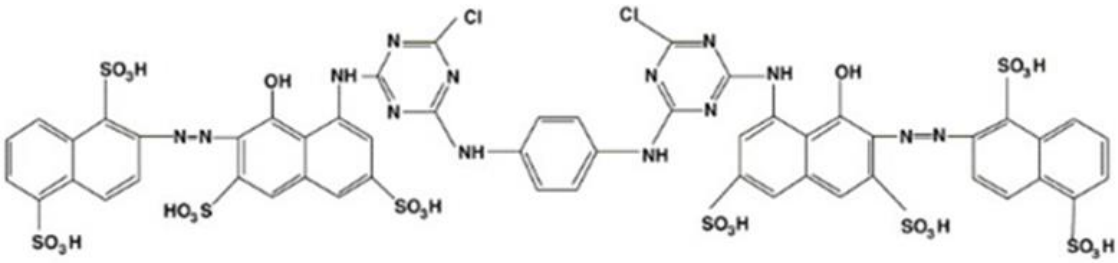

Figura 5. Estrutura química do corante Vermelho Procion HE-7B. Fonte: García-Montaño *et al*, (2006)

O corante reativo Laranja Procion HER, também conhecido como laranja reativo 84, possui fórmula molecular $C_{58}H_{30}O_{26}S_8Cl_2N_{14}Na_8$, massa molecular 1850 g, e sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 6.

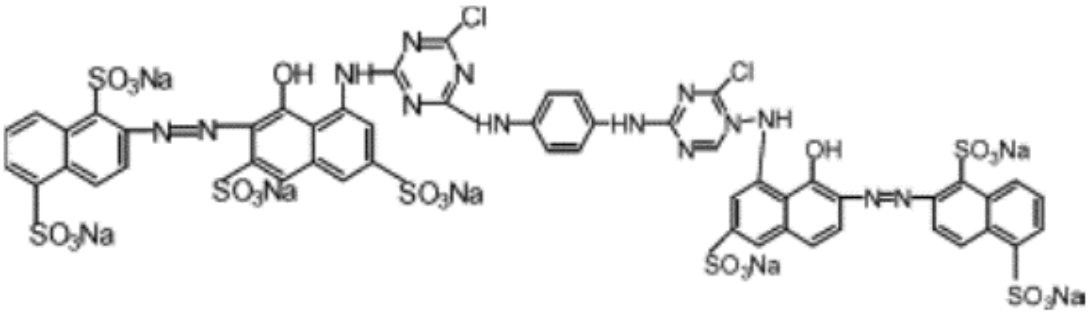

Figura 6. Estrutura química do corante Laranja Procion HER. Fonte: NURHAYATI *et al.*

2.9 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Coagulação/floculação é um processo de tratamento primário frequentemente aplicado na purificação das águas residuais industriais, podendo ser utilizado também como tratamento secundário e terciário (RENAULT *et al.*, 2009). A vantagem do processo é o custo-benefício, a facilidade de uso e o consumo de energia, que é muito mais baixo que os tratamentos alternativos (SZYGULA *et al.*, 2009).

Pesquisas sobre coagulação/floculação mostram que esta é uma das tecnologias mais praticadas atualmente no tratamento de águas residuárias. Independentemente da geração considerável de lodo, ainda é muito usada em países desenvolvidos e em países em desenvolvimento (VERMA *et al.*, 2012), devido à sua eficiência e simplicidade de operação (MOGHADDAM *et al.*, 2010a).

A coagulação consiste em combinar em grandes agregados as partículas insolúveis e/ou a matéria orgânica dissolvida na água residuária, facilitando assim a sua remoção por flotação, sedimentação e estágios de filtração (RENAULT *et al.*, 2009).

A maior vantagem de processos convencionais como coagulação/floculação é a descoloração da água residuária, devido à remoção de moléculas de corantes da mesma, e não à decomposição parcial dos corantes, que pode ocorrer em outros tratamentos (GOLOB *et al.*, 2005).

Richter e Netto (1991) dizem que os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. Sendo a coagulação o processo através do qual o agente coagulante adicionado à água reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão, a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar. Após o processo de coagulação/floculação, a etapa seguinte é a sedimentação ou decantação, que separa da água os flocos, por ação da gravidade e inércia sobre os flocos e a água (SCHIMITT, 2011)

O processo de coagulação deve ser realizado com agitação intensa, também conhecido como etapa de mistura rápida, para que o coagulante e a água residuária interajam e o processo seja eficiente. O processo de floculação deve ocorrer em agitação moderada, também conhecida como etapa de mistura lenta, para que não ocorra a desagregação dos flocos já formados.

Richter e Netto (1991) dizem que as águas brutas que apresentam graus elevados de turbidez e cor, com presença de matéria coloidal, exigem processos convencionais de tratamento, que incluem a coagulação química.

O processo de coagulação/floculação pode ser utilizado em operação em grande escala, com eficácia tanto no custo quanto na operabilidade. Uma limitação desta técnica é que alguns corantes com baixos pesos moleculares, alta solubilidade e catiônicos podem não ser eficazmente removidos. A disposição do lodo produzido por coagulação pode ser outra restrição associada a esta técnica (SHI *et al.*, 2007).

No processo de coagulação/floculação, podem ser utilizados coagulantes com base inorgânica ou orgânica, e a decisão deve ser tomada avaliando-se a eficiência de cada classe, além da quantidade e tipo de lodo gerado, além do custo do processo.

O processo de coagulação/floculação com posterior sedimentação propicia a remoção de cor, turbidez e DQO da água residuária a ser tratada.

2.9.1 Mecanismo de coagulação

Embora a aplicação da coagulação no tratamento de água e águas residuárias possua uma longa história, os mecanismos envolvidos neste processo ainda não são completamente compreendidos. A coagulação é um processo que envolve uma série de

características físico-químicas. O tipo de coagulante aplicado pode desempenhar importante papel na remoção de poluentes (SHI *et al.*, 2007).

O tratamento envolve geralmente a dispersão de um ou vários produtos químicos reagentes, que desestabiliza as partículas coloidais, levando à formação de flocos menores. Ligações entre os flocos menores formam flocos grandes e densos, que são mais fáceis de separar (RENAULT *et al.*, 2009).

O principal objetivo do processo é a neutralização das cargas elétricas das partículas em suspensão. Para isto, podem ser adicionados coagulantes químicos ou polímeros (coagulantes orgânicos).

O processo de coagulação nem sempre é perfeito, podendo resultar em flocos pequenos quando a coagulação ocorre em baixa temperatura, ou produzir flocos frágeis que quebram quando sujeito a forças físicas. Não é apenas necessário superar estes problemas, mas também melhorar o processo para se obter uma boa qualidade de água residuária, e uma sedimentação rápida dos flocos formados. Para isto, podem ser utilizados produtos conhecidos como aditivos poliméricos (RENAULT *et al.*, 2009).

Sais baseados em ferro e alumínio, como sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico são coagulantes tradicionais.

A coagulação, portanto, resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva; este fenômeno depende da concentração do metal e pH final da mistura. O segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato entre elas e as impurezas presentes na água, neutralizando e/ou adsorvendo partículas para conseguir a remoção dos poluentes. Este processo é muito rápido, podendo ocorrer em segundos dependendo das demais características (pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas, etc.). Daí em diante há necessidade de agitação lenta, para que ocorram choques entre as impurezas, que se aglomeram formando partículas maiores, denominadas flocos. Essa etapa é denominada floculação (SHI *et al.*, 2007, FRANCO, 2009).

Alcalinidade, pH, temperatura e íons co-existentes podem afetar significantemente o efetivo tratamento com coagulantes tradicionais (SHI *et al.*, 2007) e orgânicos (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2009a).

As etapas seguintes são necessárias para que ocorra coagulação/floculação (SCHOENHALS, 2006 citado por SCHMITT, 2011):

1. Redução do potencial zeta (medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada ao redor da partícula e do meio em que ela se encontra)
2. Fornecimento de energia para provocar agitação e aumentar o número de choques
3. Adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas.

Para a ocorrência do processo de coagulação/floculação, é necessário o uso de coagulantes. No item a seguir, serão apresentadas algumas características inerentes aos mesmos.

2.10 COAGULANTES

Certo número de coagulantes está comercialmente disponível, mas alguns deles têm recebido atenção devido aos potenciais impactos que podem causar sobre a saúde.

Desta forma, os coagulantes podem ser divididos em inorgânicos e orgânicos.

2.10.1 Coagulantes inorgânicos

Os sais de alumínio e ferro são os mais utilizados no tratamento de águas residuárias, devido ao seu baixo custo. A principal desvantagem destes coagulantes está na produção de grande volume de lodo, apresentando ainda o agravante do mesmo não ser biodegradável.

Além disto, os mesmos baixam o pH da água residuária após tratamento, necessitando a correção do pH, encarecendo assim o custo do tratamento.

A utilização de sais inorgânicos, tais como cloreto de alumínio, sulfato de alumínio e cloreto férrico, tem sido evitada devido à sua possível contribuição para a doença de Alzheimer. Materiais a base de poliacrilamida são também frequentemente utilizados. No entanto, a possível liberação de monômeros é considerada prejudicial, pois os mesmos podem entrar na cadeia alimentar, causando potenciais impactos sobre a saúde (por exemplo, efeitos cancerígenos) (SZYGULA *et al.*, 2009).

Na sequência estão apresentadas as principais características dos coagulantes inorgânicos utilizados neste projeto.

2.10.1.1 Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio é o coagulante mais empregado em tratamento de águas residuárias. Seu desempenho é apreciado graças a seu baixo custo, facilidade de utilização e disponibilidade (RENAULT *et al.*, 2009), além da facilidade de transporte e produção em diversas regiões do Brasil (SILVA, 1999).

A coagulação com sulfato de alumínio é efetiva na faixa de pH entre 5,0 e 8,0 (SILVA, 1999).

Os flocos têm natureza inorgânica, dificultando a disposição final devido anão decomposição biológica (VAZ, 2009).

2.10.1.2 Cloreto férrico

Coagulante normalmente utilizado em tratamentos de águas residuárias. Reage em ampla faixa de pH, podendo atuar na faixa de 5,0 a 11,0.

Apresenta basicamente o mesmo problema do sulfato de alumínio, a natureza inorgânica do floco (lodo) e dificuldade de disposição final do mesmo.

2.10.2 Coagulantes orgânicos

A crescente demanda pela preservação do meio ambiente causou o desenvolvimento de tecnologias baseadas em polieletrólitos naturais, que podem substituir os coagulantes sintéticos (SZYGULA *et al.*, 2009)

Coagulantes naturais extraídos a partir de resíduos podem servir como alternativas aos polieletrólitos sintéticos, pois eles são biodegradáveis, seguros para a saúde humana, e possuem uma gama ampla para dosagem eficaz para floculação de suspensões coloidais. Uma vez que a maioria dos colóides naturais são negativamente carregados, polieletrólitos catiônicos são de particular interesse como coagulantes potenciais (SZYGULA *et al.*, 2009).

No próximo item estão apresentadas as principais características do coagulante orgânico utilizado no presente estudo.

2.10.2.1 Sementes de *Moringa oleifera* lam

A *Moringa oleifera* pertence à família Moringaceae (GALLÃO *et al.*, 2006). A árvore da *M. oleifera*, que pode chegar a dez metros de altura, é facilmente cultivada em partes da África e da Índia, além da América tropical e da Malásia (PRITCHARD *et al.*, 2010). Cresce em regiões desde as subtropicais secas e úmidas, até tropicais secas e florestas úmidas. É tolerante a seca, florescendo e produzindo frutos (DUKE, 1978 citado por GALLÃO *et al.*, 2006). Globalmente, 14 diferentes espécies foram identificadas, com as sementes produzidas em vagens de até 1,2 m. A árvore de *M. oleífera* pode produzir cerca de 2000 sementes por ano naturalmente. Com cultivo, pode chegar a 10 vezes esse valor, quantidade suficiente para tratar 60000 L de água por ano (PRITCHARD *et al.*, 2010).

Os frutos verdes, folhas, flores e sementes torradas têm alto valor alimentar e são consumidos em muitas partes do mundo, além de que todas as partes da planta têm valor medicinal. Suas sementes possuem importância industrial, já que produzem um óleo usado para lubrificar maquinarias delicadas (GALLÃO *et al.*, 2006).

As sementes de *M. oleifera* também podem ser citadas como o coagulante orgânico mais utilizado no tratamento de águas residuárias em geral (PRITCHARD *et al.*, 2010).

Alguns estudos utilizando a semente da *M. oleifera* mostram o sucesso desta como coagulante (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2009a; PATEL *et al.*, 2012), além de apresentar como vantagem a não toxicidade a humanos e animais (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995) eo menor volume de lodo biodegradável gerado (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2009a).

O tratamento com extrato de *M. oleifera* independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa faixa de pH entre 2,0 e 12,0 dependendo do tipo de efluente. Além disto, não causa problemas de corrosão, tem baixo custo (BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2009a) e não altera o pH da água (NDABIGENGESERE *et al.*, 1998).

A semente de *M. oleifera* apresenta uma proteína catiônica de alto peso molecular, que é o agente ativo de coagulação (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995).

CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os materiais e métodos, além dos procedimentos experimentais e analíticos que foram utilizados para avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação/sedimentação no tratamento da água residuária têxtil. A Figura 7 apresenta um fluxograma das atividades que foram desenvolvidas.

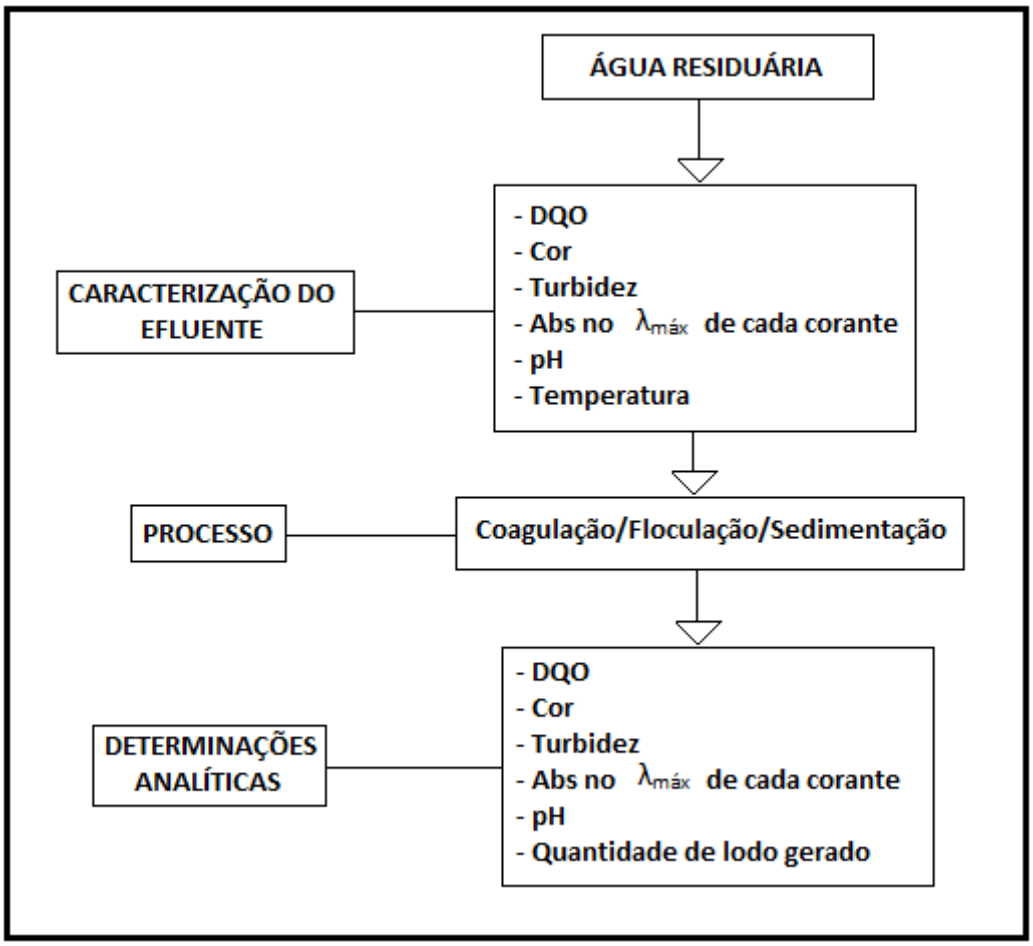

Figura 7. Fluxograma das atividades

3.1 ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária têxtil utilizada nos experimentos de coagulação/floculação foi fornecida por uma tinturaria industrial instalada na região próxima a Maringá/PR. Como atividade principal do empreendimento se destaca o tingimento e acabamento de tecidos em malha para terceiros.

As águas residuárias têxteis possuem elevada coloração, além de excessiva carga de poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo necessário seu tratamento para atender às exigências de lançamento em corpo hídrico receptor, conforme legislação vigente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A água residuária foi coletada logo após a operação de tingimento da malha, após sua saída do equipamento onde ocorre este processo.

Após a coleta, a mesma foi homogeneizada, fracionada em frascos de 5,0 litros e armazenada em refrigerador.

Para a caracterização, foram avaliados os parâmetros pH, temperatura no tanque de tingimento ($°C$), DQO (mg O_2 L^{-1}), cor aparente (mg PtCo L^{-1}), turbidez (NTU) e absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente no mesmo.

3.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

Foram realizados ensaios de coagulação/floculação/sedimentação em equipamento *Jar-Test* microcontrolado marca Milan, modelo JT-103, com o intuito de avaliar a eficiência dos diferentes coagulantes estudados.

3.3.1 Soluções coagulantes

Foram realizados ensaios com os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e cloreto férrico e com o coagulante orgânico produzido com sementes de *Moringa oleifera* Lam extraídas com soluções salinas de cloreto de sódio (MO-NaCl) e cloreto de potássio (MO-KCl) ambas 1,0 mol L^{-1}. As soluções foram utilizadas imediatamente após o preparo.

3.3.1.1 Sulfato de alumínio

Para os testes de coagulação/floculação com sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$.(14-18)H_2O), dissolveram-se 10,0 g do mesmo, da marca Vetec, em um litro de água

destilada. Desta forma, se obteve a solução padrão de sulfato de alumínio, de concentração 10000 mg L^{-1}.

A partir de diferentes volumes desta solução padrão, foram realizados os testes de coagulação/floculação.

3.3.1.2 Cloreto férrico

Para os testes de coagulação/floculação com cloreto férrico ($FeCl_3.6H_2O$), dissolveram-se 10,0 g do mesmo, da marca Vetec, em um litro de água destilada. Desta forma, se obteve a solução padrão de cloreto férrico, de concentração 10000 mg L^{-1}.

A partir de diferentes volumes desta solução padrão, foram realizados os testes de coagulação/floculação.

3.3.1.3*Moringa oleifera* lam

As sementes de *Moringa oleifera* lam foram obtidas em parceria com a Universidade Estadual de Maringá – UEM.

Foram preparados extratos distintos de *M. oleifera*, com soluções salinas de cloreto de potássio 1,0mol L^{-1} (MO-KCl) e cloreto de sódio 1,0 mol L^{-1} (MO-NaCl).

Ambas as soluções coagulantes foram preparadas triturando-se 5,0 g de sementes de *Moringa oleifera* mais 100 mL de solução de cloreto de potássio ou cloreto de sódio 1,0mol L^{-1} em um blender, em seguida essa mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos para extração dos compostos ativos presentes na semente. Após agitação, a mistura foi filtrada a vácuo, obtendo-se assim o extrato (mistura filtrada), de 50000 mg/L, que foi utilizada de imediato nos ensaios de coagulação/floculação. As dosagens do coagulante foram retiradas diretamente do extrato. Estes procedimentos seguiram metodologia adaptada, descrita por Beltran-Heredia *et al.* (2009a).

3.3.2 Condições ideais de agitação para ensaio de coagulação/floculação/sedimentação utilizando os coagulantes inorgânicos e orgânico

Com base na literatura (GOLOB *et al.*, 2005), as velocidades de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) empregadas foram 100 rpm e 20 rpm, respectivamente. Os

tempos de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) foram 2 minutos e 20 minutos, respectivamente.

3.3.3 Determinação do melhor pH de trabalho de cada coagulante estudado

Foi realizado teste para determinação do melhor pH de trabalho para cada coagulante testado. A variável pH é determinante na eficiência do processo de coagulação/floculação.

Neste teste, foi variado o pH da água residuária têxtil a ser tratada, com o auxílio de ácido clorídrico (HCl) concentrado e de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10,0 mol L^{-1}. A dosagem de coagulante e o tempo de sedimentação foram fixados e determinados a partir de testes preliminares realizados.

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais utilizadas no processo de coagulação/floculação/sedimentação para os coagulantes estudados.

Tabela 3. Condições experimentais dos ensaios preliminares de coagulação/ floculação/sedimentação

Coagulante	pH	Concentração coagulante (mg L^{-1})	Tempo de sedimentação (min)
Sulfato de alumínio	de 1,0 a 10,0	1000,0	60
Cloreto férrico	de 1,0 a 10,0	1000,0	60
MO – NaCl	de 1,0 a 10,0	1600,0	60
MO – KCl	de 1,0 a 10,0	1600,0	60

Em cada cuba do Jar-Test foram adicionados 1,0 L da água residuária da indústria têxtil variando os valores de pH das soluções conforme apresentado na Tabela 3, além do coagulante a ser testado. Teste realizado a temperatura ambiente.

Após 60 minutos de sedimentação, foi coletada alíquota de cerca de 50 mL do sobrenadante de cada amostra para análise em duplicata dos seguintes parâmetros: pH, DQO (mg O_2 L^{-1}), cor aparente (mg Pt-Co L^{-1}), turbidez (NTU) e absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente na mesma.

3.3.4 Determinação da concentração ideal de coagulante e do tempo ótimo de sedimentação

Foi realizado teste para determinar a concentração ideal de cada coagulante em estudo, e do tempo ótimo de sedimentação para cada um deles.

O teste foi realizado no melhor pH de trabalho, determinado no teste preliminar. As dosagens dos coagulantes testadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações de coagulante utilizado nos ensaios de coagulação / floculação

	Coagulantes			
	MO-NaCl	**MO-KCl**	**Sulfato de alumínio**	**Cloreto férrico**
Concentrações (mg/L)	200,0	200,0	-	200,0
	400,0	400,0	-	400,0
	600,0	600,0	600,0	600,0
	800,0	800,0	800,0	800,0
	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
	1200,0	1200,0	1200,0	1200,0
	1400,0	1400,0	1400,0	1400,0
	1600,0	1600,0	1600,0	1600,0
	1800,0	1800,0	1800,0	1800,0
	2000,0	2000,0	2000,0	-
	2200,0	2200,0	2200,0	-
	2400,0	2400,0	2400,0	-
	2600,0	2600,0	2600,0	-
	2800,0	-	2800,0	-
	-	-	3000,0	-

Os valores da Tabela 4 foram estabelecidos com base na literatura (ALVES, 2012; BRESAOLA JÚNIOR & CARRARA, 2000).

Em cada cuba do *Jar-Test* foram adicionados 1,0 L da água residuária da indústria têxtil e o coagulante a ser testado, variando a concentração do mesmo conforme apresentado na Tabela 4. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Nos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos de sedimentação, foram coletadas alíquotas de cerca de 50 mL do sobrenadante, para análise em duplicata dos seguintes parâmetros: pH, DQO (mg O_2 L^{-1}), cor aparente (mg Pt-Co L^{-1}), turbidez (NTU) e absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante presente na mesma. Após o tempo de sedimentação de 60 minutos, foi medida a quantidade de lodo gerado em cada concentração de coagulante, para cada coagulante estudado.

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos da água residuária não tratada e tratada seguiram o Standard Methods for Examination of Water & Wastewater 20th edition (APHA, 1998).

Na tabela 5 estão apresentados os métodos e equipamentos que foram utilizados para a realização das análises.

Tabela 5. Métodos e equipamentos utilizados para a realização das análises

Determinação	Método	Equipamento
pH	Eletromérico	pHmetro digital Digimed DM-22
Temperatura	Escala de temperatura	Termômetro de mercúrio
Demanda química de oxigênio (DQO)	Oxidação da matéria orgânica por via química	Espectrofotômetro UV-Vis
Cor aparente	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro Hach DR 2010
Turbidez	Medida direta	Turbidímetro Hach 2100 P
Absorbância no $\lambda_{máx}$ de cada corante	Espectros de absorção molecular	Espectrofotômetro UV-Vis

A medida da quantidade de lodo gerado foi feita através de cone imhoff. Após o processo de coagulação/floculação, a água residuária restante juntamente com o lodo formado foi depositada no cone imhoff, permanecendo no mesmo por 60 minutos. Após este tempo, foi determinada a quantidade de lodo gerado. O resultado foi expresso em mL/L (mL de lodo gerado por litro de efluente tratado).

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para a avaliação estatística da influência do tempo de sedimentação em cada um dos parâmetros testados (absorbância dos corantes Vermelho Procion HE-7B e Laranja Procion HER, cor aparente, turbidez e DQO) para os diferentes coagulantes estudados (MO-NaCl, MO-KCl, sulfato de alumínio e cloreto férrico), realizou-se a análise de

variância ANOVA com nível de significância de 95% dos resultados obtidos durante os experimentos. Para isto, utilizou-se o *Software Statistica 8.0*®.

Para os casos em que a variação do tempo de sedimentação teve influência na remoção dos parâmetros estudados, foi necessário avaliar quais os tempos diferiam significativamente entre si. Para isto, foi utilizado o Teste de Tukey com nível de confiança de 95% no *Software Statistica 8.0*®.

CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA TÊXTIL NÃO TRATADA

Nas Figuras A-2 e A-3, apresentadas no APÊNDICE A, estão os espectros de absorção na região UV/Vis para determinar o comprimento de onda de máxima absorção de cada corante presente na água residuária estudada.

A Tabela 6 apresenta os valores de absorbância para cada corante presente na água residuária têxtil, em seu comprimento de onda de máxima absorção.

Tabela 6. Comprimentos de onda de máxima absorção e valores de absorbância para cada corante na água residuária têxtil.

Corantes	$\lambda_{máx}$ (nm)	Absorbância
Vermelho Procion HE-7B	541,0	2,267
Laranja Procion HER	493,5	3,311

A Tabela 7 apresenta a caracterização físico-química da água residuária têxtil não tratada.

Tabela 7. Caracterização físico-química da água residuária têxtil não tratada

Parâmetro	Unidade	Resultados obtidos
Temperatura após tingimento	˚C	63,0
pH	-	10,9
Cor aparente	mg Pt-Co L^{-1}	4500,0
Turbidez	NTU	66,8
DQO	mg O_2 L^{-1}	5820,0

Observando-se a Tabela 7, verifica-se elevado valor para a DQO, que pode estar relacionado ao tipo de processamento usado e ao material que sofre tingimento. A água residuária do presente estudo foi obtida de um processo de tingimento de malha, que possui maior facilidade de degradação. Sendo assim, libera maior quantidade de material particulado à água residuária têxtil, podendo aumentar a DQO da mesma.

4.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

4.2.1 DETERMINAÇÃO DO pH ÓTIMO

Foram testados os valores de pH de 1,0 a 10,0 para os coagulantes avaliados no presente estudo. Os parâmetros estudados após coagulação/floculação/sedimentação foram pH, DQO, cor aparente, turbidez e absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante das amostras tratadas após 60 minutos de sedimentação.

4.2.1.1 Coagulante MO-NaCl

Os resultados obtidos para o coagulante MO-NaCl estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados após coagulação/floculação com MO-NaCl em diferentes pHs

MO-NaCl	% redução				
pH	Turbidez	Cor	DQO	Abs 541,0 nm	Abs 493,5 nm
1,00	4,94	74,67	21,41	73,00	78,71
2,00	**32,78**	**76,00**	**60,22**	**77,37**	**83,30**
3,00	26,95	65,78	49,51	73,71	78,34
4,00	23,20	60,89	32,12	65,81	70,58
5,00	6,74	48,89	10,71	58,58	59,83
6,00	-1,05	43,56	-22,75	53,33	55,48
7,00	-11,98	38,67	14,72	48,43	51,71
8,00	-13,17	41,78	24,09	42,39	47,24
9,00	-14,37	38,22	9,37	34,14	41,17
10,00	-16,47	31,56	4,68	31,14	39,11

Como pode-se observar na Tabela 8, o maior valor de redução de absorbância a 493,5 nm (Laranja Procion HER) e 541,0 nm (Vermelho Procion HE-7B) foram 83,30% e 77,37%, respectivamente, em pH 2.

