

APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO E
FENTON PARA REMOÇÃO DE ESTIRENO E REUSO DE ÁGUA DE
PROCESSO

Karina Moita de Almeida

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D. Sc.

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Prof. Antonio Carlos Augusto da Costa, D. Sc.

Dr^a. Cristina Cardoso Pereira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2007

ALMEIDA, KARINA MOITA

Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reuso de Água de Processo [Rio de Janeiro] 2007

XIII, 105p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Química, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Remoção de Estireno e Reuso de Água
2. Tratamento de Efluentes
3. Pervaporação
4. Processo Fenton

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

"O conhecimento nos faz responsáveis."

"Sonha e serás livre de espírito... luta e serás livre na vida."

Hay que endurecer-se pero sin perder la ternura jamas!"

Che Guevara

AGRADECIMENTOS

À Deus por, simplesmente,...tudo.

Aos meus orientadores Cristiano Piacsek Borges e Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti pelo apoio científico, pela parceria, pela confiança e pela amizade importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Á Amanda C. Dias pelo auxílio no desenvolvimento de parte deste trabalho.

Á Capes pelo auxílio financeiro.

Á minha família, por todo o apoio, incentivo e orgulho.

Á Alvio Figueredo Cardero por todo amor, compreensão, carinho e paciência.

À todos os meus amigos do PAM, LABPOL, BIOPROCESSOS e NUCAT, em especial à Gabriela Marques e Luis, Liliane e André, Gabriela Moreira e Daniel, Luzia e Tiago, Marley (Roberto-Bob) e Ângela, Helen e Bentes, Carolzinha e Zezé, Waltinho, Fred e Chaline, Ana Lia, Mercedes, José Ramon, Herval, João (ex-cabeludo), Silvia Moya e Pedro, Cíntia, Darlan, Aline Nobre e Cristiane, Pedro Ivo e Paula, Alisson, Jefinho, Cecília, Gelma, Simone e Monique. À vocês eu agradeço por toda a amizade, as diversas risadas, a companhia, a parceria, as conversas filosóficas, a troca de informações e por todo o auxílio técnico, filosófico e moral para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO E FENTON PARA REMOÇÃO DE ESTIRENO E REUSO DE ÁGUA DE PROCESSO

Karina Moita de Almeida

Setembro/2007

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Márcia Walquíria C. Dezotti

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho é investigar a viabilidade técnica para o tratamento de um efluente proveniente da indústria de borracha sintética SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), a fim de que o mesmo possa ser reutilizado no processo de produção. O efluente estudado é caracterizado pela presença de traços de estireno, sólidos suspensos (látex) e solúveis. Desta forma, estudou-se a aplicação dos processos de separação por membranas (PSM), em particular a pervaporação (PV), para recuperação do estireno, e a microfiltração (MF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) para a remoção de outros contaminantes da água, possibilitando seu reuso. Para efeito comparativo ou para integração com os PSM, os processos de coagulação/floculação e de oxidação por reação de Fenton também foram investigados. Os resultados obtidos para a PV mostraram grande potencial para a recuperação e reciclo do estireno, com seletividades superiores a 2.000, ou seja, estireno praticamente puro. Os experimentos de MF, NF e OI possibilitaram a total remoção da turbidez. Por outro lado, os experimentos de coagulação/floculação conduziram à formação de flocos leves de difícil separação, inviabilizando sua utilização. Os testes com o reativo de Fenton possibilitaram uma redução acentuada da DQO (acima de 80%) e indicaram que tal processo pode ser utilizado em associação com o processo de PV.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

APPLICATION OF THE PERVAPORATION AND FENTON PROCESSES
FOR STYRENE REMOVAL AND WATER REUSE

Karina Moita de Almeida

September/2007

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Márcia Waquíria C. Dezotti

Department: Chemical Engineering

The objective of this work was to investigate the technical feasibility to treat an effluent from SBR (Styrene Butadiene Rubber) synthetic elastomer industry seeking its reuse in the production process. The selected effluent is characterized by styrene trace, suspended (latex) and soluble solids. Hence, the Membrane Separation Processes (MSP) were studied, in particular, pervaporation (PV) for styrene recovery, and microfiltration (MF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) for further contaminants removal, allowing water reuse. For seek of comparison or to combine with MSP, the processes of coagulation/flocculation and oxidation by Fenton reaction were also investigated. The PV results clearly indicate a great potential for styrene recycle or recovery, exhibiting selectivities higher than 2,000, i.e., styrene nearly pure. The experimental runs using MF, NF and RO allowed a complete retention of turbidity. On the other hand, the flocks were too light for separation by coagulation/flocculation. The experiments with Fenton reactive allowed an significant COD reduction (higher than 80%) and it was indicated to be combined with PV.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. PRODUÇÃO DO ELASTÔMERO SBR E GERAÇÃO DO EFLUENTE ESTUDADO	5
2.2. PROCESSOS PARA SEPARAÇÃO DE COV E PRINCIPAIS MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS.....	9
2.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	10
2.3.1. Morfologia das membranas	13
2.3.2. Formação de incrustações e polarização de concentração.....	14
2.3.3. Módulos de permeação.....	15
2.4. PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO.....	18
2.4.1. Membranas de pervaporação.....	19
2.4.2. Características do processo de pervaporação.....	20
I. Formação de incrustações e polarização de concentração.....	23
II. Efeito da vazão de alimentação.....	23
III. Efeito da concentração da alimentação.....	24
IV. Efeito da interação polímero/soluto.....	24
V. Efeito da pressão de permeado	24
VI. Efeito da temperatura alimentação	25
2.4.3. Estado da arte e aplicações da pervaporação	25
2.5. PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO	28
2.5.1. Membranas e características do processo	28
I. Formação de incrustações e polarização de concentração.....	30
2.5.2. Aplicações da microfiltração	32
2.6. PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	33
2.6.1. Membranas e características do processo	33
2.6.2. Aplicações da nanofiltração e da osmose inversa.....	34
2.7. PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	35
2.8. PROCESSO FENTON	37
2.8.1. Aplicações do processo Fenton	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1. MATERIAIS	41
3.1.1. Membranas	41
3.1.2. Soluções e reagentes	42
3.1.3. Equipamentos	43
3.2. MÉTODOS.....	47
3.2.1. Metodologia analítica	47
I. Determinação de DQO.....	47
II. Determinação de ST.....	47
III. Determinação de pH.....	47
IV. Determinação de condutividade	47
V. Determinação de turbidez.....	48
VI. Determinação de COD	48
VII. Cromatografia em fase gasosa	48
3.2.2. Metodologia experimental.....	48
I. Ensaios de permeação	48
a) Testes de pervaporação.....	49
b) Teste de microfiltração.....	50
c) Teste de nanofiltração e de osmose inversa.....	51
II. Ensaios de coagulação e floculação.....	51
III. Ensaios com o reagente de Fenton.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	53
4.2. EXPERIMENTOS DE PERVAPORAÇÃO	55
4.2.1. PV com $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg	55
4.2.2. PV com $T_{CP} = -117^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg	61
4.2.3. PV com $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 1, 3, 7 e 10 mmHg	63

4.3. EXPERIMENTOS COM O REAGENTE DE FENTON	66
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	69
5.1. CONCLUSÕES	69
5.1.1. Processo de pervaporação	69
5.1.3. Processos de microfiltração, nanofiltração e osmose inversa	70
5.1.4. Processo de coagulação e floculação	71
5.1.5. Processo de oxidação com reagente de Fenton	71
5.1.6. Combinação dos processos	71
5.2. SUGESTÕES	72
6. BIBLIOGRAFIA	73
7. APÊNDICE A	79
8. APÊNDICE B	85
9. APÊNDICE C	87
10. APÊNDICE D	92
10.1. EXPERIMENTOS DE MICROFILTRAÇÃO	92
10.2. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	94
10.3. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	96
APÊNDICE E	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma Simplificado de Produção SBR	6
Figura 2 – Representação esquemática do processo de separação por membranas	11
Figura 3 – Representação da polarização por concentração nos PSM	15
Figura 4 – Módulo de membrana plana. (a) módulo aberto; (b) colocação da membrana; (c) módulo fechado com membrana plana.....	17
Figura 5 – Módulo com membrana de fibra oca	17
Figura 6 – Módulo Espiral.....	17
Figura 7 – Configuração de escoamento transversal (convencional) e tangencial.....	31
Figura 8 – Esquema simplificado da unidade de PV	44
Figura 9 – Fotografia do sistema de microfiltração.....	45
Figura 10 - Esquema do sistema de nanofiltração.....	46
Figura 11 - Fotografias do sistema de nanofiltração	46
Figura 12–Processo simplificado de produção do SBR e origem do efluente estudado	54
Figura 13 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com solução sintética, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg ...	57
Figura 14 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg.....	59
Figura 15 – Concentração de estireno na alimentação da unidade de PV em função do tempo	60
Figura 16 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com $T_{CP} = -117^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg.....	62
Figura 17 – Fluxo permeado de estireno e seletividade em função da pressão de permeado.....	64

Figura 18 – Frações mássicas de estireno obtidas durante os testes de PV com efluente sintético, coleta de permeado à -196°C e diferentes pressões de permeado	64
Figura 19 – Comparação entre os resultados experimentais e simulados no comportamento do fluxo de estireno em função da pressão de permeado	65
Figura A. 1-Curva de calibração utilizada nos testes de PV com membrana de PVMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg–Teste 1 e 2. 79	
Figura A. 2 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1... 80	
Figura A. 3 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2... 80	
Figura A. 4 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1	81
Figura A. 5 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2	81
Figura A. 6 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 3 e 4	82
Figura A. 7 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = -117^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1, 2 e 3.....	82
Figura A. 8 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -117^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1	83
Figura A. 9 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -117^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2 e 3	83
Figura A. 10 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 1 mmHg	84

Figura A. 11 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 3 mmHg	84
Figura D. 1 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de MF.....	93
Figura D. 2 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de NF.....	94
Figura D. 3 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de OL.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Proporção dos compostos utilizados na polimerização quente e fria do SBR 7	
Tabela 2 - Compostos utilizados na polimerização do elastômero SBR cujo efluente foi utilizado nesta tese	8
Tabela 3 – Materiais utilizados em membranas de PV	20
Tabela 4 – Aplicações do processo Fenton	40
Tabela 5 – Caracterização preliminar do efluente proveniente de uma indústria de elastômero sintético SBR.....	55
Tabela 6 – Resultados médios dos testes de PV com solução de estireno sintética, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg.....	57
Tabela 7 - Resultados médios dos testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg.....	59
Tabela 8 - Resultados médios dos testes de PV com $T_{CP} = -117^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg	62
Tabela 9 – Quantidades de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio utilizadas nos experimentos com reagente de Fenton.....	67
Tabela 10 – Resultados obtidos com a aplicação do reagente de Fenton.....	67
Tabela B. 1 - Resultados dos testes de PV com solução de estireno sintética, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg.....	85
Tabela B. 2 - Resultados dos testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg	86
Tabela B.3-Resultados dos testes de PV com $T_{CP} = -117^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg	86

Tabela D. 1 – Resultados obtidos durante a microfiltração do efluente.....	93
Tabela D. 2 –Resultados da atuação do Tanfloc SG no processo de coagulação e floculação – Teste 2	97
Tabela D. 3 –Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 7	98
Tabela D. 4 –Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 8	99

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

O problema da poluição ambiental atinge todos os setores do meio industrial, tanto no cuidado com o ecossistema, quanto ao rigor das normas ambientais, as quais tornam-se cada vez mais rígidas. Neste sentido, atualmente, um dos principais objetivos das indústrias é minimizar a quantidade de água utilizada de forma a alcançar descarga zero de efluente. Sendo assim, a utilização de um circuito fechado de águas pelo tratamento e recirculação de efluentes setoriais é uma alternativa para diminuir os impactos ambientais.

Dentro desta temática de preservação ambiental, surge a preocupação da contaminação de corpos receptores com compostos orgânicos voláteis (COV). Os COV são substâncias presentes em vários efluentes industriais, tais como refinarias de petróleo e plantas químicas. Estes compostos acarretam danos à saúde pública e ao meio ambiente, mesmo em pequenas concentrações. Seus efeitos negativos incluem deterioração do ozônio estratosférico, toxicidade, odores fortes e podem ser cancerígenos. Portanto, é clara a necessidade de prevenção do descarte destes poluentes.

O estireno, por exemplo, considerado um composto orgânico volátil devido à sua alta atividade em soluções aquosas e baixa solubilidade, provoca sérios danos em humanos e no ambiente. Exposições a partir de 500 mg/L de estireno em seres humanos provocam irritação das mucosas oculares e respiratórias, depressão e desordens digestivas. Exposições por volta de 1.000 mg/L causam efeitos no sistema nervoso central com cefaléias, vertigens e astenia. Altas concentrações podem causar perda de audição. O estireno é considerado como possível cancerígeno. No meio ambiente o estireno causa toxicidade a peixes, crustáceos, algas e bactérias a concentrações em torno de 20 a 70 mg/L. Causa mutagenicidade em algumas algas e protozoários quando na concentração de 200 mg/L (BANDEIRANTE QUÍMICA, 2004; CETESB, 2006; INNOVA, 2004; LYONDELL, 2000).

Este trabalho visa a remoção de estireno, um composto orgânico volátil, de um efluente da indústria de elastômero sintético SBR e possibilitar o reuso da água resultante no processo de produção. O efluente estudado possui traços de estireno oriundos do látex, após a passagem do efluente por uma coluna de arraste com vapor. Para tanto, propõe-se a aplicação dos processos de separação por membranas, combinados ou em associação com processos convencionais, para a remoção de estireno e para viabilizar o reuso de água. Atualmente, este efluente é normalmente enviado diretamente à estação de tratamento de efluentes, não havendo o seu aproveitamento. Desta forma, a possibilidade de reuso do efluente contribuirá com uma menor captação de água necessária para a realização do processo de produção de SBR e, conseqüentemente, com a preservação ambiental e de saúde pública.

Ademais, a utilização dos PSM pode possibilitar, além da remoção de estireno, o reuso do mesmo na produção do elastômero SBR. Os custos de fabricação dos monômeros são, usualmente, de 60% a 80% dos custos de produção do elastômero. Sendo assim, métodos econômicos para produção e purificação dos monômeros são essenciais (SHREVE e BRINK Jr., 1977).

Para a remoção de COV de soluções aquosas, o processo de arraste com vapor, gases ou misturas de gases e o processo de adsorção em carvão ativado, são os mais utilizados, os quais funcionam de forma eficiente. No entanto, estes processos transferem o poluente para uma nova fase, a qual necessitará de tratamento adicional antes do descarte. Além disso, geralmente, o custo efetivo destes processos está relacionado à pequena concentração de poluentes a ser removida. Neste caso, o processo de pervaporação é uma técnica promissora para a remoção de COV, pois possibilita a recuperação direta do poluente, o qual pode ser reciclado ao processo. Na pervaporação, os fluxos permeados obtidos são baixos e sua aplicação é recomendada no tratamento de soluções em que os contaminantes estão presentes em baixas concentrações, assim como, quando a membrana apresenta alta afinidade pelo componente a ser removido. Muitas membranas poliméricas apresentam alta afinidade por COV quando fabricadas a partir de materiais hidrofóbicos, os quais também podem restringir quase que completamente a passagem de água e levar o processo a atingir valores muito elevados de seletividade (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996; PENG *et al.*, 2003).

Para o tratamento da água, os processos com membranas são bastante utilizados na remoção de poluentes. A microfiltração (MF), por exemplo, é aplicada na remoção de turbidez, de partículas, de colóides e de cor. Os processos de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) são utilizados para a remoção de demanda química de oxigênio (DQO), de sais e outros solutos de baixa massa molar. Outros processos também podem ser empregados, como a coagulação/floculação e o processo Fenton, os quais também foram investigados durante o desenvolvimento deste trabalho (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006; STEPHENSON e DUFF, 1996; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2002).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nesta tese o principal objetivo é investigar a combinação de processos de separação que possibilitem a remoção e reciclo concomitante de COV e água ao processo de produção de SBR. Em particular, procura-se estudar a combinação adequada de PSM no tratamento da corrente aquosa que sai do decantador à jusante da coluna de arraste com vapor, saturada com estireno e outros contaminantes. Os processos estudados são a pervaporação para recuperação do estireno e a microfiltração, a nanofiltração e a osmose inversa para a remoção de outros contaminantes desta corrente. Para efeito comparativo ou de acoplamento, também foram investigados os processos de coagulação e floculação e de Fenton na remoção dos contaminantes não voláteis. O estireno recuperado poderá ser enviado ao reator de polimerização ou ser usado para a fabricação de um elastômero de menor qualidade, agregando valor ao processo.

Como este estudo envolve diferentes processos de separação, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Avaliar a viabilidade técnica do processo de PV na remoção de estireno do efluente estudado;
- Avaliar o efeito de parâmetros operacionais que impactem na demanda de energia do processo de PV, como a temperatura de coleta de permeado e a pressão de permeado, para a remoção de estireno do efluente estudado;

- Investigar a eficiência e o efeito das variáveis operacionais dos processos de MF, NF e OI para a remoção de poluentes não voláteis do efluente estudado, após a remoção de estireno;
- Investigar a eficiência dos processos de coagulação/floculação e Fenton no tratamento do efluente estudado para efeito comparativo ou de acoplamento com os processos de MF, NF e OI;
- Analisar as possibilidades de combinação dos processos para alcance dos objetivos de remoção de estireno e reúso de água

Esta tese está dividida em mais 4 Capítulos além deste. O Capítulo 2 apresenta-se uma revisão sobre os principais aspectos teóricos e operacionais dos processos estudados neste trabalho. Ademais, apresenta uma descrição do processo de geração do efluente estudado e dos processos utilizados para remoção de COV e de poluentes da água.

No Capítulo 3 são apresentados os métodos analíticos e experimentais realizados. São descritas as unidades de bancada utilizadas, assim como os equipamentos e os tipos de membranas. No Capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos e as discussões a respeito dos mesmos. Uma análise de cada processo é realizada de forma a se obter justificativas para a aplicação de cada um deles. O Capítulo 5 finaliza esta tese e apresenta as principais conclusões obtidas sobre a aplicação dos processos de PV, MF, NF, OI, coagulação/floculação e processo de Fenton no alcance dos objetivos propostos. Além disso, compreende uma seção de sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os processos utilizados durante esta pesquisa. São comentados os fundamentos e as características de cada um, bem como suas aplicações. Ademais, apresenta o processo de geração do efluente estudado e os principais processos para separação de COV e tratamento de água.

2.1. PRODUÇÃO DO ELASTÔMERO SBR E GERAÇÃO DO EFLUENTE ESTUDADO

O elastômero SBR é um material sintético constituído pelos monômeros estireno e butadieno, com conteúdo de butadieno acima de 50%. A proporção usual entre os monômeros é de 25 partes de estireno para 75 partes de butadieno, existindo vários métodos para a sua produção. Um fluxograma típico para a produção de SBR é mostrado na Figura 1.

Para que a reação de polimerização possa ser controlada, utilizam-se inibidores e agentes de transferência de cadeia adequados, de forma que a massa molar do polímero resultante apresente a especificação desejada. Normalmente, as polimerizações são conduzidas em bateladas com tempos de reação de aproximadamente 8 a 12 horas (KEMMERE *et al.*, 2002; KENNEDY e TÖRNQUIST, 1968; ODIAN, 1981; SHREVE e BRINK Jr., 1977).

As propriedades finais do elastômero modificam e a taxa de reação diminui em conversões elevadas. Por isso, para garantir uniformidade nas características do elastômero produzido, as polimerizações utilizadas para a produção de SBR são terminadas a conversões na faixa de 60 a 72%, pela adição de um inibidor, tal como hidroquinona ou tiocarbamato. Portanto, a recuperação e a purificação dos monômeros não reagidos é uma etapa importante na produção do elastômero sintético. Nas plantas de produção de SBR os monômeros não reagidos são reciclados. Métodos de recuperação do estireno através de arraste por vapor (“*stripping*”) ou por destilação são empregados. Em alguns casos, a recuperação do butadieno pode ser realizada durante a etapa de secagem na extrusora, em que a água ou solvente são removidos por uma

combinação de mecanismos de compressão e pela passagem através de uma seção de vácuo.

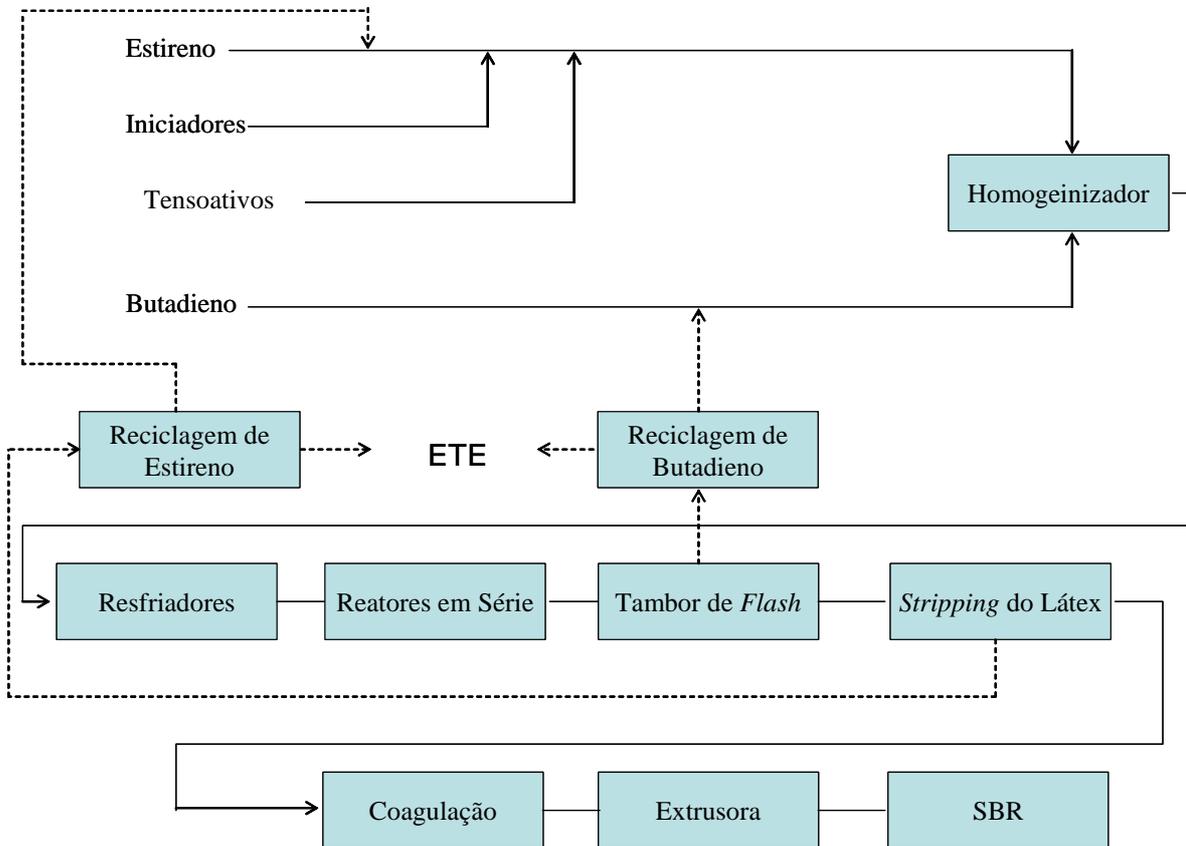


Figura 1 – Fluxograma Simplificado de Produção SBR

A etapa final na produção do elastômero sintético, usualmente, consiste em coagular as partículas dispersas do elastômero na emulsão (látex) ou precipitá-lo de uma solução. O precipitado é seco e comprimido em fardos. O látex pode ser facilmente coagulado pela adição de cloreto de sódio e ácido sulfúrico diluído ou combinações de eletrólitos e ácidos diluídos (SHREVE e BRINK Jr., 1977).

A maioria dos processos para produção de SBR utiliza dois sistemas básicos, em que as características finais do elastômero produzido são determinadas pela temperatura de polimerização. Por exemplo, o elastômero quente, também denominado SBR 1000, é produzido a 50⁰C e o elastômero frio, também conhecido como SBR 1500, é produzido

a 5⁰C. Alguns compostos utilizados na polimerização quente e fria são listados na Tabela 1 (KENNEDY e TÖRNQUIST, 1968).

Tabela 1 – Proporção dos compostos utilizados na polimerização quente e fria do SBR

Composto	Partes em massa	
	SBR 1000	SBR 1500
butadieno	75	72
estireno	25	28
água	180	180
ácidos graxos (sabão)	4,5	4,5
KCl	-	0,3
agente auxiliar	-	0,3
t-dodecil mercaptano	0,28	0,20
K ₂ S ₂ O ₈	0,3	-
p-metil hidroperóxido	-	0,063
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	0,010
sal ácido etilenodiamina tetra acético	-	0,05
formaldeído	-	0,05
T _{polimerização} (°C)	50	5
conversão (%)	72	60
inibidor da polimerização	HQ ^a	DMDT ^a
antioxidante	BLE ^a	BLE

Legenda^a: HQ=hidroquinona; DMDT=N, N-dimetilditiocarbamato; BLE=difenil-amina-acetona
 Fonte: KENNEDY e TÖRNQUIST (1968)

Os elastômeros SBR podem ser produzidos com a adição de diferentes substâncias auxiliares, com alterações dos parâmetros operacionais durante a etapa de produção, com modificações no conteúdo de plastificantes ou com a combinação destes fatores. O processo de fabricação do elastômero SBR que gerou o efluente estudado neste trabalho utiliza os ingredientes apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Compostos utilizados na polimerização do elastômero SBR cujo efluente foi utilizado nesta tese

Composto	Quantidade (partes em massa)
butadieno	71
estireno	29
emulsificantes:	2,5% m/m (total)
sabão graxo de sódio	70% m/m (relativo)
sabão resinoso de potássio	30% m/m (relativo)
ativadores ou iniciadores:	
FeSO ₄ , formaldeído sulfoxilato de sódio (FSS) e EDTA	10
oxidante: hidroperóxido	0,03
modificador ou agente de transferência de cadeia: dodecil mercaptano terciário	0,19
terminador ou inibidor:	
isopropil hidroxil amina (NIPHA)	NI

Fonte: Petroflex (2004) e REIS (1999)

Legenda: NI – não informado

O processo utilizado para a produção de SBR e geração do efluente em estudo seguiu a rota descrita na literatura, em que os compostos da Tabela 2 são resfriados antes de entrarem nos reatores de polimerização, os quais são dispostos em série. O látex produzido é enviado para a recuperação de butadieno não reagido, realizada com vácuo, e segue para uma coluna de arraste por vapor, onde o estireno residual da

polimerização é removido pela injeção de vapor d'água pela parte inferior da coluna. O vapor que sai da coluna de arraste é direcionado a um condensador e, posteriormente, a um decantador. Devido à baixa solubilidade do estireno em água e sua menor densidade, a fase rica em estireno situa-se no sobrenadante e é reciclada ao reator de polimerização. A fase aquosa com traços de estireno é o efluente estudado neste trabalho e que, em geral, é enviado diretamente à estação de tratamento de efluentes.