Beltrán-Heredia *et al.* (2009b) obtiveram comportamento similar ao presente estudo, no qual a remoção do corante esta relacionada com o pH do meio reacional. Isto é, verifica-se que a remoção aumenta com a diminuição do pH. Segundo os autores, a *M. oleifera* tem natureza protéica catiônicaque pode promover o aumento da atividade coagulante em baixopH.

Na Tabela 8 observa-se que o maior valor de redução de cor aparente (76,0%) foi em pH 2,0. Pode-se notar que o pH 1,0apresentou resultado próximo (74,67%) na redução da cor aparente, mas o mesmo exige uma quantidade ainda maior de reagente para o ajuste do pH.

Para os parâmetros DQO e turbidez as melhores reduções foram 60,22% e 32,78%, respectivamente, em pH 2,0.

4.2.1.2Coagulante MO-KCl

Os resultados obtidos para o coagulante MO-KCl estão apresentados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados após coagulação/floculação com MO-KCl em diferentes pHs

MO-KCl	**% redução**				
pH	**Turbidez**	**Cor**	**DQO**	**Abs 541 nm**	**Abs 493,5 nm**
1,00	-17,22	74,67	14,72	70,78	76,26
2,00	**27,10**	**76,00**	**62,89**	**76,22**	**81,70**
3,00	13,32	70,22	49,51	71,61	76,09
4,00	-14,97	60,00	26,76	63,81	69,84
5,00	-15,27	51,56	17,40	59,62	60,68
6,00	-15,27	40,89	9,37	51,12	53,68
7,00	-16,17	39,56	8,03	50,84	52,96
8,00	2,40	43,11	16,06	48,68	51,53
9,00	-10,18	35,11	18,73	42,81	47,46
10,00	-12,57	30,22	14,72	41,99	47,03

Conforme a Tabela 9 verificou-se o mesmo comportamento obtido no processo de coagulação/floculação com MO-NaCl, no qual em pH 2 ocorreram as melhores remoções dos parâmetros estudados.

Nas Tabelas 8 e 9observa-se um aumento na turbidez do efluente tratado quando comparado ao não tratado em alguns valores de pH estudados.

Segundo Katayon *et al.* (2007), utilizando a *M. oleifera* como coagulante em tratamento de águas residuárias provenientes de lagoas de oxidação, foi obtida baixa eficiência no tratamento onde a turbidez apresentava-se abaixo de 70,0 NTU. Isto se deve ao fato da mesma atuar como um polieletrólito, apresentando baixa taxa de contato interpartículas. Desta forma, um aumento na dosagem do coagulante aliado ao uso de um pH desfavorável aumenta a turbidez residual, pois a baixa taxa de contato entre as partículas de moringa e as partículas presentes no efluente evitam a formação dos flocos e consequente sedimentação. Como a turbidez da água residuária têxtil do presente estudo tem seu valor abaixo de 70,0 NTU, pode-se explicar o aumento da mesma nos pHs menos favoráveis ao processo de coagulação/ floculação/ sedimentação para ambos coagulantes utilizados (MO-NaCl e MO-KCl).

Muyibi *et al.* (1995) também utilizaram a moringa como coagulante para tratamento de água sintética de baixa, média e alta turbidez, fabricada a partir de kaolin. Neste trabalho foi observado que para águas residuárias com turbidez até 150,0 NTU, o aumento da concentração do coagulante aumentava também a turbidez residual. Pode-se também concluir que efluentes com média e alta turbidez suportaram uma maior concentração do coagulante, apresentando ainda assim uma turbidez residual menor que os de baixa turbidez tratados com concentração de coagulante menor. Os autores concluíram que isto se deve ao fato de que altas dosagens de *M. oleifera* podem resultar na saturação dos espaços nas ligações entre os polímeros.

Conclui-se que o processo de coagulação/floculação utilizado os coagulantes MO-NaCl e MO-KCl apresenta dependência ao pH do meio reacional. Nas condições estudadas para remoção dos parâmetros cor, turbidez, DQO e absorbância dos corantes Laranja Procion HER e Vermelho Procion HE-7B, o pH 2 apresentou os melhores resultados.

4.2.1.3Coagulante sulfato de alumínio

Os resultados obtidos para o coagulante sulfato de alumínio estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados utilizando sulfato de alumínio em diferentes pHs

Sulfato de alumínio	**% redução**				
pH	**Turbidez**	**Cor**	**DQO**	**Abs 541,0 nm**	**Abs 493,5 nm**
1,00	45,81	12,00	53,53	8,43	11,99
2,00	43,41	11,56	9,37	6,53	11,99
3,00	26,05	7,56	12,04	6,13	13,26
4,00	13,77	2,22	62,89	10,63	12,11
5,00	**87,57**	**11,56**	**73,60**	**12,48**	**31,44**
6,00	87,13	4,44	73,60	11,47	31,14
7,00	77,99	3,56	51,52	9,84	21,08
8,00	83,08	3,11	49,51	8,56	16,43
9,00	83,38	2,22	42,82	6,48	15,46
10,00	69,46	1,33	32,78	6,26	14,41

Na Tabela 10 observa-se que os melhores valores de remoção para a maioria dos parâmetros estudados ocorreram em pH 5, com exceção da cor, a qual obteve um pequeno aumento em pH 1 e igual valor em pH 2.Também foi observado que o maior valor de redução de DQO (73,60%) foi em pH5,0, com igual valor em pH 6.

Valor similar de pH foi obtido por Wong et al. (2007), que utilizaram o coagulante sulfato de alumínio para tratar solução sintética de corante reativo. Os autores obtiveram melhores remoções dos parâmetros cor aparente, DQO e concentração de corantes na faixa de pH de 3,8 a 5,2.

Desta forma, adotou-se o pH 5,0 como o pH de trabalho para o coagulante químico sulfato de alumínio, por apresentar os melhores valores de redução de absorbância do corante Laranja Procion HER, Vermelho Procion HE-7B, DQO e turbidez, além de um valor muito próximo ao melhor no parâmetro cor aparente.

4.2.1.4Coagulante cloreto férrico

Os resultados obtidos para o coagulante cloreto férrico estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11– Porcentagem de remoção dos parâmetros estudados utilizando cloreto férrico em diferentes pHs

Cloreto férrico	**% redução**				
pH	**Turbidez**	**Cor**	**DQO**	**Abs 541 nm**	**Abs 493,5 nm**
1,00	-3,14	26,22	34,79	10,94	18,97
2,00	8,08	24,89	80,29	18,31	11,99
3,00	8,98	23,56	58,88	23,91	13,26
4,00	12,13	25,33	55,53	27,97	52,31
5,00	**71,71**	**28,89**	**80,29**	**31,32**	**52,49**
6,00	55,54	23,56	70,92	20,07	46,39
7,00	53,29	16,44	62,89	11,56	39,93
8,00	47,90	15,11	60,22	9,79	39,90
9,00	43,11	12,89	66,91	6,93	38,54
10,00	40,12	11,56	40,14	5,69	37,27

O melhor desempenhoem termos deremoção de cor aparente foi entre pH 1 a 6 (o pH estudado variou de 1 a 10), portanto, podemos observar que o processo de coagulação/floculação tem um melhor desempenho na faixa ácida a neutra. Observa-se na Tabela 11 que a maior eficiência de remoção esta em pH 5 para os dois corantes presentes na água residuaria têxtil utilizada. Para os outros parâmetros avaliados, o pH 5 também apresentou as melhores remoções.

Em valores de pH superiores a 7, as particulas de corante estão mais carregadas negativamente, devido ao aumento da concentração de $Fe(OH)_3$, fazendo com que diminua a eficiência do processo de coagulação/floculação.

Kim *et al.* (2004) utilizaram o cloreto férrico como coagulante para tratamento de solução sintética de corantes reativos e obtiveram como a melhor faixa de pH 6,0 a 7,0, valores que corroboram com o obtido no presente estudo (pH variando de 5 a 6).

4.2.1.5Valores de pH após tratamento

A Tabela 12 apresenta os valores de pH da água residuária têxtil após o processo coagulação/floculação com cada coagulante estudado nos pHs de 1 a 10.

Tabela 12. Valores de pHs após coagulação/floculação para os coagulante avaliado

	pH									
Coagulante	**1,0**	**2,0**	**3,0**	**4,0**	**5,0**	**6,0**	**7,0**	**8,0**	**9,0**	**10,0**
MO–NaCl	0,98	2,05	3,01	4,02	5,08	6,03	7,03	8,01	9,01	9,99
MO–KCl	0,98	2,01	3,02	4,09	5,01	5,99	7,03	8,06	9,04	10,03
Sulfato de alumínio	0,97	1,99	2,96	3,77	4,56	5,79	6,87	7,98	8,88	9,91
Cloreto férrico	0,92	1,79	2,35	2,53	2,80	5,72	6,83	7,39	8,88	9,91

Na Tabela 12, pode-se observar que não houve grande variação de pH nas águas tratadas com a MO-NaCl e MO-KCl. Estes resultados já eram esperados, pois segundo Ndabigengesere *et al.* (1998) e Alves (2012), o uso de *M. oleifera* como coagulante em processos de coagulação/floculação promove estabilidade do pH do meio reacional.

Entretanto, como se observou na Tabela 12, o comportamento dos coagulantes químicos estudados (sulfato de alumínio e cloreto férrico) alteraram o pH da água tratada em alguns valores de pH. Esta também é uma característica dos coagulantes químicos, como citado por Alves (2012), que exigem muitas vezes a correção do pH após o tratamento da água residuária para posterior envio à corpos hídricos ou infiltração no solo, encarecendo o processo.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE COAGULANTE E DO TEMPO ÓTIMO DE SEDIMENTAÇÃO

Após determinado o melhor pH de coagulação para cada coagulante, deu-se início à otimização da concentração de coagulante e do tempo de sedimentação. Para este teste, utilizou-se o pH ótimo de coagulação determinado em ensaio anterior, e foram avaliados os parâmetros pH após coagulação/floculação/sedimentação, DQO, cor aparente, turbidez e absorbância no comprimento de onda máximo de cada corante nas amostras tratadas após os tempos de sedimentação de 15, 30, 45 e 60 minutos. Após o tempo de 60 minutos, também foi determinada a quantidade de lodo gerado para cada coagulante estudado. Estes dados foram analisados estatisticamente a partir da análise de variância e do Teste de Tukey. Todas as Figuras apresentadas nos itens a seguir foram geradas pelo software OriginPro 8, assim como suas equações de regressão.

4.2.2.1 Coagulante MO-NaCl

A Figura 8 apresenta os resultados de análise de absorbância a 493,5 nm, que representa a redução da concentração do corante Laranja Procion HER, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-NaCl, em pH 2,0 previamente determinado.

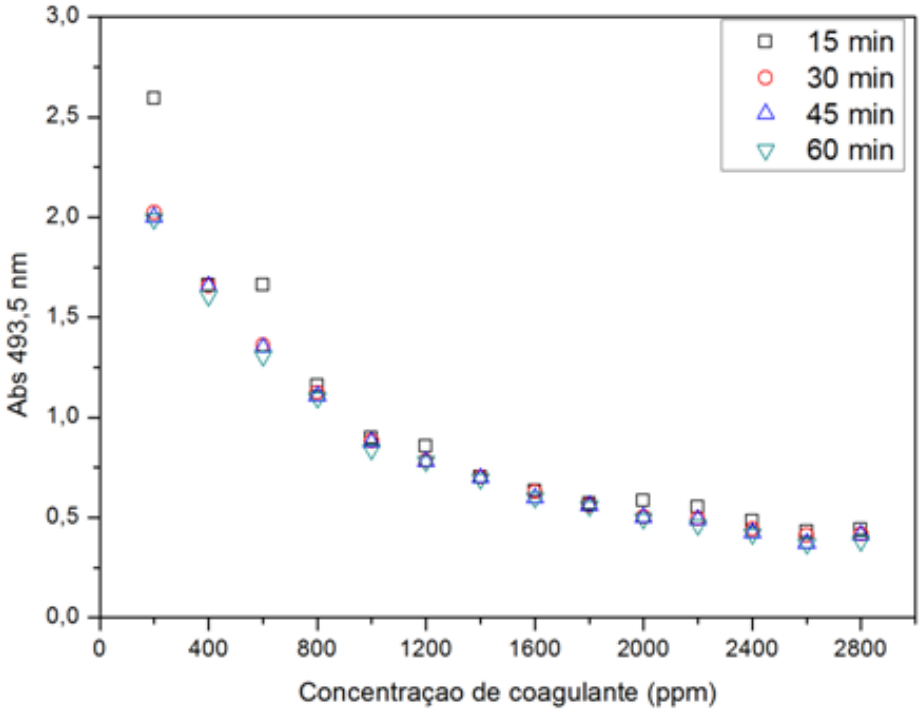

Figura 8 - Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0mol L^{-1} após os tempos de 15, 30,45 e 60 minutos.

Na Figura 8, pode-se observar que o menor valor de absorbância a 493,5 nm foi de 0,366 nm, que corresponde à maior remoção da concentração do corante Laranja Procion HER (88,95%) obtido pela solução coagulante MO-NaCl a 2600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos.

Avaliou-se estatisticamente a influência dos tempos de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER. Para isto, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA), segundo metodologia já descrita. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	p
Tratamento	0,115	3	0,038	0,939
Resíduos	14,969	52	0,287	
Total	15,084	55		

Conforme a Tabela 13 verifica-se que o parâmetro estatístico p foi maior do que 0,05, confirmando que os quatro tempos de sedimentação são iguais e não alteram o processo de remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER.

Assim, 15 minutos de tempo de sedimentação já são suficientes para o tratamento do parâmetro estudado. O mesmo apresenta a seguinte equação de regressão (Equação (1)):

$$Abs\ \ 493{,}5\ \ nm = 2{,}91657 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{573{,}7501}} + 0{,}44892 \qquad (1)$$

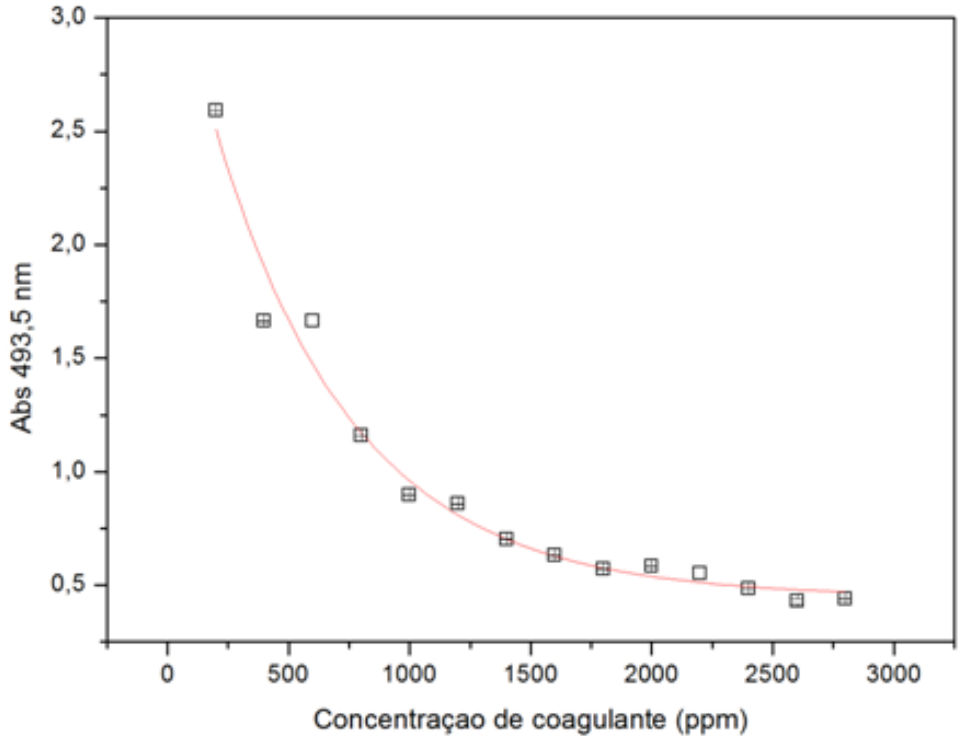

Figura 9 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}no tempo de 15minutos.

Os erros atribuídos ao parâmetro absorbância do corante Laranja Procion HER, observados na Figura 9 a partir das barras de erro, são praticamente nulos. Pode-se notar que uma concentração de 1800 ppm de solução coagulante é suficiente para a remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER, pois a partir desta ocorreu estabilização do processo de remoção.

Assim, a absorbância final após tratamento com a solução coagulante de 1800 ppm e tempo de sedimentação de 15 minutos foi de 0,57, obtendo-se uma remoção de 82,78% do parâmetro.

Na Figura 10, observa-se os resultados de análise de absorbância a 541,0 nm, que representam a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-NaCl 1,0mol L^{-1}, em pH 2,0 previamente determinado.

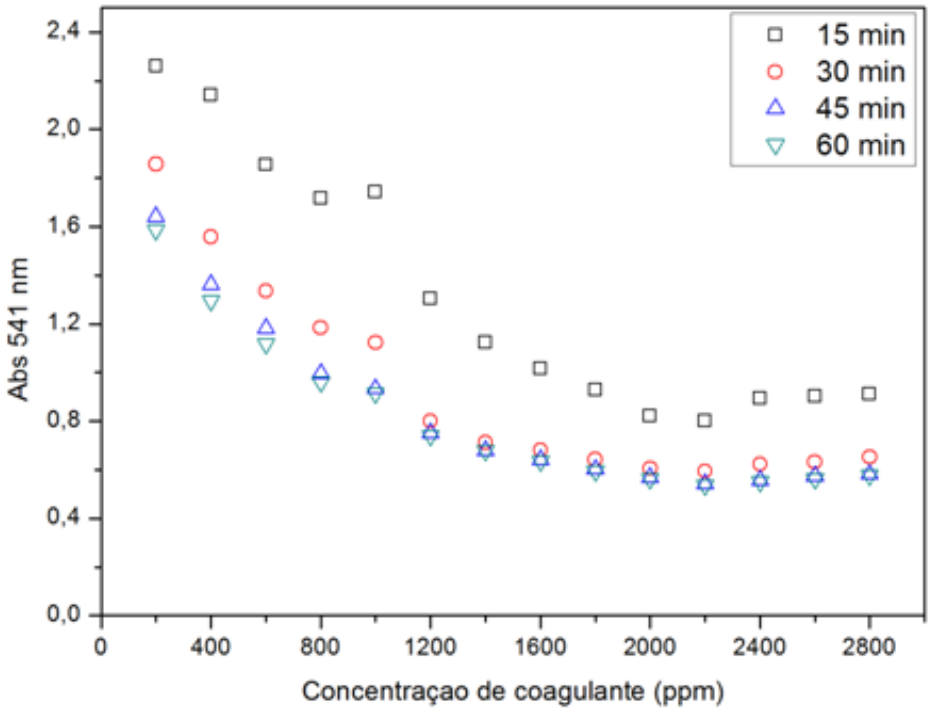

Figura 10 – Valores de absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 10 verifica-se que o menor valor de absorbância a 541,0 nm, que corresponde à maior remoção deste parâmetro (76,31%) para a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, foi obtido com solução coagulante de 2200 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Assim, a absorbância final após tratamento com solução coagulante MO-NaCl a 2200 ppm foi de 0,537nm.

Os resultados da análise de variância para efeito tempo de sedimentação estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	2,339	3	0,779	0,006
Resíduos	8,664	52	0,166	
Total	12,003	55		

Analisando o valor de p menor do que 0,05, observa-se que os tempos de sedimentação testados influenciam o processo de remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B. Desta forma, é necessário comparar os tempos de sedimentação entre si, para determinar quais são iguais e quais são diferentes estatisticamente.

Assim, utilizou-se o Teste de Tukey com nível de confiança de 95%, conforme metodologia já apresentada. O resultado do Teste de Tukey se encontra da Tabela 15.

Tabela 15. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção de absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B com o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

	A	B	C	D
A	-	0,071	0,014	0,009
B	0,071*	-	0,916	0,861
C	0,014	0,916	-	0,999
D	0,009	0,861	0,999	-

A: tempo de sedimentação de 15 minutos
B: tempo de sedimentação de 30 minutos
C: tempo de sedimentação de 45 minutos
D: tempo de sedimentação de 60 minutos
* valores nas intersecções dos tempos de sedimentação representam os p-valores

Os valores nas intersecções onde p-valor é menor do que 0,05 mostram diferenças significativas entre os respectivos tempos de sedimentação. Assim, o Teste de Tukey comprova que o tempo de sedimentação de 45 minutos é equivalente aos de 30 e 60 minutos. Já no tempo de sedimentação de 15 minutos, a remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B é significativamente menor.

Desta forma, baseado na significância estatística, escolheu-se o tempo de sedimentação de 30 minutos, equivalente aos de 45 e 60 minutos na remoção do parâmetro. A equação de regressão (2) representa o mesmo, e a curva de regressão pode ser visualizada na Figura 11.

$$Abs\ \ 541\ \ nm = 1{,}77829 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{728{,}884}} + 0{,}53468 \qquad (2)$$

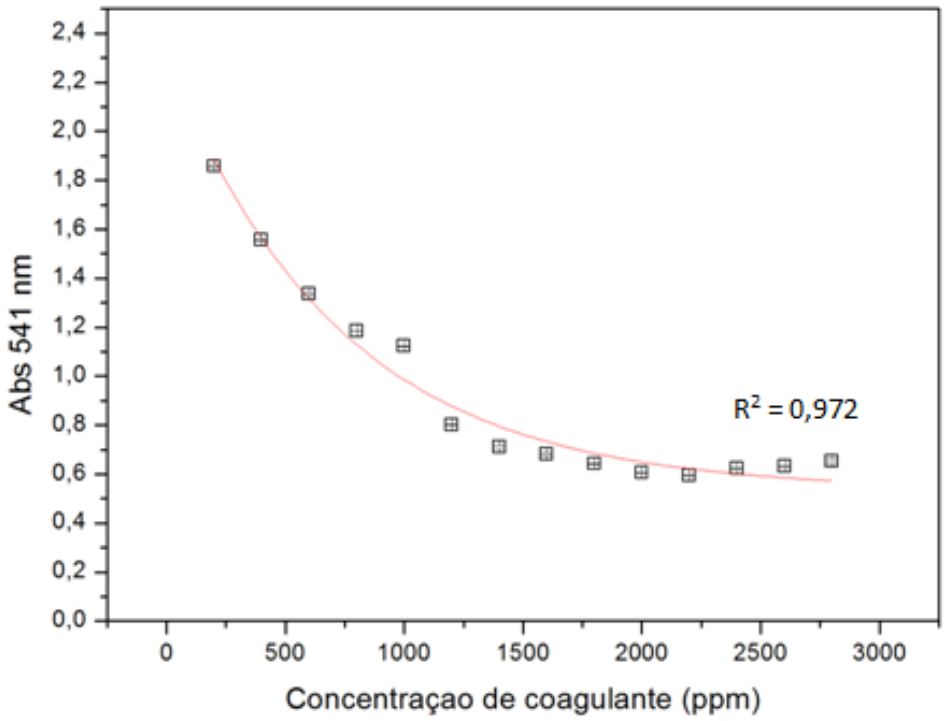

Figura 11 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 30minutos.

O erro observado durante a avaliação do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, o qual se pode notar através das barras de erro da Figura 11, é praticamente nulo.

Na Figura 11, pode-se observar que a partir de 1800 ppm de concentração de coagulante ocorre estabilização do processo de remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B. Desta forma, a concentração de coagulante de 1800 ppm apresenta vantagem econômica se comparada as concentrações acima dela. Com o uso da mesma, obteve-se uma remoção de 71,68% do parâmetro, chegando-se a um valor final de 0,642.

A Figura 12 apresenta os resultados de análise de cor aparente após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-NaCl 1mol L^{-1}, em pH 2,0.

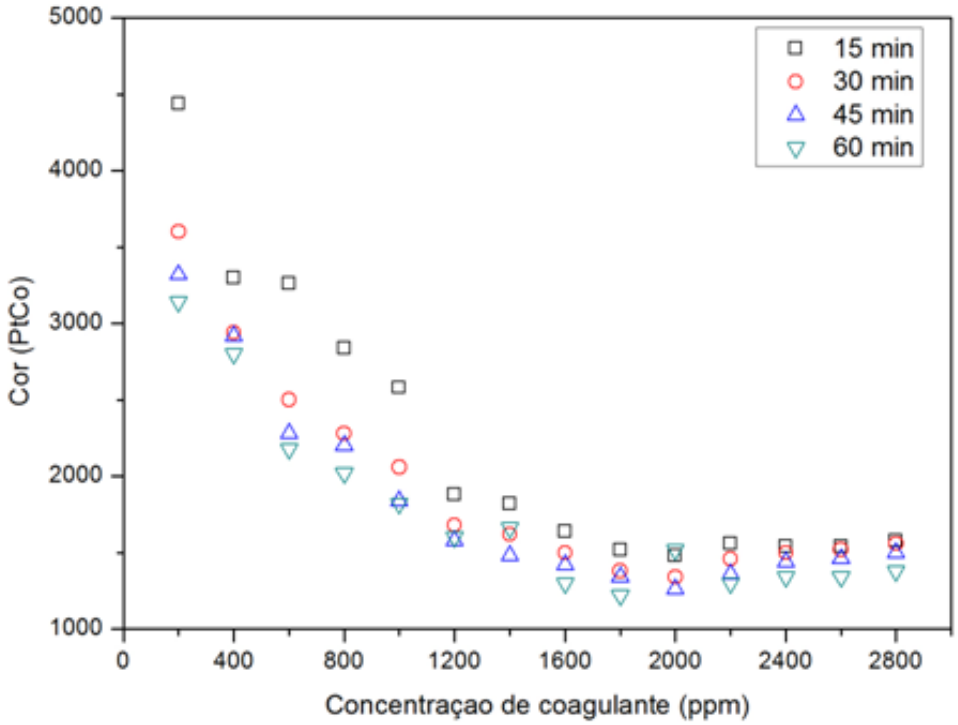

Figura 12 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 12, observa-se que a maior remoção de cor aparente (72,89%), foi obtida com solução coagulante MO-NaCl 1,0mol L^{-1} em concentração de 1800 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo uma cor aparente final de 1220 $mg\ Pt-Co\ L^{-1}$.

Para a determinação da significância do tempo de sedimentação na remoção do parâmetro cor aparente, utilizou-se da ferramenta estatística análise de variância (ANOVA), já descrita em metodologia, e seu resultado está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,115	3	0,038	0,939
Resíduos	14,969	52	0,288	
Total	15,084	55		

Na Tabela 16 observa-se um valor do parâmetro estatístico p maior que 0,05. Desta forma, comprova-se a não significância do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente. Confirmando que os quatro tempos de sedimentação são iguais estatisticamente.