Pela observação dos componentes descritos na Tabela 2 e pela descrição do processo, é possível considerar que a corrente estudada é composta principalmente pelo monômero residual de estireno e água. No processo proposto e investigado nesta tese, o estireno poderá ser recuperado e reciclado ao reator de polimerização ou utilizado na fabricação de um elastômero de qualidade, agregando valor ao processo. Além disso, a remoção de estireno do efluente estudado é necessária para que o reuso da água resultante possa ser realizado. A presença de traços de estireno pode interferir em alguma etapa de produção e, conseqüentemente, nas características do látex.

Ademais, o estireno pode ser considerado um composto orgânico volátil devido à sua alta atividade em soluções aquosas. A atividade elevada, mesmo em concentrações reduzidas, é conseqüência da baixa solubilidade em água, de cerca de 290 mg/L. Portanto, sua remoção é importante por dois motivos:

- 1) Recuperação: para reciclo no reator de polimerização ou utilização na fabricação de um produto secundário;
- 2) Remoção: para reuso da água, preservação ambiental e proteção da saúde pública.

2.2. PROCESSOS PARA SEPARAÇÃO DE COV E PRINCIPAIS MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS

O processo de arraste com vapor, gases ou misturas de gases e o processo de adsorção em carvão ativado, são os mais utilizados para a separação de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas. Outras opções são os processos de destilação e de extração. Vários são os métodos de extração existentes, os quais dependem especificamente das substâncias a serem extraídas. Se a substância é uma pequena

molécula orgânica hidrofóbica, a extração dentro de uma fase oleosa de uma emulsão ou em micelas de surfactantes pode ser considerada.

São todos processos eficientes, contudo o custo efetivo do processo está relacionado à pequena concentração de poluentes a ser removida. Neste caso, o processo de pervaporação é uma técnica promissora para a remoção de COV. Neste processo, os fluxos permeados obtidos são baixos. Por isso, sua aplicação é recomendada no tratamento de soluções em que os contaminantes estão presentes em baixas concentrações, assim como, quando a membrana apresenta alta afinidade pelo componente a ser removido. Além disso, membranas poliméricas baseadas em materiais hidrofóbicos apresentam alta afinidade por COV associada com baixa permeabilidade à água, possibilitando atingir altos valores de seletividade no processo (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996; PENG *et al.*, 2003).

Para o tratamento da água, alguns dos processos utilizados para a remoção de poluentes são a coagulação/floculação, o processo Fenton e os processos com membranas, como a microfiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. O processo de coagulação/floculação é comumente utilizado para remoção parcial de sólidos suspensos, de cor e alguma redução de carbono orgânico total (COT). O processo Fenton é utilizado para reduzir a demanda química de oxigênio, o carbono orgânico dissolvido (COD) e sulfetos. A microfiltração e a ultrafiltração são aplicadas na remoção de turbidez, de sólidos suspensos, de colóides e de cor. A nanofiltração e a osmose inversa são bastante aplicadas para a redução de DQO e de sais (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006; STEPHENSON e DUFF, 1996; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2002).

2.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os PSM vêm sendo implementados nas indústrias de forma crescente, especialmente no tratamento de efluentes e na purificação ou desmineralização de água. As principais vantagens estão associadas à baixa demanda de energia, facilidade e baixo custo operacional. Nesta tese, são utilizados diversos PSM, ou seja, tanto na remoção de estireno, como no tratamento do efluente previamente depurado em relação ao estireno.

Uma membrana pode ser definida como meio permeável e seletivo que separa duas fases: a alimentação e o permeado. Ela é o principal componente dos processos de

separação por membranas. O processo de permeação ocorre através do contato de uma solução, denominada de alimentação, com a superfície da membrana a determinadas condições de operação. A corrente que passa através da membrana é denominada permeado e a corrente que não passa pela membrana é chamada de concentrado ou retido. A Figura 2 apresenta um esquema do processo. A separação ocorre pela habilidade da membrana em transportar um componente mais rapidamente do que outros (MULDER, 1996). Desta forma, dois parâmetros são importantes para avaliar o desempenho dos PSM: a seletividade e o fluxo permeado.

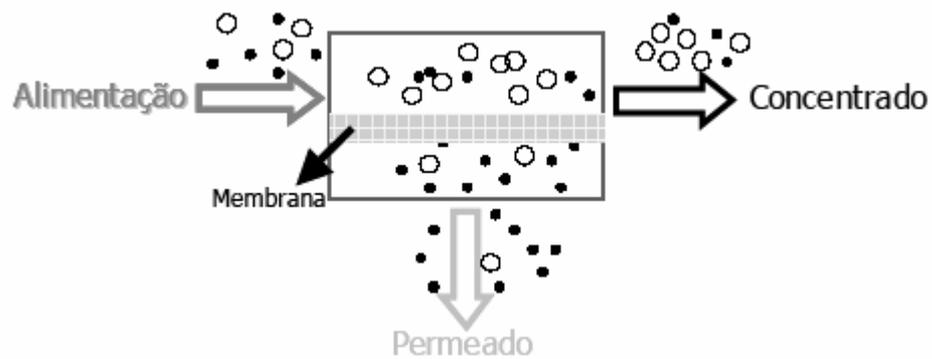


Figura 2 – Representação esquemática do processo de separação por membranas

A seletividade pode ser expressa pela retenção (R) ou pelo fator de separação (α). Geralmente, a seletividade é representada pela retenção para misturas líquidas aquosas em que o soluto é retido parcialmente ou completamente pela membrana. O fator de separação é usualmente utilizado para misturas gasosas e de líquidos orgânicos, onde o soluto passa preferencialmente pela membrana. A retenção é dada pela Equação 1 e o fator de separação pela Equação 2. Para α denota-se $\alpha_{a/b}$ se o componente “a” permeia preferencialmente pela membrana e $\alpha_{b/a}$ se o componente “b” permeia preferencialmente.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

Equação 1

Onde: C_f = concentração de soluto na alimentação
 C_p = concentração de soluto no permeado

$$\alpha_{a/b} = \frac{\frac{Y_a}{Y_b}}{\frac{X_a}{X_b}}$$

Equação 2

Onde: Y_a = composição do componente “a” no permeado
 Y_b = composição do componente “b” no permeado
 X_a = composição do componente “a” na alimentação líquida
 X_b = composição do componente “b” na alimentação líquida

A retenção varia de 0 ou 0% a 1 ou 100%, onde $R = 0$ (0%) indica nenhuma retenção da membrana para o soluto e $R = 1$ (100%) mostra a completa retenção do soluto. Para o fator de separação, valores próximos da unidade indica pouca seletividade da membrana em relação ao componente de interesse (“a”). Seletividades iguais à unidade mostram que não houve separação dos componentes. Quanto maior o valor de α , maior será o grau de separação do componente “a” em relação ao componente “b” (MULDER, 1996; PENG *et al.*, 2003; RUFINO, 1996).

O fluxo permeado indica a quantidade, mássica, volumétrica ou molar, por unidade de área da membrana e de tempo, de substâncias que permeiam através da membrana. Ele depende, principalmente, do tipo de membrana e da força motriz do processo. Alguns modelos fenomenológicos são utilizados para descrevê-lo em cada PSM.

Os PSM são muito utilizados em várias aplicações. Podem ser empregados nas áreas automotiva, têxtil e petroquímica, no tratamento de efluentes industriais, na remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas, etc. No Oriente Médio, por exemplo, produz-se grande quantidade de água potável a partir da água do mar através da dessalinização de águas por osmose inversa. A eletrodialise também é aplicada para a remoção de sais e obtenção de água com alta qualidade, além de ser utilizada para a recuperação de íons metálicos. Outros exemplos são a utilização da ultrafiltração (UF) para a purificação de enzimas, da microfiltração para a clarificação de vinhos e cervejas, para a esterilização de soluções injetáveis e para o tratamento de esgotos municipais (ALMEIDA, 2002; BAKER *et al.*, 1991; HABERT *et al.*, 2003; MULDER, 1996; PERRY, 1999).

De acordo com ALMEIDA (2002), BAKER *et al.* (1991), HABERT *et al.* (2003), MULDER (1996) e PERRY (1999), os PSM apresentam vantagens como o baixo consumo de energia, sendo capazes de realizar separações em temperaturas moderadas, podendo ser utilizados no fracionamento de termolábeis. São de fácil operação e escalonamento. Ademais, as membranas podem ser preparadas com propriedades variáveis, podendo ser projetadas para cada aplicação.

2.3.1. Morfologia das membranas

Nos PSM, em geral, a diferença no potencial químico entre os lados a jusante e a montante da membrana resulta em uma força motriz responsável pelo transporte das espécies presentes na solução de alimentação através da membrana. O transporte dos permeantes depende do tipo de morfologia das membranas e do tipo de força motriz empregada no processo. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em porosas e densas. As membranas denominadas compostas são constituídas de materiais diferentes em regiões separadas, mas as características da superfície da membrana definem se a mesma é porosa ou densa (ALMEIDA, 2002; HABERT *et al.* 2003; MULDER 1996).

No caso de membranas porosas, a seletividade ocorre pela exclusão preferencial das moléculas de maior tamanho e, dependendo da força motriz utilizada, o transporte das espécies pode tanto ser convectivo, quanto difusivo. Na microfiltração e ultrafiltração, por exemplo, que utilizam membranas porosas e que a diferença de pressão através da membrana é a força motriz aplicada, o transporte é

fundamentalmente convectivo. Entretanto, quando a força motriz é o gradiente de concentração, como no caso da diálise, que também utiliza membrana porosa, o transporte é de natureza difusiva. Alguns dos PSM que utilizam membranas porosas são a MF, a UF, a NF e a diálise. Cabe ressaltar que as membranas de NF apresentam poros, mas em escala próxima a molecular, tornando importante a contribuição difusiva ao transporte global.

Em membranas densas, a seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana. Neste caso, o mecanismo de transporte das espécies através da membrana é difusivo, independente da força motriz empregada, sendo conhecido como solução-difusão ou sorção-difusão. Alguns dos PSM que utilizam membranas densas são a pervaporação, a permeação gasosa (PG) e a eletrodialise (ED).

2.3.2. Formação de incrustações e polarização de concentração

Nos PSM a formação de incrustações (*“fouling”*) e a polarização de concentração são fenômenos que devem ser controlados e minimizados, pois diminuem o fluxo permeado e podem afetar a qualidade do produto. A formação de incrustações pode ser irreversível, ocasionado pela interação entre os componentes da alimentação e a membrana. Neste caso, o fluxo permeado não pode ser recuperado apenas pela manipulação das condições de operação, entretanto uma limpeza química pode alcançar recuperação total ou parcial. Alguns exemplos de incrustações são o bloqueio de poros, a formação de uma camada gel na superfície da membrana, a adsorção de moléculas e a precipitação de substâncias (ALMEIDA, 2002).

A polarização de concentração é um fenômeno inerente aos PSM. Ocorre durante o período inicial do processo, denominado de regime transiente, onde irá acontecer a formação de um perfil de concentração perpendicular à superfície da membrana. Ele é decorrente da permeação preferencial dos componentes, a qual provoca, próximo à superfície da membrana, um aumento da concentração da espécie retida e a diminuição da concentração do componente que permeia preferencialmente pela membrana. O estabelecimento de um gradiente de concentração provoca uma resistência adicional à transferência de massa, levando à diminuição do fluxo permeado. A região onde ocorre formação do gradiente de concentração é denominada de camada limite. Uma representação da polarização de concentração é mostrada na Figura 3.

Nesta figura, C_a é a concentração de soluto, que aumenta próximo à superfície da membrana, J_a é o fluxo difusivo de soluto, contrário ao fluxo da solução, C_b é a concentração de solvente e J_b é o fluxo de solvente. PERRY (1999) caracteriza a polarização por concentração como uma limitação reversível, porque pode ser controlada pelo monitoramento das condições operacionais. MULDER (1996) e PERRY (1999) indicam que o tipo de módulo escolhido e o uso de promotores de turbulência são fatores que contribuem para um menor efeito de polarização.

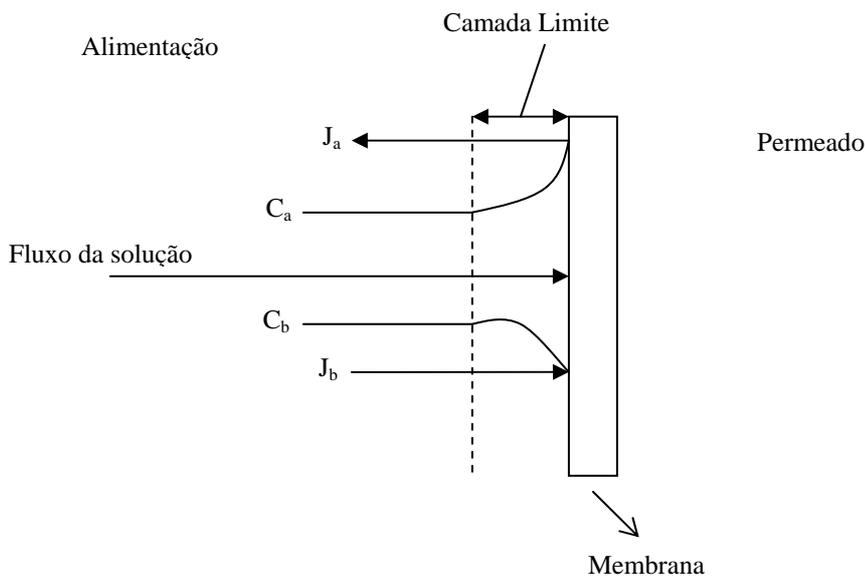


Figura 3 – Representação da polarização por concentração nos PSM

2.3.3. Módulos de permeação

Para que as membranas sejam acopladas em um sistema operacional, elas devem ser acondicionadas no que se chama de módulo de permeação. Este pode ser construído em diferentes geometrias, sendo as mais usuais a cilíndrica e a plana. A escolha de determinado tipo de módulo depende de alguns fatores, entre os quais estão o custo, as condições hidrodinâmicas, a relação entre a área de permeação e o volume do módulo, a possibilidade de troca das membranas, as características da mistura a ser fracionada e a facilidade de limpeza e manutenção.

Com geometria cilíndrica, os módulos com membranas capilares ou fibras ocas acondicionam membranas de diâmetro externo muito pequeno, da ordem de 100 a 700

μm . Estas membranas são auto suportadas e possuem relação entre área de permeação e volume do módulo superior aos dos demais módulos, o que representa melhor utilização do espaço e redução no custo do equipamento. São preferíveis quando a alimentação é relativamente limpa, como no caso dos processos de permeação gasosa e pervaporação. Os módulos com membranas tubulares são similares a trocadores de calor do tipo casco e tubos. Geralmente, são bem mais caros, mas sua utilização se justifica em aplicações com alta tendência ao entupimento e formação de incrustações, pois promovem bom controle das condições operacionais e facilidade de limpeza.

Com geometria plana, os módulos do tipo placa e quadro encaixam membranas planas e funcionam de forma similar aos filtros prensa, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. São de fácil controle das condições operacionais e podem ser utilizados em quase todos os processos de separação por membranas, em pequenas e médias escalas. Membranas planas também podem ser condicionadas em módulos denominados como espirais. Estes módulos utilizam folhas planas de membranas enroladas em espiral juntamente com espaçadores, que criam canais para escoamento da alimentação e do permeado. O permeado é coletado em um tubo central perfurado, a alimentação entra em uma extremidade do rolo e o concentrado sai na outra, sendo todo o conjunto acoplado em uma carcaça com extremidades seladas, para evitar que permeado e alimentação se misturem. Alguns exemplos de módulos são apresentados na Figura 4, Figura 5 e Figura 6 (ALMEIDA, 2002; BAKER *et al.*, 1991; HABERT *et al.*, 2003; MULDER, 1996; PERRY, 1999).

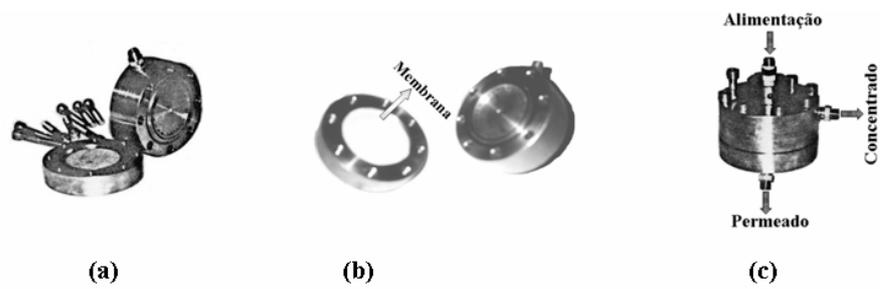


Figura 4 – Módulo de membrana plana. (a) módulo aberto; (b) colocação da membrana; (c) módulo fechado com membrana plana

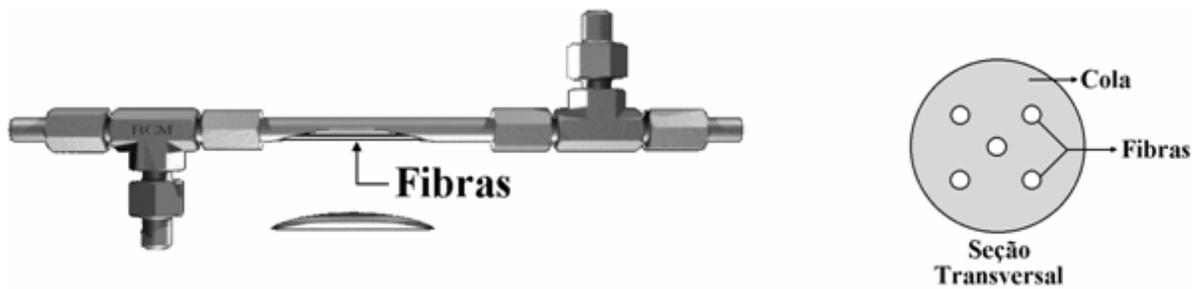


Figura 5 – Módulo com membrana de fibra oca

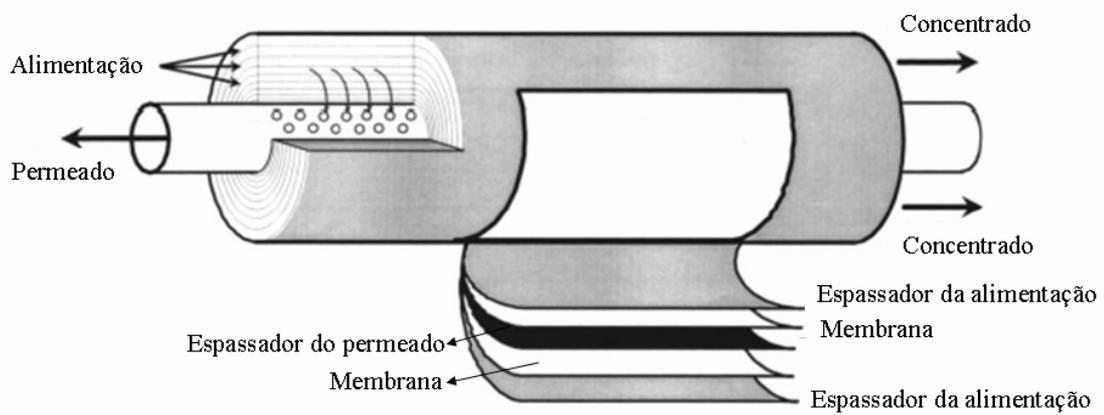


Figura 6 – Módulo Espiral

2.4. PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO

A pervaporação é um PSM em que ocorre mudança de fase. A alimentação que entra no módulo de membrana é líquida e sai no permeado na forma gasosa. Isto pode ser alcançado de três maneiras:

- 1) Realizando-se vácuo no lado permeado da membrana. Desta maneira, a pressão do lado permeado será menor do que a pressão de saturação dos componentes, fazendo com que os mesmos passem à fase vapor.
- 2) Através da passagem de gás inerte no lado permeado da membrana de forma transversal ao fluxo. O princípio é o mesmo do item anterior.
- 3) Através do aumento de temperatura da alimentação. Neste caso, o aumento de temperatura provocará um aumento do coeficiente de atividade dos componentes e facilitará a passagem dos compostos menos solúveis na solução de alimentação para a forma vapor.

Geralmente, os custos relacionados com a realização de vácuo no lado do permeado são mais altos do que o uso de um gás inerte. Porém, os fluxos permeados alcançados com a produção de vácuo, normalmente, são maiores do que os atingidos com o uso de gás inerte. Em contrapartida, com a utilização do gás, os custos referentes à etapa de condensação dos permeantes na fase gasosa são maiores devido à resistência adicional oferecida pelo gás não condensável que dificulta a transferência de calor (MULDER, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 2002; PEREIRA, 1999; RIBEIRO, 2002).

A força motriz do processo de PV é representada pela diferença de potencial químico entre as fases da alimentação e do permeado. Na PV a principal contribuição ao potencial químico está relacionada à diferença de concentração, ou seja, o termo representado pela atividade do componente. O aumento da pressão da alimentação pouco contribui para a alteração da força motriz, ou seja, na atividade em líquidos. No entanto, a utilização de vácuo no lado permeado intensifica a diferença de pressão parcial dos componentes, ou seja, intensifica o gradiente de concentração ou atividade (MULDER, 1996; RUFINO, 1996; SMITH e VAN NESS, 1980).

2.4.1. Membranas de pervaporação

O processo de PV utiliza membranas de morfologia densa. Sendo assim, a seletividade depende da afinidade entre o soluto permeante com o material da membrana e o transporte segue o mecanismo de sorção-difusão. Portanto, a permeação pode ser dividida em três etapas: sorção dos componentes da fase líquida no material da membrana, difusão dos componentes dentro da membrana e dessorção dos componentes da membrana para a fase vapor.

A etapa de sorção é influenciada pelas características físico-químicas da molécula permeante e do material que forma a membrana, assim como pelo tamanho dos permeantes e pelas restrições ao movimento segmental das cadeias poliméricas presentes na membrana. O tamanho do permeante e o movimento segmental das cadeias poliméricas também afetam fortemente a difusão através da membrana. Para materiais elastoméricos a etapa de sorção é a que mais influencia a seletividade e em polímeros vítreos a difusão é a principal etapa (RIBEIRO, 2002).

Os fenômenos de plastificação do polímero e de acoplamento de fluxos afetam o transporte difusivo através da membrana. A plastificação do polímero é decorrente da forte afinidade entre o mesmo e os permeantes, intensificando os movimentos dos segmentos da cadeia polimérica, facilitando a difusão das moléculas permeantes e ocasionando o inchamento da membrana. O fenômeno de acoplamento de fluxos ocorre devido ao aumento da contribuição do termo convectivo, especialmente quando o inchamento é elevado (RUFINO, 1996).

Portanto, a escolha do material da membrana é um fator importante para a realização da PV. Um critério de escolha é avaliar a interação entre o componente que se quer separar e o material da membrana com relação à afinidade entre eles e à ocorrência de inchamento da membrana. Havendo inchamento elevado, o processo de separação poderá ser comprometido. Desta forma, quando o componente a ser separado está em pequena quantidade na solução de alimentação, é adequado escolher um material de membrana que possua grande afinidade com este componente, sem a ocorrência de inchamento elevado, e pouca afinidade com o componente em maior concentração na solução de alimentação. Se o composto que apresenta afinidade com a membrana está em grande quantidade na solução de alimentação, ocorrerá o inchamento demasiado da membrana e o processo de separação será prejudicado (MULDER, 1996).

Em relação à natureza química das membranas de PV, vários são os materiais utilizados na confecção das mesmas. Para a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas, o polidimetilsiloxano, mais conhecido como silicone ou PDMS, é o principal polímero utilizado. Alguns exemplos de materiais utilizados na fabricação de membranas de PV são apresentados na Tabela 3 (PENG *et al.* 2003; RIBEIRO, 2002).

Tabela 3 – Materiais utilizados em membranas de PV

POLÍMERO	ESTRUTURA
Polidimetilsiloxano (PDMS)	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$
Polivinilmetsiloxano (PVMS)	$(-(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-)_n$
Copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$
Polivinilideno fluorado (PVDF)	$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$
Polietileno (PE)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Polioctenâmero	$(-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-)_n$
Polibisfenoxifosfazeno (BPOP)	$(-\text{N}=\text{P}((-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2-)_n$
Copolímero poliéter-b-poliâmidas (PEBA)	$(-\text{C}(=\text{O})-\text{PA}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}-\text{PE}-\text{O}-)_n$
Poliuretano (PU)	$(-\text{CONHR}'\text{NHCOORO}-)_n$

Fonte: PENG *et al.* (2003)

2.4.2. Características do processo de pervaporação

Uma abordagem simplificada para o processo de pervaporação de soluções com substâncias orgânicas voláteis diluídas é a utilização do modelo de resistências em série, expresso em função dos coeficientes de transferência de massa. Neste caso, o fluxo permeado é relacionado através do coeficiente global de transferência de massa com a

diferença de concentração do soluto através da membrana, como indica a Equação 3 (NIJHUIS, 1990; PENG *et al.*, 2003; RUFINO, 1996).

$$J_i^P = K_g (\phi_i^b - \phi_i^P)$$

Equação 3

Onde: J_i^P = fluxo permeado volumétrico do componente i
 K_g = coeficiente global de transferência de massa do componente i
 ϕ_i^b = fração volumétrica do componente i no seio da alimentação
 ϕ_i^V = fração volumétrica do componente i no seio do permeado

A Equação 3 pode ser obtida através de um balanço volumétrico, utilizando o modelo de sorção-difusão e pelo uso da teoria do filme. Considera-se transporte em regime estacionário, pouca contribuição do fluxo convectivo dos componentes da alimentação em direção à membrana, soluções diluídas, transporte devido aos gradientes de temperatura e densidade pouco relevantes e coeficientes de difusão e sorção constantes.