Assim, foi escolhido o menor entre os quatro tempos de sedimentação, 15 minutos, baseado no resultado do teste estatístico. Este apresenta vantagens num processo industrial, pois um mesmo equipamento de tratamento é capaz de tratar uma maior quantidade de água residuária têxtil no mesmo tempo. A equação de regressão para o tempo de sedimentação de 15 minutos está apresentada abaixo (3).

$$Cor\ aparente = 4003{,}953 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{702{,}7738}} + 1360{,}291 \qquad (3)$$

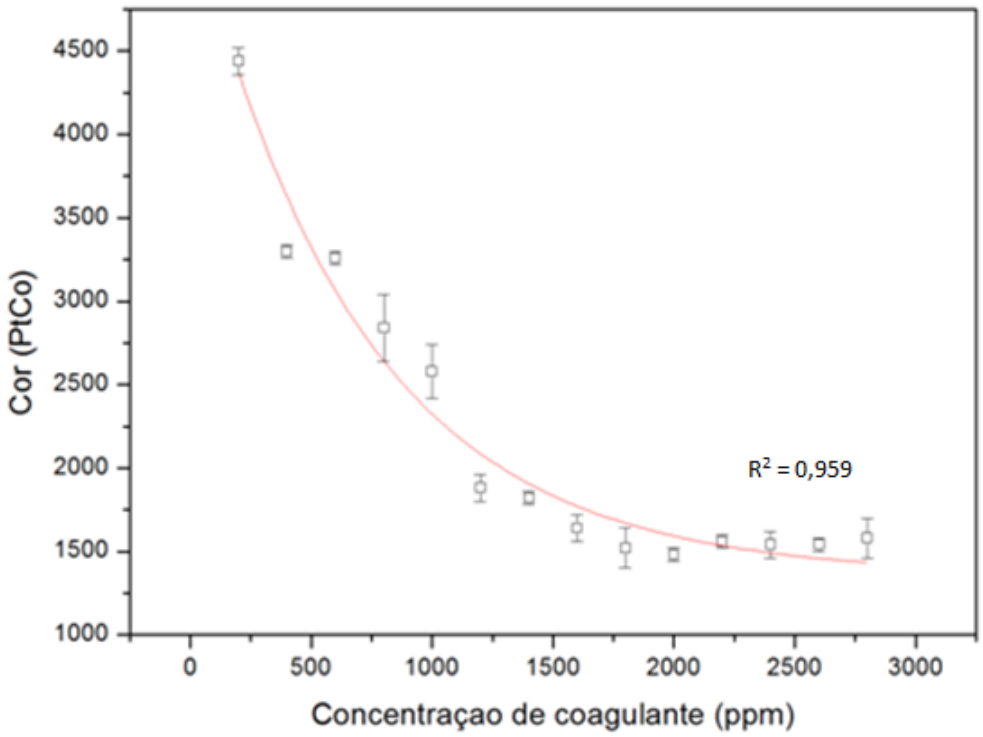

Figura 13 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos.

Na Figura 13 observando-se as barras de erros, nota-se que a partir da concentração de coagulante de 1800 ppm a remoção de cor aparente tornou-se constante. Desta forma, selecionou-se 1800 ppm como concentração de trabalho, pois apresenta vantagem econômica (menor uso de solução coagulante). Com 1800 ppm e tempo de sedimentação de 15 minutos, chega-se a um valor final de cor aparente de 1520 mg $Pt-Co\ L^{-1}$ (remoção de 66,22% do parâmetro).

Pritchard *et al.* (2010) utilizaram sementes de *M. oleifera* extraídas em água deionizada para tratar água residuária proveniente de reservatórios de armazenamento. Utilizando uma solução do coagulante de 750 ppm, os autores obtiveram uma redução de cor de 52,4%, valor inferior ao obtido neste estudo. Entretanto, deve ser considerado o fato da concentração do coagulante ser menor, e a *M. oleifera* ter sido extraída em meio aquoso.

Prasad (2009) utilizou sais como NaCl, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$ e KNO_3 em concentração de 0,25 M para a extração das sementes de *M. oleifera*, aplicando o extrato obtido para tratamento de água residuária proveniente de destilaria, e obteve remoção de cor aparente de 56% para o coagulante extraído com NaCl. A faixa de pH

estudada por Prasad (2009) varia de neutro a básico, devido à característica do efluente trabalhado. Observa-se que a remoção de cor aparente se apresentou maior para a água residuária têxtil. Isto se deve provavelmente à concentração do sal utilizada para a extração da *M. oleifera*, pois, segundo Madrona *et al.* (2010), a remoção de compostos que resultam em cor aparente pode ser influenciada pela quantidade de sal presente no coagulante, removendo de forma direta e proporcional a esta quantidade de sal.

A Figura 14 apresenta os resultados de análise de DQO após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-NaCl 1 $mol\ L^{-1}$, em pH 2,0 previamente determinado.

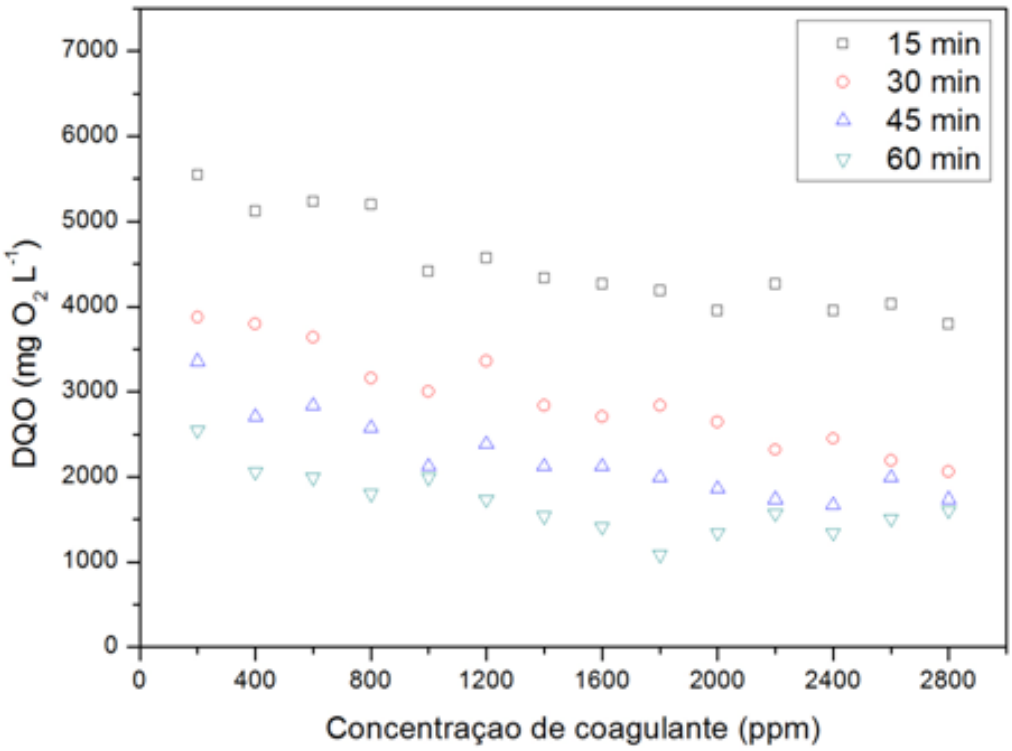

Figura 14– Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 14, verifica-se que o menor valor de DQO foi obtido com solução coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} na concentração de 1800 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo uma DQO final de aproximadamente 1085 mg O_2 L^{-1} (81,34% de remoção). Apesar de esta remoção ser elevada, o valor final de DQO permanece fora do exigido pela legislação Consema 128/06-RS para envio a corpos hídricos (330 mg O_2 L^{-1}).

Para a determinação da influência do tempo de sedimentação na remoção da DQO, utilizou-se o método estatístico de análise de variância (ANOVA), e os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	62206218	3	20735406	0,00
Resíduos	13441601	52	258492	
Total	75647819	55		

Na Tabela 17 observando-se o valor de p ($p < 0,05$), o mesmo mostra diferenças significativas entre os tempos de sedimentação estudados. Como foram avaliados quatro tempos de sedimentação, utilizou-se o Teste de Tukey, com nível de confiança de 95%, para avaliar quais grupos são diferentes uns dos outros. O resultado está apresentado na Tabela 18.

Tabela 18. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção de DQO com o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

	A	B	C	D
A	-	0,000163	0,000163	0,000163
B	0,000163*	-	0,004153	0,000163
C	0,000163	0,004153	-	0,030249
D	0,000163	0,000163	0,030249	-

A: tempo de sedimentação de 15 minutos
B: tempo de sedimentação de 30 minutos
C: tempo de sedimentação de 45 minutos
D: tempo de sedimentação de 60 minutos
* valores nas intersecções dos tempos de sedimentação representam os p-valores

Os p-valores são utilizados para a comparação entre os tempos de sedimentação. Como todos os p-valores são menores que 0,05, isto significa que existem diferenças significativas entre os quatro tempos de sedimentação.

Portanto, após as análises estatísticas realizadas durante os testes, definiu-se um tempo de sedimentação de 60 minutos, onde observaram-se os melhores resultados de remoção. A equação de regressão do mesmo está apresentada abaixo (Equação (4)).

$$DQO = 1512{,}5287 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{644{,}01325}} + 1388{,}71557 \quad (4)$$

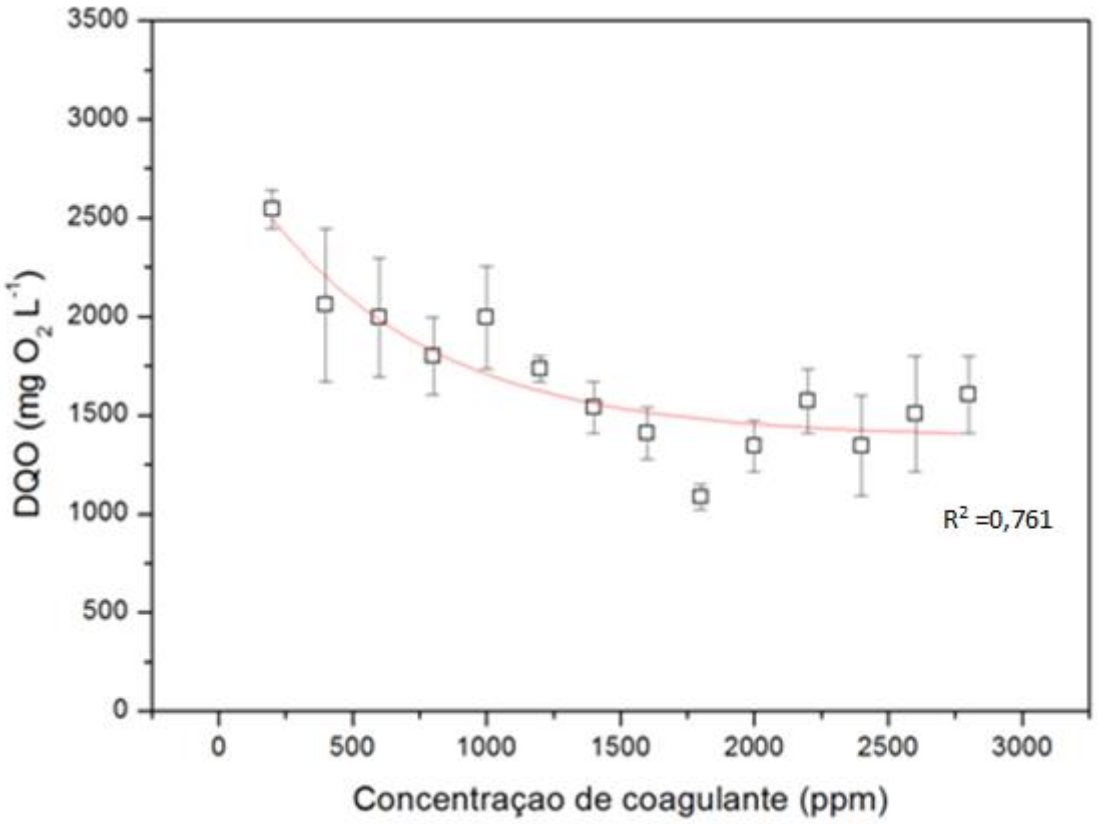

Figura 15 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 60minutos.

Conforme a Figura 15 não existe um valor de concentração de coagulante a partir do qual a DQO mantenha-se constante. Desta forma, para o tempo de sedimentação de 60 minutos, o melhor resultado obtido foi em concentração de coagulante de 1800 ppm, chegando-se a um valor de DQO de 1085 mg O_2 L^{-1}, que representa uma porcentagem de redução de 81,34%.

A Figura 16 apresenta os resultados de análise de turbidez após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-NaCl 1 mol L^{-1}, em pH 2,0.

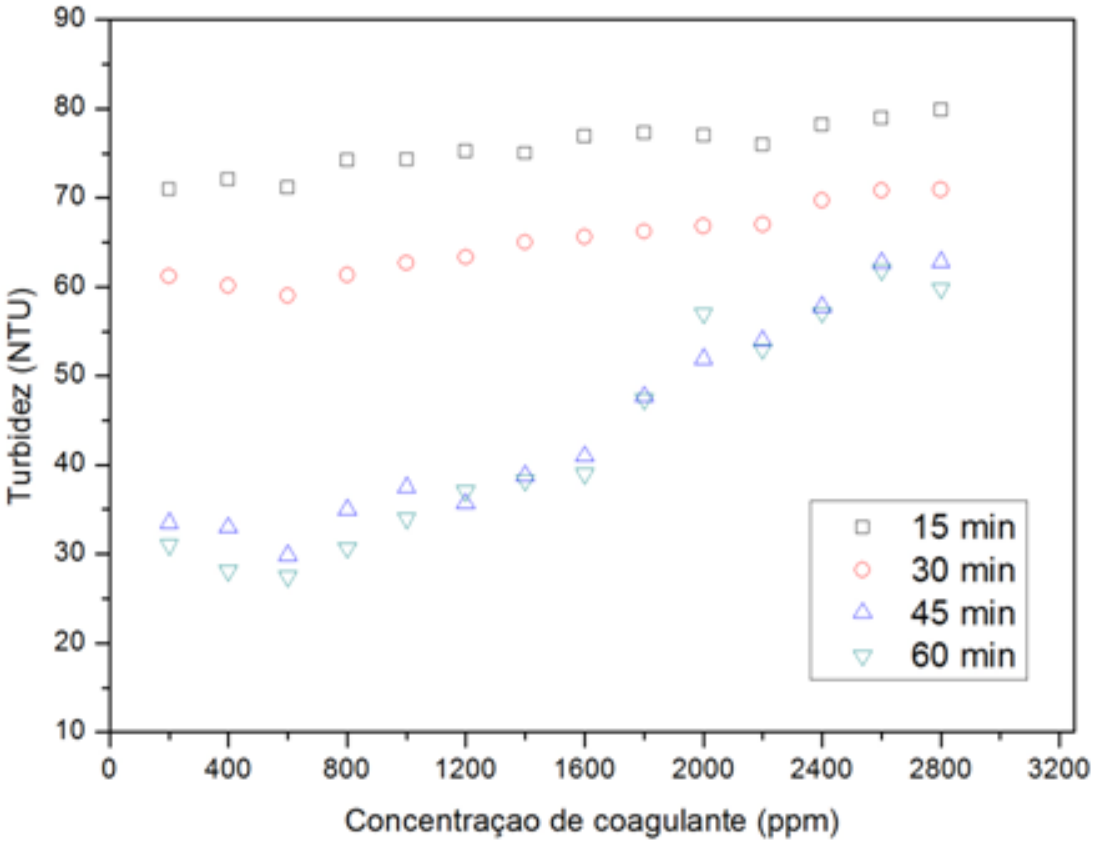

Figura 16 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Conforme a Figura 16, a maior remoção de turbidez (58,83%) foi obtida com solução coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1} em concentração de 600,0 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo desta forma uma turbidez final de 27,5 NTU.

Para a determinação da significância do tempo de sedimentação na remoção da turbidez, utilizou-se a análise de variância (ANOVA). Os resultados obtidos durante o teste estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	10661,7	3	3553,9	0,000
Resíduos	4087,4	52	78,6	
Total	14749,1	55		

Analisando o valor de p, conclui-se que o tempo de sedimentação é significante no processo de remoção ($p < 0,05$), ou seja, existem diferenças significativas na remoção da turbidez nos diferentes tempos de sedimentação testados.

Como foram testados quatro tempos de sedimentação, é necessário realizar um comparativo entre todos para determinar quais apresentam diferenças significativas entre si.

Para isto, utilizou-se o Teste de Tukey com nível de confiança de 95%, com metodologia já apresentada anteriormente. O resultado está apresentado na Tabela 20.

Tabela 20. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção de turbidez com o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L^{-1}

	A	B	C	D
A	-	0,014293	0,000163	0,000163
B	0,014293*	-	0,000163	0,000163
C	0,000163	0,000163	-	0,975965
D	0,000163	0,000163	0,975965	-

A: tempo de sedimentação de 15 minutos
B: tempo de sedimentação de 30 minutos
C: tempo de sedimentação de 45 minutos
D: tempo de sedimentação de 60 minutos
* valores nas intersecções dos tempos de sedimentação representam os p-valores

Analisando a Tabela 20, nas intersecções onde p-valor é menor do que 0,05 comprovam-se diferenças significativas entre os tempos de sedimentação. Assim, à exceção dos tempos de sedimentação de 45 e 60 minutos, todos os outros são significativamente diferentes entre si.

Como o Teste de Tukey comprova que os tempos de sedimentação de 45 e 60 minutos são iguais, opta-se por utilizar 45 minutos, que apresenta vantagens diretas no processo de tratamento, como a capacidade de tratar mais água residuária em um mesmo tempo.

A equação de regressão para o tempo de sedimentação de 45 minutos na remoção do parâmetro turbidez está apresentada abaixo (Equação (5)).

$$Turbidez = 9{,}83967 \cdot e^{\frac{C_{Coagulante}}{1806{,}235}} + 19{,}48614 \quad (5)$$

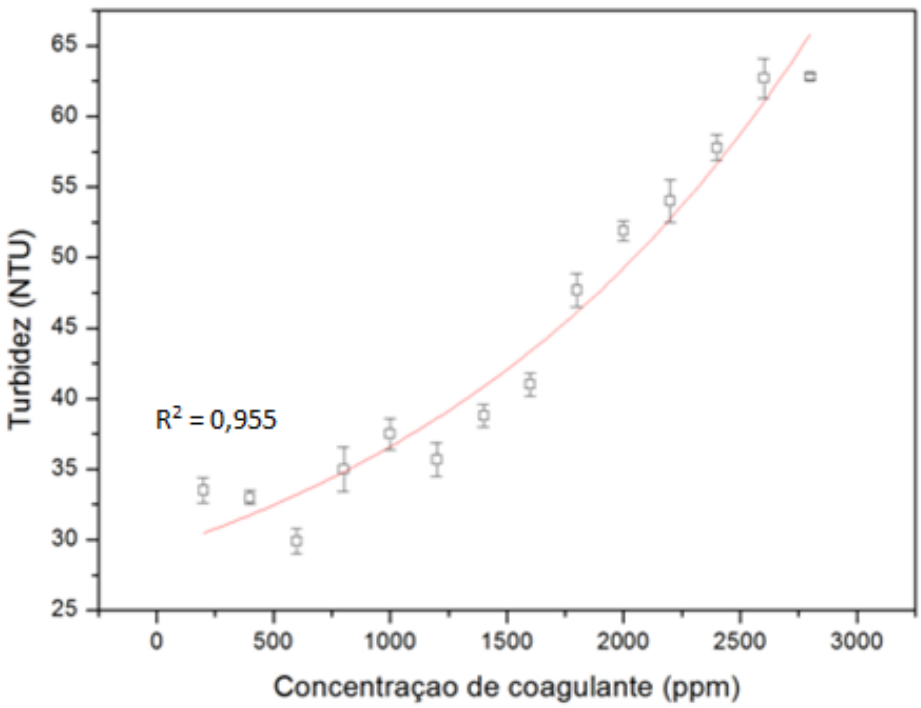

Figura 17 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-NaCl 1,0 mol L-1 no tempo de 45 minutos.

Verifica-se que na Figura 17 não existe valor constante de turbidez a partir de determinada concentração de coagulante. O melhor resultado obtido, onde se observou a máxima remoção de turbidez para o tempo de sedimentação de 45 minutos, foi a concentração de coagulante de 600 ppm, onde se obteve uma remoção de 55,24% do parâmetro, chegando-se a um valor final de turbidez de 29,9 NTU.

Conforme a Figura 17concentração de coagulante acima de 800 ppm apresenta tendência de diminuição de remoção de turbidez. Katayon *et al.* (2007) também utilizaram a *M. oleifera* como coagulante em tratamento de águas residuárias de lagoas de oxidação e concluíram que a mesma não é um coagulante eficiente para águas residuárias com turbidez abaixo de 70,0 NTU, por a mesma atuar como um polieletrólito, apresentando baixa taxa de contato interpartículas. Assim, uma maior concentração de coagulante pode promover um aumento da turbidez residual, pois a baixa taxa de contato entre as partículas de *M. oleifera* e as partículas presentes na água residuária evitam a formação dos flocos e consequente sedimentação. Como a água residuária têxtil não tratada utilizada no presente trabalho apresenta turbidez de 66,8 NTU, conclui-se que o apresentado por Katayon *et al.* (2007) é aplicável no presente

estudo, justificando o aumento da turbidez residual em concentrações do coagulante *M. oleifera* iguais ou superiores a 800 ppm.

Pritchard *et al.* (2010) obtiveram uma redução da turbidez de 97,2%, resultado superior ao apresentado pelo presente estudo. Os mesmos utilizaram sementes de *M. oleifera* extraídas em água deionizada para tratamento de água híbrida de média turbidez, composta por água residuária de reservatório de armazenamento com elevada coloração e adição de kaolin para elevar a turbidez residual. Esse comportamento confirma que a utilização do coagulante *M. oleifera* em águas de média a elevada turbidez melhora a eficiência na remoção desse parâmetro.

4.2.2.2Coagulante MO-KCl

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para o tratamento da água residuária têxtil com o coagulante MO-KCl.

A Figura 18 apresenta os resultados de análise de absorbância a 493,5 nm, que representa a redução da concentração do corante Laranja Procion HER, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-KCl 1,0mol L^{-1}, em pH 2,0 previamente determinado.

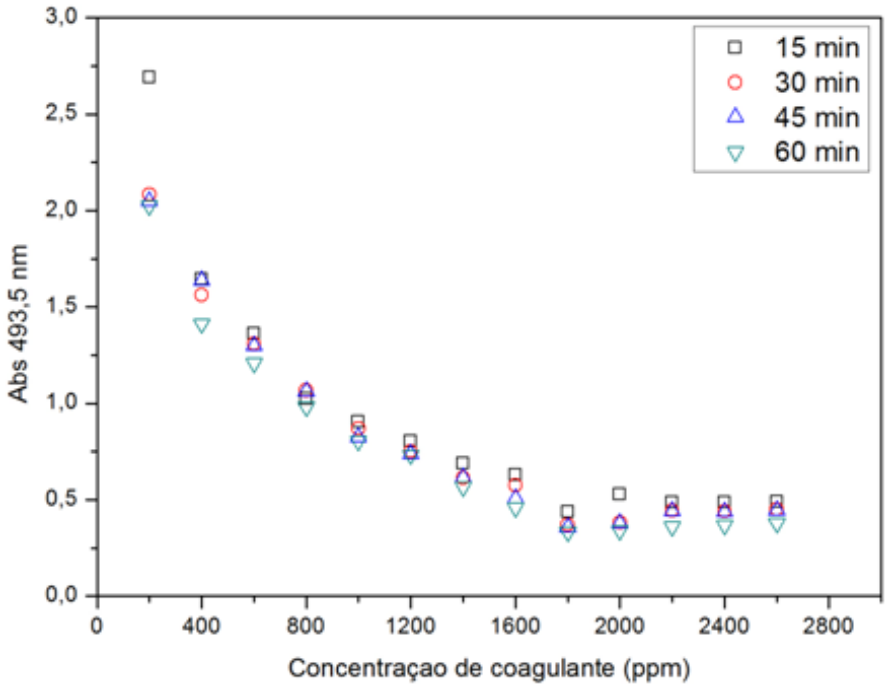

Figura 18 – Valores de absorbância a 493,5 nm da água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação nos diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 18, pode-se observar que o menor valor de absorbância a 493,5 nm, que corresponde à maior remoção deste parâmetro (89,97%) para a redução da concentração do corante Laranja Procion HER, foi obtido com solução coagulante MO-KCl 1,0mol L^{-1}, em concentração 1800 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo-se uma absorbância final de 0,332 nm.

Apesar disto, ao aplicar-se o teste estatístico de análise de variância (ANOVA), segundo metodologia já descrita, podemos testar a influência do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER. Os resultados da análise estão na Tabela 21.

Tabela 21. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,192	3	0,064	0,892
Resíduos	15,003	48	0,312	
Total	15,195	51		

Na Tabela 21 o valor de p é maior que 0,05, conclui-se que a variação do tempo de sedimentação não tem influência significativa sobre a remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER. Portanto, os quatro tempos de sedimentação são estatisticamente iguais.

Desta forma, ao escolher o tempo de sedimentação a ser utilizado no processo de tratamento, devem-se avaliar as vantagens que o mesmo pode apresentar, em questões como economia ou maior capacidade de tratamento. Para o tratamento do parâmetro absorbância do corante Laranja Procion HER, optou-se pelo tempo de sedimentação de 15 minutos, que apresenta a seguinte equação de regressão (Equação (6)).

$$Abs\ \ 493{,}5\ \ nm = 3{,}3442 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{433{,}57}} + 0{,}4985 \qquad (6)$$

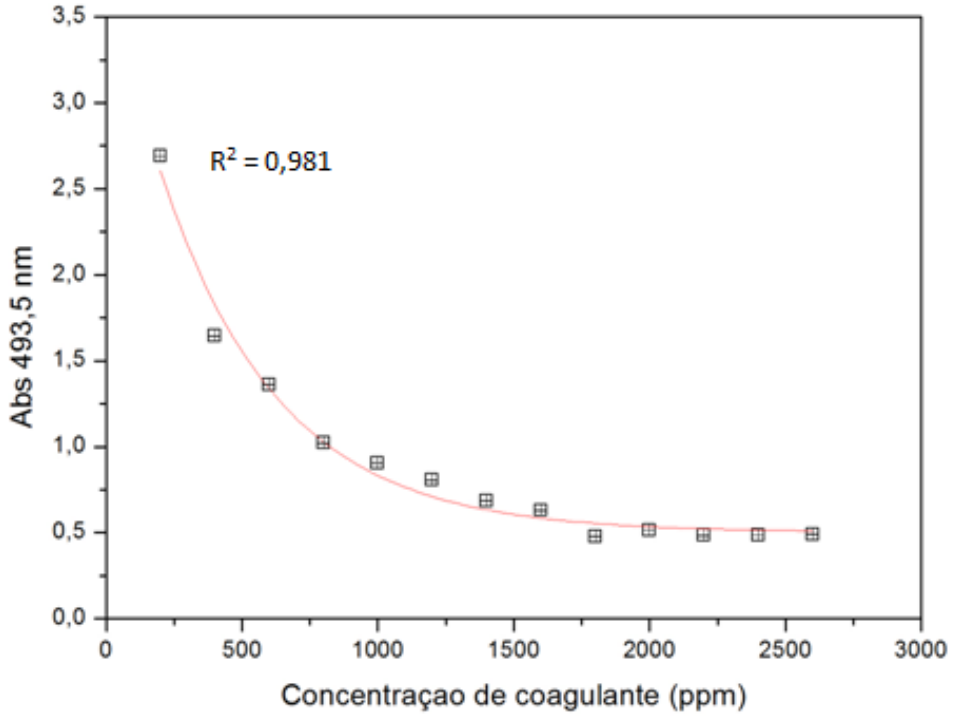

Figura 19 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos.

Verifica-se na Figura 19 que para o coagulante MO-NaCl, os erros referentes às análises do parâmetro absorbância do corante Laranja Procion HER são praticamente nulos, como se pode notar nas barras de erros individuais.

Na Figura 19 observa-se que acima da concentração de coagulante de 1800 ppm ocorreu estabilização no processo de remoção do parâmetro absorbância do corante Laranja. O uso de uma menor quantidade de solução coagulante é uma vantagem, pois reduz os custos do processo de tratamento. Desta forma, utilizando-se a concentração de coagulante de 1800 ppm em 15 minutos de tempo de sedimentação, chega-se a uma absorbância final de 0,437 (86,8 % de remoção do parâmetro).

A Figura 20 apresenta os resultados de análise de absorbância a 541,0 nm, que representa a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-KCl 1,0 $mol\ L^{-1}$, em pH 2,0.

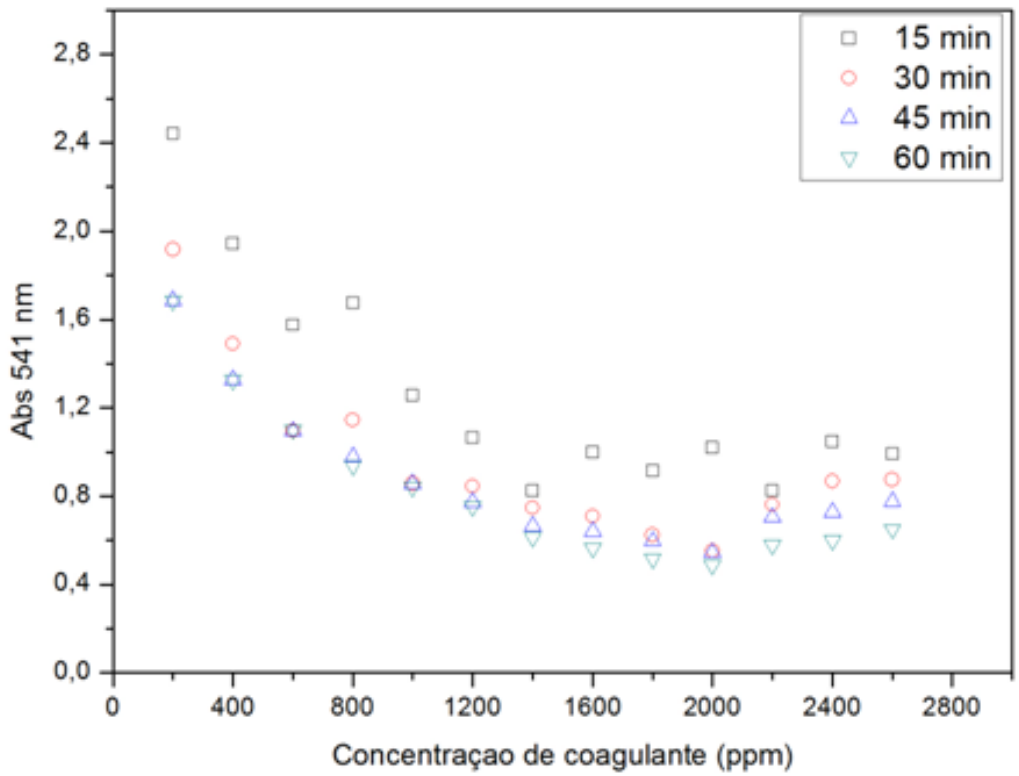

Figura 20 - Valores de absorbância a 541,0 nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 $mol\ L^{-1}$**, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.**

Na Figura 20 a maior remoção de absorbância a 541,0 nm (78,47%), que representa a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, foi obtida com solução coagulante MO-KCl 1,0mol L^{-1} em concentração 2000 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo uma absorbância final de 0,488 nm.

Para avaliação estatística da influência dos tempos de sedimentação utilizados no processo, efetuou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95%, segundo metodologia descrita. Os resultados se encontram na Tabela 22.

Tabela 22. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	1,617	3	0,539	0,023
Resíduos	7,451	48	0,155	
Total	9,068	51		

Analisando o valor de p ($p < 0,05$), observa-se que a remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B é significativamente alterada pela variação do tempo de sedimentação, ou seja, existe diferença entre um ou mais tempos de residência em relação aos outros.

Para a avaliação de quais tempos de residência diferiram significativamente entre si, utilizou-se o Teste de Tukey com nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B com o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

	A	**B**	**C**	**D**
A	-	0,189	0,059	0,025
B	0,189*	-	0,945	0,798
C	0,059	0,945	-	0,984
D	0,025	0,798	0,984	-

A: tempo de sedimentação de 15 minutos
B: tempo de sedimentação de 30 minutos
C: tempo de sedimentação de 45 minutos
D: tempo de sedimentação de 60 minutos
* valores nas intersecções dos tempos de sedimentação representam os p-valores

Para avaliação a partir do Teste de Tukey, nas intersecções onde p-valor é menor do que 0,05 existem diferenças significativas entre os tempos de sedimentação. Ou seja, os tempos de sedimentação de 15 e 60 minutos são diferentes entre si. Da mesma forma, quando p-valor é maior que 0,05 os tempos de sedimentação são significativamente iguais. Portanto, 30, 45 e 60 minutos são iguais quando avaliados estatisticamente.

Como o Teste de Tukey comprovou esta igualdade, optou-se por utilizar 30 minutos de tempo de sedimentação, que apresenta remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B significativamente igual aos tempos de decantação superiores. A Equação (7) representa sua regressão.

$$Abs\ 541\ nm = 1{,}96851 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{409{,}2373}} + 0{,}72091 \qquad (7)$$

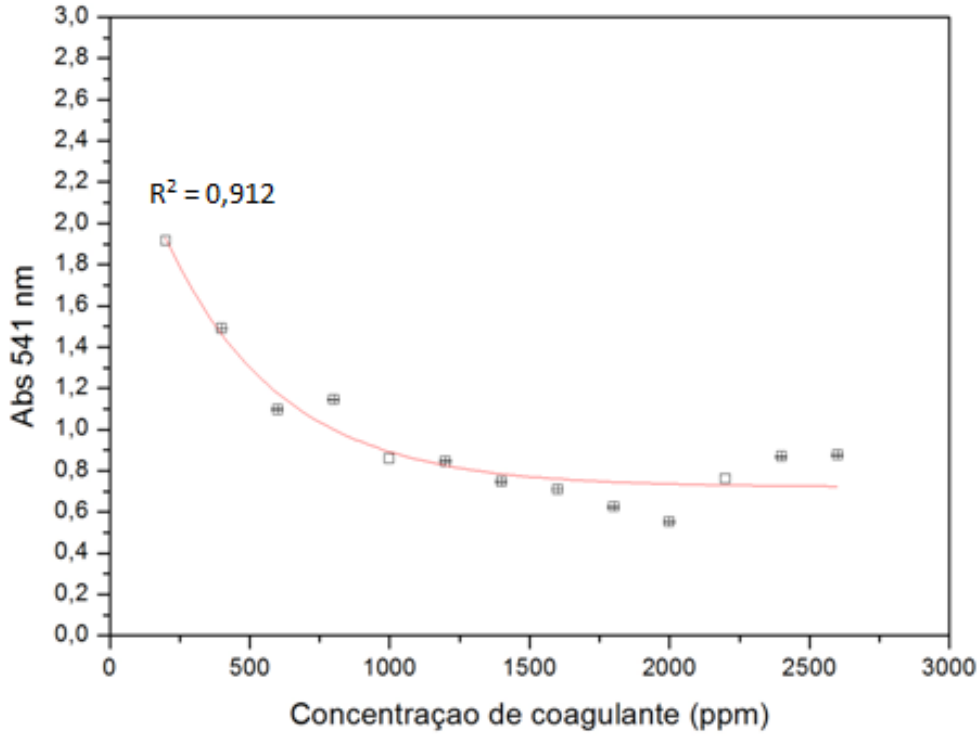

Figura 21 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 30minutos.

Na Figura 21 observa-se que não existe uma concentração de coagulante a partir da qual o processo de remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B se torne constante. Verifica-se como melhor resultado de remoção em concentração de 2000 ppm (75,65%), com uma absorbância final de 0,552.

Na Figura 21, a partir da observação das barras de erro, comprova-se o mesmo comportamento do parâmetro absorbância dos corantes Laranja Procion HER e Vermelho Procion HE-7B no tratamento com o coagulante MO-NaCl, onde os erros foram praticamente nulos, como observado.

A Figura 22 apresenta os resultados de análise de cor aparente após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-KCl 1 mol L^{-1}, em pH 2,0 previamente determinado.

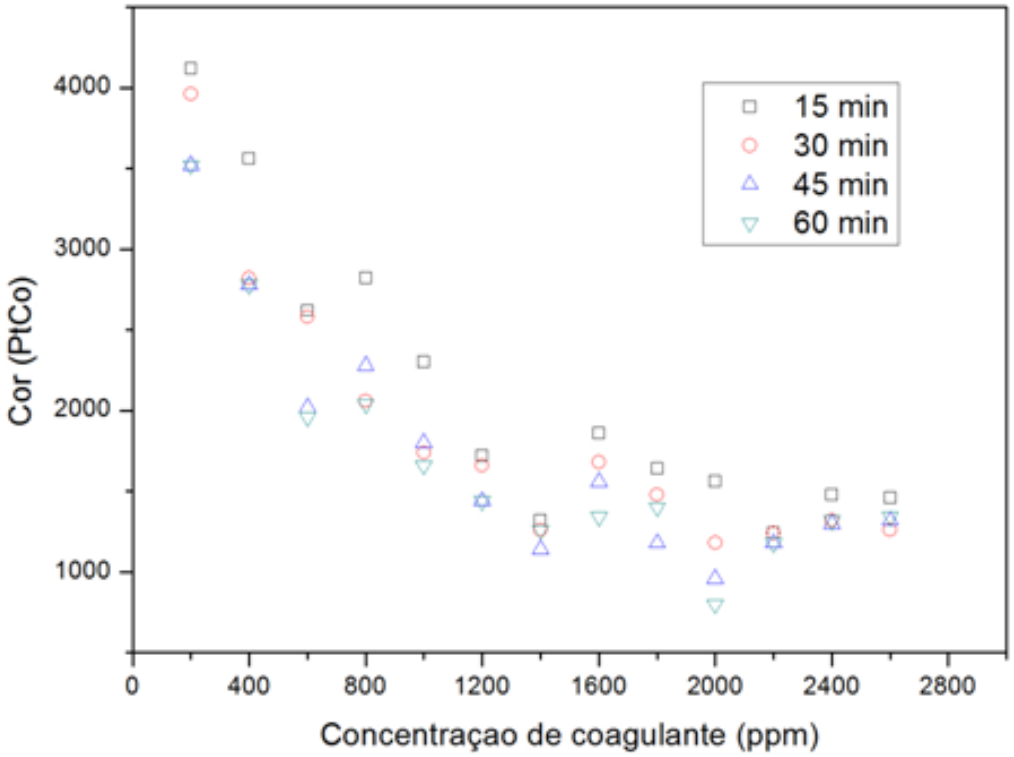

Figura 22 –Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Assim, verifica-se que o menor valor de cor aparente foi obtido com solução coagulante MO-KCl 1,0mol L^{-1}, na concentração de 2000 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Desta forma, foi obtida uma cor aparente final de 800 mg Pt-Co L^{-1} (82,22% de remoção).

A partir do teste de Análise de Variância (ANOVA), descrito em metodologia, avaliou-se a significância do tempo de sedimentação na remoção do parâmetro cor aparente. Os resultados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	1526669	3	508890	0,507
Resíduos	31063631	48	647159	
Total	32590300	51		

Analisando o valor do parâmetro estatístico p, observamos que o mesmo é maior que 0,05. Isto quer dizer que os tratamentos aplicados são iguais, ou seja, os tempos de sedimentação testados não influem sobre o processo de remoção da cor aparente.

Portanto, como os quatro tempos de sedimentação são significativamente iguais, optou-se por utilizar o menor entre eles, ou seja, 15 minutos. Desta forma, um menor tempo de decantação é suficiente para atingir níveis consideráveis de remoção da cor aparente, comparáveis aos apresentados em tempos de decantação superiores. Abaixo está apresentada a equação de regressão para o tempo de sedimentação de 15 minutos (Equação (8)).

$$Cor\ aparente = 3900{,}14819 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{662{,}02716}} + 1296{,}90892 \qquad (8)$$

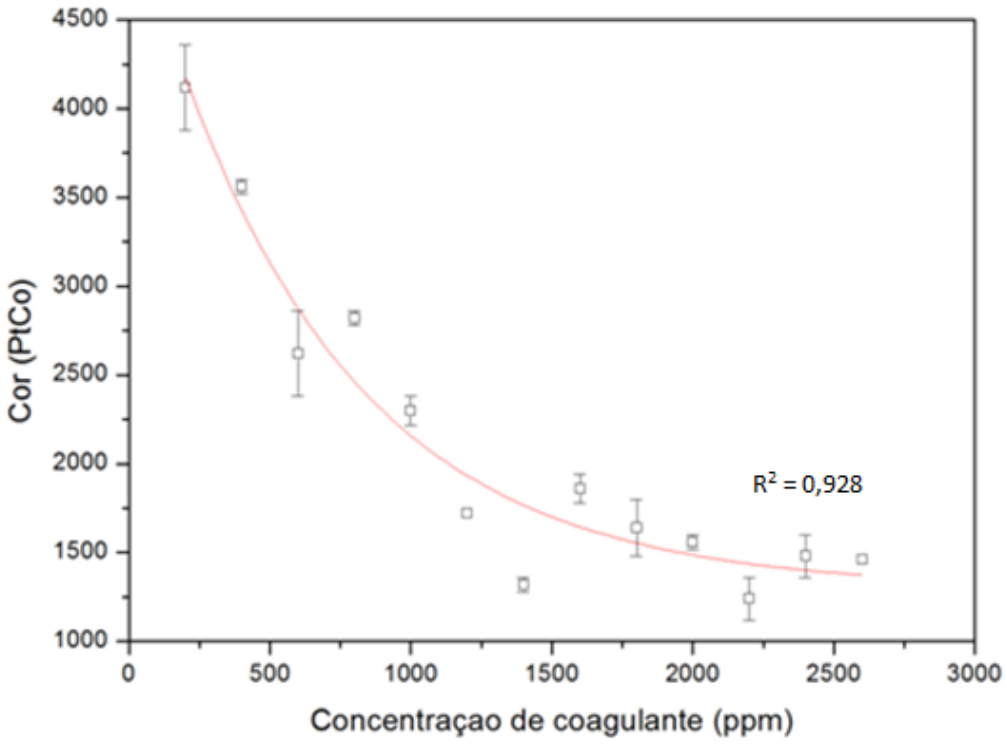

Figura 23 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1} no tempo de 15minutos.

Na Figura 23, não foi possível observar uma concentração de coagulante a partir da qual a cor aparente se torne constante. Portanto, o melhor resultado obtido para um tempo de decantação de 15 minutos foi a remoção de 72,44% do parâmetro. Este

resultado foi alcançado utilizando uma solução coagulante de 2200 ppm e equivale a uma cor aparente final de 1240 mg Pt-Co L^{-1}. A concentração de coagulante de 1400 ppm torna-se interessante por exigir uma quantidade consideravelmente menor do coagulante, atingindo uma remoção similar à de 2200 ppm. Com a solução de 1400 ppm chega-se a uma cor aparente final de 1340 mg Pt-Co L^{-1} (70,67% de redução)

Verifica-se que a redução de cor foi superior à obtida por Pritchard *et al.* (2010), os quais utilizaram sementes de *M. oleifera* extraídas em água deionizada para tratamento de água de rio de baixa turbidez. Utilizando uma solução coagulante de 500 ppm, os mesmos obtiveram uma redução da cor de 41,4%. Resultado similar também foi obtido por Prasad (2009), o qual utilizou o coagulante sementes de *M. oleifera* extraídas com KCl para tratamento de água residuária proveniente de destilaria, obtendo uma remoção de cor aparente de 67,0%. Desta forma, acredita-se que o aumento da remoção de cor aparente para a água residuária estudada se deve ao fato da remoção ser diretamente proporcional à quantidade de sal presente no coagulante.

Madrona *et al.* (2010) utilizaram concentrações de 0,01mol L^{-1}, 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1} de KCl para extrair sementes de *M. oleifera* e aplicaram este extrato em testes com água superficial de alta turbidez, obtendo a melhor remoção de cor com a solução de MO-KCl 1,0mol L^{-1} (82,0%), devido à maior quantidade de sal presente no coagulante. O resultado é aproximado do apresentado por este estudo, apesar de as águas residuárias tratadas serem diferentes, mostrando o grande potencial que a *M. oleifera* apresenta no tratamento de águas residuárias.

A Figura 24 apresenta os resultados de análise de DQO após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-KCl, em pH 2,0 anteriormente determinado.

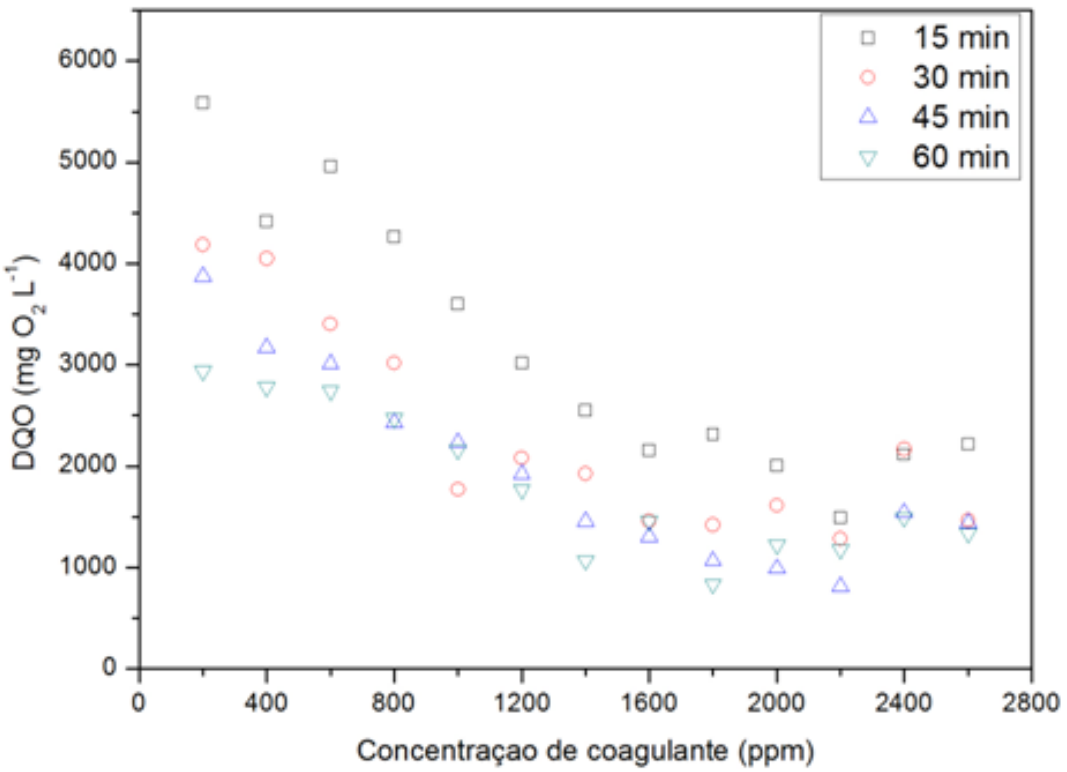

Figura 24 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 24 verificou-se que o menor valor de DQO, que corresponde à maior remoção deste parâmetro (85,97%), foi obtido com solução coagulante de 2200 ppm e tempo de sedimentação de 45 minutos.

A partir do teste estatístico de análise de variância (ANOVA), estimou-se a influência do tempo de sedimentação na remoção da DQO. A metodologia para tal teste foi previamente explicada, e os resultados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	14191376	3	4730459	0,006
Resíduos	49348644	48	1028097	
Total	63540020	51		

Como o valor de p calculado a partir do teste estatístico é menor que 0,05, a hipótese que diz que o tempo de sedimentação não tem influência significativa sobre a

remoção da DQO não é verdadeira. Logo, pode-se afirmar estatisticamente que no intervalo de confiança de 95% o tempo de sedimentação tem influência significativa no processo de tratamento da DQO.

Portanto, é necessário avaliar quais dos quatro tempos de sedimentação estudados diferem entre si. Para isto, utilizou-se o Teste de Tukey, com nível de confiança de 95%, sendo o resultado apresentado na Tabela 26.

Tabela 26. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção da DQO com o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

	A	B	C	D
A	-	0,171	0,023	0,007
B	0,171*	-	0,048	0,045
C	0,023	0,048	-	0,974
D	0,007	0,045	0,974	-

A: tempo de sedimentação de 15 minutos
B: tempo de sedimentação de 30 minutos
C: tempo de sedimentação de 45 minutos
D: tempo de sedimentação de 60 minutos
* valores nas intersecções dos tempos de sedimentação representam os p-valores

Analisando a Tabela 26, observa-se que os tempos de sedimentação de 15 e 30 minutos são significativamente iguais, assim como o são 45 e 60 minutos (p-valor > 0,05).

Na Figura 24, observa-se que os tempos de sedimentação de 45 e 60 minutos apresentam maior potencial de remoção da DQO. Portanto, a partir de todo o apresentado, optou-se por um tempo de sedimentação de 45 minutos, que apresenta a seguinte equação de regressão (Equação (9)).

$$DQO = 1512{,}5287 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{644{,}01325}} + 1388{,}71557 \qquad (9)$$

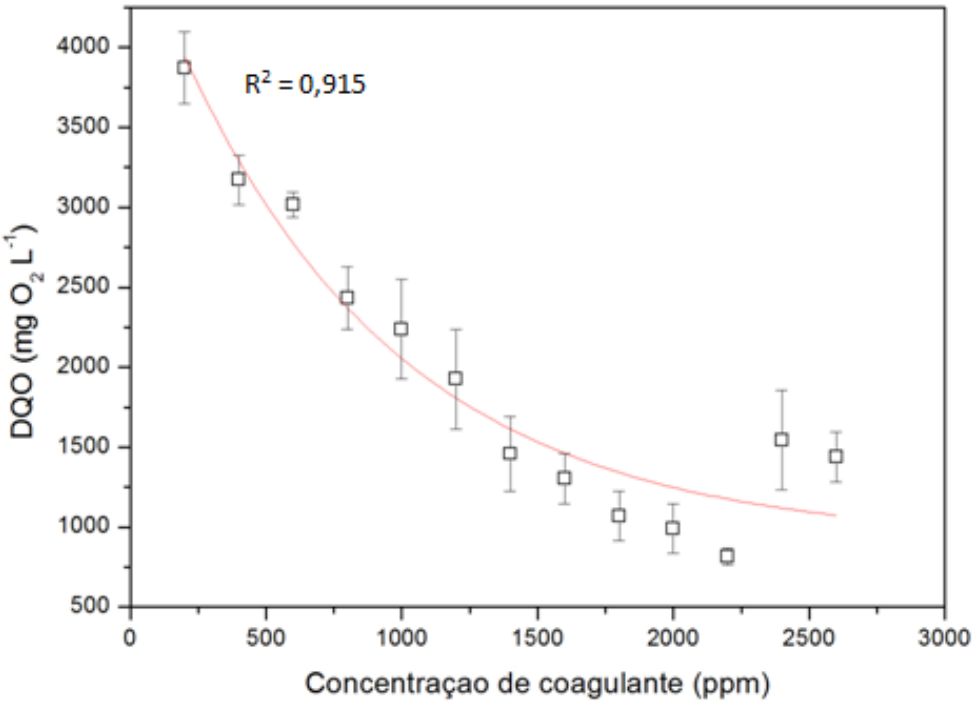

Figura 25 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1 mol L^{-1} no tempo de 45minutos.

O melhor resultado obtido para o tempo de sedimentação de 45 minutos foi em concentração de coagulante de 2200 ppm, onde chega-se a um valor de 817 $mg\ O_2\ L^{-1}$, que representa uma remoção de 85,97% da DQO.

A Figura 26 apresenta os resultados de análise de turbidez após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante MO-KCl em pH 2,0.

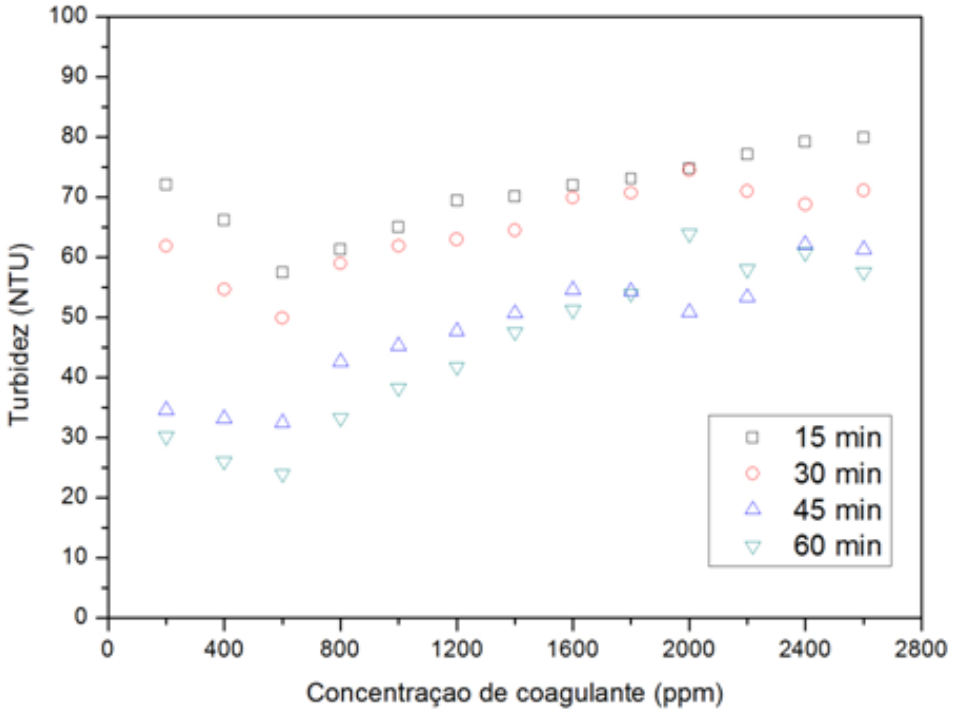

Figura 26 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 2,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 26 verifica-se que o menor valor de turbidez foi de 24,0 NTU (64,07% de remoção), utilizando a solução coagulante MO-KCl 1,0mol L^{-1}, concentração 600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Observa-se que na concentração superior a 800 ppm de MO-KCl a remoção de turbidez decresce, comportamento também observado no processo de coagulação/floculação pela solução coagulante MO-NaCl.

Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para avaliação estatística da influência de cada um dos grupos testados (tempos de sedimentação) na remoção da turbidez. A Tabela 27 apresenta essa análise.

Tabela 27. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	5778,2	3	1926,1	0,000
Resíduos	4741,3	48	98,8	
Total	10519,5	51		

O parâmetro estatístico p foi menor que 0,05. Portanto conclui-se que existe diferença na remoção da turbidez com a variação do tempo de sedimentação. Para avaliar quais dos tempos de sedimentação diferem significativamente entre si, utilizou-se o Teste de Tukey, com um nível de confiança de 95%, e os resultados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção da turbidez com o coagulante MO-KCl 1,0 mol L^{-1}

	A	**B**	**C**	**D**
A	-	0,236735	0,000169	0,000167
B	0,236735*	-	0,001800	0,000317
C	0,000169	0,001800	-	0,0387034
D	0,000167	0,000317	0,0387034	-

Onde A representa o tempo de 15 minutos, B o tempo de 30 minutos, C o tempo de 45 minutos e D o tempo de 60 minutos. Os valores na intersecção dos tempos são os p-valores.

O Teste de Tukey demonstra que os tempos de sedimentação de 15 e 30 minutos são significativamente iguais (p-valor > 0,05), e diferentes dos tempos de sedimentação de 45 e 60 minutos. Os tempos de sedimentação inferiores apresentam remoção inferior do parâmetro turbidez. Desta forma, opta-se por utilizar o tempo de sedimentação de 60 minutos. A equação de regressão está apresentada abaixo (Equação (10)).

$$Turbidez = -91{,}93992 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{3885{,}2356}} + 110{,}46475 \qquad (10)$$

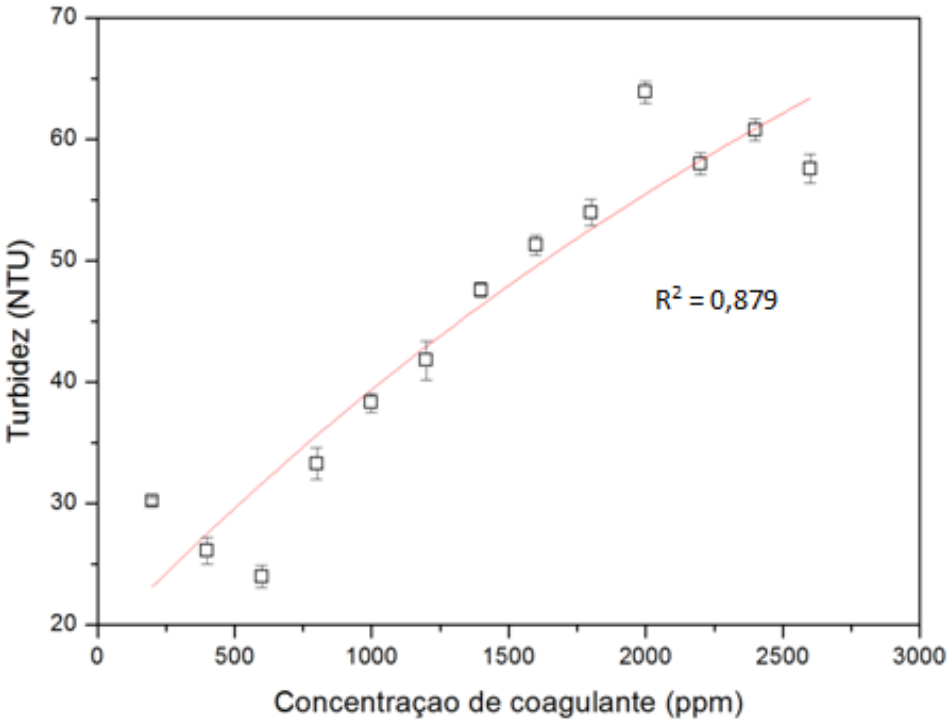

Figura 27 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante MO-KCl 1 mol L^{-1} no tempo de 60 minutos.