Considerando que a concentração do permeante é muito reduzida no lado permeado (próxima de zero), o coeficiente global de transferência de massa de um dado componente pode ser determinado através da relação entre o fluxo permeado deste composto e sua composição na corrente de alimentação. A Equação 4 mostra uma representação.

$$J_i^P = K_g \cdot \phi_i^b$$

Equação 4

No modelo de resistências em série, a permeação dos componentes da fase líquida para a fase vapor pode ser dividida em três etapas: transferência de massa na fase líquida, transferência de massa através da membrana, onde prevalece o mecanismo de sorção - difusão, e transferência de massa na fase vapor. Normalmente, a resistência para o transporte na fase vapor é considerada muito pequena frente às demais, não sendo considerada no desenvolvimento do modelo. Desta forma, a resistência global ao processo de permeação pode ser descrita como a soma das resistências ao transporte na camada limite líquida e através da membrana. A Equação 5 mostra uma representação (PENG *et al.*, 2003).

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_m}$$

Equação 5

Onde: K_L = coeficiente de transferência de massa na fase líquida

K_m = coeficiente de transferência de massa através da membrana

Para o modelo de resistências em série, a resistência relativa à permeação através da membrana pode ser representada como a razão da espessura da membrana pela permeabilidade, segundo a Equação 6. O trabalho de PENG *et al.* (2003) *apud* JI *et al.* (1994) analisou as permeabilidades de líquidos e vapores de componentes classificados como COV, sendo que o tolueno mostrou a maior permeabilidade em membranas de PDMS e a menor em membranas de poliuretano. PENG *et al.* (2003) *apud* MISHIMA e NAKAGAWA (2000) também compararam os comportamentos de diferentes hidrocarbonetos clorados e solventes em membranas de PDMS e encontraram que tetracloroetileno e tolueno apresentam maiores solubilidades do que etilbutanoato na membrana.

$$R_m = \frac{L}{P_m}$$

Equação 6

Onde: R_m = resistência ao transporte de massa através da membrana

L = espessura da membrana

P_m = permeabilidade da membrana

I. Formação de incrustações e polarização de concentração

No processo de PV a formação de incrustações, geralmente, não é significativa, principalmente devido ao baixo fluxo de permeado. Desta forma, a PV é mais convenientemente utilizada para a remoção de componentes presentes em baixas concentrações.

No caso de soluções aquosas diluídas contendo componentes orgânicos voláteis, devido à baixa concentração do componente orgânico na fase líquida, combinada com o transporte preferencial do mesmo através da membrana, a concentração de orgânico cai drasticamente próximo à superfície da membrana diminuindo o fluxo permeado, e em alguns casos, tornando a difusão na fase líquida a etapa determinante do processo. Ademais, diversos autores, investigando a remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas diluídas por PV, constataram que o fluxo permeado de água não é influenciado pela polarização de concentração (MULDER, 1996; PENG *et al.*, 2003; PEREIRA *et al.*, 1998).

II. Efeito da vazão de alimentação

PEREIRA (1999), em seu estudo sobre a transferência de massa na remoção de contaminantes orgânicos da água por PV evidenciou a dependência do fluxo permeado com as condições hidrodinâmicas do sistema, especialmente, no caso de soluções diluídas. Para pequenas espessuras de membrana, aumentando a vazão de alimentação, PEREIRA (1999) verificou que o fluxo de orgânico permeado aumentou. PENG *et al.* (2003) indicaram que quando a resistência total ao transporte de massa dos componentes é controlada pela resistência da camada limite líquida, a vazão de

alimentação é um fator crítico na eficiência da PV. Isto pode ocorrer quando a difusividade do soluto na água é baixa e a resistência da membrana é pequena, quando comparada à resistência total ao transporte, o que normalmente ocorre com membranas de pequena espessura. Isto explica os resultados de PEREIRA (1999). Contudo, PEREIRA (1999) e PENG *et al.* (2003) *apud* URTIAGA *et al.* (1999) em seus trabalhos constataram que o aumento da vazão de alimentação não afetou o fluxo de água, pois para a água a resistência da fase líquida não é significativa.

III. Efeito da concentração da alimentação

PEREIRA (1999) comprovou que o fluxo permeado aumenta com a concentração de orgânico na alimentação. No entanto, o fluxo de água não foi influenciado. De acordo com PENG *et al.* (2003), a solubilidade do soluto na membrana pode ser considerada ideal quando os efeitos de inchamento não são intensos. Neste caso, uma relação linear entre a concentração de orgânico e o fluxo do mesmo pode ser estabelecida. Porém, dependendo do grau de inchamento, o fluxo de água poderá aumentar ou diminuir. Geralmente, quando o inchamento da membrana é moderado, o fluxo de água permanece constante.

A redução do fluxo permeado de água com o aumento da concentração de orgânico na solução de alimentação foi relatado no trabalho de PENG. *et al.* (2003) *apud* LAU *et al.* (1997). Os autores atribuíram o fenômeno à competição entre o transporte de água e de orgânico.

IV. Efeito da interação polímero/soluto

PEREIRA (1999) demonstrou que quanto mais afastada da idealidade é a solução polímero/soluto, maior é a resistência ao transporte de massa do orgânico através da membrana. Além disso, PEREIRA (1999), verificou que o coeficiente de transferência de massa na fase líquida parece ser também afetado pela afinidade entre o polímero e o soluto, sendo maior para soluções em que há maior afinidade.

V. Efeito da pressão de permeado

De acordo com RIBEIRO (2002) se a pressão do permeado aumenta, a fugacidade do soluto também aumenta, o que pode causar o inchamento da membrana no lado permeado, aumentando a resistência à etapa de dessorção. Dependendo das

condições operacionais, esta etapa pode se tornar a mais lenta do mecanismo sorção - difusão e, possivelmente, a controladora do processo. O valor de pressão crítica é aquele próximo à pressão de saturação do permeante, a partir da qual a desorção passa realmente a ser a etapa controladora.

PENG *et al.* (2003) escreveram que a pressão no lado permeado não impacta no coeficiente de transporte de massa dos componentes, mas afeta o fluxo dos mesmos através da força motriz para o processo. No trabalho de PENG *et al.* (2003) *apud* JI *et al.* (1994) foi verificado que pressões reduzidas no lado do permeado tornam o fluxo convectivo no permeado o modo dominante de transporte de massa do componente orgânico. Contudo, a altas pressões de permeado o fluxo difusivo foi o transporte de massa dominante e ocasionou o fenômeno de acoplamento da transferência de massa.

VI. Efeito da temperatura alimentação

A elevação da temperatura aumenta a atividade dos componentes da solução. Sendo assim, será mais fácil a passagem dos mesmos da fase líquida para a fase vapor. Além disso, condições menos rigorosas podem ser utilizadas no permeado, como pressões mais elevadas ou um menor fluxo de gás inerte. OLIVEIRA *et al.* (2002) em seu trabalho de remoção de COV de soluções aquosas verificaram que um aumento de temperatura na alimentação acarretou um aumento do coeficiente de transferência de massa da fase líquida. RUFINO (1996) em seu trabalho constatou que membranas de etileno-propileno-dieno (EPDM) e o copolímero etileno-acetato de vinila (EVA) apresentaram aumento na seletividade e no fluxo permeado, para os solutos orgânicos acetato de etila, butanoato de etila e hexanoato de etila, com o aumento de temperatura. PENG *et al.* (2003) citaram que, na separação de COV de soluções aquosas, um aumento de temperatura provoca um aumento dos fluxos permeados de orgânico e de água, contudo o comportamento da seletividade é mais complexo.

2.4.3. Estado da arte e aplicações da pervaporação

O principal obstáculo do processo de PV é conciliar alto fluxo permeado com boa seletividade. Geralmente, altos fluxos acarretam baixa seletividade e vice-versa. Uma maneira de melhorar o desempenho da PV está relacionada com a modificação das membranas utilizadas. Através de técnicas de adição de grupos funcionais, enxerto ou

recobrimento das membranas é possível alcançar altos valores de fluxos permeados e de seletividade (PENG *et al.*, 2003).

Segundo PENG *et al.* (2003), a incorporação de uma zeólita hidrofóbica (1-silicalite) à membrana de PDMS pode melhorar o fator de separação da remoção de COV da água por PV. Contudo, existe um certo limite na adição da zeólita, a partir do qual as propriedades mecânicas da membrana pioram drasticamente. PENG *et al.* (2003) também indicaram que o tratamento de uma membrana de polietileno (PE) por irradiação pode aumentar cerca de 50% o fluxo permeado, quando comparado com o uso da mesma membrana sem irradiação. O fato foi verificado por PENG *et al.* (2003) *apud* LEE *et al.* (1989) ao tratar uma solução de clorobenzeno na concentração de 10 mg/L.

Em outro trabalho, PENG *et al.* (2003) *apud* YAMAGUCHI *et al.* (1994, 1996, 2001) propuseram a aplicação de uma membrana, para a remoção de tricloroetileno (TCE), a qual apresentava um substrato poroso de poli lauril acrilato. Dentro dos poros do suporte foi introduzido polietileno de alta densidade. Nos experimentos com 0,05% m/m de TCE na solução aquosa, a 25^oC, a membrana produziu um permeado com 90% m/m de TCE e apresentou fluxo permeado de 90 g/m².h.

A preparação de membranas a partir de novos materiais, ao invés de modificação das já existentes, também é uma maneira de melhorar o desempenho da PV. PENG *et al.* (2003) *apud* DUKA e SIKDAR (1999) estudaram uma membrana do copolímero em bloco de estireno e butadieno para a remoção de hidrocarbonetos clorados da água. Uma fina camada deste copolímero depositada sobre um suporte poroso de politetrafluoretileno (PTFE) produziu um fator de separação orgânico-água da ordem de 5000 para tricloroetano (TCA), TCE e tetracloroetileno (PCE). Em outro estudo, PENG *et al.* (2003) *apud* HOSHI *et al.* (2000) utilizaram uma membrana de poliuretano 1,6-diisocianato-hexano-politetrametilenglicol (HMDI-PTMG) e 1,6-diisocianato-hexano-policaprolactona diol (HMDI-PCL) para a remoção de fenol da água, tendo obtido um fluxo permeado de fenol de cerca de 70 g/m².h e uma concentração de fenol no permeado de 30% m/m, correspondendo a um fator de separação igual a 50.

A PV é um processo bastante aplicado e pesquisado para a extração de aromas, separação benzeno/ciclohexano, separação de acetona da água, desidratação de

solventes orgânicos, separação de COV de soluções aquosas, etc. A principal aplicação industrial da PV é a desidratação de solventes orgânicos. É utilizada na desidratação de álcoois que formam azeótropos com a água, como o etanol e isopropanol, de misturas de reação complexa como ésteres, éteres, trietilamina e outros (PENG *et al.*, 2003; JONQUIÈRES *et al.*, 2002).

No caso da aplicação do processo de PV para remoção de COV, HITCHENS *et al.* (2001) estudaram o processo de PV para a remoção de TCA e tolueno de soluções aquosas. Os autores relataram uma eficiência de remoção de 99,2% para o TCA e 98,8% para o tolueno. Em outro trabalho, VANE *et al.* (2001) utilizaram o processo de PV, em que os módulos de permeação eram mantidos em um sistema vibratório, e uma série de módulos de membranas de geometria fibra oca, recobertas com PDMS, para a remoção de tetracloretileno de uma solução com concentração de 35 a 890 mg/L. Os resultados atingidos pelos autores mostraram uma eficiência de remoção de PCE de 99,9%.

A PV também pode ser facilmente combinada com outros processos de separação. OLIVEIRA *et al.* (2002) utilizaram o processo de PV seguido por oxidação biológica para a remoção de COV de soluções aquosas. Os autores atingiram remoções de até 100% com a combinação dos processos. JONQUIÈRES *et al.* (2002) e RUFINO (1996) indicaram que a combinação da PV com o processo convencional de destilação para a desidratação de álcoois leva a um produto com melhor qualidade, pois não há a contaminação de um terceiro componente que, usualmente, é utilizado pela destilação. Ademais, citaram que o processo combinado de destilação/PV possibilitou reduzir em 60% os custos operacionais, quando comparado com a destilação somente. Os autores também comentaram que mesmo na situação em que a PV é utilizada com duas colunas de destilação ainda foi possível reduzir 28% dos custos de investimento e 40% dos custos operacionais. Outro exemplo de processo combinado que envolve a PV citado por JONQUIÈRES *et al.* (2002) é a combinação de um reator químico com um sistema de PV, geralmente para deslocar o equilíbrio químico e provocar um aumento de produtividade, como, por exemplo, para reações de esterificação. A companhia BASF (JONQUIÈRES *et al.*, 2002) investigou este tipo de processo e estimou reduzir os custos de energia por volta de 58%, quando comparado ao processo usual de destilação. O sistema envolveu um reator químico, uma coluna de destilação e uma unidade de PV.

Segundo JONQUIÈRES *et al.* (2002), o estado da arte para aplicação do processo de PV está no desenvolvimento de membranas capazes de separar misturas puramente orgânicas, como é o caso da purificação do ETBE (éter etil-terbutílico). Uma pesquisa realizada pela companhia Texaco (JONQUIÈRES *et al.*, 2002) mostrou que a PV pode ser utilizada para a purificação de dimetil carbonato, o qual forma uma mistura azeotrópica contendo quase 70% m/m de metanol. A PV acoplada com a destilação permite “quebrar” o azeótropo e introduzir a mistura correspondente no prato mais baixo da coluna de destilação. JONQUIÈRES *et al.* (2002) relataram que com este processo é possível reduzir até 40% os custos operacionais, principalmente ao que se refere ao gasto energético, quando comparado com o processo de destilação convencional.

Um dos principais obstáculos da aplicação industrial do processo de PV é a lenta divulgação de conhecimento a respeito da capacidade do processo e o conservadorismo envolvido na introdução de novas tecnologias. JONQUIÈRES *et al.*, (2002) em seu trabalho também citaram como obstáculo o alto custo das membranas, problemas com as propriedades das mesmas em termos de fluxo e seletividade, assim como o tempo de vida das membranas. No entanto, são vários os estudos desenvolvidos relacionados com a fabricação de novas membranas, combinação de processos e aperfeiçoamento dos materiais constituintes das membranas, justamente com o objetivo de superar tais dificuldades. Ademais, em vista das especificações ambientais tornarem-se cada vez mais rigorosas e a necessidade de tecnologias mais limpas e econômicas energeticamente, o processo de PV apresenta grande potencial de aplicação.

2.5. PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

2.5.1. Membranas e características do processo

O processo de microfiltração é um PSM que usa como força motriz a diferença de potencial químico resultante de uma diferença de pressão entre os lados da alimentação e do permeado. As membranas utilizadas apresentam morfologia porosa e, portanto, a seletividade ocorre pela exclusão preferencial das partículas de maior tamanho do que o diâmetro de poro das membranas. O solvente e todo o material solúvel na solução passam pela membrana e o material em suspensão é retido.

O transporte através da membrana é de natureza, fundamentalmente, convectivo. O fluxo permeado é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada, sendo o coeficiente de proporcionalidade a permeabilidade da membrana. Portanto, pode ser calculada como mostra a Equação 7. A permeabilidade é influenciada tanto pelas características da membrana (porosidade, raio do poro, tortuosidade e espessura) quanto às do fluido que a permeia (viscosidade).

$$J_p = P_m \times \Delta P$$

Equação 7

Onde: J_p = fluxo permeado

P_m = permeabilidade da membrana

ΔP = diferença de pressão entre os lados da alimentação e do permeado

Com o progressivo depósito de particulados na superfície da membrana, o fluxo permeado mostra uma tendência de redução. O fenômeno de polarização de concentração ocorre após os primeiros minutos de experimento e intensifica a deposição. A redução do fluxo também pode estar associada a efeitos como deformação mecânica da membrana, inchamento da matriz polimérica, entupimentos dos poros, entre outros. O efeito de deformação mecânica com o tempo é descrito como compactação da membrana.

Para as membranas de MF e UF, mais “abertas” do que membranas de NF e OI, torna-se conveniente efetuar um período de compactação antes de serem utilizadas em aplicações industriais. A compactação é realizada com água, como solução de alimentação, mantendo-se o processo de permeação a uma determinada pressão até que o fluxo torne-se constante com o tempo. A pressão utilizada deve ser maior do que aquela empregada na aplicação industrial, a fim de que o adensamento da microestrutura possa ser garantido. A compactação das membranas será maior ou menor dependendo das características de morfologia das mesmas e do valor de pressão

utilizado. Membranas densas não necessitam de compactação, pois o adensamento que ocorre na microestrutura é insignificante.

A microfiltração é o PSM que mais se assemelha à filtração convencional. É comumente aplicada para a separação de partículas, retenção de suspensões e de emulsões. A pressão aplicada na MF geralmente é menor do que 2 bar. São empregadas membranas isotrópicas e anisotrópicas, com tamanho de poro na faixa de 0,05 a 10 μm . Vários materiais podem ser utilizados na confecção das membranas, tais como polímeros, metais e cerâmicas. As membranas orgânicas são mais utilizadas, mas as inorgânicas são mais facilmente regeneradas. Alguns exemplos de materiais cerâmicos são a alumina (Al_2O_3), a zircônia (ZrO_2) e o óxido de titânio (TiO_2). Entre os poliméricos mais utilizados estão a polissulfona, a polietersulfona, a polieterimida, a poliamida e outros (ALMEIDA, 2002; HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

1. Formação de incrustações e polarização de concentração

Na MF a formação de incrustações pode ser significativa e a polarização de concentração é inerente aos PSM. A polarização de concentração ocorre principalmente devido ao aumento da concentração da espécie retida sobre a superfície da membrana. Desta forma, haverá a formação de um perfil de concentração com gradiente contrário ao fluxo permeado, ocasionando a diminuição deste fluxo até que o mesmo atinja um valor constante.

Portanto, fatores como o tipo de módulo, as condições de operação e o material da membrana devem ser escolhidos de forma a minimizar a ocorrência de tais efeitos. Fenômenos como a adsorção de moléculas nos poros das membranas e a precipitação de substâncias podem ser influenciados pela interação entre a solução de alimentação e o material da membrana.

A escolha da configuração de operação do processo também afeta nas características de formação de incrustações e de polarização de concentração. Basicamente existem dois tipos de configurações. O escoamento da corrente de alimentação pode ser realizado de maneira transversal (convencional) ou tangencial à membrana. A Figura 7 mostra um esquema dos dois tipos de configuração.

No primeiro caso, em que a velocidade da corrente de alimentação tem sentido transversal à membrana, o acúmulo de substâncias que não passam pela membrana propicia a formação de uma torta sobre a superfície da mesma. A espessura da torta aumenta com o tempo de filtração e, conseqüentemente, o fluxo permeado diminui drasticamente. O material retido permanece em contato com a membrana por todo o tempo da operação, o que favorece a formação de incrustações sobre a membrana. Desta forma, a operação deve prever interrupções periódicas para a retirada da torta e limpeza da membrana.

Na configuração tangencial, em que a velocidade da corrente de alimentação é tangencial à superfície da membrana, apenas parte do material retido permanece em contato com a membrana. Sendo assim, a operação pode ser realizada continuamente e o decaimento do fluxo permeado é mais suave. Tanto na configuração transversal, quanto na tangencial é necessário a realização da limpeza periódica das membranas. No entanto, geralmente, no modo de operação tangencial a frequência de limpeza das membranas é menor, porém sempre será dependente de fatores como o material da membrana, as interações com a solução de alimentação e condições de operação (ALMEIDA, 2002; HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

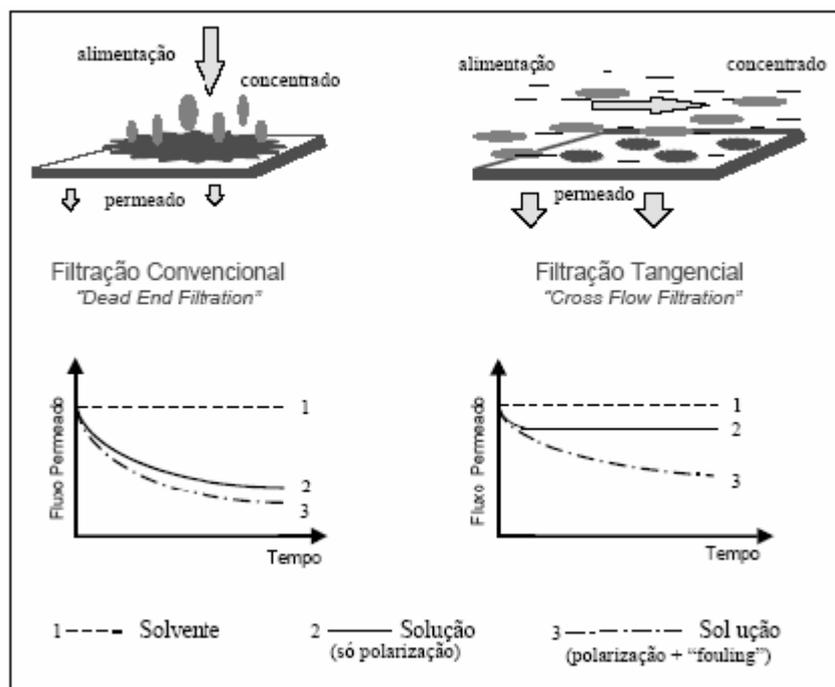


Figura 7 – Configuração de escoamento transversal (convencional) e tangencial

2.5.2. Aplicações da microfiltração

O mercado da MF em venda de membranas e equipamentos é de cerca de um bilhão de dólares. É o maior mercado dos PSM, depois da hemodiálise. A principal aplicação industrial da MF é a clarificação de bebidas e a esterilização de fármacos. O processo também é utilizado no tratamento de água ultrapura para a indústria de semicondutores, na biotecnologia e na tecnologia biomédica. Algumas aplicações são descritas a seguir (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996):

- tratamento de água
- tratamento de efluentes
- esterilização de bebidas e de fármacos
- clarificação de sucos de fruta, vinhos e cervejas
- obtenção de água ultrapura para a indústria de semicondutores
- recuperação de metais
- separação de emulsões óleo-água
- desidratação de laticínios

DEY *et al.* (2004) utilizou o processo de MF para clarificação, desinfecção e reúso de um efluente da indústria de tintas a base de água. Os autores conseguiram uma redução de quase 100% da turbidez e eficiente remoção de bactérias, produzindo uma água de qualidade suficiente para uso dentro da planta de produção de tintas. Ademais, concluíram que o uso do processo de coagulação e floculação antes da MF, auxiliou substancialmente a redução de incrustações na superfície da membrana.

Outros exemplos de aplicação são o trabalho de GAN (1999), que pesquisou o uso da MF no tratamento de um efluente de esgoto municipal e atingiu reduções de 100% de sólidos suspensos. AL-SHAMMIRI *et al.* (2005) utilizaram a MF para a produção de água potável a partir do tratamento de um efluente secundário de uma estação de tratamento de água. Os autores alcançaram 99% da remoção de bactérias, 60% da remoção da turbidez e 80% da redução de sólidos suspensos. YONG *et al.*

(2004) aplicaram a MF para a descontaminação da água por substâncias radioativas e atingiram remoções de 99%.

2.6. PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

2.6.1. Membranas e características do processo

Os processos de NF e OI apresentam, basicamente, os mesmos princípios. São utilizados para a separação de substâncias de baixa massa molecular, como sais inorgânicos e moléculas orgânicas pequenas. Geralmente as membranas de NF são utilizadas para a separação de substâncias com tamanhos entre 5 e 0,5 nm e a OI para separar moléculas entre 1 e 0,1 nm. As membranas de NF apresentam alguma porosidade superficial e o processo utiliza pressões entre 10 e 20 bar, enquanto que a OI utiliza pressões entre 20 e 100 bar.

Assim como a MF, também utilizam como força motriz o gradiente de pressão através da membrana, entretanto as membranas utilizadas apresentam morfologia mais densa, elas apresentam características intermediárias entre membranas porosas (MF, UF) e densas (PV, PG). A seletividade depende da afinidade do permeante com o material da membrana e o transporte através das mesmas segue o mecanismo de sorção-difusão. A permeabilidade da membrana também pode ser calculada pela Equação 7, como indicado para o processo de MF.

As membranas utilizadas nos processos de NF e OI apresentam, em sua maioria, uma estrutura anisotrópica. No caso da NF, se existirem poros, estes terão menos do que 2 nm. As membranas hidrofílicas são as mais utilizadas e os materiais empregados são o acetato de celulose, as poliamidas aromáticas, as poliimidas, entre outros, sendo as poliamidas as mais utilizadas para a NF e OI.

Para que o processo de OI aconteça é necessário que a pressão do processo seja maior do que a pressão osmótica da solução. Esta última depende de fatores como o número de íons, de moléculas ou de partículas presentes na solução. Para uma mesma concentração mássica, soluções com baixa massa molar apresentam pressão osmótica maior do que soluções de macromoléculas ou de suspensões. Por este motivo, o valor de pressão osmótica nos processos de MF e UF pode ser considerado insignificante, o que torna possível a utilização de valores de pressão bem menores do que na NF e OI (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

Nas operações com NF e OI, BAKER *et al.* (1991), MULDER (1996) e PERRY (1999) escreveram que o aumento da pressão melhora a qualidade do produto, porque incrementa a passagem de solvente e não a difusão de soluto. Já com o aumento de temperatura ocorre o contrário, pois aumenta a pressão osmótica e diminui a viscosidade do líquido, reduzindo o fluxo de solvente e diminuindo a qualidade do permeado.

As considerações a respeito da formação de incrustações e de polarização de concentração são as mesmas apresentadas para o processo de MF. No entanto, requerem maior atenção, pois a retenção de solutos pode ser total, o que intensifica o efeito de polarização de concentração.

2.6.2. Aplicações da nanofiltração e da osmose inversa

A NF e a OI podem ser aplicadas em diversos campos, na purificação de solventes ou para a concentração de solutos. A OI é principalmente aplicada na dessalinação de águas salobras e do mar para a produção de água potável. No entanto, também tem sido utilizadas para a produção de água ultrapura, no tratamento de águas duras, na indústria alimentícia, como na concentração de açúcares e de leite, entre outros. Além disso, também é aplicada em combinação com outros processos de separação, o que muitas vezes proporciona maior eficiência do que a utilização individual de cada processo.

A NF também pode ser utilizada para a dessalinação de águas salobras, como a OI, além de ser aplicada na remoção de micropoluentes, no tratamento de efluentes industriais, na retenção de corantes e outros. As membranas de NF são consideradas mais “abertas” do que a OI. Sua rejeição a sais é menor, porém é possível a operação do processo a pressões maiores e, portanto, maiores valores de fluxo permeado. Sendo assim, quando altas retenções a sais são requeridas para alimentações altamente concentradas, o processo de OI é preferido. Entretanto, no caso de baixas concentrações da alimentação, para a retenção de moléculas na faixa de 500 Dalton, o processo de NF é recomendado (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996).

GALAMBOS *et al.* (2004) aplicaram os processos de OI para o tratamento de um efluente da indústria alimentícia com o objetivo de reuso da água. Os autores alcançaram reduções de aproximadamente 99% da DQO do efluente. No tratamento de

um efluente de uma indústria produtora de álcool, MADAENI e MANSOURPANAH (2003) atingiram remoções de 40% da DQO com a aplicação do processo de OI.

BES-PIÁ *et al.* (2003) utilizaram a NF para o tratamento de um efluente secundário da indústria têxtil e atingiram remoções de aproximadamente 75% de sais e 80% da DQO. LOPES *et al.* (2005) também trataram um efluente da indústria têxtil por NF e alcançaram remoções de 99% da cor e 87% da DQO. SARKAR *et al.* (2007) aplicaram a NF no tratamento de água de superfície contaminada com pesticida e atingiram total remoção da DQO, do COT e da dureza. Além disso, obtiveram uma água comparável aos padrões de potabilidade quando um sistema de NF e OI foi utilizado.

2.7. PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O processo de coagulação/floculação é bastante conhecido e aplicado industrialmente para o tratamento de águas e efluentes. Seu uso é, geralmente, empregado para a remoção de material particulado, além da remoção de cor e turbidez entre outros.

O princípio do processo é fundamentado na desestabilização das cargas eletrostáticas existentes entre as partículas, responsáveis pela estabilidade e união dos colóides, e agregação inicial da matéria coloidal. Esta etapa é denominada de coagulação. O estágio de floculação é responsável pela formação de pequenos flocos, com as partículas já desestabilizadas, e pela transformação dos mesmos em aglomerados com capacidade de sedimentação. De acordo com a *American Water Works Association* (1964), a Drew Produtos Químicos em 1979 e NETTO (1966), o processo de coagulação/floculação é composto por duas fases distintas: mistura, onde o coagulante é dissolvido e dispersado no efluente a ser tratado por meio de agitação rápida, e floculação, que inclui agitação mais moderada e por períodos mais longos, na qual as partículas aglomeram-se em flocos de tamanho suficiente para decantação (ALMEIDA, 2002; LEME, 1979; OLIVEIRA, 2003; REIS, 1999, RICHTER e NETTO, 1966; SELL, 1992).

Sendo assim, o uso de coagulantes, floculantes e auxiliares de coagulação/floculação é imprescindível para a efetivação do processo. Entre estes compostos estão os sais de alumínio e ferro, os poliacrilatos, o policloreto de alumínio, certos copolímeros, misturas de sais e polímeros, etc. Alguns destes compostos são

classificados como polieletrólitos. Os polieletrólitos, em geral, são macromoléculas com grupos iônicos fixos na sua estrutura. Podem ser de origem natural ou sintética, catiônicos ou aniônicos. Os primeiros são compostos orgânicos naturais, tais como o amido e seus derivados, compostos de celulose, polissacarídeos e materiais protéicos. Os sintéticos são moléculas orgânicas grandes, solúveis em água, constituídas de blocos monoméricos repetidos ao longo de uma cadeia. Alguns exemplos são as poli(acrilamidas), as poliamidas e certos copolímeros. Podem ser sintetizados com diferentes massas molares, específicas para a aplicação desejada e, por este motivo, levam vantagem sobre os polieletrólitos naturais. Quanto aos catiônicos, os mesmos recebem esta denominação por serem carregados negativamente e, assim, atraírem cargas positivas. Os aniônicos apresentam carga positiva e atraem as negativas (EUROCAL, 2004; REIS, 1999).

A escolha dos coagulantes, floculantes e auxiliares de coagulação/floculação deve levar em consideração fatores como a biodegradabilidade destes compostos, efeitos dos mesmos sobre o corpo receptor, custo e redução da poluição. Além disso, a quantidade de produtos químicos utilizada deve ser minimizada, a fim de que os impactos ambientais oriundos da utilização destes insumos possam ser reduzidos (REIS, 1999).

Atualmente, o uso de sulfato de alumínio, um dos coagulantes mais empregados em estações convencionais de tratamento de água, vem sendo substituído, totalmente ou parcialmente, pelo uso de polieletrólitos. A utilização de sulfato de alumínio traz inconvenientes como a aplicação em uma faixa restrita de pH, baixa qualidade do produto e suspeita de provocar danos de ordem neurológica em consumidores de água quando dosado de forma incorreta. Por isso, o uso de sulfato de alumínio vem sofrendo grandes pressões por parte dos órgãos ambientais (MATSUMOTO e GUILHERME, 2005; OLIVEIRA, 2003).

REIS (1999) em seu estudo sobre a biodegradabilidade de um efluente da indústria de borracha sintética testou diversos produtos como coagulantes e floculantes para o processo de coagulação/floculação. Ele avaliou parâmetros como a formação e tamanho de flocos, clarificação do efluente, tempo de sedimentação e dosagem requerida para obter o melhor desempenho. O autor concluiu que os produtos Tanfloc SG, um polímero orgânico catiônico, e os compostos à base de policloreto de alumínio,

um polímero inorgânico também catiônico, foram os que apresentaram melhor desempenho nos testes laboratoriais. Ademais, sugeriu a introdução do coagulante policloreto de alumínio no tratamento primário da empresa fornecedora do efluente, bem como a substituição do sulfato de alumínio ferroso, como coagulante principal, pelo Tanfloc SG, reduzindo, assim, a quantidade de lodo gerado no tratamento primário, diminuindo em cerca de 30% o consumo de soda cáustica e melhorando as características do rejeito que é enviado ao tratamento biológico.

REIS (1999) escreveu que o Tanfloc SG atua como coagulante, floculante e auxiliar de floculação. Não consome a alcalinidade do meio, por isso, não altera o pH da solução, é biodegradável e possui a propriedade de seqüestrar íons metálicos dissolvidos na água, o que contribui para a redução dos valores de condutividade. Além disso, o autor destacou que o Tanfloc SG contribui com um menor impacto ambiental, visto que o mesmo é biodegradável.

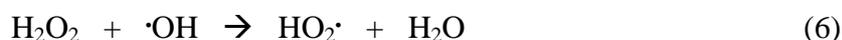
Para que o processo de coagulação/floculação seja eficiente, é adequado que a quantidade de compostos adicionada seja dosada de forma precisa e econômica. Ademais, o valor de pH ótimo do processo deve ser conhecido. Isto poder ser alcançado mediante a elaboração de um procedimento experimental tal como o Teste de Jarros, também conhecido como *Jar Test*. Características como o pH, dosagem das concentrações e o tipo de coagulantes e floculantes são modificadas até que as condições ótimas de operação sejam atingidas (ALMEIDA, 2002; LEME, 1979; OLIVEIRA, 2003; REIS, 1999; RICHTER e NETTO, 1995).

2.8. PROCESSO FENTON

O processo Fenton é um processo oxidativo avançado que utiliza como reagentes sais de ferro e peróxido de hidrogênio. Os processos oxidativos avançados são assim denominados porque em suas reações de oxidação levam à geração do radical hidroxila OH, o qual é altamente oxidativo. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical. Entre estas, também podem acontecer reações radicalares que consomem o radical hidroxila, diminuindo a eficiência do processo. Entretanto, a predominância de uma ou outra reação dependerá

de fatores tais como as características do substrato orgânico, como sua recalcitrância, concentração e tipo de substrato, entre outros (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O processo Fenton ocorre pela adição de sais de ferro e peróxido de hidrogênio em pH ácido. O principal agente oxidante do processo é o radical hidroxila, gerado da reação de Fe^{+2} com o peróxido de hidrogênio. Com a ocorrência das reações, o radical OH é capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos na ausência de luz. As principais reações são mostradas abaixo, onde RH é o substrato orgânico:



O íon Fe^{+3} apresenta tendência para formar complexos com o substrato orgânico. Quando isto acontece, o íon Fe^{+3} não produzirá mais íons Fe^{+2} , como indicam as reações (4) e (5). Conseqüentemente, não haverá mais a geração de radicais OH e o processo de oxidação cessa. No entanto, a formação de complexos com o íon Fe^{+3} irá depender das interações ocorridas entre o mesmo e o substrato orgânico.

Outro fator importante a ser observado na realização do processo Fenton são as quantidades de reagentes utilizadas. Excesso de H_2O_2 pode prejudicar o processo, uma vez que, segundo a reação (6), o peróxido pode atuar como sequestrador de radical hidroxila. Além disso, a reação (1) é muito mais rápida do que a reação (4), diminuindo rapidamente a quantidade de Fe^{+2} no meio, a qual é necessária para a produção de $\cdot\text{OH}$ (NOGUEIRA *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2002a; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001).

A temperatura do processo é um parâmetro que poderá auxiliar na remoção de contaminantes de um efluente através do processo Fenton. PÉRES *et al.* (2002a), em seu trabalho sobre a aplicação do reagente de Fenton no tratamento de um efluente da indústria de papel, verificou que o aumento da temperatura provocou uma acentuada redução de COT. O mesmo fato ocorreu no trabalho de PÉRES *et al.* (2002b), os quais trataram um efluente da indústria têxtil.

Após a efetivação da oxidação química, o ferro deve ser removido do efluente tratado. Isto é alcançado através da mudança do pH da solução para aproximadamente 7,5. Desta forma, ocorrerá precipitação do ferro na forma de hidróxido de ferro, o qual poderá ser removido por filtração simples e ser reutilizado no processo Fenton para reaproveitamento do íon ferro.

2.8.1. Aplicações do processo Fenton

O processo Fenton pode ser aplicado em uma vasta área de tratamento de efluentes industriais. Ele é uma ótima alternativa para a destruição dos contaminantes quando não é mais possível a separação dos mesmos. Pode ser utilizado como única etapa ou como pré e pós tratamento dos efluentes. A Tabela 4 apresenta algumas das aplicações do processo Fenton.

Efluentes contendo fenóis, aldeídos, aminas aromáticas, sulfetos, cianetos, dissulfeto de carbono, tioálcool e tioéter são mais facilmente degradados pelo radical OH, devido à alta facilidade de oxidação de tais compostos. Em segundo lugar seguem os alcoóis, alquil aromáticos, aromáticos nitro, grupos alquil insaturados, acetonas alifáticas, ácidos, aminas e ésteres.

O processo Fenton pode ser utilizado com sucesso na degradação de contaminantes orgânicos presentes no solo tais como pentaclorofenol, tricloroetileno, xileno, benzeno e tolueno. Também é muito comum o uso do processo Fenton combinado a processos físico-químicos como ocorre nas indústrias têxteis. (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Tabela 4 – Aplicações do processo Fenton

Efluente	Características	Eficiência de Remoção
indústria têxtil	corantes e alcoóis	40% de COT, 97% da cor, 92% de DQO
indústria papelreira	carga orgânica	90% de COT
indústria tabagista	DQO: 324 a 1874 mg/L	90% de DQO
chorume	carga orgânica	60% de COT
beneficiamento de azeite	alta DQO e DBO ₅ , compostos fenólicos (CF)	68% de DQO, 40% de DBO ₅ e 100% de CF
indústria de tintas	carga orgânica, cor	75%-85% de COD e quase 100% de cor
processamento de batatas	formaldeído, melanina, uréia, extratos de madeira, lignina entre outros	70% de DQO
indústria de pesticidas	formetanato, metamidofos, propamocarb, oxamyl, entre outros	80% de COT
efluente doméstico	carga orgânica, alta DQO	82% de DQO e 80% de DBO
processamento de cortiça	fenóis e compostos aromáticos	98% de COT e 75% de fenóis
indústria química	ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico	95% de DQO

Legenda: DBO = demanda bioquímica de oxigênio

DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio realizada após cinco dias

Fonte: NOGUEIRA *et al.*, 2007, SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo compreende a descrição dos materiais, equipamentos, métodos analíticos e experimentais necessários para a realização desta pesquisa. Sendo assim, são detalhados os sistemas de membranas, de coagulação/floculação e do reativo de Fenton. Foram realizados testes empregando efluente sintético e real. O efluente real foi fornecido por uma indústria de elastômero sintético.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Membranas

- membrana de poli(vinil metil siloxano) (PVMS) densa, plana, preparada em laboratório a partir de polimerização em massa com reagentes da General Electric (RTV 615 A e B);
- membrana comercial fornecida pela Multiplast[®], na forma de fibras ocas densas isotrópica, constituída de poli(dimetil siloxano) (PDMS);
- membrana comercial plana de microfiltração constituída de teflon, produzida pela Pall, diâmetro igual a 25 mm e tamanho médio de poro igual a 0,45 μm ;
- membrana comercial de MF, na forma de fibras ocas, produzida pela Pam Membranas, constituída de poli(imida) e tamanho de poro médio igual a 0,30 μm ;
- membrana comercial plana NF-90, de nanofiltração, produzida pela FilmTech/ Dow, com camada seletiva de poliamida e grupos iônicos negativos fixos;
- membrana comercial plana MX07, de osmose inversa, produzida pela Osmonics Inc.

3.1.2. Soluções e reagentes

Os reagentes utilizados nas determinações analíticas são apresentados na literatura indicada na seção 2.2.1.3.2.1. A seguir são descritos as principais soluções e reagentes utilizados nos experimentos e demais procedimentos:

- Limpeza das membranas
 - água destilada
 - solução aquosa de hipoclorito de sódio na concentração de 2% m/m
- Preparação da membrana de PVMS
 - pré-polímero (General Electric, RTV 615 A)
 - agente de reticulação: polidimetilhidrogenosiloxano (PDHS) (General Electric, RTV 615 B)
- Durante os experimentos
 - solução aquosa sintética contendo estireno e traços de inibidor isopropil hidroxil amina (NIPHA). As concentrações utilizadas variaram de 260 a 50 mg/L
 - efluente com traços de estireno, proveniente de uma indústria de elastômero sintético, na concentração de 100 a 230 mg/L
 - etanol 95% P. A. (Vetec)
 - coagulante Tanfloc SG à base de tanino
 - cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec)
 - sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Vetec)
 - peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) (Vetec)

3.1.3. Equipamentos

- cromatógrafo de permeação gasosa (CG), modelo CP9000, marca Chrompack, equipado com detectores de Ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD) e coluna cromatográfica WCOT de sílica fundida recoberta com CP SIL 19CB. O comprimento da coluna é de 25 m e o diâmetro interno igual a 0,32 mm;
- unidades de permeação de pervaporação, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa em escala de bancada;
- reator estático da Digimed (*Jar Test*) com agitação individual para cada recipiente e controlador de rotação.

A unidade de PV, localizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ), consiste de uma célula de permeação circular de aço inoxidável, com membrana plana de PVMS com área e espessura, respectivamente, iguais a 0,00636 m² e 238 µm. Complementam a unidade, um tanque de alimentação com volume de 1 L, um condensador, uma bomba de vácuo rotatória (Edwards), com vácuo de aproximadamente 0,0751 mmHg (0,1 mbar), uma bomba de engrenagens (Emerson Electric) para circulação da alimentação, uma grade de vidro construída com seis válvulas, dois cristalizadores e um recipiente térmico preenchido com nitrogênio líquido a -196⁰C. A grade é construída de forma a permitir o funcionamento contínuo do sistema em regime permanente. As válvulas da grade e os cristalizadores são constituídos de vidro. O esquema simplificado é mostrado na Figura 8.

Posteriormente, a célula de permeação foi substituída por um módulo de fibras ocas (F.O.) de PDMS. Este módulo contém nove fibras, cada uma com comprimento igual a 20 cm, diâmetro interno e externo de , respectivamente, 0,5 mm e 1,0 mm e espessura de 250 µm. A área total do módulo, fabricado por SHEPHERD (2000), é igual a 0,00565 m².

Visando um menor consumo de energia na aplicação do processo de PV, investigou-se também o efeito de realizar a coleta de permeado em temperaturas e pressões menos reduzidas. Empregou-se a temperatura de -117⁰C e pressões de permeado de 1, 3, 7 e 10 mmHg. Para a manutenção da temperatura em -117⁰C foi

utilizado etanol sólido puro. A mudança da pressão de permeado foi alcançada pela inserção de uma válvula agulha micrométrica e de um medidor de pressão por coluna de mercúrio na linha de vácuo.

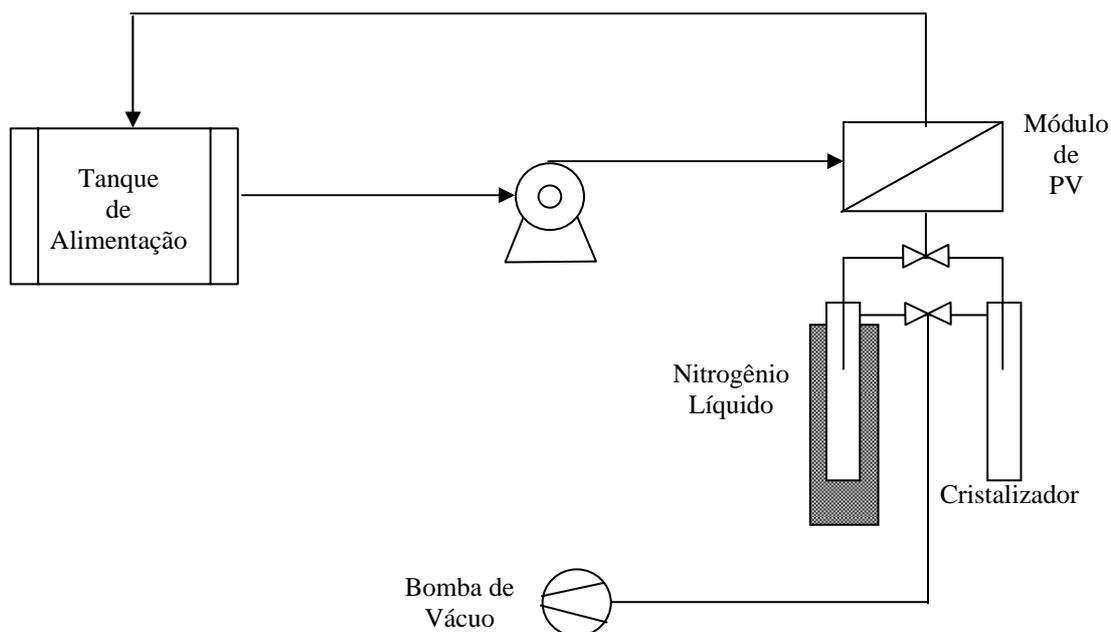


Figura 8 – Esquema simplificado da unidade de PV

A unidade de MF, também localizada no laboratório PAM/PEQ/COPPE/UFRJ, é mostrada na Figura 9. Os itens numerados são descritos a seguir: (1) tanque de alimentação com volume de 2 L, (2) bomba de engrenagens (Emerson Electric) para circulação da alimentação, (3) célula de permeação com membrana de MF de área igual a $0,04 \text{ m}^2$, (4) rotâmetro para medida da vazão de concentrado, (5) termômetro para medida e controle da temperatura da alimentação, (6) dois manômetros, a jusante e a montante da célula de permeação e (7) válvulas agulha, uma para controle da pressão do sistema e outra para controle da vazão de alimentação.

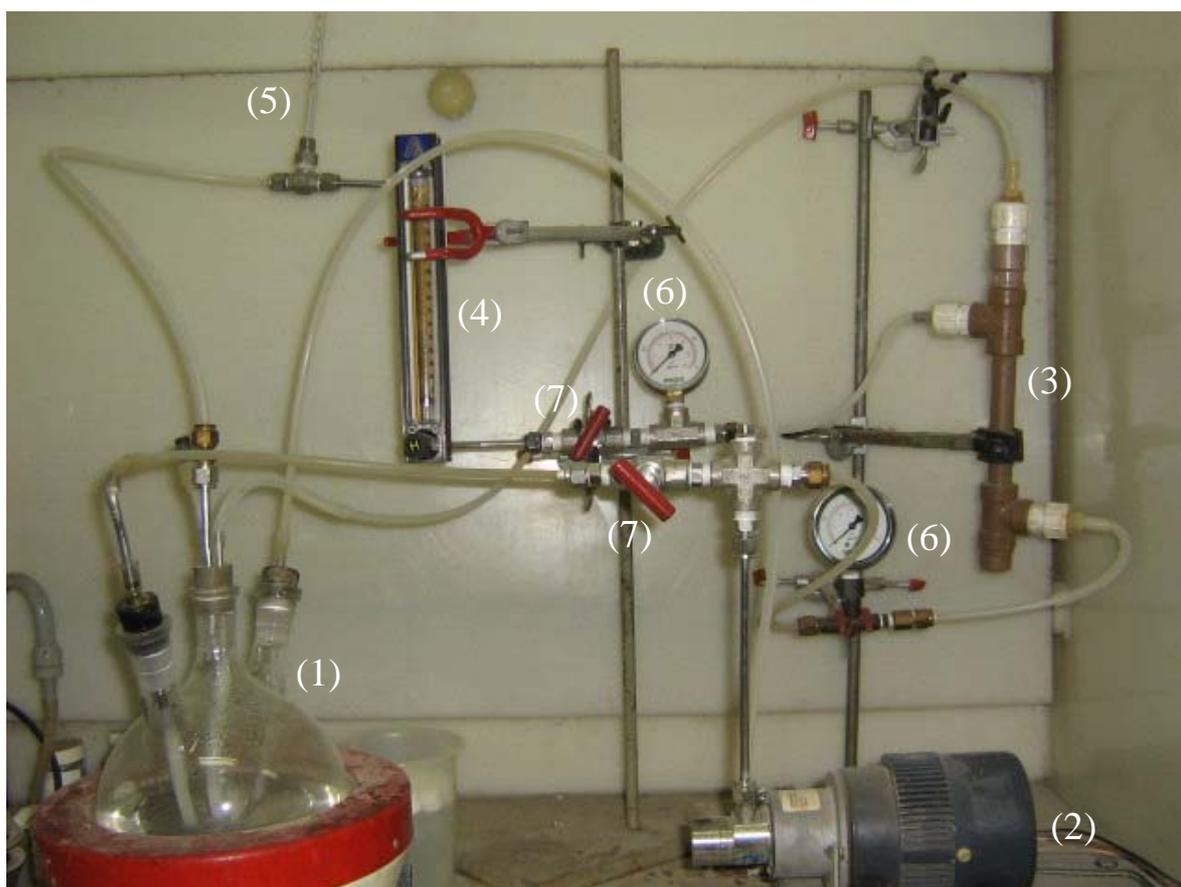


Figura 9 – Fotografia do sistema de microfiltração

A unidade de NF também está localizada no laboratório PAM/PEQ/COPPE/UFRJ. Ela é composta, basicamente, por um tanque de alimentação, um banho termostático, uma célula de permeação de aço inoxidável, com membrana plana de NF de área igual a $0,003 \text{ m}^2$, um rotâmetro (Conaut 0-180L/h) e uma bomba do tipo diafragma, para a circulação da solução de alimentação, com inversor de frequência para controle da vazão da bomba. Um amortecedor pneumático foi incluído na linha de alimentação para reduzir a flutuação na pressão. O ajuste da pressão operacional foi realizado através de uma válvula de contra-pressão (*back-pressure*) situada na linha do concentrado. O esquema é mostrado na Figura 10 e fotos da unidade são mostradas na Figura 11. O mesmo sistema foi utilizado para os testes com a membrana de OI.