Portanto, para um tempo de sedimentação de 60 minutos juntamente à uma concentração de coagulante de 600 ppm, chegou-se a um valor final de turbidez de 24 NTU, conforme visualizado na Figura 27. Observou-se também que, dentre todos os tempos de sedimentação testados, este foi o menor valor de turbidez obtido para o tratamento com o coagulante MO-KCl.

Ali *et al.* (2010) utilizaram sementes de *M. oleifera* para remoção de turbidez em água sintética de baixa turbidez produzida a partir de kaolin e obtiveram uma remoção de 96,23% da turbidez, com 0,4 ppm de concentração de coagulante, resultado superior ao obtido pelo presente trabalho. Essa diferença significativa de remoção pode estar atribuída ao método de extração da proteína e da composição da água residuária estudada.

Madrona *et al.* (2010) extraíram as sementes de *M. oleifera* com cloreto de potássio em concentrações 0,01 mol L^{-1}, 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1}, para tratar água superficial de alta turbidez, obtendo a melhor remoção de turbidez com a solução de KCl 1 mol L^{-1} (96,0%), devido à maior quantidade de sal presente no coagulante.

4.2.2.3Comparativo entre coagulantes MO-NaCl e MO-KCl

A Tabela 29 compara os melhores resultados de redução dos parâmetros analisados entre MO-NaCl e MO-KCl.

Tabela 29. Comparativo entre os resultados obtidos para o coagulante MO-NaCl e MO-KCl

Parâmetro	MO-NaCl (%)	MO-KCl (%)
Redução da absorbância a 493,5 nm (%)	82,78	86,8
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para absorbância a 493,5 nm	1800 ppm / 15 minutos	1800 ppm / 15 minutos
Redução da absorbância a 541 nm (%)	71,68	75,65
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para absorbância a 541 nm	1800 ppm / 30 minutos	2000 ppm / 30 minutos
Redução da cor aparente (%)	66,22	70,67
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para cor aparente	1800 ppm / 15 minutos	1400 ppm / 15 minutos
Redução da DQO (%)	81,34	85,97
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para DQO	1800 ppm / 60 minutos	2200 ppm / 45 minutos
Redução da turbidez (%)	55,24	64,07
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para turbidez	600 ppm / 45 minutos	600 ppm / 60 minutos

Na Tabela 29, verificou-se que a capacidade de remoção dos parâmetros avaliados foi superior para o coagulante MO-KCl. Observa-se também que, com exceção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B e da DQO, todos os outros parâmetros exigiram a mesma quantidade ou até menos coagulante com MO-KCl.

Como o tratamento coagulação/floculação é primário, o principal objetivo foi a remoção de cor. Portanto, a concentração de trabalho para o coagulante MO-KCl

adotada para o sistema foi 1400 ppm. Também se optou por um tempo de decantação de 15 minutos, pois o parâmetro cor apresenta bom resultado neste, além de ser adequado para a remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER.

Para o coagulante MO-NaCl, a concentração de coagulante e tempo de sedimentação escolhidos são 1800 ppm e 15 minutos. A concentração de 1800 ppm apresentou bons resultados para os parâmetros absorbância do corante Laranja Procion HER, Vermelho Procion HE-7B e DQO.

Resultado similar também foi obtido por Prasad (2009) o qual utilizou NaCl, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$ e KNO_3 a 0,25 mol L^{-1} para extração de sementes de *M. oleifera*, e obteve os melhores resultados com o coagulante extraído com KCl.

4.2.2.4Coagulante sulfato de alumínio

A Figura 28 apresenta os resultados de análise de absorbância a 493,5 nm, que representa a redução da concentração do corante Laranja Procion HER, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio, em pH 5,0 previamente determinado.

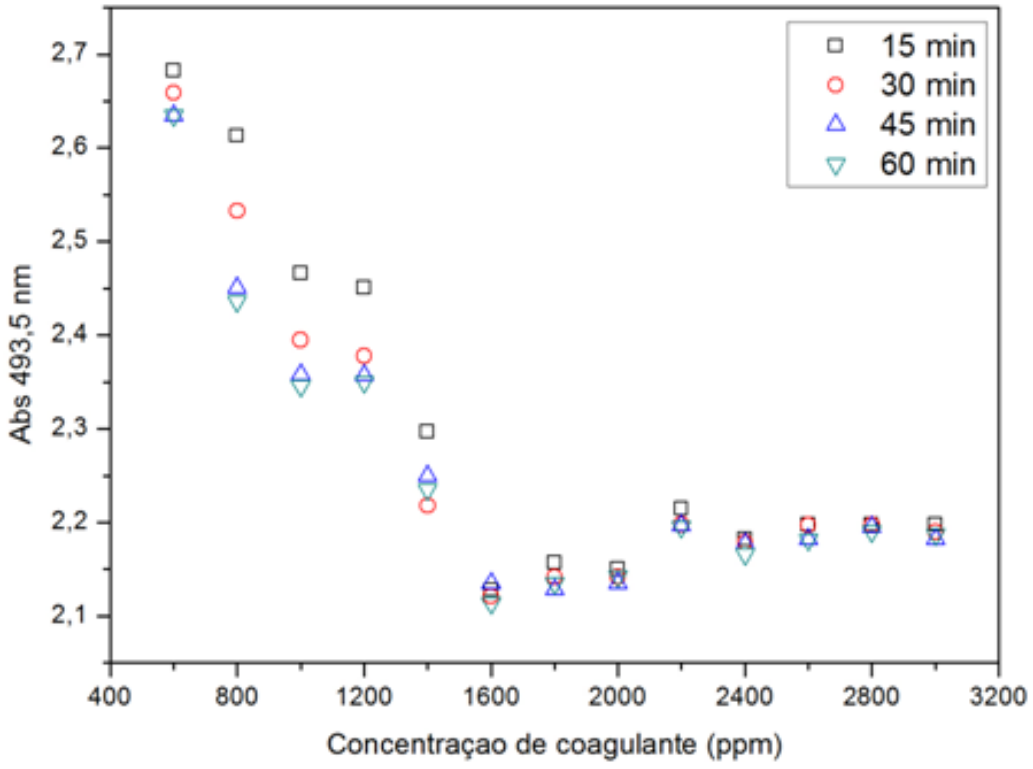

Figura 28 – Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Conforme a Figura 28, verificou-se que o menor valor do parâmetro absorbância a 493,5 nm foi de 2,114 nm, representando 36,15% de redução da concentração do corante Laranja Procion HER, utilizando solução coagulante de 1600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos.

Para a determinação da significância do tempo de residência na remoção do parâmetro absorbância do corante Laranja Procion HER, utilizou-se o teste da análise de variância (ANOVA), com um nível de confiança de 95%. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante sulfato de alumínio

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,018	3	0,006	0,880
Resíduos	1,295	48	0,027	
Total	1,313	51		

O teste da análise de variância forneceu o valor do parâmetro estatístico p. Como o valor deste parâmetro é maior que 0,05, a hipótese que afirma que os tratamentos aplicados são iguais (os tempos de sedimentação não influem significativamente sobre o processo de remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER) se confirma.

Assim, optou-se por utilizar o tempo de sedimentação de 15 minutos, e sua equação de regressão está apresentada abaixo (Equação (11)).

$$Abs\ \ 493{,}5\ \ nm = 1{,}63269 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{579{,}989}} + 2{,}15146 \qquad (11)$$

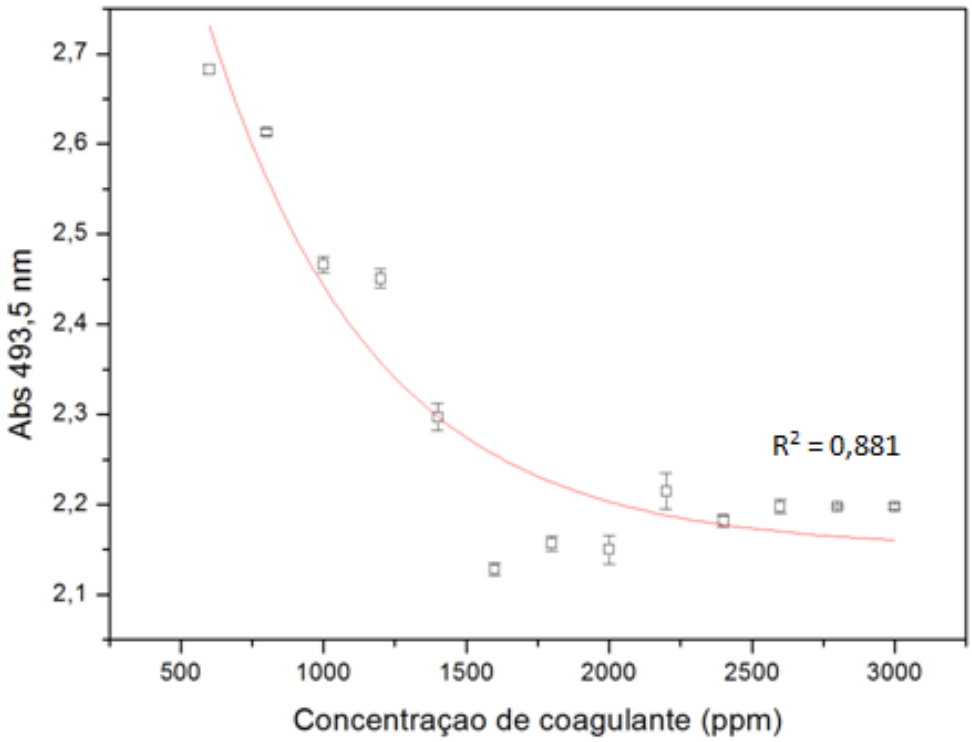

Figura 29 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15minutos.

Como já observado nos tratamentos com os coagulantes a partir da *M. oleífera L*am, as barras de erros relativas aos valores individuais são pequenas. Desta forma, o melhor resultado obtido pelo coagulante sulfato de alumínio para a remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER aos 15 minutos de sedimentação, observado na Figura 29, foi em 1600 ppm de concentração de coagulante, removendo 34,85 % do parâmetro e chegando-se a uma absorbância final de 2,157.

A Figura 30 apresenta os resultados de absorbância a 541,0 nm para a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio em pH 5,0.

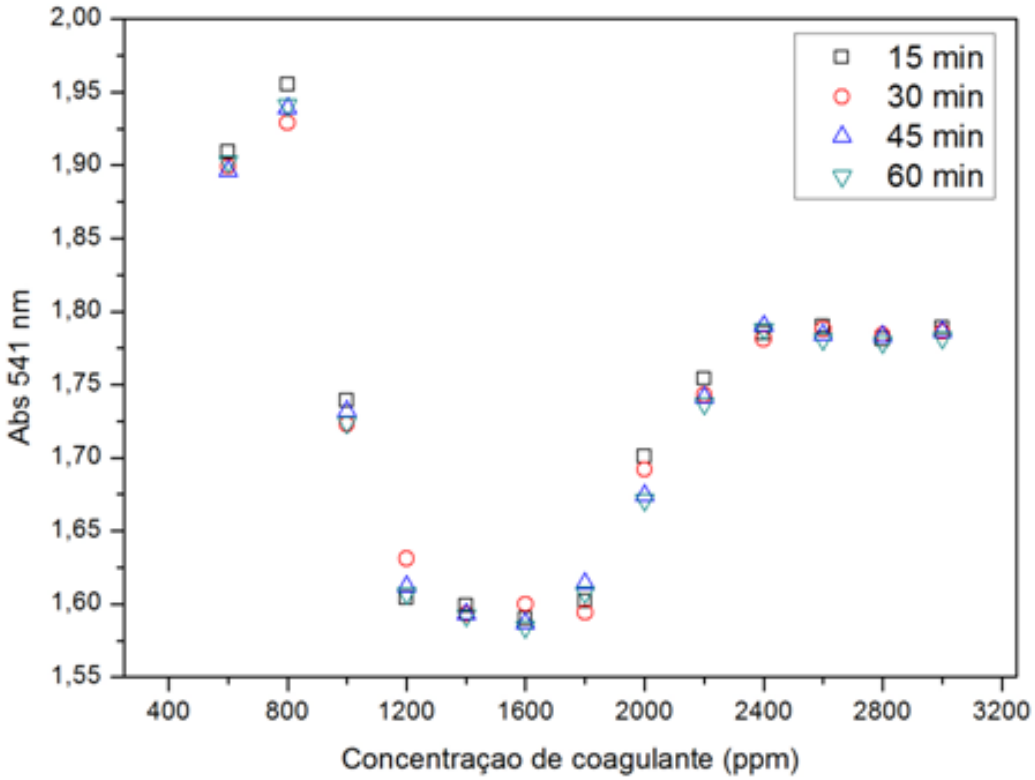

Figura 30 – Valores de absorbância a 541,0 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 30, verificou-se que o menor valor de absorbância para o corante Vermelho Procion HE-7B foi de 1,592 nm (30,13% de remoção) na concentração de1600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos.

A fim de se realizar uma avaliação estatística da influência do tempo de sedimentação na remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, realizou-se a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% dos resultados obtidos durante o experimento. Os resultados desta análise estão na Tabela 31.

Tabela 31. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante sulfato de alumínio

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,0004	3	0,0001	0,998
Resíduos	0,6231	48	0,0130	
Total	0,6235	51		

A partir da Tabela 31, observou-se que o valor do parâmetro p é maior do que 0,05. Portanto, a variação do tempo de sedimentação não melhora significativamente a remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, ou seja, os tempos de sedimentação são estatisticamente iguais.

Desta forma, o tempo de sedimentação de 15 minutos foi selecionado como o de trabalho, por apresentar vantagens em um processo industrial como a maior capacidade de tratamento num mesmo período de tempo.

Para a construção da equação de regressão, verifica-se que a Figura 30 apresenta dois comportamentos distintos. O primeiro deles, no sentido da remoção da absorbância e o segundo, do aumento. Deste modo, como o objetivo do presente estudo é o tratamento da água residuária têxtil, a equação de regressão apresentada na sequência (Equação (12)), para o tempo de sedimentação de 15 minutos, diz respeito ao primeiro comportamento, ou seja, até a concentração de coagulante de 1800 ppm.

$$Abs\ \ 541\ \ nm = 1{,}18991 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{624{,}4997}} + 1{,}49761 \qquad (12)$$

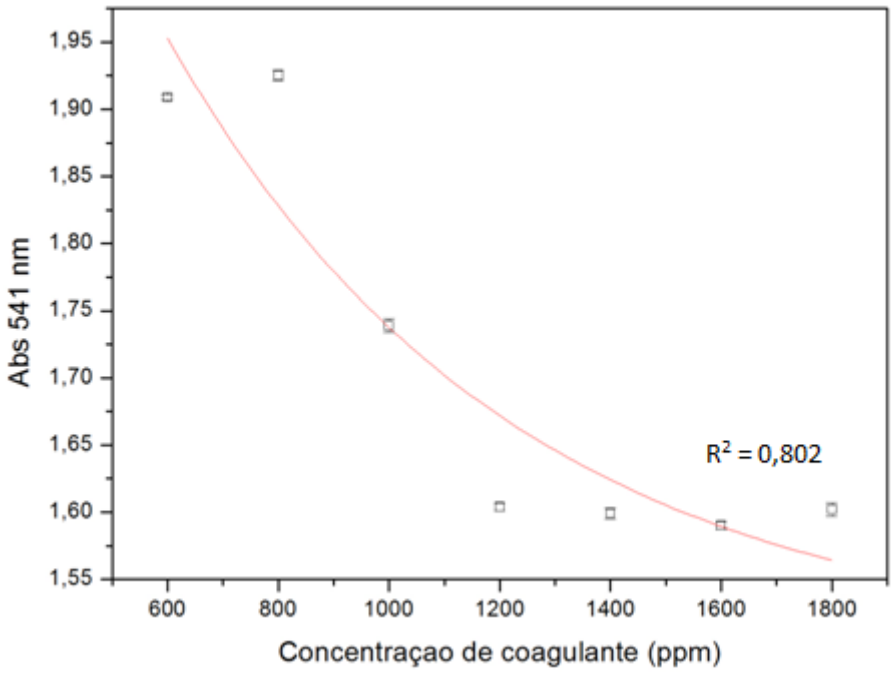

Figura 31 – Regressão do parâmetro absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos.

Na Figura 31 observa-se que as barras de erro individuais de cada ponto praticamente nulas, indicando uma regularidade nas duplicatas. Analisando a Figura 31, notamos que a remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B se torna constante a partir de 1200 ppm.

Assim, para o tempo de sedimentação de 15 minutos com concentração de coagulante de 1200 ppm, chegou-se a uma absorbância final de 1,604,a qual representa uma redução de 29,25%.

A Figura 32 apresenta os resultados de análise de cor aparente após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio, em pH 5,0 previamente determinado.

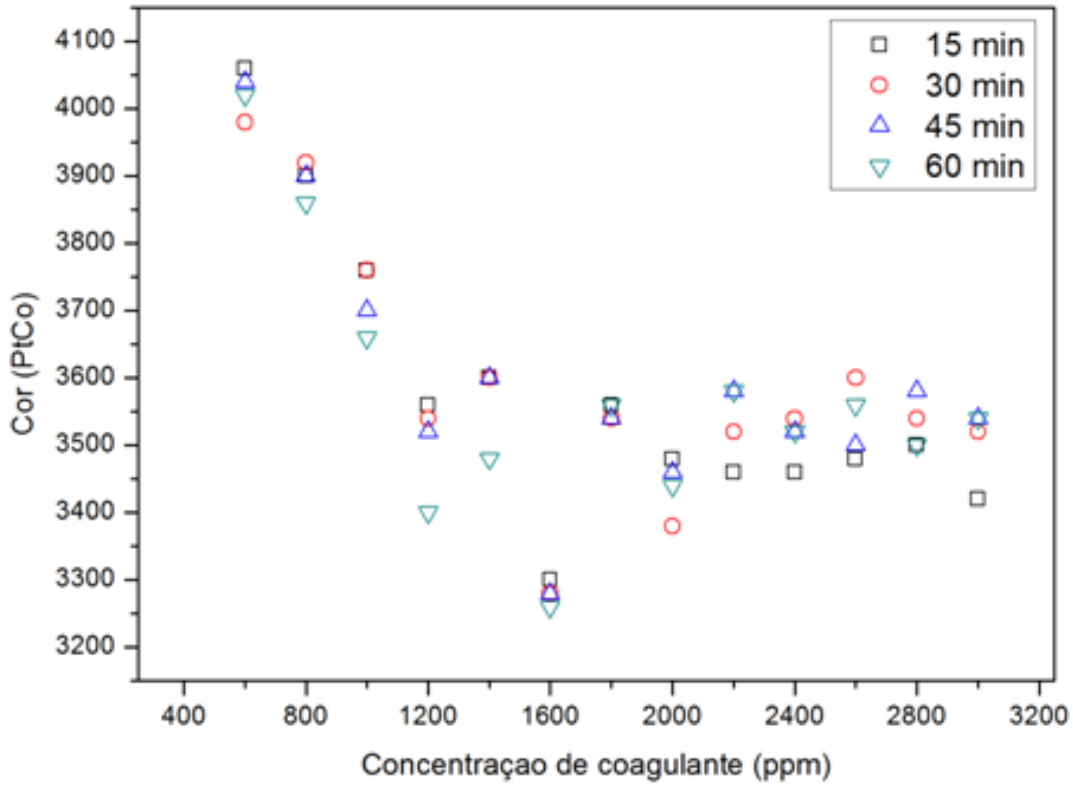

Figura 32 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

A partir da Figura 32, pode-se calcular que a maior porcentagem de remoção do parâmetro cor aparente foi de 27,56%, com uma concentração de coagulante de 1600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos, obtendo-se uma cor aparente final de 3260 mg Pt-Co L^{-1}.

Com o objetivo de avaliar a significância da variação do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente, utilizou-se o teste estatístico análise de variância (ANOVA), segundo metodologia descrita. Os resultados obtidos nesta análise estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante sulfato de alumínio

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	7077	3	2359	0,980
Resíduos	1875015	48	39063	
Total	1882092	51		

Observando a Tabela 32, o método estatístico análise de variância forneceu um valor de p maior que 0,05, o que significa que o tempo de sedimentação não exerce influência significativa sobre a remoção do parâmetro estudado. Desta forma, os tempos de sedimentação de 15, 30, 45 e 60 minutos são estatisticamente iguais, e optou-se por utilizar 15 minutos, que tem capacidade de remoção da cor aparente significativamente igual aos superiores.

A equação de regressão do tempo de sedimentação de 15 minutos (Equação (13)) está apresentada na sequência.

$$Cor\ aparente = 2488{,}1807 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{438{,}17124}} + 3455{,}8966 \qquad (13)$$

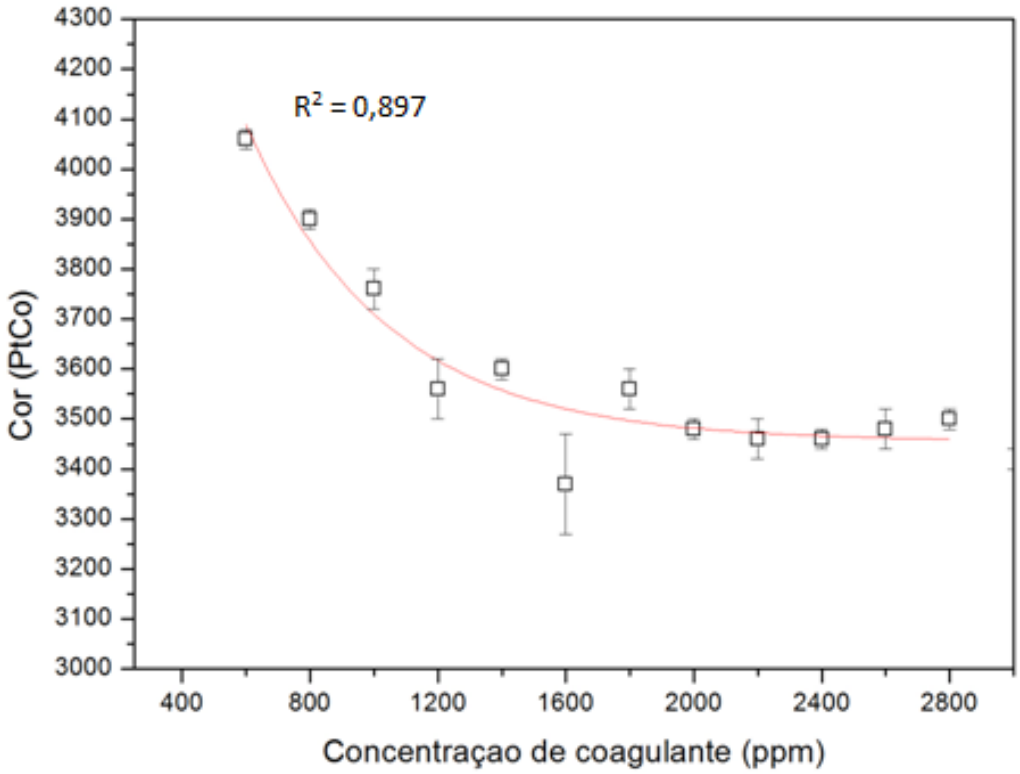

Figura 33 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos.

O melhor resultado de remoção de cor aparente obtido para o tempo de sedimentação de 15 minutos, segundo a Figura 33, se dá em concentração de coagulante de 1600 ppm. Apesar disto, observando as barras de erros dos pontos individuais, percebemos que este ponto apresenta uma grande variação em suas duplicatas. Assim sendo, optou-se por utilizar uma concentração de coagulante de 2000 ppm, a partir da qual a remoção da cor aparente se torna constante, chegando-se a uma cor aparente final de 3480 mg Pt-Co L^{-1} (22,67% de redução do parâmetro).

Pritchard *et al.* (2010) utilizaram sulfato de alumínio para tratamento de água híbrida de média turbidez, composta por água residuária de reservatório de armazenamento, com elevada coloração. Utilizando uma solução do coagulante de 30 ppm, os autores obtiveram uma redução da cor de 90,0%, resultado superior ao obtido no presente estudo. Essa diferença na remoção da cor aparente pode estar associada à composição da água residuária a ser tratada.

Wong *et al.* (2007) utilizaram o coagulante sulfato de alumínio para tratamento de solução sintética de corante reativo, obtendo uma remoção de 78,0% da cor aparente com uma concentração de coagulante de 6000 ppm, em faixa de pH 3,9 – 4,1. No

mesmo estudo, aplicou-se o sulfato de alumínio para tratamento de água residuária têxtil contendo corantes reativos e dispersos, obtendo uma remoção de 91,8% da cor aparente com concentração de coagulante de 6000 ppm, em pH 3,4. A menor remoção observada no presente estudo quando comparada a Wong *et al.* (2007) possivelmente está relacionada ao fato de que as águas residuárias industriais reais possuem características distintas a uma solução sintética. A interação entre corante e coagulante apresenta comportamento diferente de quando em contato com um efluente real, no qual poderá ocorrer interações desfavoráveis no decorrer do processo de coagulação/floculação em função de sua composição.

A Figura 34 apresenta os resultados de análise de DQO após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio, em pH 5,0 previamente determinado.

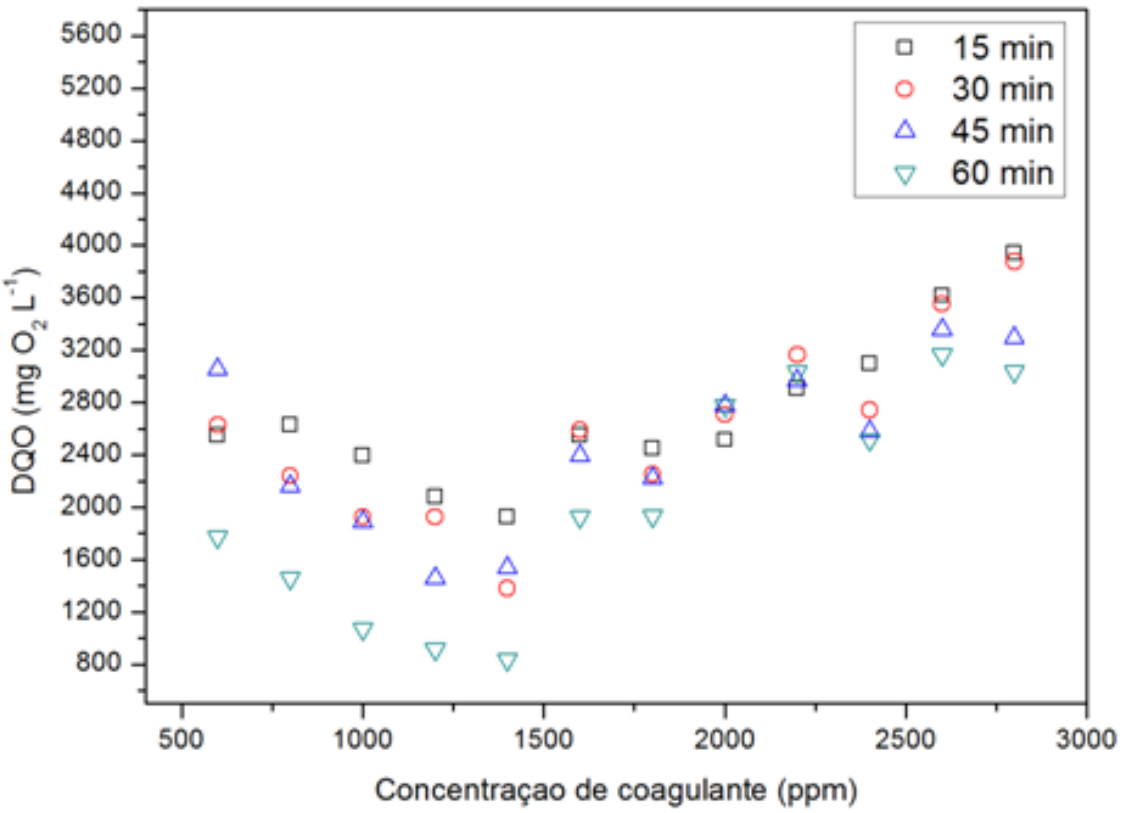

Figura 34 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Conforme a Figura 34, verificou-se que a maior remoção de DQO (85,64%) foi obtida com solução coagulante de 1400 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. A

concentração de coagulante acima de 1600 ppm apresentou tendência de diminuição de remoção da DQO. Assim, em 1400 ppm de sulfato de alumínio, em um tempo de 60 minutos, obteve-se uma DQO final de aproximadamente $835{,}0\, mg\ O_2\ L^{-1}$.