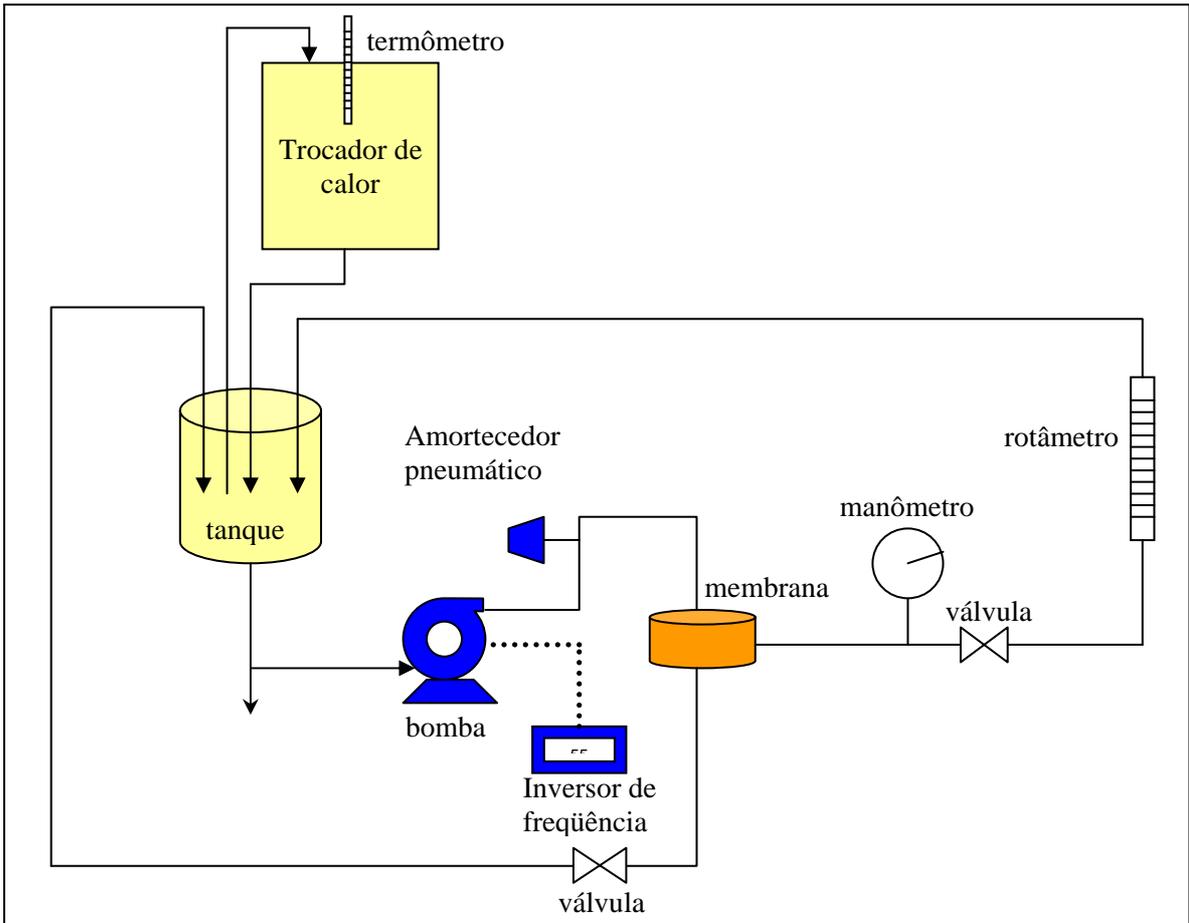


Figura 10 - Esquema do sistema de nanofiltração



Figura 11 - Fotografias do sistema de nanofiltração

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Metodologia analítica

Para a caracterização das amostras coletadas, diversos métodos analíticos foram utilizados. Conforme o desenvolvimento do trabalho a necessidade das análises foi sendo avaliada. As principais determinações realizadas foram: demanda química de oxigênio, sólidos totais (ST), pH, condutividade, turbidez e carbono orgânico dissolvido. A metodologia aplicada em cada análise é apresentada abaixo.

I. Determinação de DQO

O método aplicado para a medida de DQO foi o 5220 D descrito pelo *Standard Methods 20th* (APHA,1998), realizado no Laboratório de Poluição das Águas da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LABPOL/COPPE/UFRJ). Ele consiste em oxidar a matéria orgânica através de uma mistura de cromo e ácido sulfúrico. Um excesso conhecido de dicromato de potássio é usado para garantir a ocorrência da reação de oxidação, a qual resulta na mudança do cromo hexavalente ($\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2}$)⁻² para cromo trivalente (Cr^{+3}). A quantidade de Cr^{+3} foi medida por absorvância e o valor de DQO determinado por uma curva de calibração. A incerteza do método é de $\pm 9,6\%$.

II. Determinação de ST

Esta análise foi executada através de técnica gravimétrica. O método utilizado foi o 2540 B descrito pelo *Standard Methods 20th* (APHA,1998). Esta medida foi realizada no LABPOL/COPPE/UFRJ. A precisão do método é de $\pm 5\%$.

III. Determinação de pH

As análises de pH foram realizadas por um pHmetro microprocessado, marca Quimis, modelo Q-400M com compensação de temperatura e localizado no LABPOL/COPPE/UFRJ. A metodologia utilizada foi a indicada no manual do equipamento e a precisão do método é de $\pm 1\%$.

IV. Determinação de condutividade

O equipamento utilizado para esta análise foi o condutímetro marca Digimed, modelo CD-20, localizado no LABPOL/COPPE/UFRJ. A metodologia utilizada foi a

apresentada no manual do equipamento ou a 2510 B descrita no *Standard Methods 20th* (APHA,1998). A incerteza da medida é de $\pm 1\%$.

V. Determinação de turbidez

As análises de turbidez foram realizadas em um turbidímetro Policontrol modelo AP-2000, localizado no LABPOL/COPPE/UFRJ. O método de medição utilizado foi o indicado no manual do equipamento. A precisão das medidas foi de 2%.

VI. Determinação de COD

A determinação de COD avalia a quantidade de carbono orgânico dissolvido presente na amostra independente de seu estado de oxidação. O método utilizado para a determinação de COD foi o 5310B apresentado no *Standard Methods 21th* (APHA, 2005) de combustão a alta temperatura. As amostras foram previamente filtradas em papel de filtro de 0,45 μm . A medida de COD das amostras coletadas foi realizada no LABPOL/COPPE/UFRJ. A precisão do método é de 5 a 10%.

VII. Cromatografia em fase gasosa

A determinação da concentração de estireno foi realizada por cromatografia em fase gasosa, utilizando o método de padronização externa. O instrumento de medida foi um cromatógrafo Chrompack 9000, equipado com coluna capilar e detector de ionização de chama. As curvas de calibração obtidas foram caracterizadas utilizando-se a Distribuição *t-Student* (MAGALHÃES E LIMA, 2000), com nível de significância igual a 1%. As curvas de calibração utilizadas em cada experimento estão apresentadas no Apêndice A.

3.2.2. Metodologia experimental

Todos os experimentos foram realizados em batelada e separadamente. Nos testes de MF, NF e OI o efluente foi previamente borbulhado com N_2 para a remoção de estireno, a fim de facilitar e agilizar a realização dos experimentos. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

I. Ensaios de permeação

Nos testes realizados de permeação, o fluxo permeado, a retenção e o fator de separação do processo foram calculados como indicado na seção 2.3. A membrana de

MF foi compactada antes da realização dos testes, entretanto, para as demais membranas este procedimento não foi realizado. A compactação consiste no adensamento da membrana a uma pressão superior à pressão de operação até que o fluxo permeado torne-se constante. Quando necessário, as membranas de MF foram limpas com água destilada e hipoclorito de sódio a 2%. O modo de filtração utilizado foi o de escoamento tangencial.

a) Testes de pervaporação

O experimento de pervaporação inicia-se pelo acionamento da bomba de vácuo e de engrenagens, responsáveis pela retirada do permeado e pela circulação da alimentação no sistema, respectivamente. Um dos cristalizadores da grade de vidro já estará imerso em nitrogênio líquido ou etanol sólido para a coleta de permeado por cristalização. Nitrogênio líquido foi utilizado para a manutenção da temperatura de coleta de permeado (T_{CP}) em -196°C e para a manutenção da T_{CP} em -117°C foi utilizado etanol sólido. Neste instante, as seis válvulas na grade de vidro encontram-se fechadas. A seguir, pelo acionamento das válvulas na grade de vidro, reduz-se a pressão na célula de permeação, no lado do permeado. Para a realização dos experimentos com valores de vácuo iguais a 1, 3, 7 e 10 mmHg, o controle da pressão foi realizado através de uma válvula agulha micrométrica. No período inicial do experimento, aproximadamente uma hora de operação, o permeado coletado é descartado, pois se refere ao período no qual o regime estacionário está sendo atingido. Amostras da alimentação são coletadas no início do experimento e após o estado transiente.

Após a obtenção das condições de regime estabelecido, alíquotas da alimentação são analisadas em intervalos regulares, bem como o permeado que foi coletado no mesmo período. Com a manipulação das válvulas da grade de vidro é possível continuar a operação ininterrupta do sistema, utilizando outro cristalizador.

As amostras removidas foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, como mencionado anteriormente. As amostras da alimentação, de solução sintética, foram injetadas diretamente no cromatógrafo. As amostras da alimentação, de efluente real, foram previamente microfiltradas com membrana de teflon e tamanho médio de poros de $0,45\ \mu\text{m}$. As amostras de permeado foram diluídas com etanol (95% m/m) até 50 mL ou 20 mL para que o estireno pudesse ser detectado corretamente pelo

cromatógrafo. O etanol foi adicionado para melhorar a solubilização do componente orgânico na solução.

O fluxo permeado obtido durante o processo foi calculado através da divisão da massa de permeado removida no cristalizador e o produto da área da membrana *versus* o tempo do experimento de PV. O fluxo de estireno foi calculado pelo produto entre o fluxo de permeado e a fração mássica de estireno. A fração mássica de estireno foi calculada pela razão entre a massa de estireno determinada por cromatografia e a massa de permeado, medida pela diferença de peso do cristalizador no início e no final do regime estabelecido. A seletividade do processo foi calculada pela Equação 2 da seção 2.3. Todos os cálculos foram realizados com base nas medidas efetuadas após o estabelecimento do regime estacionário, ou seja, após a primeira hora de operação do processo de PV.

O cromatógrafo foi calibrado com soluções aquosas com concentrações conhecidas de estireno na faixa de 250 a 50 mg/L. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, modo de operação em batelada, com recirculação total do concentrado e escoamento da corrente de alimentação tangencial em relação à superfície das membranas.

A membrana plana de PV utilizada nos experimentos foi preparada no Laboratório de Processos com Membranas da COPPE/UFRJ. A preparação consistiu na mistura de 30g do pré-polímero de PVMS com 3g do agente de reticulação (PDHS). Em seguida, a mistura foi mantida em um dessecador a vácuo, para a remoção de bolhas formadas durante a formação da mistura. Após o desaparecimento das bolhas, a mistura foi espalhada sobre uma placa de teflon e mantida em uma estufa a 60⁰C durante o período de aproximadamente 12 horas para formação do polímero final.

b) Teste de microfiltração

Geralmente, devido ao fenômeno de fluxo limite, a pressão dos processos de MF é menor do que 2 bar. Portanto, escolheu-se a pressão de 1 bar, a qual representa menor consumo de energia, para a realização do teste de avaliação da retenção da membrana. O tempo do experimento foi de aproximadamente uma hora e a vazão de alimentação de 40 L/h. Durante a primeira meia hora, as correntes de concentrado e de permeado retornaram ao tanque de alimentação. No restante do tempo, o concentrado retornou ao

tanque de alimentação e o permeado foi removido. Ao final do teste, alíquotas das amostras de permeado e de alimentação foram retiradas.

A permeabilidade da membrana foi obtida através do teste de permeação hidráulica. Com a utilização de água destilada como alimentação, varia-se a pressão do sistema e mede-se o fluxo permeado para cada valor de pressão. O coeficiente angular da reta leva ao cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana.

c) Teste de nanofiltração e de osmose inversa

O teste de NF foi realizado a uma pressão de 12,5 bar e o de OI a uma pressão de 25 bar. Utilizou-se o mesmo critério de escolha da pressão do teste de MF. O tempo do experimento e a vazão da alimentação foram, aproximadamente e respectivamente, de uma hora e de 80 L/h. O mesmo procedimento utilizado para a realização do teste de MF foi adotado para a execução dos testes de NF e de OI e para a avaliação da permeabilidade hidráulica das membranas.

II. Ensaio de coagulação e floculação

Os experimentos de coagulação e floculação foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LABPOL), situado no PEQ/COPPE/UFRJ. Foram utilizados como coagulante o cloreto férrico e o Tanfloc SG. Os testes foram conduzidos em um reator estático da Digimed (*Jar Test*) com agitação individual para seis béqueres e controlador de rotação. Foram utilizados 500 mL de efluente por béquer. Os coagulantes foram preparados a uma concentração de 10.000 mg/L. A dosagem de coagulante adicionada em cada béquer dependeu do valor de concentração requerida para cada teste. As etapas seguidas foram: adição de coagulante, mistura rápida, mistura lenta, sedimentação dos flocos e coleta de amostra para análise. Variou-se o pH inicial do efluente, a rotação e a duração da etapa de mistura rápida (coagulação e início de floculação) e a rotação da mistura lenta (floculação), de modo a se obter a melhor avaliação e otimização dos processos. Cada condição de operação testada e os valores de concentração de coagulante utilizados são mostrados na Tabela D. 2, Tabela D. 3 e Tabela D. 4 do Apêndice D e da Tabela E. 1 até a Tabela E. 8 do Apêndice E.

III. Ensaios com o reagente de Fenton

Os testes com o reagente de Fenton foram realizados no LABPOL/PEQ/COPPE/UFRJ. A reação de Fenton foi realizada pela adição de quantidades finitas de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%), após o ajuste do pH das amostras para 3,5. Como indicado por PÉREZ *et al.* (2002) e SZPYRKOWICZ *et al.* (2001), o pH da solução é um fator importante para que as reações de oxidação desejadas possam ocorrer. Primeiramente adicionou-se o sulfato ferroso e posteriormente o peróxido. As quantidades de reagente utilizadas estão apresentadas na Tabela 9 da seção 2.4.3.. Foram utilizados 50 mL de amostra de efluente da indústria de SBR. Após o tempo de aproximadamente 2 h com agitação, elevou-se o pH das amostras para 7,5. A seguir, as amostras foram filtradas com papel filtro comum e analisadas.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este Capítulo apresenta os resultados obtidos no estudo do tratamento de um efluente contendo traços de estireno (COV) e diversos contaminantes em suspensão, visando o reciclo do estireno ao processo e o reuso da água. Os processos investigados foram a pervaporação, a microfiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a coagulação e floculação e oxidação com reativo de Fenton. Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos com os processos de PV e de oxidação com reagente de Fenton. Os resultados alcançados com os demais processos testados são apresentados no Apêndice D.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente estudado provém de uma indústria de elastômero sintético, produtora de SBR. Durante a produção do elastômero a etapa de polimerização não atinge a completa conversão dos monômeros. Portanto, o látex produzido passa por uma coluna de arraste por vapor d'água para a remoção de estireno não reagido. A corrente gasosa é enviada a um condensador e, a seguir, a um decantador. Devido à baixa solubilidade do estireno em água, a mistura se separa em duas fases, uma rica em estireno e outra em água. O estireno, por apresentar menor densidade do que a água, encontra-se no sobrenadante e é reciclado ao reator de polimerização. A fase aquosa com traços de estireno e coloração esbranquiçada é o efluente estudado neste trabalho e que, atualmente, é enviado à estação de tratamento de efluentes (ETE) da empresa. Um esquema é representado na Figura 12.

Foram fornecidos por uma empresa produtora de elastômero SBR 4 lotes de efluente, de aproximadamente 20 litros cada um, os quais diferenciam-se pela data e pela hora da coleta dos mesmos. Uma caracterização desse efluente foi realizada por meio de análises de DQO, COD, ST, pH, condutividade e turbidez. As análises foram sendo realizadas conforme a necessidade avaliada durante o desenvolvimento deste trabalho. Os resultados são mostrados na Tabela 5. Nesta tabela, observa-se que o efluente apresenta valores de DQO e COD muito altos, em torno de 2.000 mg/L e de

1.000 mg/L, respectivamente, além da presença de traços de estireno, classificado com um composto orgânico volátil que apresenta riscos à saúde humana. Estas características mostram a alta carga poluidora deste efluente e indicam que, mesmo após a remoção do estireno, existe a necessidade da combinação de outros processos para que o reúso da água se torne possível.

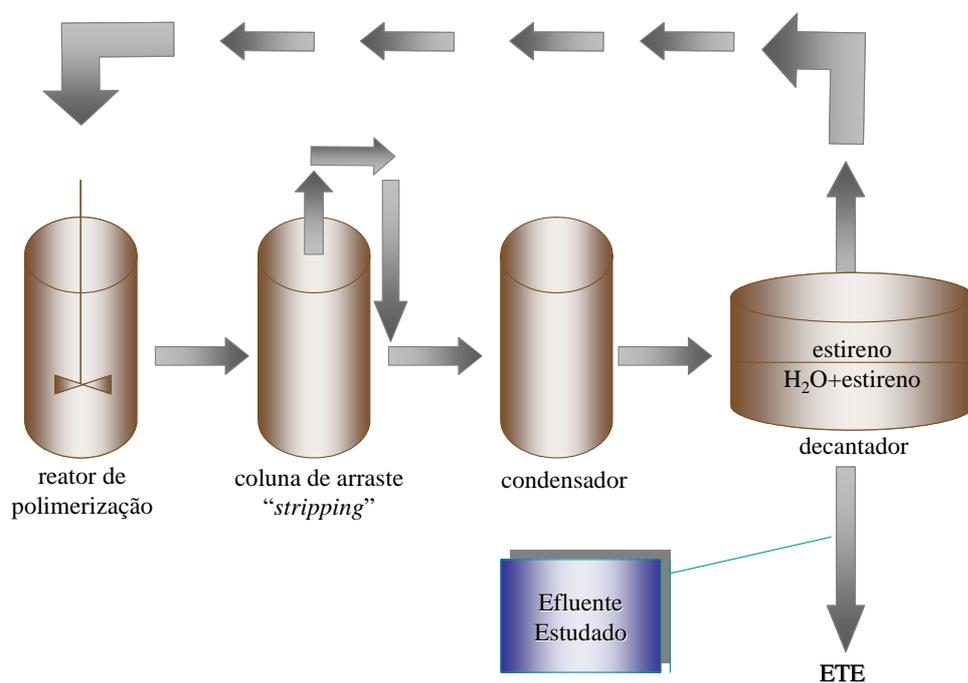


Figura 12 – Processo simplificado de produção do SBR e origem do efluente estudado

Tabela 5 – Caracterização preliminar do efluente proveniente de uma indústria de elastômero sintético SBR

Determinações	Efluente			
	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4
DQO (mg/L)	1.790/1.960	2.170/2.010	-	3.385
COD (mg/L)	-	-	-	1.000
ST (mg/L)	80/126	70	-	-
pH	11,0/10,2	-	-	-
Condutividade (mΩ)	0,20/0,15	-	-	-
Turbidez (NTU)	-	1,55	-	-

4.2. EXPERIMENTOS DE PERVAPORAÇÃO

4.2.1. PV com $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Os experimentos de pervaporação foram inicialmente realizados com solução de estireno sintética, membrana plana de PVMS e fibras ocas de PDMS. Nestes experimentos a vazão de alimentação foi mantida igual a 90 L/h, a coleta de permeado foi realizada na temperatura de $-196^{\circ}C$ e a pressão de vácuo mantida igual a 0,0751 mmHg. O objetivo dos testes foi avaliar o processo de PV com as membranas de PVMS e PDMS utilizando uma solução de menor complexidade, composta apenas por estireno e água.

A Figura 13 apresenta a comparação entre as frações mássicas médias de estireno na corrente de alimentação e de permeado durante a realização dos testes com solução sintética. A Tabela 6 apresenta os valores de fluxos, seletividades e coeficientes globais de transferência de massa médios obtidos. A quantidade de experimentos realizados e os valores alcançados para cada teste são apresentados no Apêndice B. Os fluxos permeados obtidos com a utilização de água pura como solução de alimentação

variaram de 8,18 g/m².h a 11,02 g/m².h para a membrana de PVMS e de 7,84 g/m².h a 10,42 g/m².h para a membrana de PDMS.

Conforme pode ser observado na Figura 13, as membranas de silicone apresentaram comportamento similar. A composição de estireno na corrente permeada ficou em torno de 7% m/m, enquanto que a quantidade média de estireno na alimentação era de apenas 0,004% m/m. Tal fato pode ser melhor visualizado através dos valores de seletividade, os quais são apresentados na Tabela 6. Observa-se que, em média, a relação entre as concentrações de estireno e a água no permeado aumentou quase 2.000 vezes quando comparada com esta relação na alimentação.

Os experimentos realizados com solução sintética atingiram resultados bastante promissores. Os valores de seletividade (α) atingidos, sempre superiores a 1.000, mostram a grande afinidade desse composto orgânico pelas membranas de silicone. Como comentado no Capítulo 2 seção 2.2.3 tais valores de α indicam processos altamente seletivos para tais compostos. Tanto a membrana de PVMS quanto à de PDMS podem ser utilizadas para a realização do processo de PV.

Os fluxos médios de estireno e total (água e estireno) permeados obtidos durante os experimentos são apresentados na Tabela 6. Os valores atingidos foram de aproximadamente, e respectivamente, 0,86 g/m².h e 12,62 g/m².h para a membrana de PVMS e de 0,67 g/m².h e 10,24 g/m².h para a membrana de PDMS. Pode-se constatar que, em média, os testes com efluente sintético apresentaram valores de fluxo de estireno de 0,77 g/m².h e de fluxo permeado total de 11,43 g/m².h. Estes valores possibilitam a separação de fases após a condensação da corrente de permeado, o que permite que o estireno removido retorne diretamente ao reator de polimerização do látex como uma corrente secundária.

Os coeficientes globais de transferência de massa obtidos para o estireno foram de $6,58 \cdot 10^{-6}$ e $4,57 \cdot 10^{-6}$ m/s para as membranas de PVMS e PDMS, respectivamente, como mostra a Tabela 6. Estes valores são compatíveis com os relatados na literatura para a remoção de COV e provavelmente indicam que a resistência à transferência de massa é composta pela resistência da membrana e da fase líquida adjacente à superfície da membrana (VANE *et al.*, 1999). Apesar de serem utilizados diferentes configurações

e materiais, os valores dos coeficientes de transferência de massa foram próximos, indicando a necessidade de otimização das condições de escoamento.

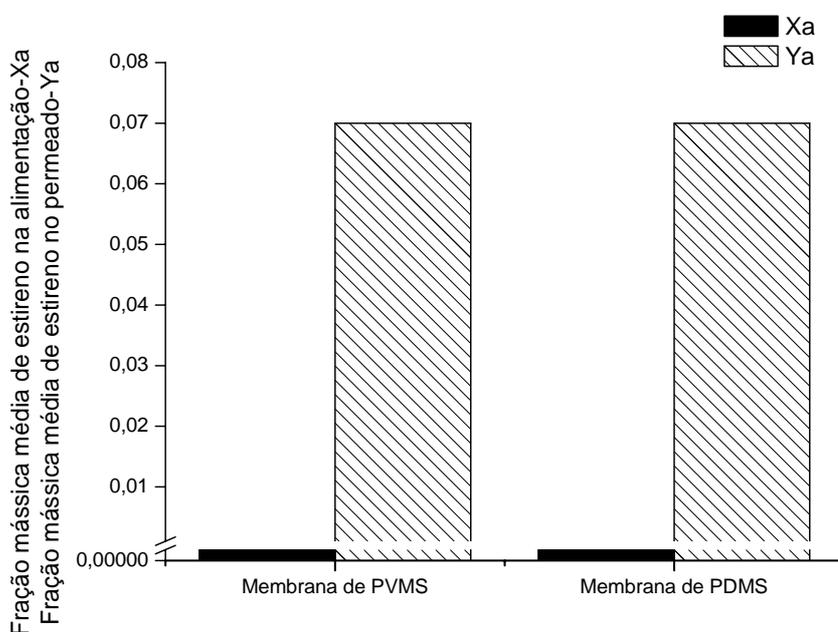


Figura 13 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com solução sintética, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg

Tabela 6 – Resultados médios dos testes de PV com solução de estireno sintética, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados / Membrana	PVMS (espessura de 238 μ m)	PDMS (espessura de 250 μ m)
Fluxo permeado médio(g/m ² .h)	12,62	10,24
Fluxo de estireno médio (g/m ² .h)	0,86	0,67
α médio	2.021	1.783
Kg.10 ⁶ médio (m/s)	6,58	4,57

Posteriormente, os testes de PV foram realizados com o efluente real proveniente de uma indústria de elastômero sintético. O sistema de PV utilizado foi o mesmo dos experimentos anteriores. Como os resultados com solução sintética não mostraram diferença significativa entre as membranas utilizadas, o módulo utilizado foi o de geometria de fibra oca, visto que o mesmo proporciona a melhor relação de área por volume, além de ser indicado para alimentações relativamente limpas, como é o caso da PV (MULDER, 1996).

A Figura 14 e a Tabela 7 apresentam para dois lotes de efluente, respectivamente, os valores das frações mássicas de estireno no permeado e na alimentação e os valores de seletividade, fluxo permeado e coeficiente global de transferência de massa obtidos durante os experimentos. Observa-se pela Tabela 7 que as seletividades atingidas também apresentaram valores elevados, como ocorrido com os experimentos com solução sintética. As seletividades foram sempre superiores a 4.000, correspondendo a concentrações de estireno no permeado em torno de 15% m/m e de 0,003% m/m na alimentação (Figura 14 e Tabela B. 2 do Apêndice B). Os fluxos permeados de estireno e total obtidos nos experimentos com efluente real, mostrados na Tabela 7, foram, respectivamente, de 2,02 g/m².h e 9,64 g/m².h para o Lote 1 e de 1,12 g/m².h e 9,85 g/m².h para o Lote 2. Portanto, a PV do efluente industrial apresentou valores médios de fluxo de estireno de 1,57 g/m².h e de fluxo permeado total de 9,75 g/m².h. O coeficiente global de transferência de massa para o estireno ficou entre 13,3.10⁻⁶ m/s (Lote 2) e 19,1.10⁻⁶ m/s (Lote 1), praticamente o dobro do obtido com soluções sintéticas.

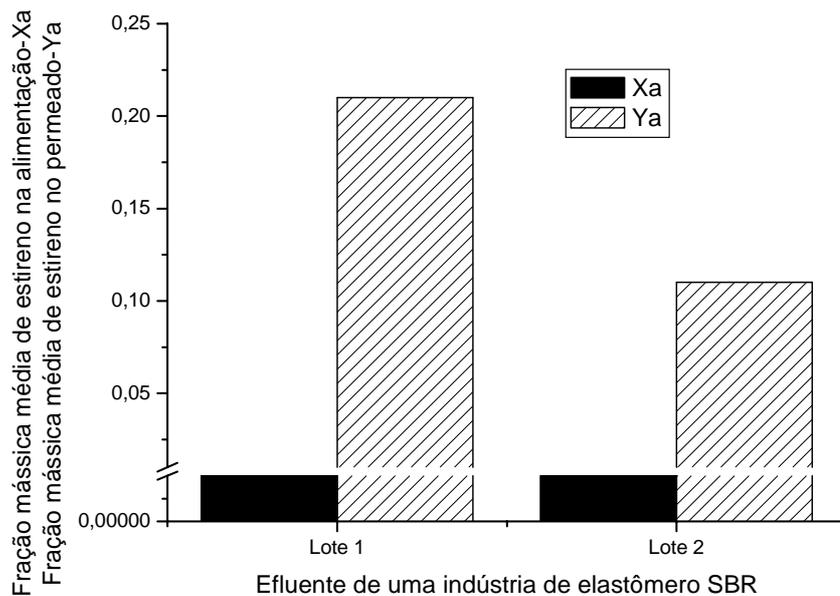


Figura 14 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg

Tabela 7 - Resultados médios dos testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^0$ C e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados / Efluente	LOTE 1	LOTE 2
Fluxo permeado médio(g/m ² .h)	9,64	9,85
Fluxo de estireno médio (g/m ² .h)	2,02	1,12
α médio	9.261	5.444
Kg.10 ⁶ médio (m/s)	19,10	13,30

A Figura 15 apresenta o comportamento da concentração de estireno na alimentação da unidade de PV durante os experimentos com a solução sintética (médias entre as membranas de PVMS e PDMS) e o efluente real (médias entre os Lotes 1 e 2). Nesta figura, observa-se que, nas duas situações investigadas, o decaimento na concentração de estireno com o tempo de operação é similar, mostrando que a presença de outros componentes no efluente industrial não interferiram no desempenho do

processo de PV. Tanto a PV com solução sintética quanto com o efluente real apresentaram uma queda acentuada na concentração de estireno durante a primeira hora de operação, a qual representa a realização do processo em regime transiente, seguida de uma redução gradativa, em estado estacionário, com o prosseguimento do processamento. Esse comportamento é função do gradiente de concentração através da membrana que decai, segundo o modelo de resistências-em-série, de forma exponencial. As concentrações das alimentações dos efluentes sintético (0,004%) e real (0,003%) citadas anteriormente correspondem apenas ao período de operação em regime estacionário.

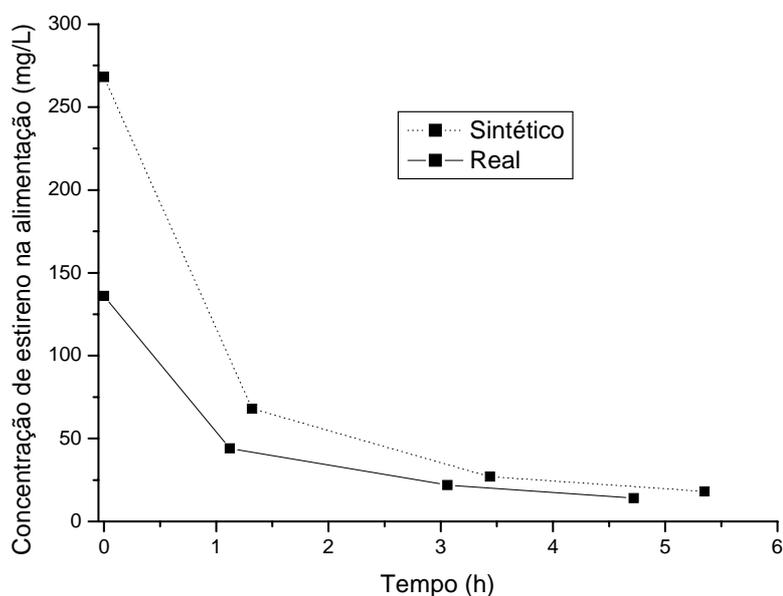


Figura 15 – Concentração de estireno na alimentação da unidade de PV em função do tempo

A comparação entre os resultados obtidos com as soluções sintéticas e o efluente real mostra que os fluxos permeados totais são similares, em torno de $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, mas o fluxo permeado de estireno aumentou de $0,7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ para 1 a $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, respectivamente, quando se utilizaram soluções sintética e efluente real. Este aumento relativo do fluxo de estireno acarretou nos aumentos observados para o coeficiente de transferência massa e a seletividade. Como as concentrações de estireno e as vazões de alimentação

foram similares em ambos os casos, a diferença observada no fluxo permeado de estireno pode ser atribuída a eventuais perdas para o ambiente. Quando a operação é realizada com traços orgânicos voláteis e o volume de alimentação é mantido constante, estas perdas são comumente relatadas. As diferenças observadas no decaimento da concentração de estireno apresentadas na Figura 15, confirmam esta possibilidade.

A análise dos resultados obtidos nos testes de PV com solução sintética de estireno e com efluente real mostrou que é possível retirar com alta seletividade praticamente todo o estireno presente na alimentação. A seletividade do processo permite que haja separação de fases após a condensação da corrente do permeado, obtendo-se uma fase orgânica consistindo basicamente de estireno puro, que pode ser reciclado ao processo. A fase aquosa saturada em estireno, por sua vez, pode ser reciclada a corrente de alimentação da unidade de PV. A corrente retida no processo de pervaporação fica isenta de estireno e deve ser conduzida a outros processos para retirada dos contaminantes não voláteis para viabilizar o reuso da água no processo. Estes resultados indicam a viabilidade técnica e o grande potencial do processo de PV para aplicação na remoção de estireno de soluções aquosas. Ademais, as membranas de silicone utilizadas mostraram grande afinidade pelo estireno e mantiveram sua estabilidade química, sem perda de suas propriedades, durante todo o desenvolvimento da tese, ou seja, por mais de três anos, demonstrando a viabilidade de sua utilização no processo proposto.

4.2.2. PV com $T_{CP} = -117^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Os testes de PV com coleta de permeado à $-117^{\circ}C$ foram realizados com o objetivo de averiguar a eficiência e viabilidade do processo com o uso de condições de operação que requeressem menor consumo de energia. Quando a temperatura do coletor aumenta, a condensação ou cristalização de orgânicos presentes na corrente do permeado, que se encontra a baixa pressão, torna-se mais difícil, podendo haver perda dos componentes para a atmosfera. Por outro lado, o aumento da temperatura do coletor tem um grande impacto na demanda de energia do processo, podendo aumentar sua viabilidade econômica. Face às variações experimentais inerentes ao processo, os testes foram realizados com efluente sintético e real.

A Figura 16 apresenta as frações mássicas de estireno na alimentação e no permeado para os efluentes sintético e real. A concentração de estireno na alimentação

da PV com efluente sintético foi de, aproximadamente, 0,005% m/m e com efluente real de cerca de 0,004% m/m.

A Tabela 8 mostra os resultados de fluxo, seletividade e Kg médios obtidos. Conforme pode-se observar, em média, os testes com efluente sintético e com efluente real apresentaram seletividades superiores a 1.600, mantendo um significativo aumento na razão entre as composições de estireno e água, possibilitando a separação de fases após a condensação da corrente de permeado.

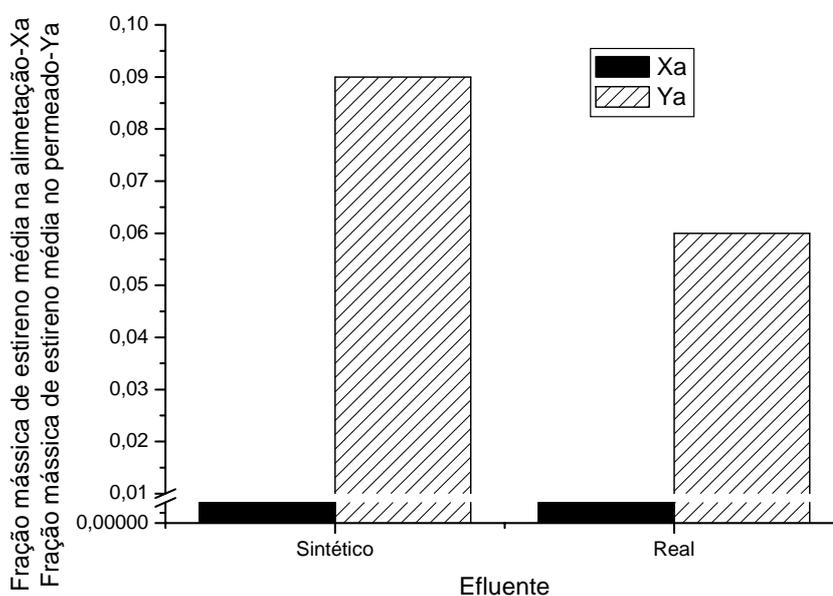


Figura 16 – Frações mássicas médias de estireno na alimentação e no permeado durante os testes de PV com $T_{CP} = -117^{\circ} C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Tabela 8 - Resultados médios dos testes de PV com $T_{CP} = -117^{\circ} C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados/Efluente	Sintético	Real
Fluxo permeado médio(g/m ² .h)	7,40	5,69
Fluxo de estireno médio (g/m ² .h)	0,65	0,37
α médio	2.003	1.654
Kg.10 ⁶ médio (m/s)	3,56	2,03

Os resultados alcançados com os testes de PV aumentando a temperatura de coleta de permeado para -117°C foram similares aos anteriormente obtidos com temperatura de -196°C , o que mostra a viabilidade desta condição de operação. As perdas comumente relatadas ao trabalhar-se com traços de orgânicos voláteis e volume de alimentação constante foram novamente confirmadas, como ocorreu com o efluente sintético com coleta de permeado à -196°C . Deve ser ressaltado que a pressão de vapor do estireno é relativamente baixa, facilitando sua condensação em condições mais moderadas de temperatura.

4.2.3. PV com $T_{\text{CP}} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 1, 3, 7 e 10 mmHg

Um outro fator de impacto no custo e viabilidade do processo de PV é o nível de pressão utilizado para o vácuo no lado do permeado. Pressões mais elevadas reduzem significativamente o custo, entretanto, reduzem também a força motriz para o processo, dificultando a permeação dos componentes menos voláteis. Neste contexto, foram realizados testes de PV com diferentes pressões de permeado, mantendo-se a temperatura de coleta do permeado em -196°C . Devido à similaridade dos resultados, apenas o efluente sintético foi testado. Foram realizados dois experimentos para cada valor de pressão de permeado testado. Os resultados obtidos apresentaram variação máxima de 15% entre as duplicatas realizadas.

A Figura 17 apresenta o comportamento do fluxo permeado de estireno em função da pressão de permeado mostrando os valores de seletividade obtidos. A Figura 18 apresenta as concentrações de estireno na corrente de alimentação e de permeado obtidas nas diferentes pressões de permeado. Nota-se que as seletividades mostradas na Figura 17 são menores do que as obtidas nos experimentos anteriores, entretanto, as pressões de 1 e 3 mmHg ainda indicam processos seletivos para a separação de estireno. Observa-se pela Figura 18 que nas pressões de 3 e 1 mmHg a relação entre as concentrações de estireno e água no permeado aumentou, aproximadamente e respectivamente, no mínimo 10 vezes e no máximo 40 vezes em relação à alimentação.

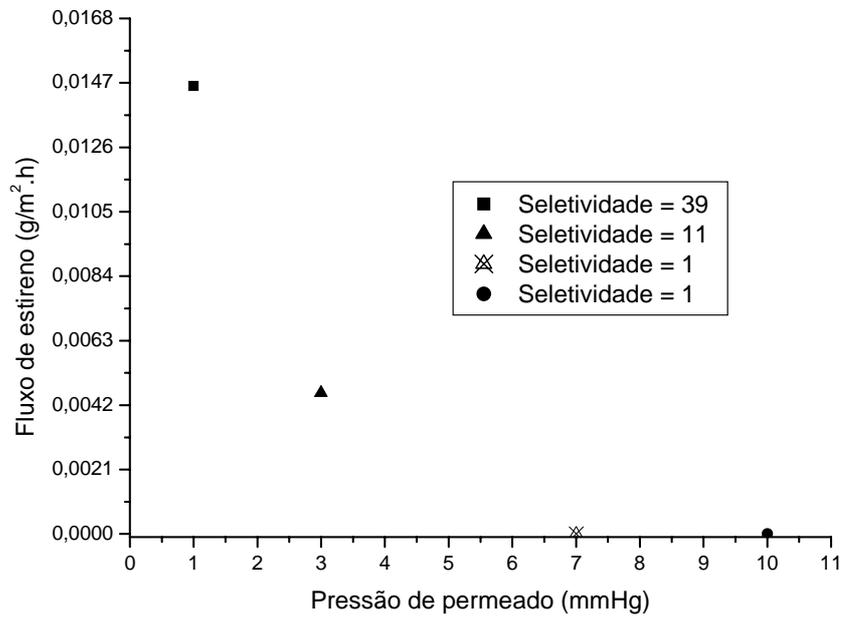


Figura 17 – Fluxo permeado de estireno e seletividade em função da pressão de permeado

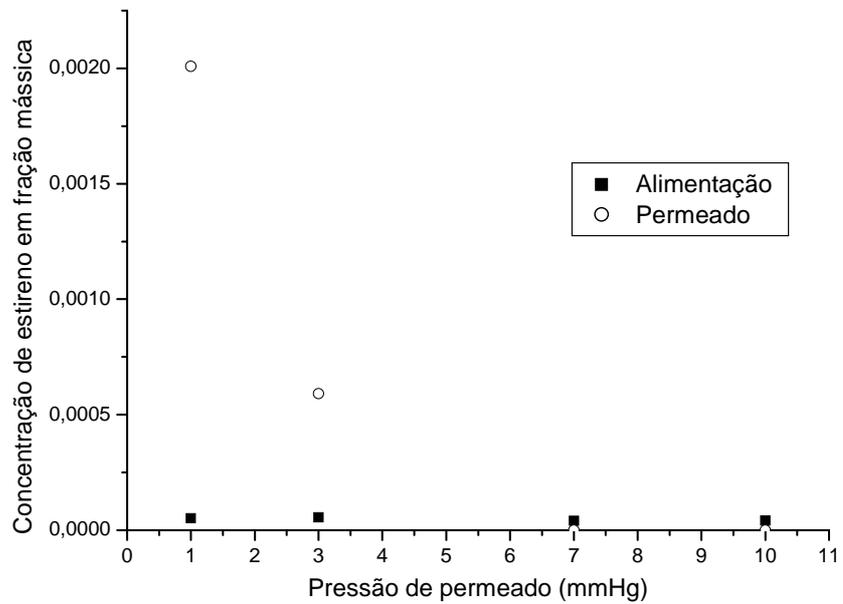


Figura 18 – Frações mássicas de estireno obtidas durante os testes de PV com efluente sintético, coleta de permeado à -196^o C e diferentes pressões de permeado

Para averiguação dos valores teóricos do fluxo permeado de estireno em função da pressão de permeado foi realizada uma modelagem matemática simplificada do processo baseada nas equações de transferência de massa de Maxwell Stefan, considerando a não idealidade da solução, ou seja, utilizando como força motriz o potencial químico. O efeito de polarização de concentração na fase líquida não foi considerado. Este modelo foi utilizado para simular as condições utilizadas nos experimentos de PV. A descrição do modelo é apresentada no Apêndice C.

A Figura 19 apresenta a comparação dos resultados experimentais com os obtidos a partir do modelo descrito. Ela mostra que os resultados simulados aproximam-se dos experimentais nos extremos, ou seja, em baixa pressão e em pressões acima da pressão de saturação do estireno. Entretanto, na região de pressões intermediárias existe diferença em relação aos dados teóricos e experimentais. No entanto, deve-se considerar que foram utilizadas diversas simplificações no modelo e aproximações para os parâmetros do estireno. Ademais, as flutuações experimentais envolvidas no processo são relativamente grandes, visto que se trabalha com baixas concentrações e quantidades diminutas de amostras, além do manuseio do permeado sob vácuo, que pode facilmente acarretar em perdas de material.

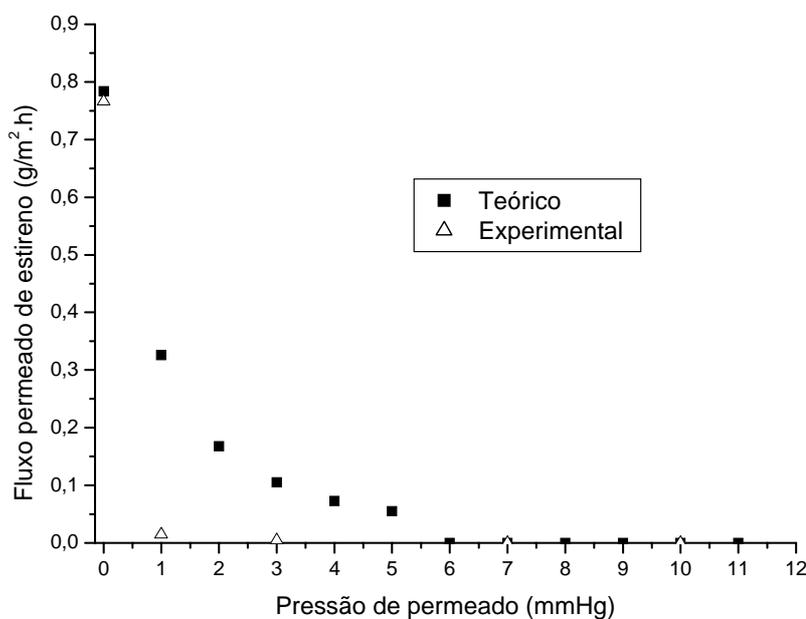


Figura 19 – Comparação entre os resultados experimentais e simulados no comportamento do fluxo de estireno em função da pressão de permeado

Neste sentido, a comparação dos resultados pode ser considerada satisfatória e indica claramente que a remoção de estireno no permeado deve ser realizada em pressão de permeado menor que 6 mmHg e que a partir de 1 mmHg o processo ainda é tecnicamente viável. Este nível de vácuo é considerado viável industrialmente, possibilitando a execução do processo de PV com menor consumo de energia.

4.3. EXPERIMENTOS COM O REAGENTE DE FENTON

Para o tratamento da corrente de concentrado proveniente do processo de pervaporação, os processos de microfiltração, nanofiltração, osmose inversa, coagulação/floculação e oxidação com reativo de Fenton foram pesquisados. Os resultados obtidos com este último são apresentados a seguir. Os resultados alcançados com a utilização dos demais processos estudados são mostrados no Apêndice D. No entanto, tais processos indicaram a presença significativa de substâncias dissolvidas, não decantáveis, de pequena massa molar e com características organofílicas no efluente estudado. Sendo assim, a escolha de PSM para o tratamento da corrente de concentrado do processo de PV torna-se limitada e a utilização do processo de coagulação/floculação sem eficiência de remoção dos poluentes.

Portanto, em virtude da possibilidade da existência significativa de substâncias dissolvidas no efluente da indústria de SBR, a aplicação de um processo oxidativo avançado, como o reativo de Fenton, na remoção de DQO do efluente da indústria de SBR foi estudada. As quantidades de sulfato ferroso e de peróxido utilizadas foram indicadas por CRUZ (2000), de acordo com o valor de COD encontrado na amostra de efluente real. As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 9. Os resultados são mostrados na Tabela 10. Os testes foram realizados com efluente industrial do Lote 4. Foram realizados dois testes com o reativo de Fenton para confirmação dos resultados. Os resultados obtidos apresentaram variação máxima de 7% entre as duplicatas realizadas.

Tabela 9 – Quantidades de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio utilizadas nos experimentos com reagente de Fenton

Teste	Fe (g)	FeSO ₄ (g)	H ₂ O ₂ 30%(mL)	H ₂ O ₂ (g)
1	0,1	0,2841	0,90	0,3
2	0,2	0,5649	1,80	0,6
3	0,4	1,1219	3,60	1,2
4	0,5	1,3979	4,50	1,5
5	0,6	1,6732	5,50	1,8

Tabela 10 – Resultados obtidos com a aplicação do reagente de Fenton

Teste	Antes do Fenton		Depois do Fenton		Remoção (%)	
	COD (mg/L)	DQO (mg/L)	COD (mg/L)	DQO (mg/L)	Remoção de COD (%)	Remoção de DQO (%)
1	1.000	3.385	485	875	50	74
2	1.000	3.385	409	860	60	74
3	1.000	3.385	307	810	70	76
4	1.000	3.385	295	830	70	75
5	1.000	3.385	269	730	73	78

Observa-se pela Tabela 9 e pela Tabela 10 que com a adição de pequenas quantidades de sulfato ferroso e de peróxido de hidrogênio, foi possível a obtenção de altas reduções de COD e de DQO, na ordem de 70%. Tais reduções podem ser justificadas pela ação do radical hidroxila sobre as várias classes de compostos orgânicos, como comentado por NOGUEIRA *et al.* (2007), PÉREZ *et al.* (2002a) e

SZPYRKOWICZ *et al.* (2001), somado ao arraste de matéria orgânica durante a remoção de ferro, realizada pela mudança de pH, precipitação e filtração.

A melhor condição alcançada foi a do Teste 3, a qual melhor representa o critério de maior eficiência com o uso de menor quantidade de reagentes. Ademais, o sulfato ferroso e o peróxido de hidrogênio são muitas vezes utilizados como ingredientes de polimerização do elastômero SBR. Desta forma, a utilização de tais reagentes facilitaria a otimização do processo, uma vez que os mesmos já são adquiridos para a etapa de polimerização. Apesar do processo oxidativo avançado com reagente de Fenton ter sido testado de forma preliminar, ele apresentou grande potencial para aplicação no tratamento do efluente da indústria SBR.

Sendo assim, o processo com reativo de Fenton se insere adequadamente no alcance dos objetivos propostos de remoção de estireno e reuso de água. Sua aplicação para o tratamento da corrente de concentrado oriunda do processo de PV foi eficiente na redução dos valores de COD e de DQO do efluente, podendo o mesmo ser parcialmente utilizado no processo de produção do elastômero SBR.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O desenvolvimento deste trabalho consistiu no estudo da utilização de diferentes processos de separação para o tratamento de um efluente proveniente de uma indústria de elastômero sintético SBR. Os processos investigados foram a pervaporação, a microfiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a coagulação/floculação e a oxidação utilizando o reagente de Fenton. A seguir são apresentadas as principais conclusões obtidas com cada processo e a indicação da melhor combinação de processo a ser utilizada para possibilitar a remoção e reciclo do monômero não reagido (estireno), assim como o reuso concomitante da água purificada do efluente. Ademais, são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5.1. CONCLUSÕES

5.1.1. Processo de pervaporação

Os testes de PV mostraram que o processo é tecnicamente viável para aplicação na remoção de estireno do efluente. Com a utilização de membranas hidrofóbicas de poli(dimetil siloxano) – PDMS os valores médios de seletividade encontrados foram bastante altos, sempre acima de 1.000 (com vácuo de 0,0751 mmHg), mostrando que o estireno pode ser totalmente removido na corrente de permeado. A seletividade elevada do processo, após condensação da corrente permeada, possibilita condições para a separação de fases líquido-líquido. A fase orgânica consiste do estireno praticamente puro que poderá retornar ao reator de polimerização do látex como uma corrente secundária.

As membranas utilizadas, baseadas em polímeros de siloxano, mostraram grande afinidade pelo estireno, com seletividades em torno de 2.000 para o efluente sintético. Tanto a membrana de poli(vinil metil siloxano) – PVMS, quanto à de poli(dimetil siloxano) – PDMS, podem ser utilizadas para a realização do processo de PV. A presença de outros contaminantes no efluente industrial não interferiu no desempenho do processo.

O estudo sobre o comportamento do fluxo permeado e da seletividade do processo de PV em função de parâmetros operacionais representativos para uma maior competitividade do processo, em particular a temperatura de condensação e a pressão do permeado, mostrou que é possível manter a seletividade elevada em condições mais próximas da realidade industrial. Temperaturas de condensação e pressões de permeado mais elevadas tem um forte impacto na demanda de energia do processo, bem como possibilitam reduções significativas no custo de capital. Cabe ressaltar que o aumento da pressão de permeado foi o parâmetro que mais afetou o desempenho do processo de PV, reduzindo a força motriz para o transporte do estireno e, conseqüentemente, seu fluxo permeado. Com a utilização de um modelo simplificado de transferência de massa e a simulação do processo, confirmou-se a tendência experimental e observou-se que a remoção de estireno praticamente cessa quando a pressão do permeado se aproxima de 6 mmHg, ou seja, próximo de sua pressão de vapor na temperatura ambiente (25°C).

5.1.3. Processos de microfiltração, nanofiltração e osmose inversa

A remoção de traços de estireno foi estudada empregando-se o processo de PV, mas o reuso de parte da água do efluente remanescente ainda necessita da utilização de outras etapas de separação. Neste sentido, investigou-se a utilização de processos com membranas que conseguem reter sólidos suspensos (MF) e aqueles processos que retém os sais dissolvidos (NF e OI).

O processo de MF possibilitou a remoção total de turbidez do efluente. Entretanto, o teor de ST foi pouco reduzido (cerca de 20%) e, praticamente, não houve redução da DQO. Esses resultados indicam que a presença de material dissolvido é a principal contribuição para a DQO.

A utilização dos processos de NF e OI também não possibilitou redução significativa dos valores de DQO do efluente. Portanto, concluiu-se que o efluente é composto, basicamente, por substâncias dissolvidas, de pequena massa molar e com características organofílicas. A separação não ocorre em função do tamanho das espécies, mas pela afinidade destas com o material da membrana, limitando a escolha dos PSM para o tratamento da corrente de concentrado proveniente do processo de PV.

5.1.4. Processo de coagulação e floculação

Todos os testes de coagulação/floculação realizados indicaram a presença significativa de flocos na superfície e suspensos em flutuação no efluente. Não foi possível a obtenção de flocos decantáveis, o que pode estar correlacionado com o material orgânico de baixa densidade, utilizado na produção do elastômero SBR. A formação de flocos decantáveis é primordial para o uso do processo de coagulação/floculação e os resultados, portanto, mostraram que não é tecnicamente possível a utilização deste processo para a remoção de DQO do efluente.