A análise de variância foi aplicada nos dados obtidos durante o experimento, para determinar a significância ou não do tempo de sedimentação no processo de remoção do parâmetro DQO. A análise foi realizada com nível de confiança de 95% e os resultados estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante sulfato de alumínio

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	3161257	3	1053752	0,113
Resíduos	21972397	44	499373	
Total	25133654	47		

Como o valor do parâmetro p foi maior que 0,05, a análise confirma que, num intervalo de confiança de 95%, o tempo de sedimentação não influencia significativamente o processo de tratamento da DQO. Desta forma, os quatro tempos de sedimentação são iguais e optou-se por utilizar 15 minutos.

Para a elaboração da equação de regressão, observaram-se dois comportamentos diferentes de variação de DQO. O primeiro deles, de 600 a 1400 ppm apresentou comportamento descendente, no sentido de diminuição da DQO. Já de 1600 a 2800 ppm ocorre aumento progressivo da mesma. Assim, adotou-se o comportamento que mostra a diminuição do parâmetro DQO, já que o objetivo do tratamento é a remoção deste.

Abaixo está apresentada a equação de regressão (Equação (14)), que também pode ser observada na Figura 35.

$$DQO = -96{,}33214 \cdot e^{\frac{C_{Coagulante}}{600{,}8558}} + 2882{,}4496 \qquad (14)$$

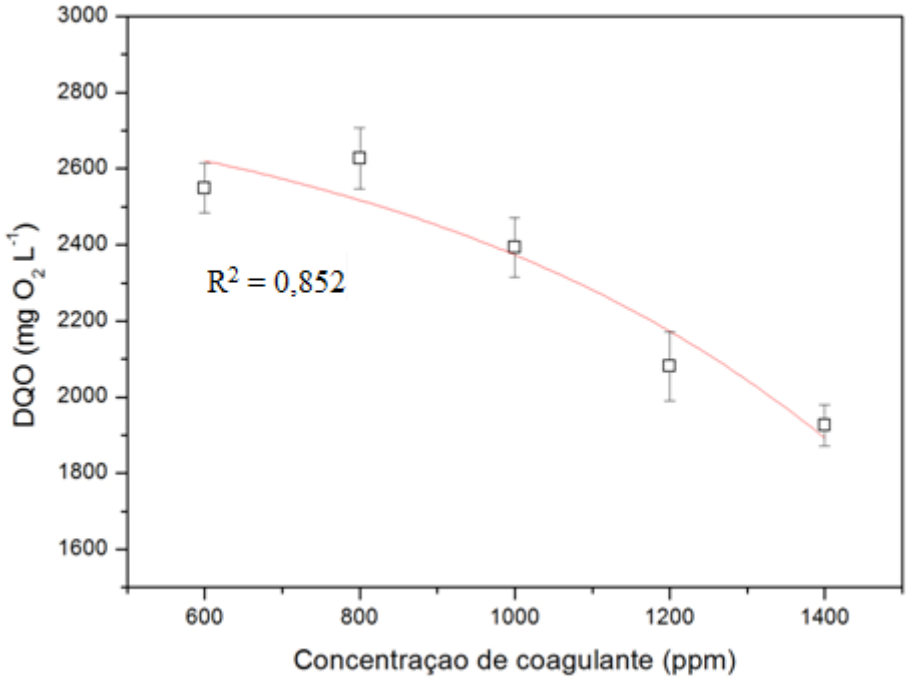

Figura 35 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15 minutos.

Na Figura 35, as barras de erro individuais apresentam variações visíveis, mas menores que 5%, à exceção da concentração de 1200 ppm. Assim, para o tempo de sedimentação de 15 minutos, o melhor resultado encontrado foi o de concentração de coagulante de 1400 ppm, que atinge uma DQO de 1926 mg O_2 L^{-1}(redução de 66,91%).

Wong *et al.* (2007) utilizaram sulfato de alumínio para tratar solução sintética de corante reativo e obtiveram uma remoção de 75,0% da DQO em concentração de coagulante de 6000 ppm. Da mesma forma, utilizou-se o sulfato de alumínio para tratamento de água residuária têxtil, obtendo uma remoção de 83,6% da DQO com concentração de coagulante de 6000 ppm. Portanto, o presente estudo obteve remoção inferior quando comparada a Wong *et al.* (2007). Apesar disto, a concentração de coagulante utilizada foi consideravelmente menor, que acarreta em vantagem econômica ao processo de tratamento.

A Figura 36 apresenta os resultados de análise de turbidez após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante sulfato de alumínio, em pH 5,0 previamente determinado.

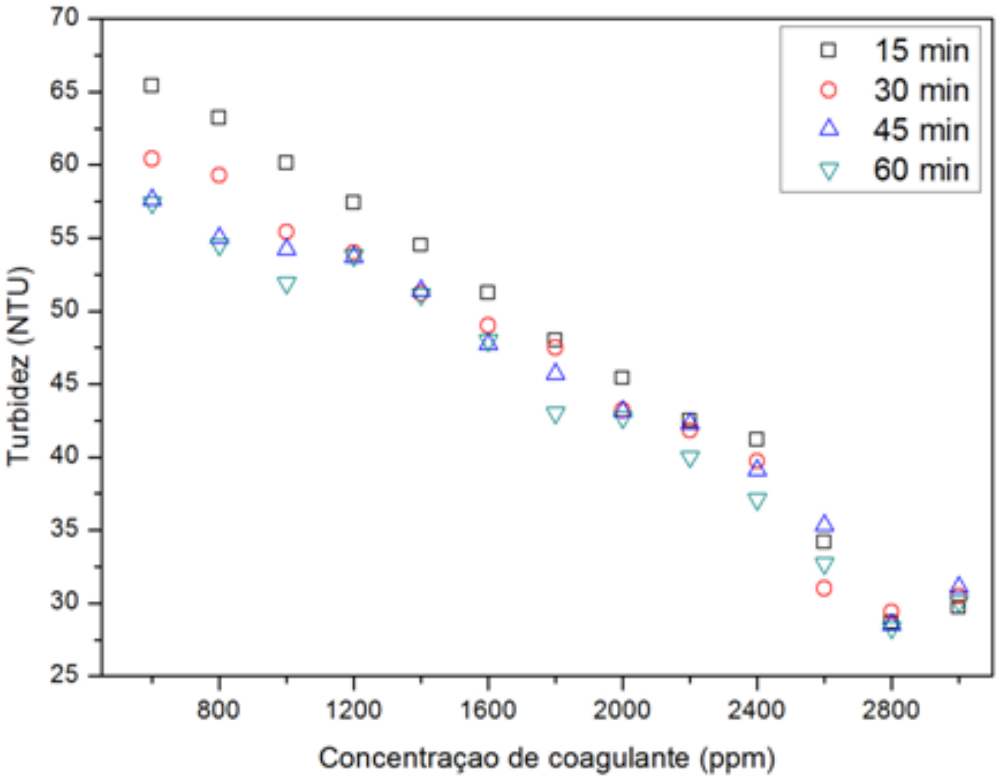

Figura 36 – Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 36, obteve-se a maior remoção de turbidez em concentração 2800 ppm de sulfato de alumínio, com um tempo de sedimentação de 60 minutos. Esta remoção alcançou 57,63%, que representa uma turbidez final de 28,3 NTU.

Para a avaliação estatística da importância do tempo de sedimentação na remoção da turbidez, utilizou-se a análise de variância (ANOVA), segundo metodologia descrita, e os resultados estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante sulfato de alumínio

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	106,3	3	35,4	0,815
Resíduos	5401,4	48	112,5	
Total	5507,7	51		

A partir do valor de p, calculado através da análise de variância, pode-se avaliar a significância do tempo de sedimentação na remoção da turbidez. Observa-se um valor

do parâmetro estatístico p maior do que 0,05, o que sugere que a hipótese que afirma que o tempo de sedimentação não é significativo na remoção da turbidez é verdadeira.

Assim, o aumento do tempo de sedimentação não corresponde a uma remoção significativamente maior da turbidez, o que leva à adoção de 15 minutos como o tempo de trabalho na remoção deste parâmetro.

A equação de regressão do tempo de sedimentação de 15 minutos está apresentada na sequência (Equação (15)).

$$Turbidez = -74{,}00012 \cdot e^{\frac{C_{Coagulante}}{6322{,}6351}} + 146{,}87034 \qquad (15)$$

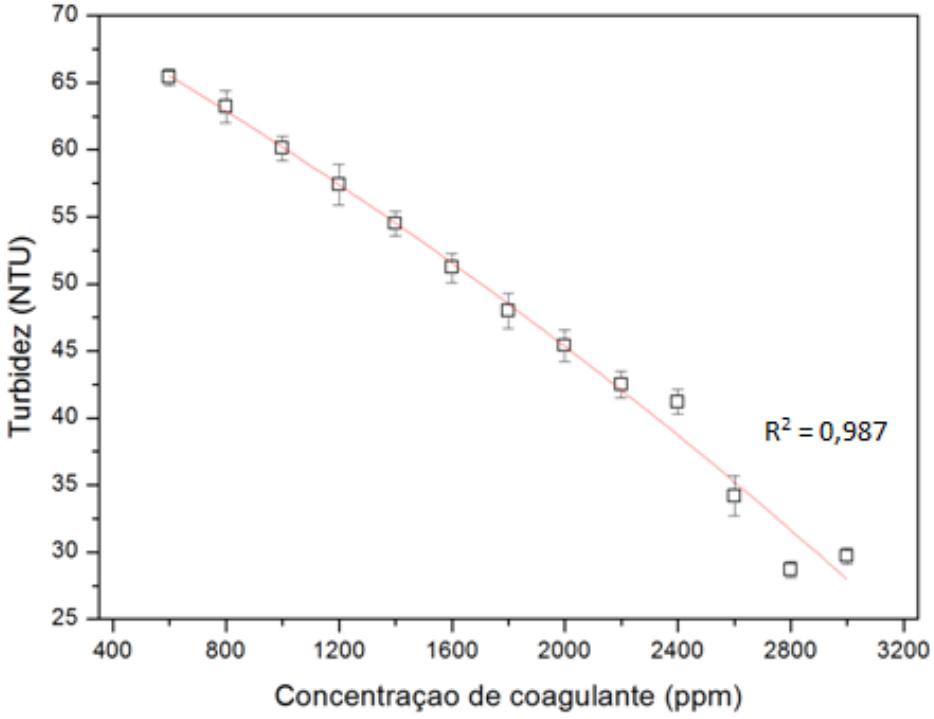

Figura 37 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante sulfato de alumínio no tempo de 15minutos.

Na Figura 37, observou-se que o melhor resultado obtido para o tempo de sedimentação de 15 minutos foi em concentração de coagulante de 2800 ppm, que removeu 57,04% da turbidez, chegando a um valor final de 28,7 NTU.

O tempo de sedimentação de 15 minutos apresenta vantagem no processamento industrial, e, quando comparado ao de 60 minutos, não demonstra diferença significativa de remoção. Para efeitos comparativos, a mesma concentração de coagulante, mas com um tempo de sedimentação de 60 minutos, indica uma redução de 57,63% da turbidez, obtendo-se um valor final de 28,3 NTU.

Ndabigengesere *et al.* (1998) aplicaram o sulfato de alumínio como coagulante para tratamento de água sintética preparada a partir de kaolin, para simular a turbidez. Em uma dosagem de 1 mL L^{-1}, que corresponde a 50 ppm de sulfato de alumínio, os autores obtiveram como melhor resultado redução de 90,0% da turbidez, efeito superior ao obtido por este estudo.

Pritchard *et al.* (2010) utilizaram sulfato de alumínio para tratamento de solução sintética de média turbidez produzida a partir de kaolin. Utilizando uma solução do coagulante de 50 ppm, o autor atingiu uma redução da turbidez de 99,5%, resultado superior ao apresentado pelo presente.

Tanto Ndabigengesere *et al*. (1998) como Pritchard *et a*l.(2010) utilizaram soluções sintéticas para o desenvolvimento de seus experimentos, podendo ser esta uma explicação para a diferença de remoção da turbidez no presente estudo e nos experimentos dos autores.

4.2.2.5Coagulante cloreto férrico

A seguir são apresentados os resultados obtidos para o tratamento da água residuária têxtil com o coagulante cloreto férrico.

A Figura 38 apresenta os resultados de análise de absorbância a 493,5 nm do corante Laranja Procion HER, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico, em pH 5.

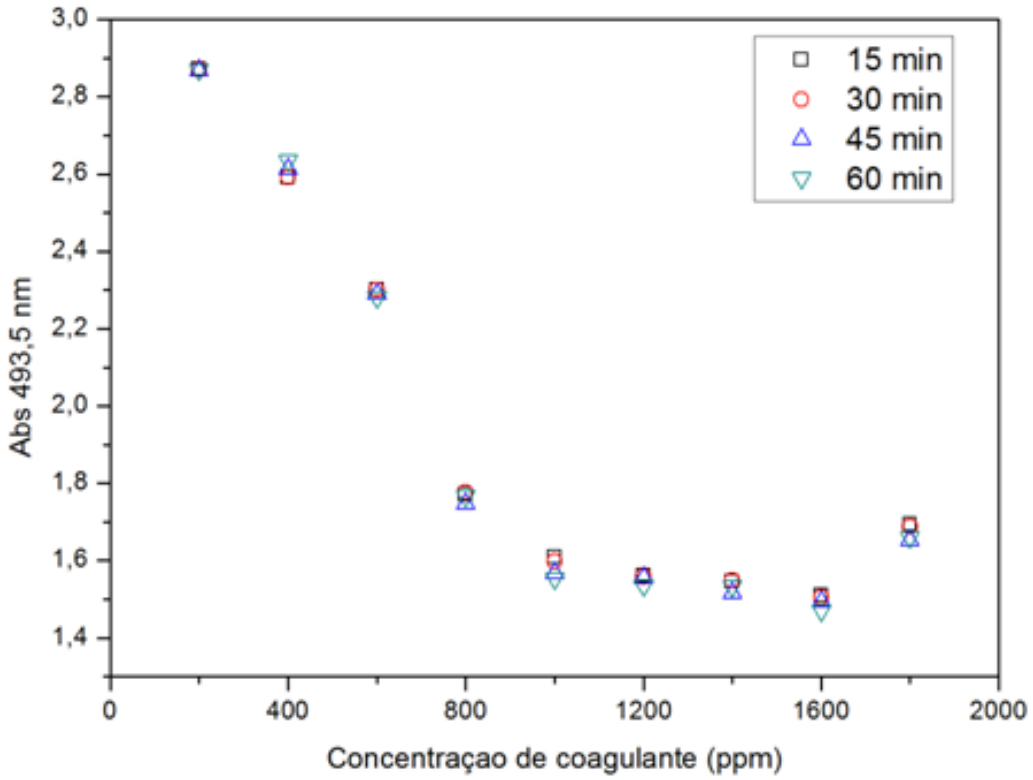

Figura 38 – Valores de absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Na Figura 38 verifica-se que a concentração de 1600 ppm apresenta a maior redução do corante Laranja Procion HER, que foi de 55,57% em tempo de sedimentação de 60 minutos.

Foi aplicada a análise de variância (ANOVA), com um nível de confiança de 95%. Os resultados constam na Tabela 35.

Tabela 35. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER pelo coagulante cloreto férrico

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,0023	3	0,0008	0,9998
Resíduos	8,7041	32	0,2720	
Total	8,7064	35		

Com o objetivo de determinar se existe significância do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER com o coagulante cloreto férrico, o teste da análise de variância forneceu um valor de p maior do que 0,05. Isto

significa que os tempos de sedimentação não alteram significativamente o processo de tratamento e consequente remoção da absorbância, ou seja, são considerados estatisticamente iguais.

Desta forma, optou-se por utilizar o tempo de sedimentação de 15 minutos, pelos motivos já citados em discussões anteriores. Sua equação de regressão está apresentada abaixo(Equação (16)).

$$Abs\ \ 493{,}5\ \ nm = 1{,}63269 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{579{,}989}} + 2{,}15146 \qquad (16)$$

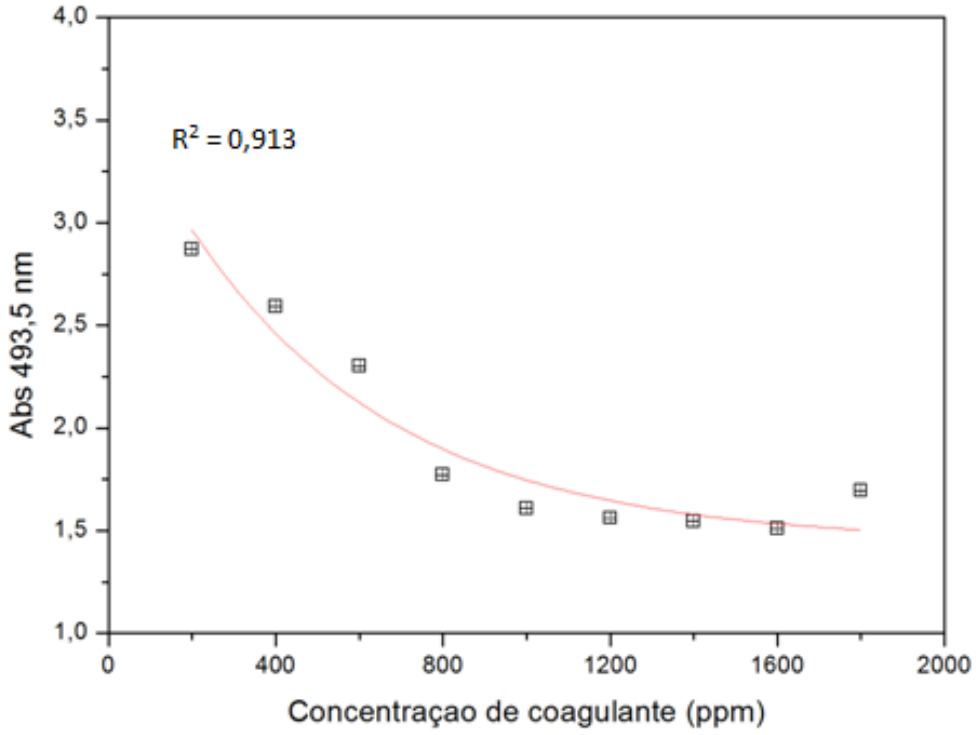

Figura 39 – Regressão do parâmetro absorbância a 493,5 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15 minutos.

O comportamento referente às barras de erro se mantém também para o coagulante cloreto férrico, com erro praticamente nulo, conforme se observa na Figura 39. Assim, após o tratamento com a solução coagulante a 1000 ppm, concentração a partir da qual a remoção da absorbância do corante Laranja Procion HER se manteve constante, chegou-se a um valor final de 1,609, que corresponde a uma remoção de 51,4% do parâmetro.

A Figura 40 apresenta os resultados de análise de absorbância a 541,0 nm, que representa a redução da concentração do corante Vermelho Procion HE-7B, após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico, em pH 5,0 previamente determinado.

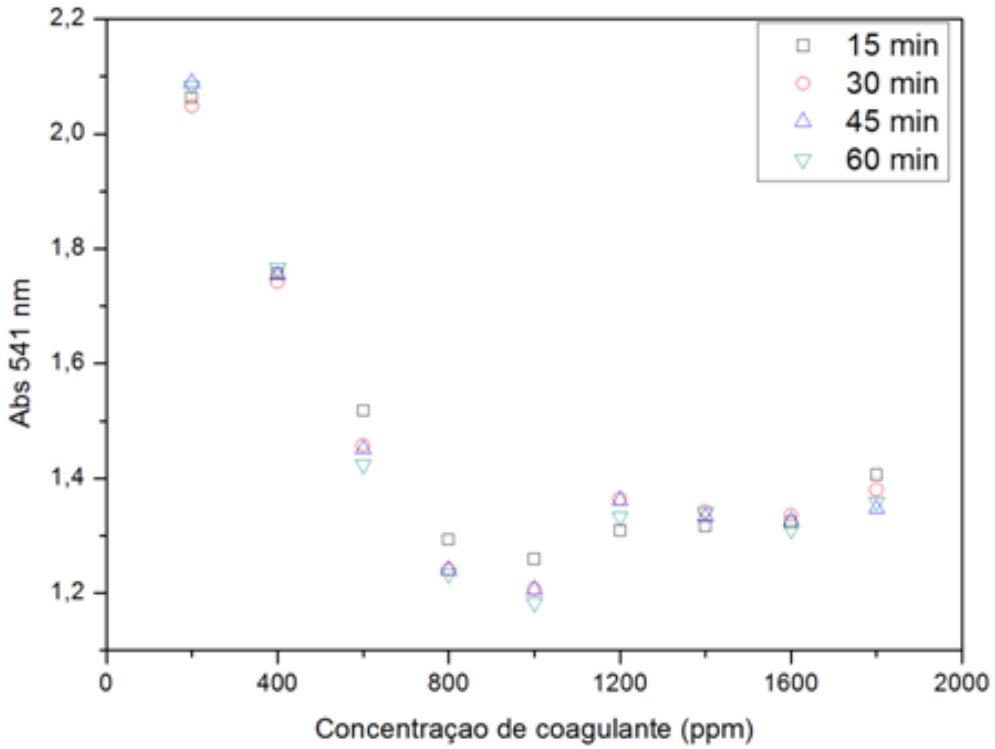

Figura 40 – Valores de absorbância a 541 nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Conforme a Figura 40, verificou-se que o menor valor do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B foi 1,183 nm com redução da concentração do corante de 47,82%, em concentração de 1000 ppm de solução coagulante e tempo de sedimentação de 60 minutos.

Na Figura 40 observa-se que os resultados de remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B sofrem pequeno acréscimo com o aumento do tempo de decantação. Para avaliar se 60 minutos são realmente necessários, ou se um tempo de sedimentação menor é estatisticamente igual, aplicou-se o teste estatístico da análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 95%. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B pelo coagulante cloreto férrico

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	0,0026	3	0,0009	0,9984
Resíduos	2,4957	32	0,0779	
Total	2,4983	35		

Observa-se o valor de p maior do que 0,05, e conclui-se, portanto, que o tempo de sedimentação não influi significativamente (num intervalo de confiança de 95%) na remoção do parâmetro absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, ou seja, os quatro tempos de sedimentação são estatisticamente iguais. Portanto, neste caso, optou-se por um tempo de sedimentação de 15 minutos, sendo sua equação de regressão apresentada abaixo (Equação (17)) e visualizada na Figura 41.

$$Abs\ \ 541\ \ nm = 1{,}6315 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{274{,}68}} + 1{,}3026 \qquad (17)$$

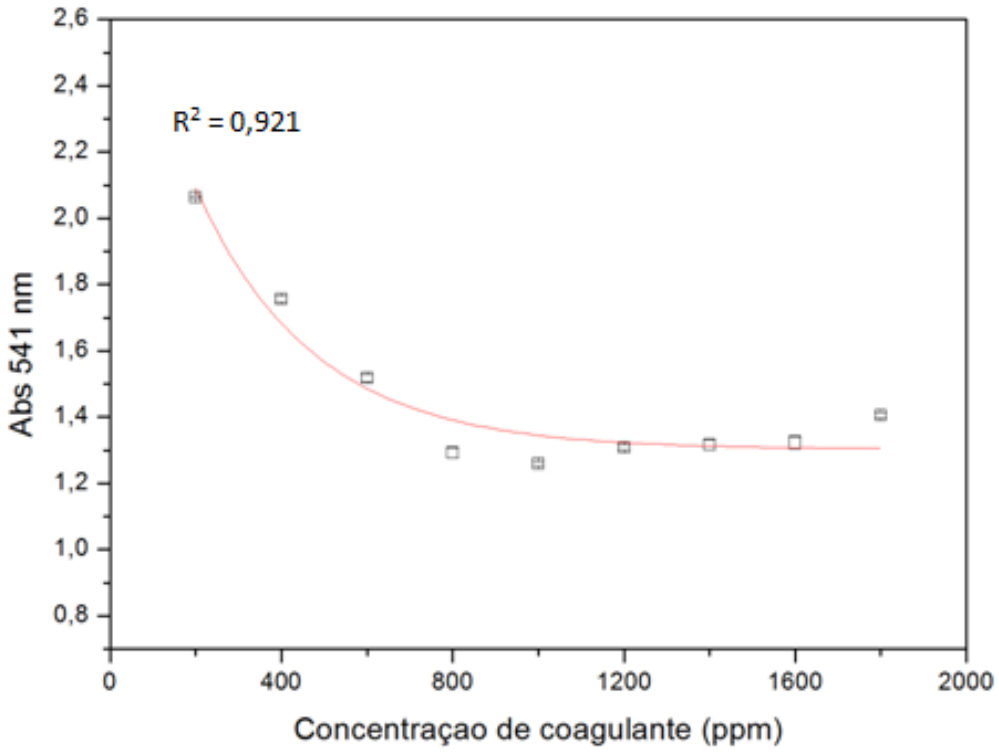

Figura 41 – Regressão do parâmetro absorbância a 541nm na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15minutos.

Conforme a Figura 41 verifica-se que o tratamento da água residuária têxtil com a solução coagulante a 1000 ppm confere a maior porcentagem de remoção da absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B, para o tempo de sedimentação de 15 minutos. A partir desta concentração, a remoção do parâmetro se torna constante. Portanto, após o tratamento com a solução coagulante a 1000 ppm, chegou-se a um valor final de absorbância do corante Vermelho Procion HE-7B de 1,259 (44,46 % de redução).

A Figura 42 apresenta os resultados de análise de cor aparente após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico, em pH 5,0 previamente determinado.

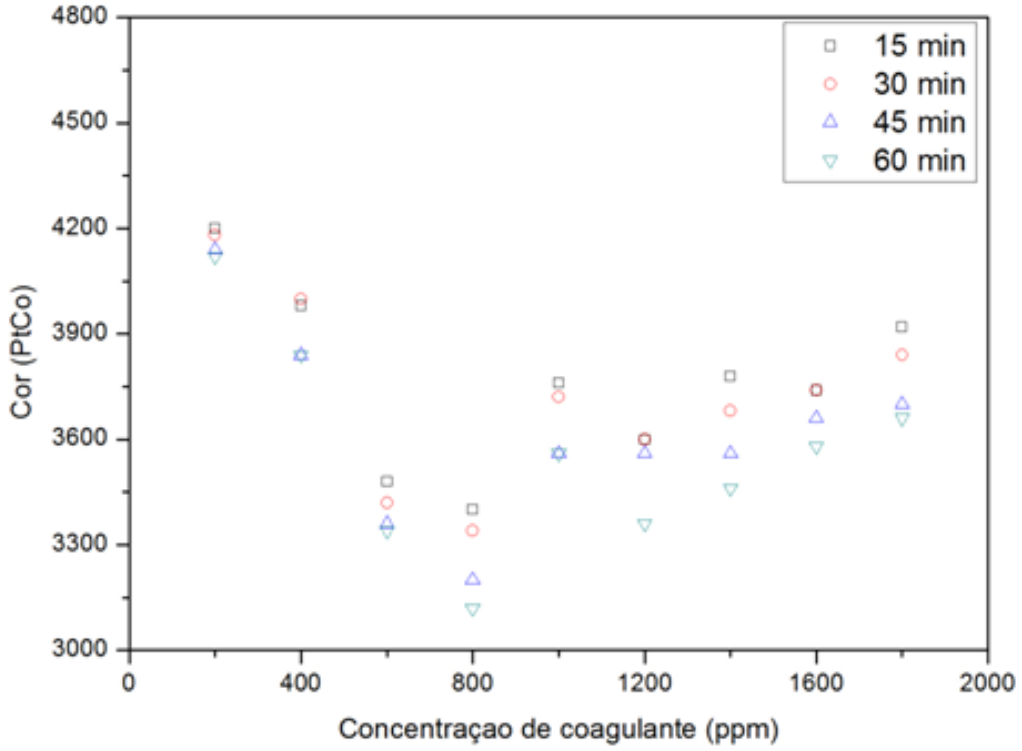

Figura 42 – Valores de cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

Conforme a Figura 42, verificou-se uma cor aparente final de 3120 mg PtCo L^{-1}, que correspondeu à maior remoção deste parâmetro (30,67%) para solução coagulante de 800 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos.

Observou-se que acima de 800 ppm ocorreu um aumento na cor aparente residual da água residuária têxtil. Segundo Branco (1991), o ferro torna a água

amarelada, causando aumento na cor e na turbidez quando adicionado em excesso ao meio reacional, pois parte não participa da reação, permanecendo em solução.

Richter e Netto (1991) consideram que a combinação do ferro (cloreto férrico) e da matéria orgânica (água residuária) pode produzir cor de elevada intensidade. Desta forma, pode-se explicar a baixa porcentagem de remoção da cor aparente na água residuária têxtil do presente estudo, a qual apresentava elevada DQO. Assim, a matéria orgânica reage com o ferro da solução coagulante, produzindo aumento na corda água residuária tratada.

Avaliou-se estatisticamente a significância do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente. Para isto, utilizou-se a análise de variância (ANOVA), segundo metodologia descrita. Os resultados para esta análise estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da cor aparente pelo coagulante cloreto férrico

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	234222	3	78074	0,375
Resíduos	2332978	32	72906	
Total	2567200	35		

Como o valor de p é maior do que 0,05, o teste permite concluir que os tempos de sedimentação têm igual influência sobre a remoção da cor aparente. Assim, num intervalo de confiança de 95%, a análise pode afirmar estatisticamente que o tempo de sedimentação não influencia significativamente o processo de remoção do parâmetro estudado.

Desta forma, como a remoção é significativamente igual em todos os tempos de sedimentação, optou-se pelo de 15 minutos.

Para a construção da equação de regressão, considera-se o citado acima (aumento da cor aparente residual quando do excesso de coagulante no meio de tratamento). O objetivo maior deste estudo é a remoção dos parâmetros avaliados da água residuária têxtil, dentre eles a cor aparente. Para isto, os pontos considerados na equação de regressão são os que mostram remoção deste parâmetro, ou seja, até a concentração de coagulante de 800 ppm. A partir deste, ocorre aumento gradual da cor aparente na água residual.

A equação de regressão para o tempo de 15 minutos está apresentada na sequência (Equação (18)) e é válida para a concentração de coagulante até 800 ppm. A curva de regressão pode ser visualizada na Figura 43.

$$Cor\ aparente = 2395{,}5418 \cdot e^{\frac{-C_{Coagulante}}{1028{,}0557}} + 2257{,}0019 \qquad (18)$$

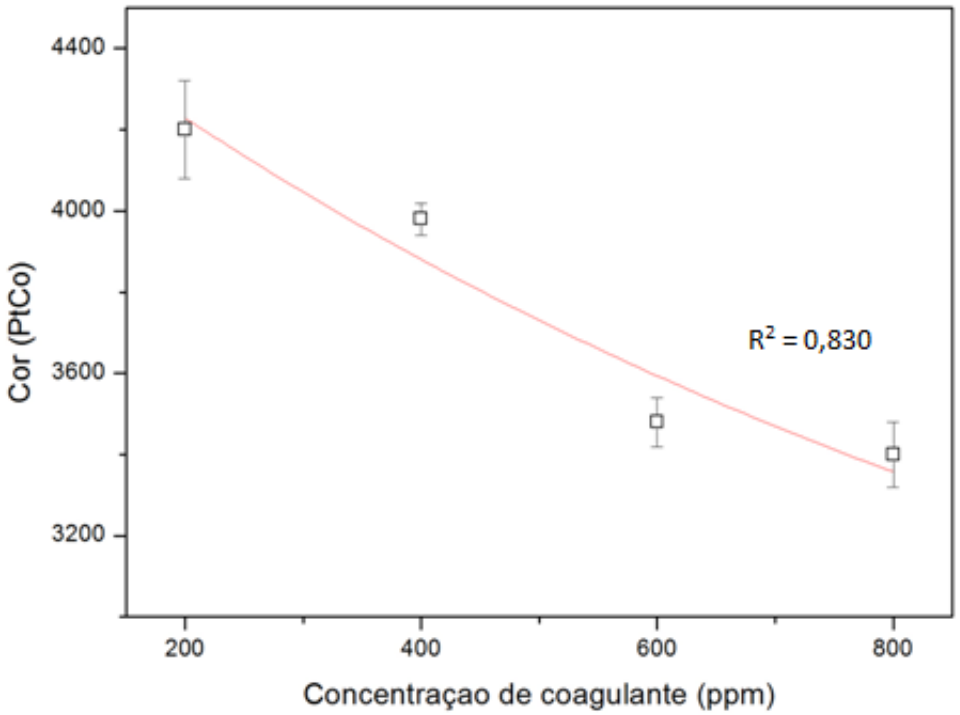

Figura 43 – Regressão do parâmetro cor aparente na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15 minutos.

Na Figura 43 para um tempo de sedimentação de 15 minutos, e com concentração de coagulante de 800 ppm, obteve-se 3400 mg Pt-Co L^{-1}, que representa uma redução de 24,44% da cor aparente.

Similar resultado também foi obtido por Vaz *et al.* (2010), os quais utilizaram o cloreto férrico para tratamento de água residuária proveniente do processo de galvanoplastia. Os autores obtiveram uma redução de 32,3% da cor aparente com uma concentração de 30 ppm de coagulante.

Guendy (2010) utilizou o cloreto férrico para tratamento de solução sintética do corante Vermelho 4. Com uma solução do coagulante de 110 ppm, em solução de pH

4,0, os mesmos obtiveram uma remoção de cor de 98,7%. O resultado foi superior ao apresentado neste, com a vantagem de utilizar uma concentração de coagulante menor, diminuindo o custo do processo de tratamento. O resultado superior pode ser explicado por Guendy (2010) utilizar uma solução sintética, que não apresenta os interferentes presentes num efluente real, como a alta carga orgânica, que causou o aumento na cor residual do presente estudo.

Kim *et al.* (2004) aplicaram o cloreto férrico no tratamento de solução sintética do corante reativo amarelo 84 e corante reativo azul 49. Utilizando uma solução de coagulante de 750 ppm, obtiveram uma remoção de 71,3% para o corante reativo amarelo 84. Com solução coagulante de 500 ppm a remoção do corante reativo azul foi de 60,9%. Ambos os resultados foram superiores ao obtido pelo presente estudo, utilizando menor concentração de coagulante. Segundo Wong *et al*. (2007) e Moghaddam *et al*. (2010b),essa diferença pode ser explicada pela estrutura química de cada corante removido, isto é, grupos funcionais presentes poderão favorecer a solubilidade ou não do corante, interferindo no mecanismo de remoção durante o processo de coagulação.

A Figura 42 apresenta os resultados de análise de DQO após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico, em pH 5,0 previamente determinado.

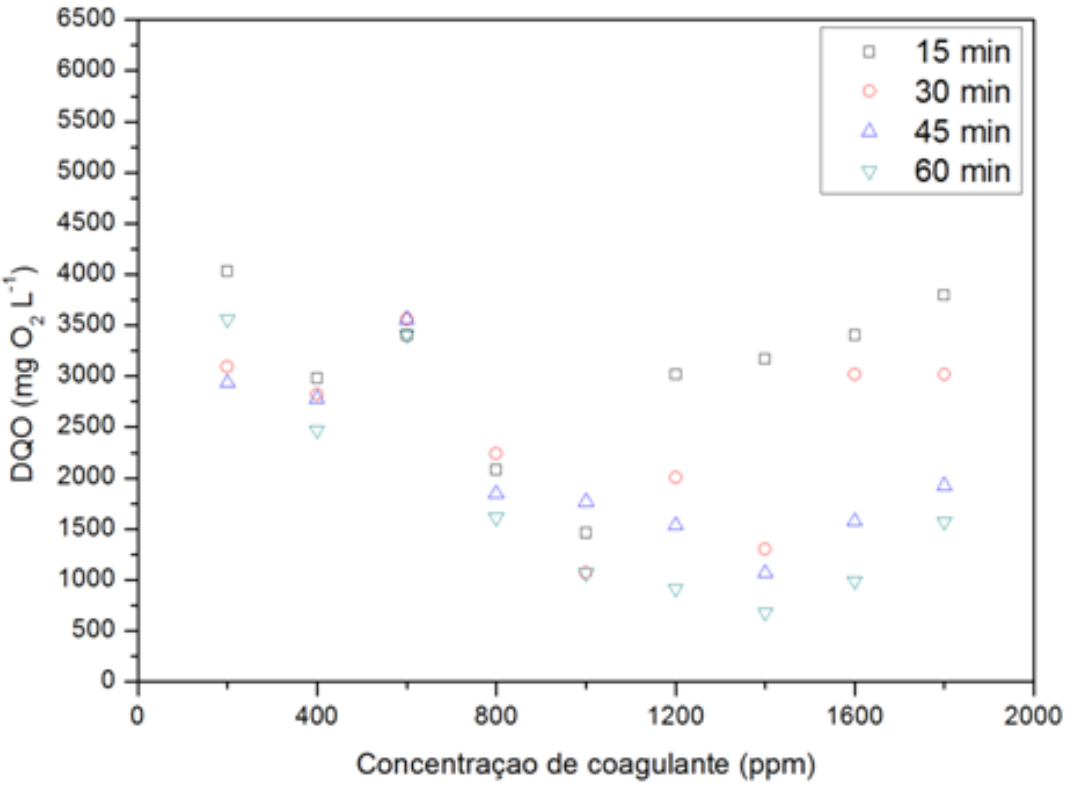

Figura 44 – Valores de DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

A partir da Figura 42,verificou-se que a maior remoção de DQO se deu em 1400 ppm de concentração de solução coagulante, obtendo-se um valor final de DQO de 680 mg O_2 L^{-1}, que corresponde a uma redução de 88,32%.

Na sequência, realizou-se a avaliação estatística da influência dos quatro tempos de sedimentação utilizados durante os experimentos na remoção da DQO, que se deu a partir da análise de variância (ANOVA), segundo metodologia descrita. Os resultados estão apresentados na Tabela 38.

Tabela 38. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da DQO pelo coagulante cloreto férrico

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	7506139	3	2502046	0,040
Resíduos	25755936	32	804873	
Total	33262074	35		

Observando a Tabela 38, nota-se que o parâmetro estatístico p foi menor que 0,05. Isto significa que a hipótese que afirma que a variação do tempo de sedimentação influi diretamente na remoção da DQO é verdadeira.

Como foram utilizados quatro tempos de sedimentação, é necessário comparar os mesmos em grupos de dois para definir quais diferem significativamente entre si. Para isto, fez-se uso do Teste de Tukey, com um nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39. Teste de Tukey para comparação entre as médias dos diferentes tempos de sedimentação para remoção da DQO com o coagulante cloreto férrico

	A	**B**	**C**	**D**
A	-	0,526	0,148	0,032
B	0,526*	-	0,845378	0,429
C	0,148	0,845	-	0,890
D	0,032	0,429	0,890	-

Onde A representa o tempo de 15 minutos, B o tempo de 30 minutos, C o tempo de 45 minutos e D o tempo de 60 minutos. Os valores na intersecção dos tempos são os p-valores.

A partir do Teste de Tukey, conclui-se que os tempos de sedimentação de 30, 45 e 60 minutos são significativamente iguais entre si (p-valor > 0,05). Da mesma forma, 15 e 60 minutos são consideravelmente diferentes, com uma remoção de DQO significativamente maior no tempo de 60 minutos.

Desta forma, como não há diferenças significativas entre 30, 45 e 60 minutos de sedimentação, opta-se por utilizar o menor deles, 30 minutos.

Para a construção da equação de regressão do tempo de sedimentação de 30 minutos, assim como na remoção do parâmetro cor aparente, observam-se dois comportamentos distintos na remoção da DQO. O primeiro deles, que mostra o aumento da remoção da DQO, é o que interessa ao presente estudo. Assim, a equação de regressão apresentada abaixo (Equação (19)), para o tempo de decantação de 30 minutos, refere-se à concentração de coagulante até 1000 ppm. A partir daí, ocorre aumento do parâmetro DQO. Este comportamento pode estar associado à solubilidade do corante e sua estrutura química.

$$DQO = -9{,}46244 \cdot e^{\frac{C_{Coagulante}}{185{,}406}} + 3124{,}83 \qquad (19)$$

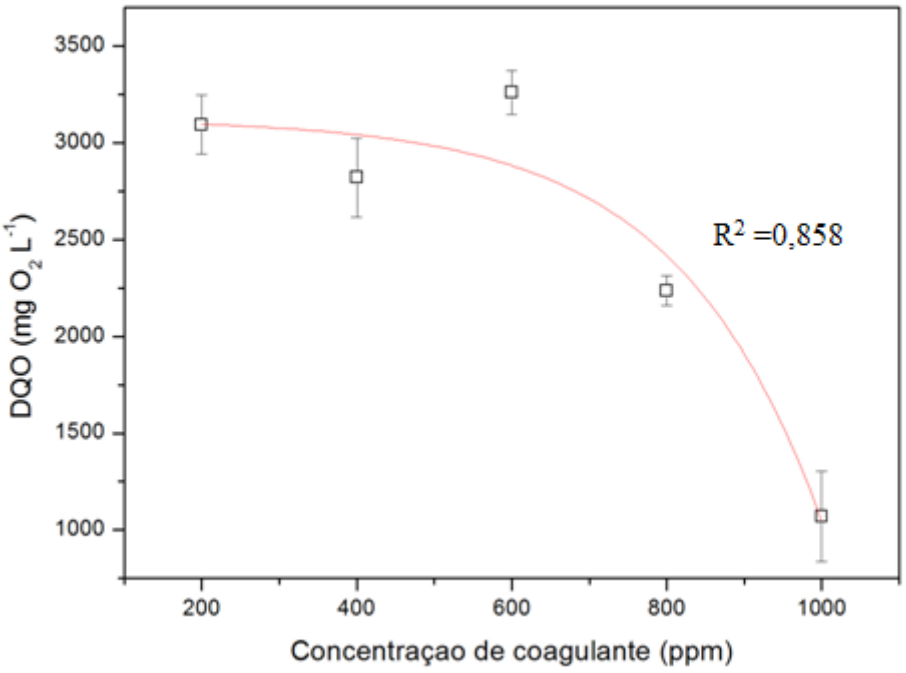

Figura 45 – Regressão do parâmetro DQO na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 30minutos.

Observando a Figura 45, conclui-se que, para um tempo de sedimentação de 30 minutos, é possível obter uma remoção de DQO considerável com o coagulante cloreto férrico. Uma concentração de coagulante de 1000 ppm fornece uma remoção de 81,63% deste parâmetro, obtendo-se um valor final de DQO de 1070 $mg\ O_2\ L^{-1}$.

Segundo Kim *et al.* (2004) e Kuo (1992),os corantes reativos apresentam elevada solubilidade, consequentemente terão dificuldade em formar bons flocos, tornando o processo de coagulação/floculação pouco eficiente.

A Figura 46 apresenta os resultados de análise de turbidez após o ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico, em pH 5,0.

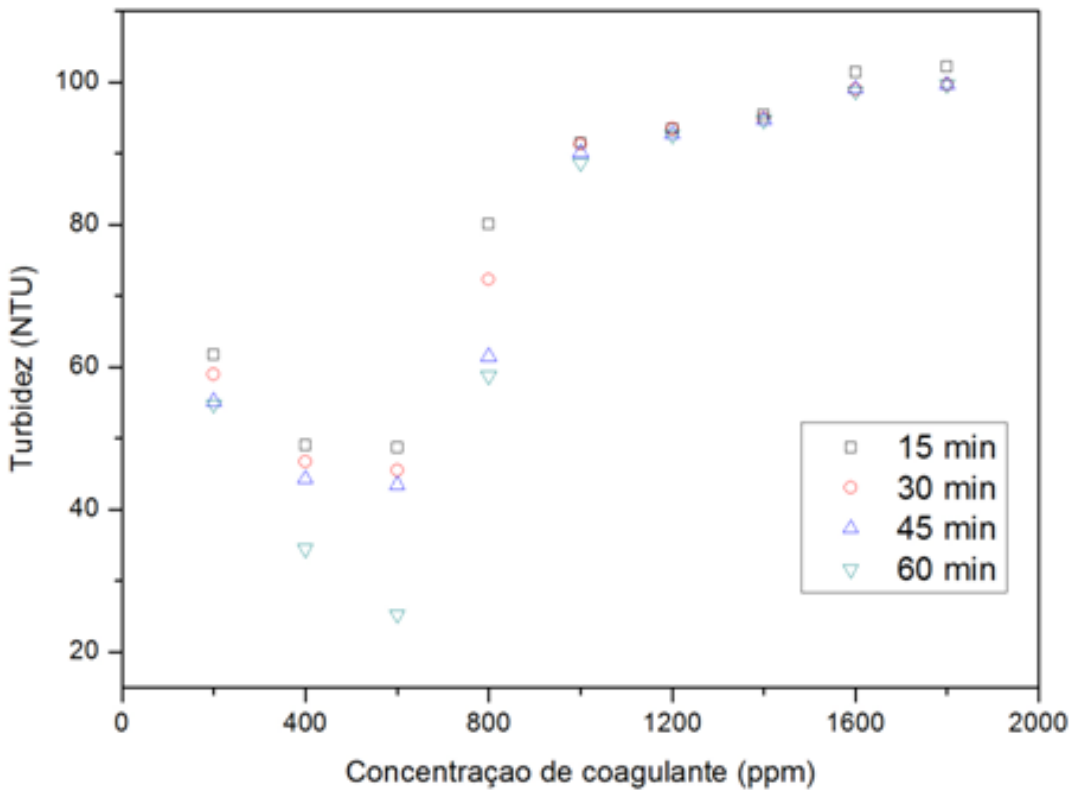

Figura 46 –Valores de turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/ floculação/ sedimentação em diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico, após os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

A partir da Figura 46,calcula-se que a maior remoção de turbidez foi 62,13% com solução coagulante de 600 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Observou-se que em concentração de coagulante superior a 600 ppm ocorreu aumento da turbidez residual em relação à água residuária têxtil sem tratamento. Segundo Branco (1991) a presença de íon ferro em excesso não reage no processo de coagulação/floculação, tornando a água amarelada e causando aumento na turbidez do meio.

Assim sendo, utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para determinar se o tempo de sedimentação influi sobre a remoção do parâmetro turbidez. A análise foi realizada com um nível de confiança de 95%, e na Tabela 40 estão apresentados os resultados.

Tabela 40. Análise de variância para efeito do tempo de sedimentação na remoção da turbidez pelo coagulante cloreto férrico

Causas de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio	P
Tratamento	348	3	116	0,900
Resíduos	19192	32	599	
Total	19540	35		

Analisando-se a Tabela 40, segundo metodologia já apresentada, quando o valor de p é maior que 0,05, o tempo de sedimentação não tem influência significativa sobre o processo de tratamento. Isto significa que o aumento do tempo de residência não se reflete em aumento significativo da remoção do parâmetro avaliado, neste caso a turbidez. Assim, optou-se pelo tempo de sedimentação de 15 minutos.

A turbidez apresenta o mesmo comportamento da cor aparente frente ao coagulante cloreto férrico, ou seja, o excesso do coagulante não reage, permanecendo em solução e aumentando ambos. Assim, para a elaboração da equação de regressão (Equação (20)), utilizaram-se apenas os pontos em que houve remoção de turbidez, ou seja, até a concentração de coagulante de 600 ppm.

$$Turbidez = 216{,}4252 \cdot (C_{coagulante})^{-0{,}23904} \quad (20)$$

A Figura 47 apresenta a curva de regressão do tempo de sedimentação de 15 minutos na remoção da turbidez com o coagulante cloreto férrico.

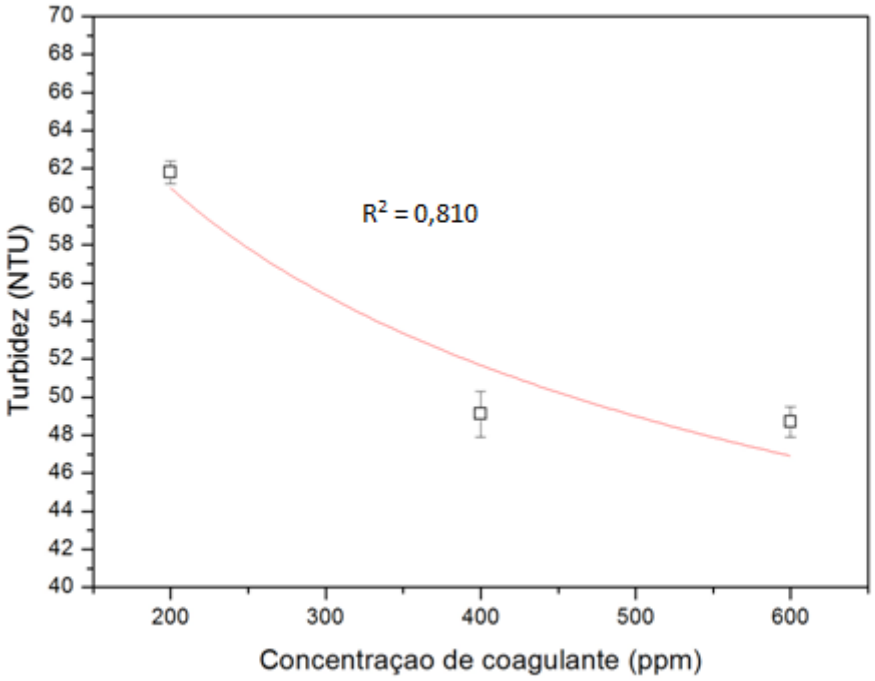

Figura 47 – Regressão do parâmetro turbidez na água residuária têxtil em pH 5,0 após coagulação/floculação/sedimentação nas diferentes concentrações estudadas para o coagulante cloreto férrico no tempo de 15minutos.

As barras de erro observadas na Figura 47 sugerem erros pontuais menores que 5%. Com o uso da solução coagulante de cloreto férrico 600 ppm, após 15 minutos de decantação obtêm-se uma turbidez residual de 48,7 NTU, que significa uma redução de 27,1%.

4.2.2.6 Comparativo entre coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico

A Tabela 41 apresenta a comparação dos melhores resultados de redução dos parâmetros analisados entre os coagulantes químicos estudados.

Tabela 41. Comparativo entre os resultados obtidos para o coagulante sulfato de alumínio e cloreto férrico

Parâmetro	Sulfato de alumínio (%)	Cloreto férrico (%)
Redução da absorbância a 493,5 nm (%)	34,85	51,4
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para absorbância a 493,5 nm	1600 ppm / 15 minutos	1000 ppm / 15 minutos
Redução da absorbância a 541 nm (%)	29,25	44,46
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para absorbância a 541 nm	1200 ppm / 15 minutos	1000 ppm / 15 minutos
Redução da cor aparente (%)	22,67	24,44
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para cor aparente	2000 ppm / 15 minutos	800 ppm / 15 minutos
Redução da DQO (%)	66,91	81,63
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para DQO	1400 ppm / 15 minutos	1000 ppm / 30 minutos
Redução da turbidez (%)	57,04	27,1
Concentração de coagulante/ tempo de sedimentação para turbidez	2800 ppm / 15 minutos	600 ppm / 15 minutos

Conforme a Tabela 41, verificou-se que o coagulante cloreto férrico apresentou melhores resultados de redução da maioria dos parâmetros avaliados, em comparação ao coagulante sulfato de alumínio, exigindo inclusive menor quantidade de solução coagulante para a obtenção destes resultados. A exceção foi a turbidez, removida com maior eficiência pelo sulfato de alumínio.

Para fins de aplicação industrial, optou-se por uma concentração de sulfato de alumínio de 2000 ppm, pois o objetivo principal do tratamento primário em indústrias têxteis, como é o caso da coagulação/floculação, é a remoção da cor. O tempo de sedimentação escolhido foi 15 minutos, comum para a remoção de todos os parâmetros com este coagulante.

Da mesma forma, para o cloreto férrico, a concentração de coagulante de 800 ppm e o tempo de sedimentação de 15 minutos definiram-se como os de trabalho para a remoção da cor. Apesar de proporcionar uma baixa redução deste parâmetro (24,44%), apresentam bons resultados de remoção de absorbância dos corantes Vermelho Procion HE-7B e Laranja Procion HER, além de DQO, como pode ser observado nas Figuras 38, 40 e 44.

4.2.2.7 Comparativo entre coagulantes MO-NaCl, MO-KCl, sulfato de alumínio e cloreto férrico a partir dos testes estatísticos aplicados

A Tabela 42 apresenta as porcentagens de remoção de cada parâmetro avaliado durante o tratamento com os diferentes coagulantes, após a avaliação estatística efetuada.

Tabela 42. Comparativo entre os resultados obtidos para os coagulantes MO-NaCl, MO-KCl, sulfato de alumínio e cloreto férrico

Coagulante / Parâmetro	MO-NaCl	MO-KCl	Sulfato de alumínio	Cloreto férrico
Remoção de absorbância a 493,5 nm (%)	82,78	86,8	34,85	51,4
Remoção de absorbância a 541 nm (%)	71,68	75,65	29,25	44,46
Remoção de cor aparente (%)	66,22	70,67	22,67	24,44
Remoção de turbidez (%)	55,24	64,07	57,04	27,1
Remoção de DQO (%)	81,34	85,97	66,91	81,63

Em um comparativo entre os quatro coagulantes estudados, os testes estatísticos permitiram observar que o coagulante MO-KCl apresentou as remoções mais altas em todos os parâmetros avaliados, quando comparado a todos os outros coagulantes estudados. Isto representa uma grande vantagem, pois, por ser um coagulante orgânico, MO-KCl é biodegradável, o que facilita sua disposição final.

O Teste de Tukey permitiu concluir, para o coagulante MO-KCl, que o menor entre os tempos de sedimentação estudados (15 minutos) é suficiente para remoção da cor, parâmetro principal avaliado por este estudo.

Além disto, a estatística forneceu condições de concluir que, para todos os coagulantes avaliados, um tempo de sedimentação menor é significativamente igual aos maiores na remoção da maioria dos parâmetros avaliados.

Também se verificou que todos os coagulantes, inclusive os químicos, apresentaram considerável capacidade de remoção de DQO.

Os resultados de remoção menos expressivos foram obtidos com o coagulante químico sulfato de alumínio, que apresentou remoções consideráveis apenas de DQO e turbidez, esta última a uma concentração alta (2800 ppm), o que encarece os custos do processo de tratamento.

4.2.2.8 Valores de pH após tratamento

As Tabelas 43, 44 e 45 e 46 apresentam os valores de pH da água residuária tratada após os tempos de sedimentação de 15, 30, 45 e 60 minutos, para cada coagulante estudado.

Tabela 43. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante MO-NaCl

Concentração	pH 15 min	pH 30 min	pH 45 min	pH 60 min
200,0	2,04	2,04	2,03	2,02
400,0	2,01	2,01	2,00	1,99
600,0	2,03	2,02	2,01	2,01
800,0	2,02	2,02	2,00	2,00
1000,0	2,03	2,05	2,04	2,04
1200,0	2,04	2,01	2,01	2,00
1400,0	1,98	1,99	1,98	1,98
1600,0	2,00	2,01	2,00	2,01
1800,0	2,01	2,02	2,01	2,01
2000,0	1,98	2,07	2,07	2,07
2200,0	2,09	2,08	2,07	2,05
2400,0	2,08	2,08	2,07	2,06
2600,0	2,08	2,09	2,08	2,07
2800,0	2,09	2,09	2,09	2,08

Tabela 44. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante MO-KCl

Concentração	pH 15 min	pH 30 min	pH 45 min	pH 60 min
200,0	2,07	2,05	2,06	2,00
400,0	2,06	2,07	2,08	2,00
600,0	2,10	2,13	2,05	2,03
800,0	2,09	2,07	2,07	2,08
1000,0	2,10	2,1	2,07	2,09
1200,0	2,03	2,00	2,00	1,99
1400,0	2,02	2,01	2,00	2,00
1600,0	2,06	2,04	2,05	2,03
1800,0	2,04	2,02	2,06	2,02
2000,0	2,03	2,03	2,02	2,01
2200,0	2,07	2,12	2,12	2,14
2400,0	2,05	2,08	2,10	2,04
2600,0	2,03	2,07	2,13	2,10

Verifica-se nas Tabelas 43 e 44 que os valores de pH da água residuária têxtil do tratamento com o coagulante *M. oleifera* não sofreram grande variação após cada intervalo de tempo de sedimentação. O resultado concorda com o obtido por Prasad (2009),o qual utilizando em seus experimentos o coagulante *M. oleifera* não obteve alteração significativa do pH nas águas tratadas.