5.1.5. Processo de oxidação com reagente de Fenton

A utilização do processo de oxidação com os reagentes de Fenton para a remoção de DQO do efluente apresentou grande potencial para aplicação no tratamento do efluente da indústria SBR. Os resultados indicaram uma remoção da ordem de 70% dos valores de DQO e de COD do efluente. O sulfato ferroso e o peróxido de hidrogênio são utilizados na etapa de polimerização da empresa fornecedora do efluente, o que pode facilitar a implantação do processo Fenton.

5.1.6. Combinação dos processos

Em virtude dos resultados obtidos para cada processo, a combinação mais adequada de processos de separação para atingir o objetivo de remoção de estireno e reuso de água é a utilização dos processos de PV para remoção dos compostos orgânicos voláteis seguida de uma etapa de oxidação empregando os reagentes de Fenton para a redução da DQO e de COD. O estireno, removido na corrente de permeado da PV, poderá ser enviado de volta ao reator de polimerização. A corrente retida no processo de PV, após o processamento por oxidação, possibilita a reutilização parcial da água no processo de produção do elastômero SBR. O ferro recuperado no processo Fenton poderá ser novamente utilizado. Parte da água tratada poderá ser utilizada na lavagem de tanques ou no enxágüe realizado após a etapa de coagulação do látex SBR produzido, anterior à etapa de extrusão do mesmo.

5.2. SUGESTÕES

Para a continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas abaixo:

- avaliar a otimização do processo de PV em relação aos aspectos hidrodinâmicos do sistema, como variação do número de Reynolds, da velocidade de escoamento e da temperatura de alimentação;

- pesquisar a utilização de materiais de membranas com grupos iônicos para a execução dos testes de MF, NF e OI;

- otimizar o processo Fenton quanto à variação de parâmetros como a temperatura, a quantidade limite de reagentes a serem utilizados e as relações entre as quantidades de ferro e de peróxido de hidrogênio utilizadas;

- avaliar a viabilidade econômica da combinação do processo de PV com o processo de MF e Fenton

6. BIBLIOGRAFIA

- AL-SHAMMIRI *et al.*, “Waste Water Quality and Reuse in Irrigation in Kuwait Using Microfiltration Technology in Treatment”, *Desalination*, v. 185, pp. 213-225, 2005.
- ALMEIDA, K. M., *Tratamento do Efluente Alcalino do Branqueamento da Polpa de Celulose pelo Processo de Separação por Membranas*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2002.
- APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., New York, WPCF, 1998.
- APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 ed., New York, WPCF, 2005.
- AWWA, *Água, Tratamento e Qualidade*, ed. Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro-Brasil, 1964.
- BAKER, R. W, CUSSLER, E. L., EYKAMP, W. *et al.*, *Membrane Separation Systems- Recent Development and Future Directions*, 1 ed., Noyes Data Corporation, New Jersey, 1991.
- BANDEIRANTE QUÍMICA, *Monômero de estireno*. In: www.bandeirantequimica.com.br/produtos/estireno.htm, 2004.
- BES-PIÁ, A. *et al.*, “Comparison Between Nanofiltration and Ozonation of Biologically Treated Textile Wastewater for its Reuse in the Industry”, *Desalination*, v. 157, pp. 81-86, 2003.
- BIELSKA, M., MATERNA, K. E SZYMANOWSKI, J., “Separation of Phenols by Cross Flow Ultrafiltration of Surfactant Micellar Solutions”, *Science and Technology*, n. 64, pp. 9-15, 2004.
- CETESB, *Manual de Produtos Químicos Perigosos – Ficha de Informação de Produto Químico*. In:

www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ESTIRENO.htm, 2006.

CRUZ, R. M., *Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluentes de Alta Salinidade*, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

DEY *et al.*, “Microfiltration of Water-Based Paint Effluents”, *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 455-466, 2004.

DREW PRODUTOS QUÍMICOS, *Princípios de Tratamento de Água Industrial*, ed. Drew Produtos Químicos Ltda., São Paulo-Brasil, 1979.

EUROCAL COMERCIAL LTDA, *Informações sobre coagulantes e floculantes*. In: www.angelfire.com/mo/eurocal/, 2005.

FONTOURA, J. M. R., “Modelagem Matemática e Ajuste Experimental do Processo de Polimerização de Estireno e Acrilato de Butila”, In: *Colóquio Anual de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, Dezembro, 2003.

GAN, Q., “Evaluation of Solids Reduction and Backflush Technique in Crossflow Microfiltration of a Primary Sewage Effluent”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, pp. 9-14, 1999.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas*, In: Apostila do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, 2003.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas*, ed. e-papers, Rio de Janeiro-Brasil, 2006.

HITCHENS, L., VANE, L. M. e ALVAREZ, F. R., “VOC Removal from Water and Surfactant Solutions by Pervaporation: A Pilot Study”, *Separation and Purification Technology*, v. 24, pp. 67-84, 2001.

INNOVA, *Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ*, 2004.

- JONQUIÈRES, A., CLÉMENT, R., LOCHON, P., NÉEL, J., DRESCH, M. E CHRÉTIEN, B., “Industrial State-of-the-Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries”, *Journal of Membrane Science*, v. 206, pp. 87-117, 2002.
- KEMMERE, M., CLEVEN, M., SCHILT, M. E KEURENTJES, J., “Process Design for the Removal of Residual Monomer from Latex Products Using Supercritical Carbon Dioxide”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 3929-3937, 2002.
- KENNEDY, J. P. E TÖRNQUIST, E. G. M., *High Polymers - Polymer Chemistry of Synthetic Elastomer – Part 1*, ed. John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- LEME, F. P., *Teoria e Técnicas de Tratamento de Água*, In: CETESB, São Paulo-Brasil, 1979.
- LOPES, C. N., PETRUS, J. C. C. e RIELLA, H. G., “Color and COD Retention by Nanofiltration Membranes”, *Desalination*, v. 172, pp. 77-83, 2005.
- LYONDELL, *Styrene Monomer*, 2000.
- MAGALHÃES, M. N. E LIMA, A. C. P., *Noções de Probabilidade e Estatística*, 2 ed., São Paulo, IME-USP, 2000.
- MATSUMOTO, T. E GUILHERME C. M., “Comportamento do Decanto-Floculador de Manta de Lodo e Decantador de Alta Taxa no Tratamento de Água de Abastecimento Utilizando Sulfato de Alumínio e Diferentes Polieletrólitos”, In: *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, pp. 1-7, São Paulo, www.ciplima.org.pe/sanitaria/xxvii_con/tema02/ii-032.pdf, 2005.
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, ed. Kluwer Academic Publishers, 2 ed., 1996.
- NETTO, J. M. A., *Tratamento de Águas de Abastecimento*, ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil, 1966.

- NIJHUIS, H. H., *Removal of Trace Organics from Water by Pervaporation – A Technical and Economic Analysis*, ed. FEBO, 1990.
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A. *et al.*, “Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton”, *Química Nova*, v. 30, n. 2, pp. 400-408, 2007.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, 2.ed. John Wiley & Sons, 1981.
- OLIVEIRA, I. M., *Avaliação Tecnológica de Taninos em Floculação de Águas Para Uso na Produção de SBR*, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- OLIVEIRA, T. A. C., SCARPELLO, J. T. E LIVINGSTON, A. G., “Pervaporation-Biological Oxidation Hybrid Process for Removal of Volatile Organic Compounds from Wastewaters”, *Journal of Membrane Science*, v. 195, pp. 75-88, 2002.
- PENG, M., VANE, L. M. E LIU, S. X., “Recent Advances in VOC’s Removal from Water by Pervaporation”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1-3, pp. 69-90, 2003.
- PEREIRA, C. C., *Transferência de Massa na Remoção de Contaminantes Orgânicos da Água por Pervaporação*, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- PEREIRA, C. C., HABERT, A. C., NOBREGA, A. *et al.*, “New Insights in the Removal the of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process”, *Journal of Membrane Science*, v. 138, pp. 227-235, 1998.
- PÉREZ *et al.*, “Removal of Organic Contaminants in the Paper Pulp Treatment Effluents under Fenton and Photo-Fenton Conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, pp. 63-74, 2002a.
- PÉREZ *et al.*, “Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents”, *Water Research*, v. 36, pp. 2703-2710, 2002b.

- PERRY, R. H. E GREEN, D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, ed. McGraw Hill, 1999.
- PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A., *Visita e informações*, In: Duque de Caxias, Rio de Janeiro, 2004.
- REIS, J. L. R., *Estudo da Biodegradabilidade do Efluente da Indústria de Borracha Sintética*, Tese de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- RIBEIRO, C. P. J., *Estudo da Concentração de Sucos de Frutas Usando Evaporação por Contato Direto com Recuperação dos Aromas por Permeação em Fase Vapor*, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- RICHTER, C. A. E NETTO, J. M. A., *Tratamento de água: Tecnologia Atualizada*, ed. Edgard Blücher Ltda, 1995.
- RUFINO, J. R. M., *Recuperação de Componentes de Aromas por Pervaporação*, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.
- SARKAR, B. *et al.*, “Potable Water Production from Pesticide Contaminated Surface Water – A Membrane Based Approach”, *Desalination*, v. 204, pp. 368-373, 2007.
- SCHNABEL, S., MOULIN, P., NGUYEN, Q. T., *et al.*, “Removal of Volatile Organic Components (VOC's) from Water by Pervaporation: Separation Improvement by Dean Vortices”, *Journal of Membrane Science*, v. 142, pp. 129-141, 1998.
- SCHULZ, C. K., *Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processos de Separação por Membranas*, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- SELL, N. J., *Industrial Pollution Control: Issues and Techniques*, 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., 1992.

- SHEPHERD, A. G., *Projeto, Construção e Avaliação de Módulos de Fibras-Ocas para Recuperação por Pervaporação, de Aromas do Suco de Laranja*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- SHREVE, R. N. E BRINK Jr., J. A., *Chemical Process Industries*, 4 ed. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1977.
- SMITH, J. M. E VAN NESS, H. C., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 3 ed. Guanabara Dois, 1980.
- STEPHENSON e DUFF, “Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent – I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity”, *Water Research*, v. 30, n. 4, pp. 781-792, 1996.
- SZPYRKOWICZ, L, JUZZOLINO, C. e KAUL, S. N., “A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent”, *Water Research*, v. 35, pp. 2129-2136, 2001.
- VANE, L. M. *et al.*, “Field Demonstration of Pervaporation for the Separation of Volatile Organic Compounds from a Surfactant-Based Soil Remediation Fluid”, *Journal of Hazardous Materials*, v. B81, pp. 141-166, 2001.
- VANE, L. M., ALVAREZ, F. R. e GIROUX, E. L., “Reduction of Concentration Polarization in Pervaporation Using Vibrating Membrane Module”, *Journal of Membrane Science*, v. 153, pp. 233-241, 1999.
- WESSELINGH, J. A. E KRISHMA, R., *Mass Transfer*, 1 ed. Ellis Horwood, 1990.
- YONG, G. *et al.*, “Treatment of the Wastewater Containing Low Level ^{241}Am Using Flocculation-Microfiltration Process”, *Separation and Purification Technology*, v. 40, pp. 183-189, 2004.

7. APÊNDICE A

Nesta seção são apresentadas as curvas de calibração utilizadas nos experimentos de PV. Elas foram construídas com solução de estireno sintética e relacionam a área medida pelo cromatógrafo com a concentração de orgânico.

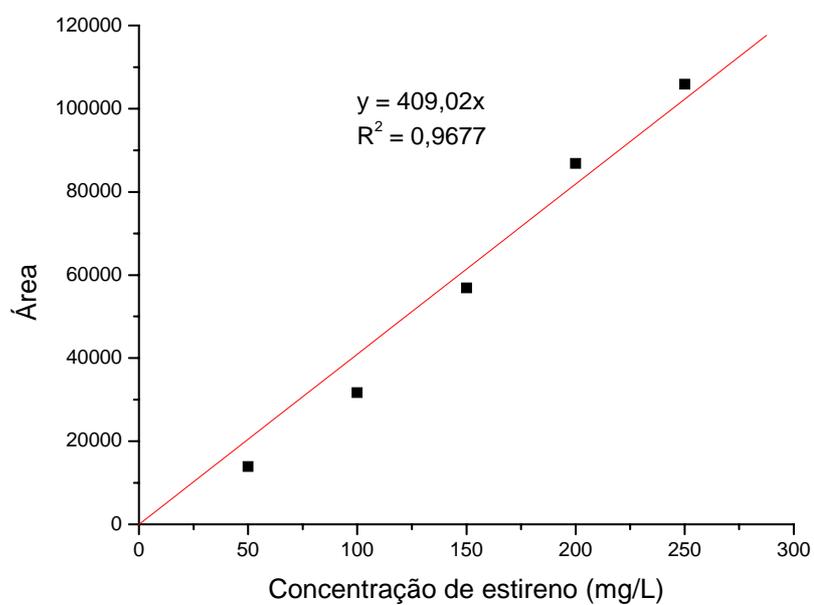


Figura A. 1 - Curva de calibração utilizada nos testes de PV com membrana de PVMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1 e 2

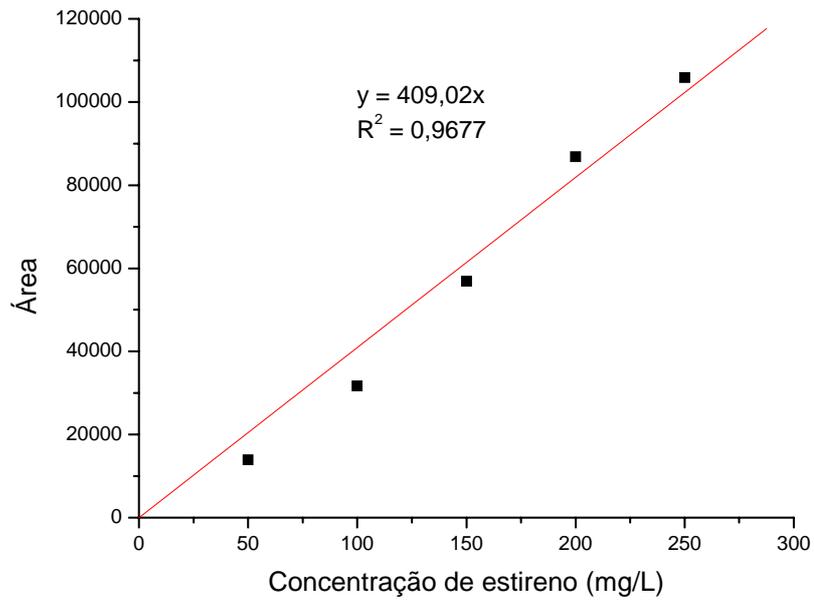


Figura A. 2 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1

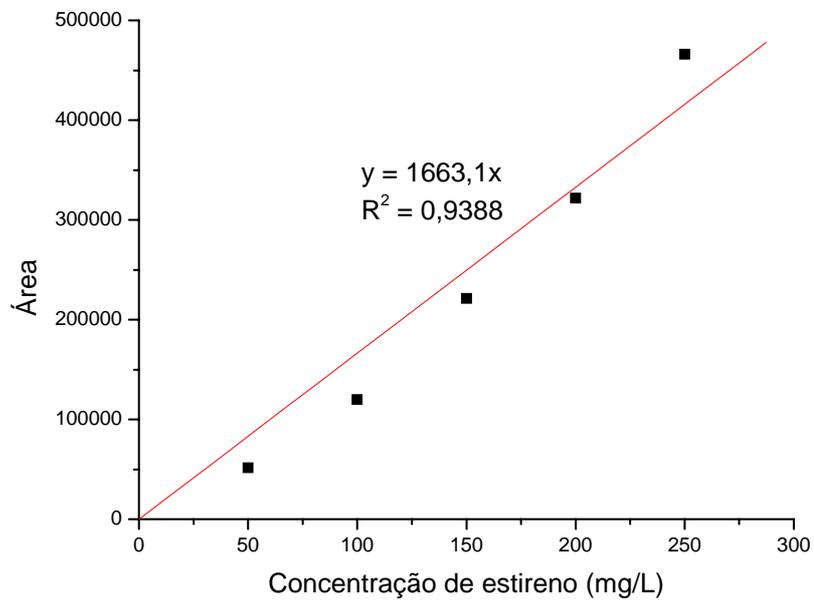


Figura A. 3 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, solução sintética de estireno, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2

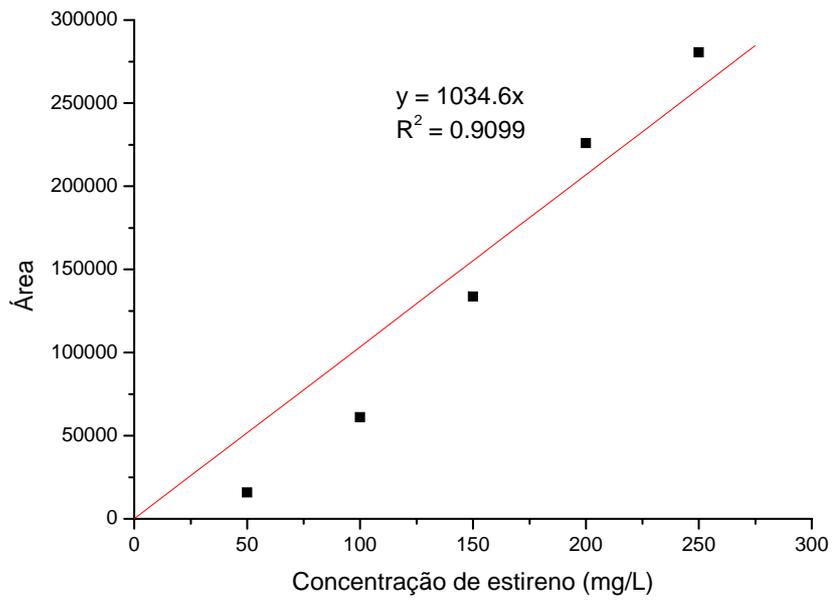


Figura A. 4 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1

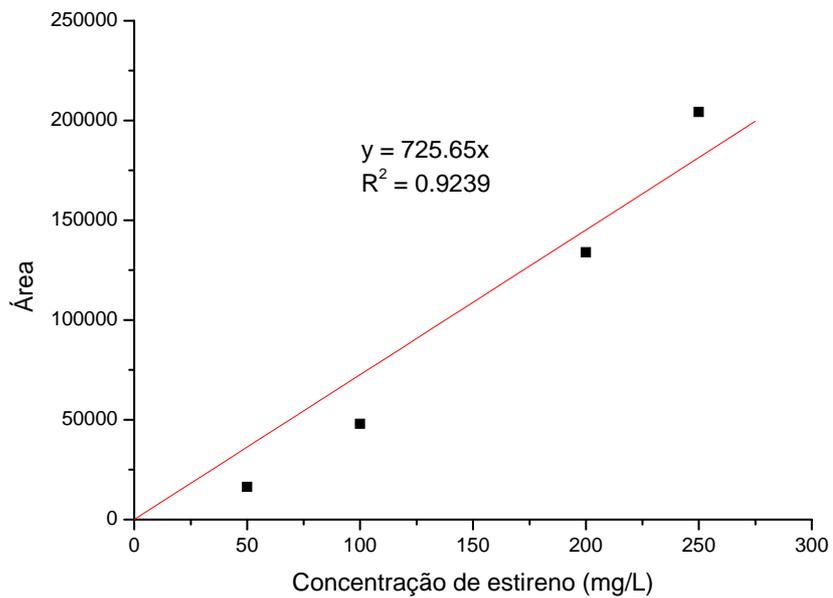


Figura A. 5 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2

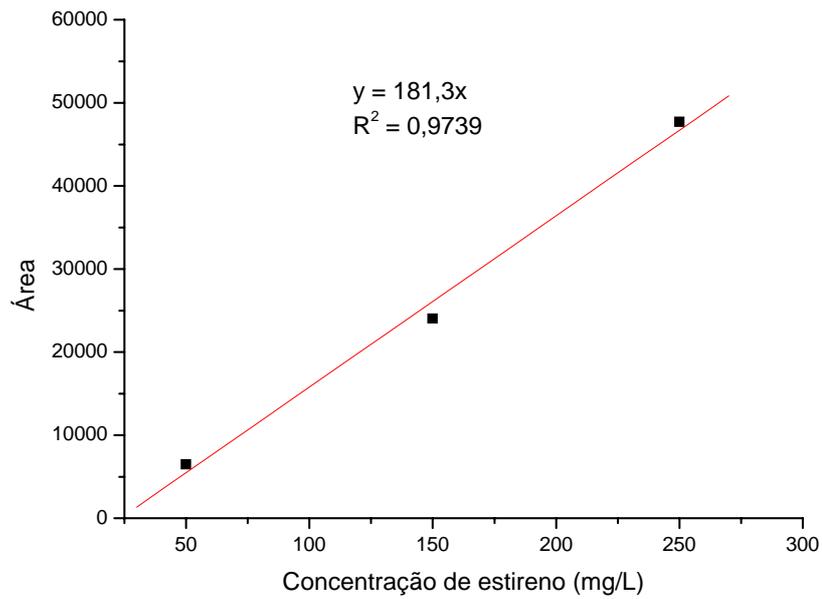


Figura A. 6 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -196^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 3 e 4

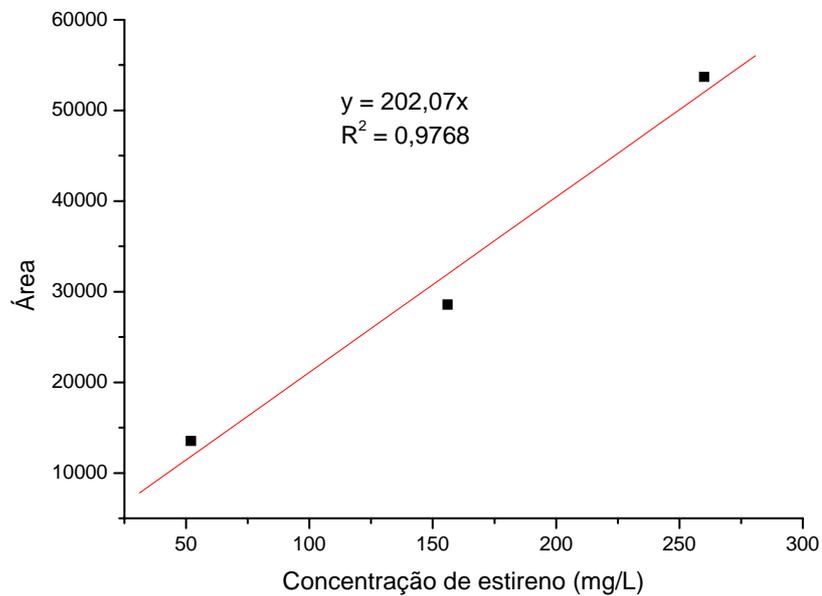


Figura A. 7 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = -117^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1, 2 e 3

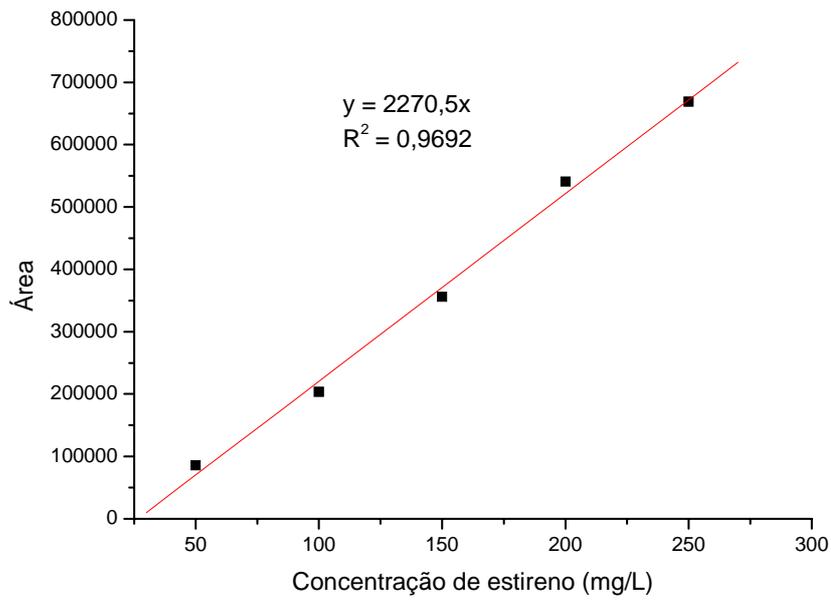


Figura A. 8 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -117^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 1

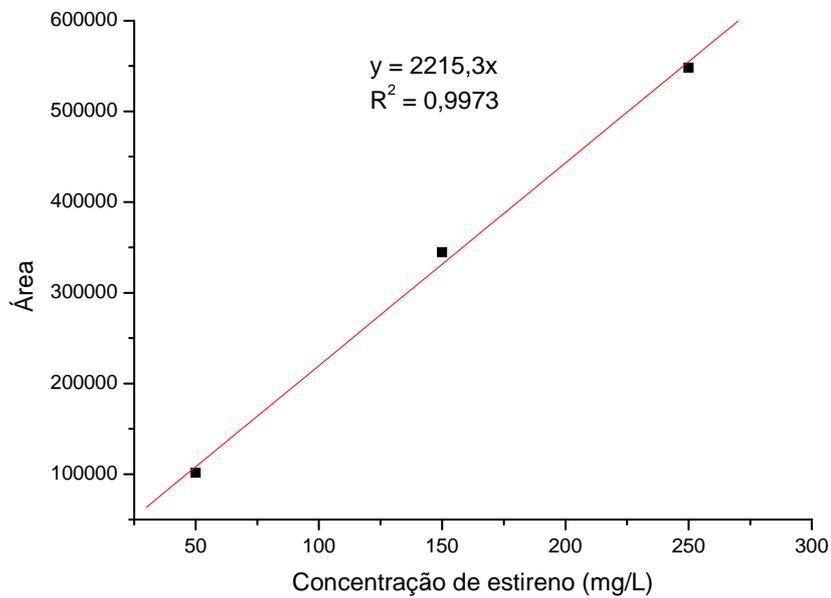


Figura A. 9 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente industrial, $T_{CP} = -117^{\circ}C$ e vácuo de 0,0751 mmHg – Teste 2 e 3

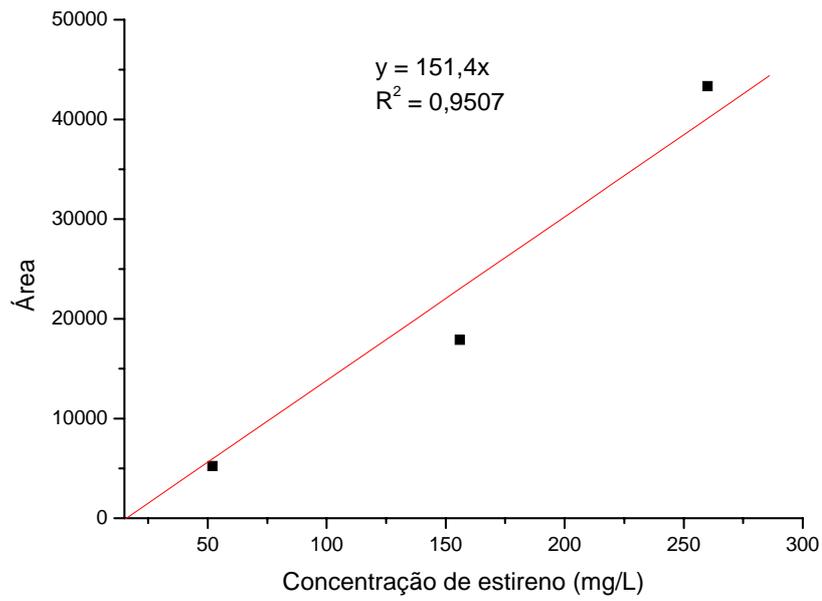


Figura A. 10 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = 196^{\circ}C$ e vácuo de 1 mmHg

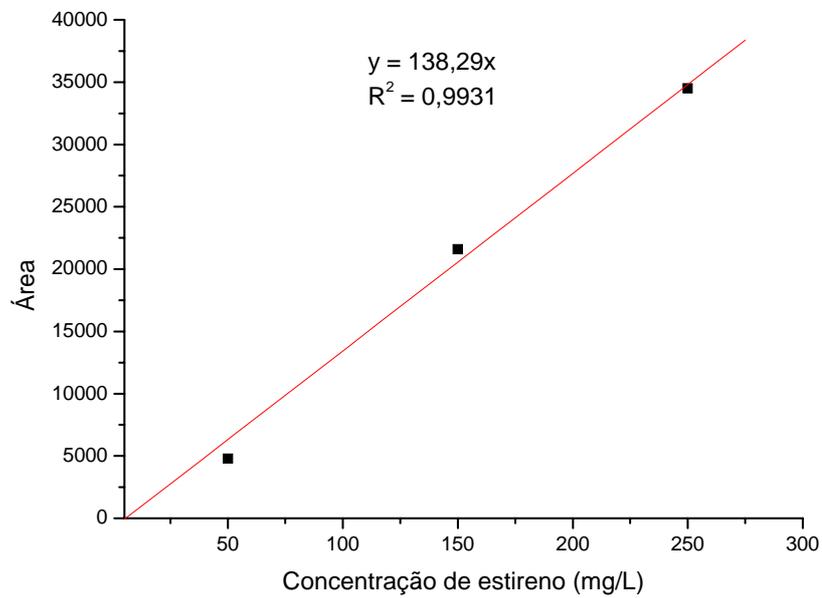


Figura A. 11 - Curva de calibração utilizada no teste de PV com membrana de PDMS, efluente sintético, $T_{CP} = 196^{\circ}C$ e vácuo de 3 mmHg

8. APÊNDICE B

Nesta seção são apresentados o número de experimentos realizados e os resultados obtidos com os testes de pervaporação realizados com coleta de permeado a -196°C e a -117°C e pressão de permeado de 0,0751 mmHg.