Tabela 45. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante sulfato de alumínio

Concentração	pH 15 min	pH 30 min	pH 45 min	pH 60 min
600,0	4,67	4,70	4,75	4,73
800,0	4,37	4,43	4,42	4,43
1000,0	4,19	4,24	4,28	4,28
1200,0	4,08	4,27	4,2	4,22
1400,0	4,10	4,20	4,17	4,10
1600,0	4,06	4,12	4,08	4,02
1800,0	4,01	4,06	4,04	4,00
2000,0	3,98	4,00	3,91	3,87
2200,0	3,29	3,28	3,23	3,30
2400,0	3,26	3,22	3,21	3,25
2600,0	3,21	3,17	3,16	3,26
2800,0	3,21	3,14	3,12	3,23
3000,0	3,14	3,11	3,11	3,18

Tabela 46. Valores de pH medidos após cada intervalo de tempo para o coagulante cloreto férrico

Concentração	pH 15 min	pH 30 min	pH 45 min	pH 60 min
200,0	4.96	4.99	5.01	5.01
400,0	4.73	4.74	4.77	4.91
600,0	3.91	3.91	3.96	3.96
800,0	3.16	3.04	3.15	3.13
1000,0	2.88	2.98	2.93	2.90
1200,0	2.62	2.70	2.66	2.63
1400,0	2.63	2.59	2.66	2.55
1600,0	2.59	2.59	2.63	2.49
1800,0	2.50	2.53	2.53	2.41

As Tabelas 45 e 46 mostraram uma variação considerável e significativa entre o pH da água residuária têxtil antes do tratamento com os coagulantes químicos sulfato de alumínio e cloreto férrico, ajustados em pH 5,0, e após cada intervalo de tempo de sedimentação. O mesmo variou de 3,11 a 4,75 para o sulfato de alumínio e de 2,41 a 5,01 para o cloreto férrico, e com a tendência de diminuição com o aumento da concentração do coagulante.

Segundo Franco (2009), a dosagem de produtos químicos considera o coagulante como um sal que se dissocia na solução com hidrólise do cátion de alumínio ou ferro, determinando o pH. A adição de alumínio ou ferro (sulfato de alumínio e cloreto férrico)promove a acidificação da água, conforme mostrado pelas reações químicas:

Hidrólise do alumínio: $Al^{3+} + H - OH \rightarrow Al^{3+} + H^{+} + OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 + H^{+}$

Hidrólise do ferro: $Fe^{3+} + H - OH \rightarrow Fe^{3+} + H^{+} + OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 + H^{+}$

Portanto, a geração do íon H^{+} em ambas as hidrólises leva à acidificação da água residuária tratada com os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico, diminuindo o pH do meio reacional. Corroborando com Vaz *et al.* (2010), que afirma que os coagulantes químicos diminuem o pH do meio.

4.2.2.9Quantidade de lodo gerado após tratamento

Na Tabela 47 está apresentada a quantidade de lodo gerado por cada coagulante nas concentrações estudadas, após os 60 minutos de sedimentação. A mesma se apresenta na forma de mililitros de lodo gerado por litro de água residuária tratada.

Tabela 47. Quantidade de lodo gerado por cada coagulante após o tratamento

	Quantidade de lodo gerado (mL/L)			
Concentração	**MO-NaCl**	**MO-KCl**	**Sulfato de alumínio**	**Cloreto férrico**
200,0	33,0	35,0	-	24,0
400,0	39,0	41,0	-	58,0
600,0	50,0	48,0	48,0	88,0
800,0	56,0	54,0	52,0	98,0
1000,0	68,0	65,0	68,0	105,0
1200,0	71,0	72,0	72,0	103,0
1400,0	77,0	75,0	78,0	105,0
1600,0	79,0	77,0	78,0	106,0
1800,0	84,0	82,0	80,0	110,0
2000,0	87,0	86,0	84,0	-
2200,0	88,0	85,0	88,0	-
2400,0	86,0	80,0	96,0	-
2600,0	85,0	80,0	100,0	-
2800,0	86,0	-	100,0	-
3000,0	-	-	96,0	-

Observou-se que a quantidade de lodo gerado é praticamente a mesma para todos os coagulantes, com exceção do cloreto férrico, que gera quantidades elevadas de lodo já nas concentrações menores de coagulante. A maior vantagem dos coagulantes orgânicos MO-NaCl e MO-KCl é o fato de seu lodo ser biodegradável, e de não conter metais pesados provenientes do coagulante, ao contrário dos químicos, como o sulfato de alumínio e cloreto férrico, que geram lodo com alto potencial poluidor ao meio ambiente.

4.3 PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES E POTABILIDADE

Os parâmetros para lançamento de efluentes e de potabilidade da água, estabelecidos por órgãos federais e estaduais, estão apresentados na Tabela 48, além dos resultados obtidos após tratamento com o melhor coagulante.

Tabela 48. Padrões de lançamento de efluentes e potabilidade de água residuária

Parâmetro (unidade)	Coagulante utilizado	Resultados Obtidos	Limites CONAMA 357	Limites Portaria MS 518	Limites Consema 128/06-RS
DQO ($mg\ O_2\ L^{-1}$)	MO-KCl	817,0	-	-	330,0
Cor ($mg\ Pt\text{-}Co\ L^{-1}$)	MO-KCl	1340,0	-	15,0	-
pH	MO-KCl	2,02	5,0 a 9,0	-	-
Turbidez	MO-KCl	24,0	-	5,0	-
Abs 541 nm	MO-KCl	0,552	-	-	-
Abs 493,5 nm	MO-KCl	0,437	-	-	-

Apesar de atingir bons resultados para um tratamento primário, o tratamento coagulação/floculação/sedimentação utilizando diferentes coagulantes não enquadra os parâmetros avaliados aos limites exigidos para lançamentos em corpos receptores. Sendo dessa forma necessário um tratamento secundário para a água residuária têxtil estudada.

Os resultados já eram esperados, pois as indústrias têxteis em geral utilizam tratamentos primário e secundário para suas águas residuárias, geralmente coagulação/floculação/sedimentação seguido de tratamento biológico em lagoas de tratamento.

CAPITULO 5 – CONCLUSÕES

O tratamento com coagulação/floculação, utilizado como tratamento primário, se mostrou eficiente para a água residuária têxtil.

No teste para determinação do melhor pH de trabalho, os coagulantes orgânicos MO-NaCl e MO-KCl obtiveram melhor desempenho em pH 2,0, e os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e cloreto férrico o pH 5,0.

No teste para determinação da melhor concentração de coagulante e tempo de sedimentação, os coagulantes orgânicos apresentaram resultados significativamente superiores quando comparados aos inorgânicos, à exceção do parâmetro DQO, que mostrou resultado próximos:

1. O coagulante orgânico MO-NaCl apresentou como valores de remoção 82,78% para absorbância a 493,5 nm, 71,68% para absorbância a 541,0 nm, 66,22% para cor aparente, 81,34% para DQO e 55,24% para turbidez.
2. O coagulante orgânico MO-KCl apresentou como valores de remoção 86,8% para absorbância a 493,5 nm, 75,65% para absorbância a 541,0 nm, 70,67% para cor aparente, 85,97% para DQO e 64,07% para turbidez.
3. O coagulante inorgânico sulfato de alumínio apresentou como valores de remoção 34,85% para absorbância a 493,5 nm, 29,25% para absorbância a 541,0 nm, 22,67% para cor aparente, 66,91% para DQO e 57,04% para turbidez.
4. O coagulante inorgânico cloreto férrico apresentou como valores de remoção 51,4% para absorbância a 493,5 nm, 44,46% para absorbância a 541,0 nm, 24,44% para cor aparente, 81,63% para DQO e 27,1% para turbidez.

Após a avaliação estatística do processo de tratamento, observou-se que o coagulante MO-KCl mostrou resultados superiores ao MO-NaCl na remoção de todos os parâmetros avaliados, utilizando na maioria dos casos a mesma ou menor quantidade de solução coagulante, tornando o processo mais viável.

Dentre os coagulantes inorgânicos, após a aplicação dos testes estatísticos, o cloreto férrico foi superior ao sulfato de alumínio na remoção da maioria dos parâmetros avaliados, também com a vantagem de utilizar uma menor quantidade de solução coagulante, tornando o processo menos caro.

Fazendo um comparativo entre os coagulantes estudados a partir dos resultados dos testes estatísticos, observou-se que o coagulante MO-KCl apresentou as remoções mais altas em todos os parâmetros avaliados, quando comparado a todos os outros coagulantes estudados.

Além disto, a estatística forneceu condições de concluir que um tempo de sedimentação menor é significativamente igual aos maiores na remoção da maioria dos parâmetros avaliados, para todos os coagulantes estudados.

Os coagulantes orgânicos não alteraram o pH da água após o tratamento, ao contrário dos inorgânicos, que diminuíram o pH. Porém, os orgânicos exigiram a acidificação para o pH 2.

Os coagulantes MO-NaCl, MO-KCl e sulfato de alumínio produziram praticamente a mesma quantidade de lodo após tratamento. A exceção foi o cloreto férrico, que produziu quantidade superior de lodo mesmo quando adicionado em baixas concentrações. A vantagem dos coagulantes orgânicos está, portanto, na produção de lodo biodegradável, que diminui o impacto ambiental que seria causado com a utilização de um coagulante químico. Desta forma, o mesmo é disposto mais facilmente após o tratamento e a separação entre a água residuária tratada e o lodo.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES

Após os testes desenvolvidos, algumas sugestões para futuros trabalhos são citadas:

1. Testar a biodegradabilidade e não-biodegradabilidade dos lodos produzidos pelos coagulantes estudados.
2. Testar novos coagulantes orgânicos, para avaliar a produção de lodo e a eficiência de remoção.
3. Utilizar novos processos de tratamento, como a adsorção e a ultrafiltração, para atingir os valores dos parâmetros avaliados exigidos por legislação.
4. Avaliar a existência e a remoção de metais pesados presentes na água residuária têxtil.

CAPÍTULO 7 –REFERENCIAS

ABIQUIM: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. http://www.abiquim.org.br acessado em 07/06/2012.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em www.abit.org.br, acessado em 08/06/2012.

ALI, E.N.; MUYIBI, S.A.; SALLEH, H.M.; ALAM, M.Z.; SALLEH, M.R. **Production of Natural Coagulant form Moringa Oleifera Seed for Application in Treatment of Low Turbidity Water.** *Journal Water Resource and Protection.* n. 2, p.259-266, 2010.

AHMAD, A.L.; PUASA, S.W.; **Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process.***Chemical Engineering Journal*.n. 132, p.257-265, 2007.

ALVES, A.C.C. **ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E DO PROCESSO COMBINADO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/ADSORÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE GALVANOPLASTIA UTILIZANDO *Moringa Oleifera*.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2012. Dissertação (Mestrado).

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, New York: Amecican Public Health Association, 1998.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. *São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL*, 2009.

BELTRAME, L.T.C. **SISTEMAS MICROEMULSIONADOS APLICADOS À REMOÇÃO DA COR DE EFLUENTES TÊXTEIS.** *Natal: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2006. 106 p. Tese (Doutorado).

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BARRADO-MORENO, M. **Long-chain anionic surfactants in aqueous solution. Removal by *Moringa oleifera* coagulant**. *Chemical Engineering Journal*. n. 180, p. 128-136, 2012.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DELGADO-REGALADO, A. **Removal of Carmine Indigo Dye with *Moringa oleifera* Seed Extract**. *Ind. Eng. Chem*. n. 48, p.6512-6520, 2009a.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DELGADO-REGALADO, A. **Removal of dyes by *Moringa oleifera* seed extract. Study through response surface methodology**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, n. 84(11), p. 1653–1659, 2009b

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. *Química Nova*, v.25, n.3, p. 477-482, 2002.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology.** Ed. Wiley-Liss, New York. 3ª edição, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. *São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental* - CETESB, p. 764; 1993; 18ª ed..

BRANCO, S.M. **A água e o homem**. *Hidrologia Ambiental*. v. 3, São Paulo: Edusp. 1991.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. *Ministério do Meio Ambiente*. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. **Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 128/2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Secretaria de vigilância em saúde – Coordenação geral de vigilância em saúde ambiental. Portaria MS número 518/2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

BRESAOLA JUNIOR, R.; CARRARA, S. M. C. M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Porto Alegre - RS.

CERVELIN, P.C. **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE COMERCIAL REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO MACRÓFITA *Salvínia* sp.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2010. 106 p. Dissertação (Mestrado).

DYSTAR. Vermelho Procion HE-7B. https://www1.dystar.com/ebusiness/proddetail.cfm?CFID=1184207&CFTOKEN=94532210&prodno=102640&range=118 acessado em 08/06/2012

DYSTAR. Laranja Procion HER. https://www1.dystar.com/ebusiness/proddetail.cfm?CFID=1184207&CFTOKEN=94532210&prodno=102637&range=118 acessado em 08/06/2012

FURLAN, F.R.; SILVA, L.G.de M. da; MORGADO, A.F.; SOUZA, A.A.U. de; SOUZA, S.M.A.G.U. de. **Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon**. *Resources, Conservation and Recycling*. n. 54, p.283-290, 2010.

FRANCO, E.S. **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS COAGULANTES SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO FÉRRICO NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ E COR DA ÁGUA BRUTA E SUA RELAÇÃO COM SÓLIDOS NA GERAÇÃO DE LODO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA.** *Ouro Preto – MG: Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto*, 2009. 207 p. Dissertação (Mestrado).

GALLÃO, M.I.; DAMASCENO, L.F.; BRITO, E.S. de. **Avaliação química e estrutural da semente de moringa.** *Rev. Ciência Agronômica; Ceará, Brasil*, v. 37, n. 1, p. 106-109, 2006.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMENECH, X.; PERAL, J.. **Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a**

photo-Fenton system with a sequencing batch reactor.*Journal of Hazardous Materials*. n. B134, p.220-229, 2006.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. **Efficiency of the coagulation/floculation method for the treatment of dyebath effluentes**.*Dyes and Pigments,* v.67, p.93-97, 2005.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. "**Corantes Têxteis**", *Química Nova* 23, pp. 1- 21. 2000.

GUENDY, H.R. **Treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of coagulation and adsorption techniques.***Journal of Applied Sciences Research* n. 6 (8), p. 964-972, 2010.

JOO, D.J.; SHIN, W.S.; CHOI, J.H.; CHOIR, S.J.; KIM, M.C.; HAN, M.H.; HÁ, T.W.; KIM, Y.H. **Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer.** *Dyes and Pigments.* n. 73, p.59-64, 2007.

KATAYON, S.; NOOR, M.J.M.M.N.; TAT, W.K.; HALIM, G.A.H.; THAMER, A.M.; BADRONISA, Y. **Effect of natural coagulant application on microfiltration performance in treatiment of secondary oxidation pond effluent.** *Desalination,* n. 204, p. 204-212, 2007.

KIM, T.H.; PARK, C.; SHIN, E.B.; KIM, S. **Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride.** *Desalination,* n. 161, p. 49-58, 2004.

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

KUO, W. G. **Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent**. *Water Research,* v. 26, n. 7, p. 881–886, 1992.

LAMBRECHT, R., **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retortado.** Paraná: *Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá*, 2007, p.99, Tese (Mestrado).

LEIKNES, T. **The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review**.*Journal of Environmental Sciences.* n.21. p.8-12, 2009.

MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the effect of saline solution on the extration of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment**. *Water Air Soil Pollut*, DOI 10.1007/s11270-009-0309-0, p. 409-415, 2010.

MANENTI, D.R. **TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2011. 158 p. Dissertação (Mestrado).

MOGHADDAM, S.S.; MOGHADDAM, M.R.A.; ARAMI, M. **Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology.** *Journal of Hazardous Materials.* n. 175, p.651-657, 2010a.

MOGHADDAM, S.S.; MOGHADDAM, M.R.A.; ARAMI, M. **Decolorization of an acidic dye from synthetic wastewater by sludge of water treatment plant.***Iranian journal of environmental health science e engineering*, v. 7, n. 5, p. 437-442, 2010b

MONARIN, M.M.S. **ESTUDO DA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL CRIMSON HEXL EMPREGANDO DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2012. 123 p. Dissertação (Mestrado).

MONEGO, M.L.C.del. **DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTES E EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.** *Curitiba: Departamento de pesquisa e pós-graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná*, 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado).

MUYIBI, S.A.; EVISON, L.M.; **Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds.***Water Research*, v. 29, n. 12, p. 2689-2695, 1995

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*.***Water Research*, Cardiff, UK v. 29, n. 2, p. 703-710. 1995.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S. **Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds.***Water Research*, v. 32, n. 3, p. 781-791, 1998.

NURHAYATI *et al.* http://www.ftsl.itb.ac.id/kk/teknologi_pengelolaan_lingkungan/wp-content/uploads /2010/11/PE-EM2-NURHAYATI-15305053.pdf acessado em 26/11/2012

PAPIC', S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A.L.; METES, A. **Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process.** *Dyes and Pigments.* n. 62, p.291-298, 2004.

PATEL, H.; VASHI, R.T. **Treatment of Textile Wastewater by Adsorption and Coagulation.***Journal of Saudi Chemical Society E-Journal of Chemistry*, n. 7(4), p. 1468-1476, 2010.

PATEL, H.; VASHI, R.T. **Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants.***Journal of Saudi Chemical Society*, n. 16, p. 131-136, 2012.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da industria têxtil em colunas de leito fixo**. C*urso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – USFC*, Florianópolis,SC, 2003, Dissertação (Mestrado).

PRASAD, R. K. **Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology**. *Journal of Hazardous Materials*, n. 165, p. 804-811, 2009.

PRIGIONE, V.; VARESE, G.C.; CASIERI, L.; MARCHISIO, V.F. **Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses.***Bioresource Technology*. n. 99, p.3559-3567, 2008.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A.S.; O'NEILL, J.G.**A comparison between Moringa oleifera and chemical coagulants in**

the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. *Physics and Chemistry of the Earth*. n. 35, p.798-805, 2010.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach**.*European Polymer Journal*, n. 25, p. 1337-1348, 2009.

RICHTER, C.A.; NETTO, J.M. de A.N. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada.** Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, SP. (1991).

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile e.uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**.*Bioresource Technology*. n. 77, p.247-255, 2001.

SCHMITT, D.M.F. **TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS PELOS PROCESSOS COMBINADOS COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO/ ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZANDO SEMENTE DE *Moringa oleifera* COMO COAGULANTE.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2011. 108 p. Dissertação (Mestrado).

SCHIMMEL, D. **ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.** *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado).

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. **Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species.** *Journal of Hazardous Materials*. n. 143, p.567-574, 2007.

SILVA, T. S. S. **Estudo da Tratabilidade Físico-Química com Uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e Esgoto.** *Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública*, Rio de Janeiro – RJ, 1999. Tese (Mestrado).

SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados.** *São Paulo: Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade*, 2006. Tese (Doutorado).

SZYGULA, A.; GUIBAL, E.; RUIZ, M.; SASTRE, A.M.; **The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan.***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. n. 330, p. 219-226, 2008.

SZYGULA, A.; GUIBAL, E.;PALACÍN, M.A.; RUIZ, M.; SASTRE, A.M.; **Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan.** *Journal of Environmental Management*.n. 90, p. 2979-2986, 2009.

TANAC. Boletim Informativo. Montenegro. Brasil, 2012, 2 p. http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/CT_TANFLOC_SG_1500_PT.pdfacessado em 09/06/2012.

TWARDOKUS, R.G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil.** *Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina,* Florianópolis - SC, 2004. Dissertação (Metrado).

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging Technologies**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* v.72, p.289-302, 1998.

VAZ, L. G. DE L. **Processo de coagulação/ floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia**. *Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná,* 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado).

VAZ, L.G.L.; KLEN, M.R.F.; VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; BARBIERO, T.A.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da eficiência de diferentes agents coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** *Eclética química.* v. 35, n.4, 2010.

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

WONG, P.W.; TENG, T.T.; NORULAINI, N.A.R.N. **Eficiency of the coagulation-flocculation method for the treatment of dye mixtures containing disperse and reactive dye.** *Water Quality Resources Journal*.v. 42, n.1, 2007.

APÊNDICE A

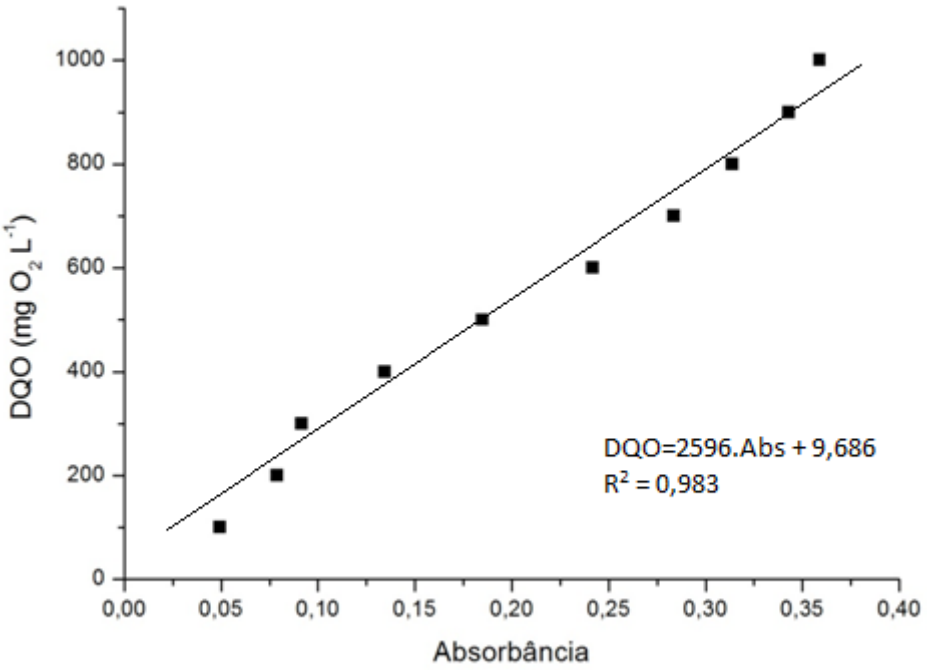

Figura A-1 – Curva padrão para análise da demanda química de oxigênio (DQO)

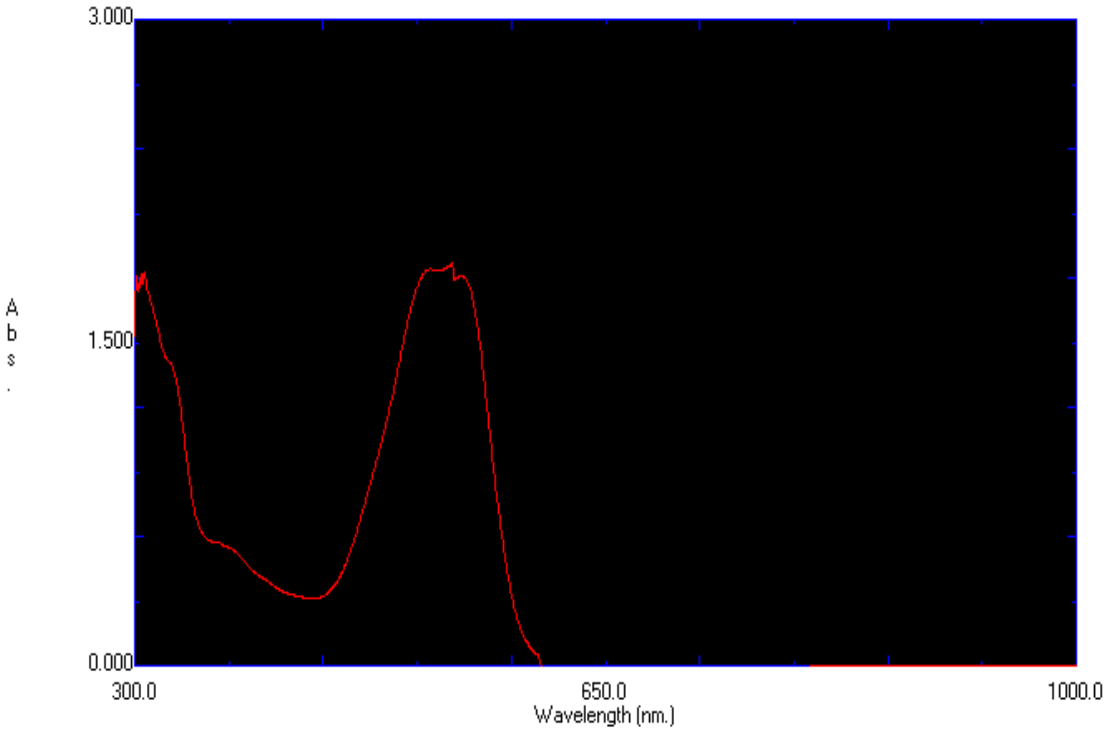

Figura A-2 – Espectro de absorção na região UV/Vis para o corante Vermelho Procion HE-7B

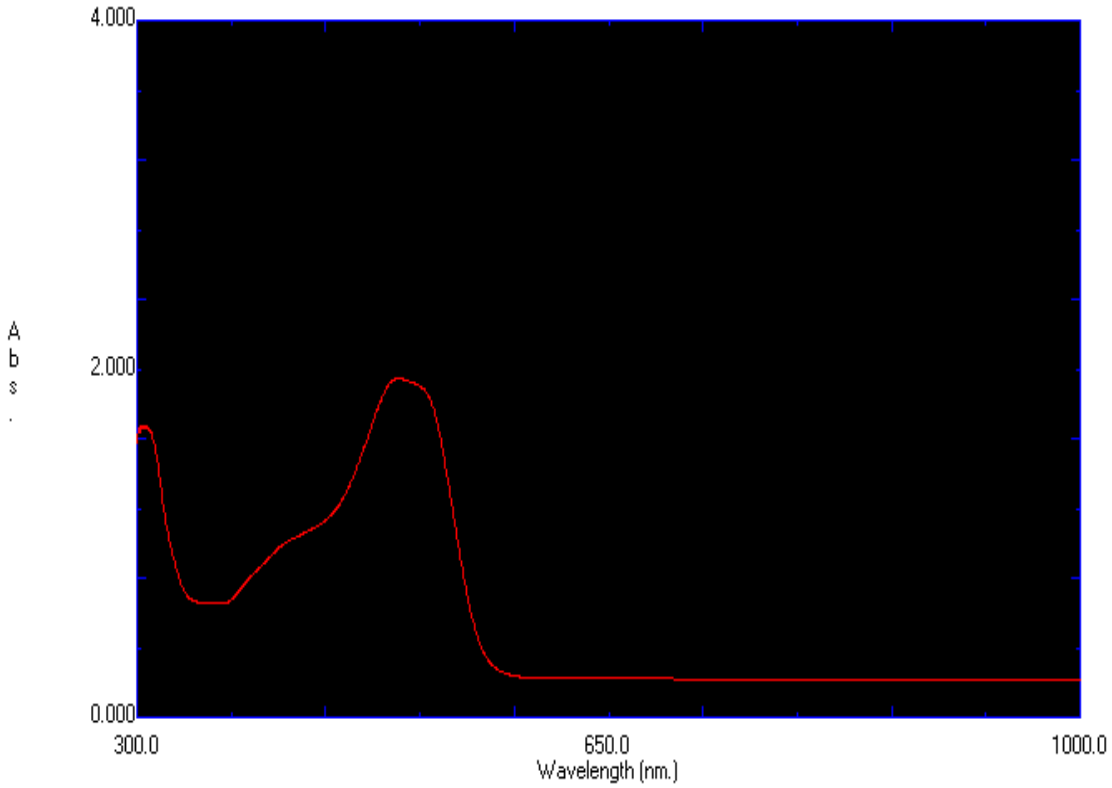

Figura A-3– Espectro de absorção na região UV/Vis para o corante Laranja Procion HER