Tabela B. 1 - Resultados dos testes de PV com solução de estireno sintética, $T_{CP} = -196^{\circ}\text{C}$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados / Membrana	PVMS (espessura de 238 μm)		PDMS (espessura de 250 μm)	
	Teste 1	Teste 2	Teste 1	Teste 2
Xa	0,000035	0,000038	0,000051	0,000027
Ya	0,09	0,05	0,10	0,03
Fluxo permeado ($\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$)	12,77	12,47	9,41	11,06
Fluxo de estireno ($\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$)	1,12	0,59	0,99	0,36
α	2.715	1.327	2.303	1.263
$\text{Kg}.10^6$ (m/s)	8,78	4,38	5,39	3,76

Tabela B. 2 - Resultados dos testes de PV com efluente real, $T_{CP} = -196^{\circ} C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados / Membrana	LOTE 1		LOTE 2	
	Teste 1	Teste 2	Teste 1	Teste 2
Xa	0,000024	0,000038	0,000023	0,000023
Ya	0,23	0,19	0,13	0,10
Fluxo permeado ($g/m^2.h$)	9,23	10,05	10,51	9,19
Fluxo de estireno ($g/m^2.h$)	2,14	1,90	1,35	0,89
α	12.386	6.137	6.303	4.584
$Kg.10^6$ (m/s)	24,40	13,90	16,00	10,60

Tabela B. 3 - Resultados dos testes de PV com $T_{CP} = -117^{\circ} C$ e vácuo de 0,0751 mmHg

Resultados / Membrana	Sintético			Real		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1 Lote 1	Teste 2 Lote 3	Teste 3 Lote 3
Xa	0,000044	0,000053	0,000054	0,000056	0,000043	0,000039
Ya	0,09	0,01	0,16	0,18	0,01	0,03
Fluxo permeado ($g/m^2.h$)	5,65	8,12	8,42	4,64	5,06	7,38
Fluxo de estireno ($g/m^2.h$)	0,50	0,10	1,36	0,82	0,06	0,22
α	2.185	227	3.598	3.890	275	797
$Kg.10^6$ (m/s)	3,12	0,51	7,05	4,12	0,38	1,58

9. APÊNDICE C

A seguir é apresentada a descrição do modelo matemático simplificado utilizado para o cálculo dos valores teóricos de fluxo permeado em função da pressão de permeado do processo de pervaporação. A modelagem foi baseada nas equações de transferência de massa de Maxwell Stefan considerando a não idealidade da solução e efeito de polarização de concentração insignificante.

No modelo definiu-se a água como o componente 1 e o estireno como o componente 2. A Equação 8, a Equação 9, a Equação 10 e a Equação 11 referem-se ao equilíbrio de fases entre as fases fluidas e a membrana. Os parâmetros de transporte utilizados foram o coeficiente de transferência de massa da água na membrana, representado por K_{13} e pela Equação 12, e o coeficiente de transferência de massa do estireno na membrana, representado por K_{23} e pela Equação 13. A Equação 14 e a Equação 15 representam o equilíbrio entre a força motriz e as forças de fricção, ou seja, as equações de Stefan-Maxwell simplificadas para equações por diferenças (WESSELINGH e KRISHMA, 1990). Como equações auxiliares tem-se a Equação 20, a Equação 21, a Equação 22 e a Equação 23, as quais representam os fluxos permeados e as relações entre as pressões parciais dos componentes no lado do permeado.

$$X_{1_0} = \frac{X^{\wedge}_1 \times \gamma^{\wedge}_1}{\gamma_1}$$

Equação 8

$$X_{2_0} = \frac{X^{\wedge}_2 \times \gamma^{\wedge}_2}{\gamma_2}$$

Equação 9

Onde: X_{1_0} = fração molar da água na interface alimentação/membrana
 X_{2_0} = fração molar do estireno na interface alimentação/membrana
 γ^{\wedge}_1 = coeficiente de atividade da água na solução de alimentação
 γ^{\wedge}_2 = coeficiente de atividade do estireno na solução de alimentação
 γ_1 = coeficiente de atividade da água na membrana
 γ_2 = coeficiente de atividade do estireno na membrana

X_1 = fração molar da água na solução de alimentação

X_2 = fração molar do estireno na solução de alimentação

$$X_{1\delta} = \frac{P_1}{\gamma_1 \times P^0_1}$$

Equação 10

$$X_{2\delta} = \frac{P_2}{\gamma_2 \times P^0_2}$$

Equação 11

Onde: $X_{1\delta}$ = fração molar da água na interface membrana/permeado

$X_{2\delta}$ = fração molar do estireno na interface membrana/permeado

P_1 = pressão parcial da água no permeado em “Pa”

P_2 = pressão parcial do estireno no permeado em “Pa”

P^0_1 = pressão de saturação da água pura em “Pa”

P^0_2 = pressão de saturação do estireno puro em “Pa”

$$K_{13} = \frac{D_{13}}{\delta}$$

Equação 12

$$K_{23} = \frac{D_{23}}{\delta}$$

Equação 13

Onde: K_{13} = coeficiente de transferência de massa da água através da membrana em “m/s”

K_{23} = coeficiente de transferência de massa do estireno através da membrana em “m/s”

D_{13} = difusividade da água através da membrana em “m²/s”

D_{23} = difusividade do estireno através da membrana em “m²/s”

δ = espessura da membrana em “m”

$$\frac{\Delta(\gamma_1 X_1)}{\gamma_1 X_1} = X_3 \times \frac{\overline{-V_1}}{K_{13}}$$

Equação 14

$$\frac{\Delta(\gamma_2 X_2)}{\gamma_2 X_2} = X_3 \times \frac{\overline{-V_2}}{K_{23}}$$

Equação 15

Onde:

$$\Delta(\gamma_1 X_1) = \gamma_{1\delta} X_{1\delta} - \gamma_{1o} X_{1o}$$

Equação 16

$$\Delta(\gamma_2 X_2) = \gamma_{2\delta} X_{2\delta} - \gamma_{2o} X_{2o}$$

Equação 17

$$\overline{\gamma_1 X_1} = \frac{\gamma_{1\delta} X_{1\delta} + \gamma_{1o} X_{1o}}{2}$$

Equação 18

$$\overline{\gamma_2 X_2} = \frac{\gamma_{2\delta} X_{2\delta} + \gamma_{2o} X_{2o}}{2}$$

Equação 19

Onde: X_3 = concentração da membrana em fração molar

$\overline{V_1}$ = velocidade média de atrito da água com a membrana em “m/s”

$\overline{V_2}$ = velocidade média de atrito do estireno com a membrana em “m/s”

$$N_1 = \overline{V_1} \times C_m \times \overline{X_1}$$

Equação 20

$$N_2 = \overline{V_2} \times C_m \times \overline{X_2}$$

Equação 21

$$P = P_1 + P_2$$

Equação 22

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\overline{V}_1 \times \overline{X}_1}{\overline{V}_2 \times \overline{X}_2}$$

Equação 23

Onde: N_1 = fluxo permeado molar da água
 N_2 = fluxo permeado molar do estireno
 C_m = concentração total da membrana em “mol/m³”
 P = pressão total de permeado em “Pa”

Como simplificação, para o modelo se considera que não há atrito entre as moléculas de estireno e de água, visto que suas quantidades são muito pequenas frente à quantidade de membrana que existe na fase membrana. As soluções na fase vapor são consideradas ideais. Os coeficientes de atividade do estireno e da água na membrana foram considerados constantes. O efeito de polarização por concentração na alimentação é moderado e não necessita ser considerado. A membrana é considerada sem movimento e sua fração molar é calculada com base no número de meros do polímero.

Os coeficientes de atividade da água, na solução de alimentação e na membrana, e os coeficientes de transferência de massa da água através da membrana foram reportados de WESSELINGH e KRISHMA (1990). Os valores de γ_2 e de K_{23} foram estimados ou medidos por NIJHUIS (1990) para o tolueno e considerados representativos para o estireno, uma vez que o mesmo apresenta similaridade de fórmula química com o tolueno. O valor do coeficiente de atividade do estireno em água (γ_2') foi estimado a partir da Equação 24, de acordo com NIJHUIS (1990) *apud* equações de Van Laar e Margules para soluções aquosas diluídas. O valor da concentração da membrana foi arbitrado com base no número de meros, utilizando como primeira tentativa o valor indicado por WESSELINGH e KRISHMA (1990). Os dados utilizados para a temperatura da alimentação, concentração da alimentação e espessura da membrana foram reportados dos testes experimentais.

$$\gamma_2^* = \frac{1}{X_2}$$

Equação 24

Onde: X_2 = concentração de saturação do estireno na água em fração molar

Os dados utilizados são listados a seguir:

- $\delta = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
- $T_{\text{alim}} = 25^{\circ}\text{C}$
- $C_m = 120 \text{ mol/m}^3$
- $\gamma_1^* = 1$
- $\gamma_2^* = 19.918$
- $\gamma_1 = 125$
- $\gamma_2 = 2$
- $P_1^0 = 3.166 \text{ Pa (24 mmHg)}$
- $P_2^0 = 797 \text{ Pa (6 mmHg)}$
- $X_2^* = 8,36 \cdot 10^{-6}$
- $K_{13} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
- $K_{23} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$

10. APÊNDICE D

Com o objetivo de realizar o tratamento da corrente de concentrado resultante do processo de pervaporação, foi estudada a aplicação dos processos de microfiltração, nanofiltração, osmose inversa e coagulação/floculação, além da aplicação do processo de oxidação com reativo de Fenton apresentada anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

10.1. EXPERIMENTOS DE MICROFILTRAÇÃO

Os testes de microfiltração foram realizados com o objetivo de possibilitar o reuso da água após a remoção de estireno do efluente. Portanto, a eficiência na remoção de poluentes foi avaliada utilizando os diferentes parâmetros analíticos de acompanhamento, conforme descrito no Capítulo 3. Foram realizados dois testes de MF para confirmação dos resultados. Os resultados obtidos apresentaram variação máxima de 5% entre as duplicatas realizadas.

A membrana utilizada é constituída de poli(imida) e apresenta diâmetro de poros igual a 0,30 μm . A compactação da membrana de MF foi realizada na pressão de 1,5 bar durante o tempo de 2 h. A partir da estabilização do fluxo permeado, determina-se a permeabilidade hidráulica da membrana, como mostrado na Figura D. 1. O coeficiente angular da reta é a permeabilidade da membrana, como indicado na Equação 7 da seção 2.5.1, a qual apresentou o valor de, aproximadamente, 50 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$.

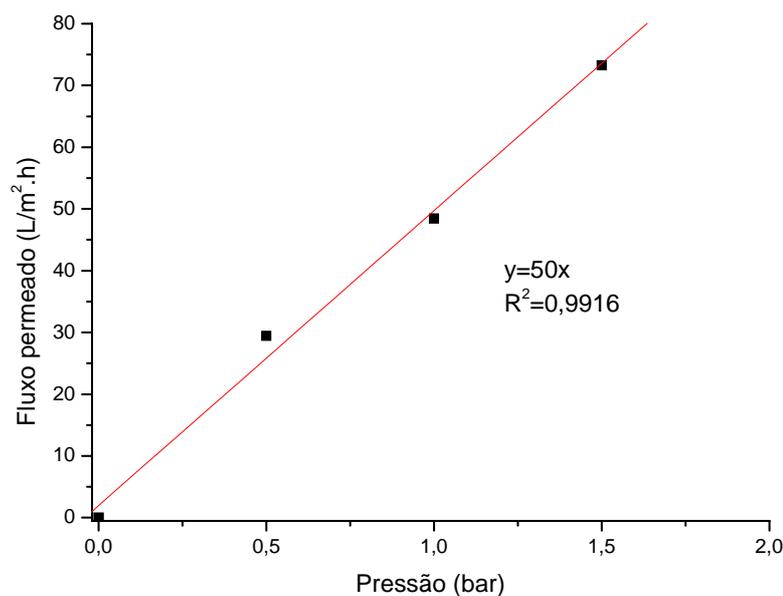


Figura D. 1 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de MF

As análises monitoradas foram DQO, ST e turbidez. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela D. 1. É possível observar que a maior remoção obtida foi para a análise de turbidez, a qual foi de quase 100%. Para a análise de ST, a remoção ficou por volta de 20% e praticamente não houve remoção de DQO. Estes resultados indicam que os sólidos suspensos foram retidos, mas diversos componentes solúveis estão presentes, os quais não podem ser retidos pela membrana de MF e são responsáveis pelos elevados valores de DQO. Face à presença de componentes solúveis, optou-se para a utilização de membrana com menor tamanho de poros, como descrito nos próximos itens.

Tabela D. 1 – Resultados obtidos durante a microfiltração do efluente

Análises	Alimentação Lote 2	Permeado
DQO (mg/L)	2.170	2.160
ST (mg/L)	70	57
Turbidez (NTU)	1,55	0,02

10.2. EXPERIMENTOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

A avaliação dos processos de NF e OI teve como objetivo reduzir os valores de DQO do efluente proveniente da indústria de SBR. Desta forma, possibilitaria o reuso da água após a remoção de estireno. Foram realizados dois testes de NF e dois de OI para confirmação dos resultados. Os resultados obtidos apresentaram variação máxima de 5% entre as duplicatas realizadas.

Como realizado na MF, as permeabilidades hidráulicas das membranas foram inicialmente avaliadas através do teste de permeação com água pura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura D. 2 e na Figura D. 3. Os valores de permeabilidade encontrados para as membranas de NF (NF-90) e de OI (MX07) foram de aproximadamente 2,0 e 3,0 L/m².h.bar, respectivamente.

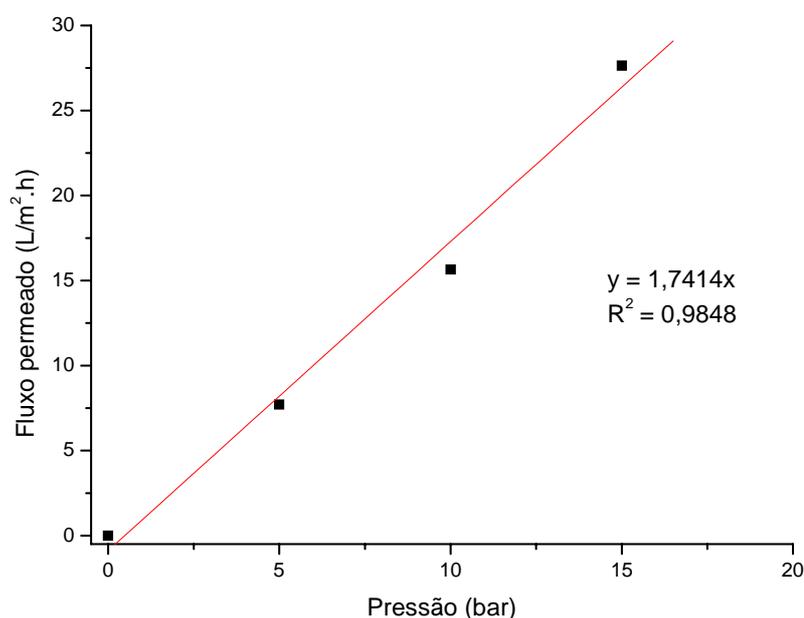


Figura D. 2 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de NF

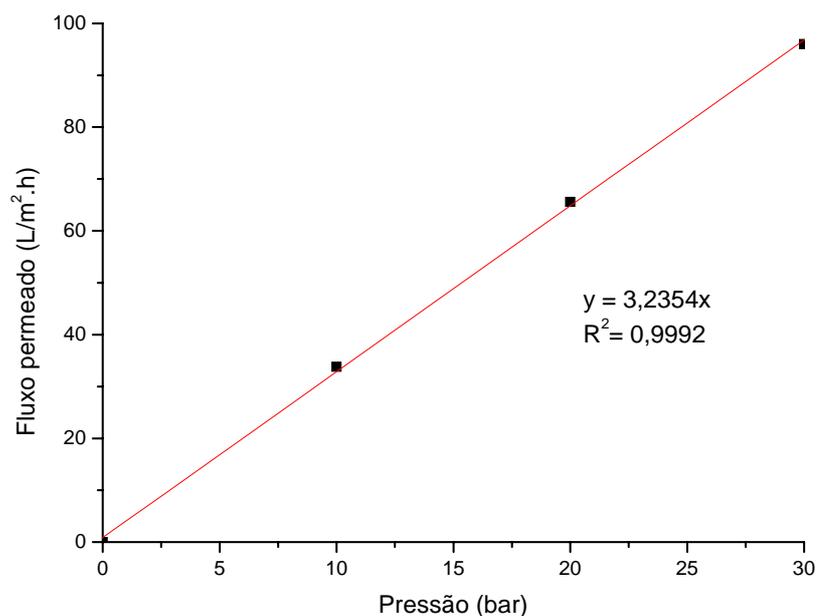


Figura D. 3 – Medida de permeabilidade hidráulica da membrana de OI

Nos experimentos de avaliação da remoção de DQO, os resultados obtidos para o efluente indicaram um valor de DQO igual a 2.010 mg/L (Lote 2). Entretanto, os valores de DQO para as correntes de permeado da NF e da OI foram de 1.520 e 1.870 mg/L, respectivamente, correspondendo a reduções de aproximadamente 25% e 7%. Portanto, a remoção de DQO não foi possível, pois os componentes estão permeando através das membranas pelo mecanismo de solução e difusão.

Os resultados obtidos com os processos de MF, NF e OI mostram que o efluente é composto, basicamente, por substâncias dissolvidas e de pequena massa molar. A permeação destas substâncias pela membrana de OI, mostra que estas substâncias têm características organofílicas, que as possibilita serem transportadas através da membrana pelos mecanismos de solução-difusão. Neste caso, a separação não ocorre em função do tamanho das espécies, mas pela afinidade destas com o material da membrana. Portanto, o uso de processos que realizem a separação de compostos pela exclusão de tamanho dos mesmos não será eficiente para a redução de DQO e reuso do efluente, bem como, deve ser evitada a utilização de membranas que apresentem afinidade com estes compostos e permitam sua passagem pelo mecanismo de solução e

difusão. Estes resultados limitam a escolha dos processos com membranas e dificultam o tratamento do efluente. Uma alternativa, considerando a baixa volatilidade dos componentes presentes no efluente exaurido do estireno, é a remoção da água por processos como evaporação osmótica, mas sua utilização foge ao escopo desta tese. A alternativa investigada foi a utilização de processos tradicionais como coagulação e floculação, conforme discutido nos próximos itens, e de oxidação por Fenton, apresentando no Capítulo 4 seção 4.3..

10.3. EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados com o intuito de avaliar a remoção de DQO do efluente oriundo da indústria de SBR. Este processo é bastante aplicado no tratamento de águas e efluentes. Ademais, com o processo de coagulação/floculação é possível, além da remoção de partículas, a redução de COT, de cor e de turbidez de um efluente, dependendo das características do mesmo. STEPHENSON e DUFF (1996), em seu trabalho de tratamento de um efluente da indústria de celulose e papel, atingiram remoções de 88% de COT e 90 a 98% da cor e da turbidez do efluente com a utilização do processo de coagulação e floculação.

Os testes de coagulação e floculação foram realizados com efluente industrial do Lote 3. A Tabela D. 2 e a Tabela D. 3 apresentam os melhores resultados atingidos com os coagulantes Tanfloc SG e cloreto férrico, respectivamente. O valor de pH mais adequado, em ambas as situações, foi entre 8,0 e 8,5. A Tabela D. 2 e a Tabela D. 4 mostram os testes com Tanfloc SG e cloreto férrico, respectivamente, em que houve a presença de flocos brancos. Tal fato indica suspeita da presença de pequena quantidade de látex no efluente estudado. As demais situações testadas estão apresentadas no Apêndice E, da Tabela E. 1 até a Tabela E. 8.

Comparando-se a Tabela D. 2 com a Tabela D. 3, observa-se que dentro das mesmas condições experimentais o desempenho do Tanfloc SG e do cloreto férrico foi semelhante. A formação de flocos ocorreu dentro da faixa de concentração de Tanfloc SG de 10 a 60 mg/L e de cloreto férrico de 25 a 50 mg/L. Entretanto, com o uso do Tanfloc SG não houve a formação de flocos na superfície, apenas flocos suspensos em flutuação, os quais dificultam a clarificação do efluente. Ademais, o custo econômico do Tanfloc SG é maior do que o do cloreto férrico.

Sendo assim, o uso do cloreto férrico como coagulante seria mais adequado para a realização do processo de coagulação/floculação. No entanto, todas as condições testadas indicaram a presença significativa de flocos na superfície e de flocos suspensos no efluente. A densidade dos flocos é baixa, resultando em uma baixa velocidade de sedimentação, apesar dos flocos serem grandes e bem formados. A baixa tendência à sedimentação dos flocos pode ser correlacionada com o material orgânico de baixa densidade, utilizado na produção do elastômero. No entanto, a formação de flocos decantáveis é primordial para o uso do processo de coagulação/floculação, indicando, desta forma, que outro processo deve ser empregado no tratamento do efluente em questão.

Tabela D. 2 – Resultados da atuação do Tanfloc SG no processo de coagulação e floculação – Teste 2

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
	130 rpm	3 min	30 rpm	15 min
Concentração de Tanfloc SG (mg/L)			Formação de Flocos	
10			suspensos, flocos brancos	
20			suspensos, flocos brancos	
30			suspensos	
40			suspensos	
50			suspensos	
60			suspensos	

Tabela D. 3 – Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 7

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
8-8,5	130 rpm	3 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
25			flocos na superfície	
30			flocos na superfície	
35			flocos na superfície	
40			flocos na superfície	
45			flocos na superfície	
50			flocos na superfície	

Tabela D. 4 – Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 8

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
7-7,5	130 rpm	3 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	5		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	
	10		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	
	15		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	
	20		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	
	25		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	
	30		flocos na superfície e suspensos com coloração esbranquiçada	

APÊNDICE E

Nesta seção são apresentadas as diferentes condições testadas para aplicação do processo de coagulação/floculação na clarificação do efluente estudado. Foram utilizados dois tipos de coagulantes: o Tanfloc SG e o cloreto férrico. Os parâmetros modificados e monitorados durante os experimentos foram: a concentração de coagulante, os tempos e as rotações das etapas de mistura rápida e lenta, o pH e a formação de flocos.

Tabela E. 1 – Resultados da atuação do Tanfloc SG no processo de coagulação e floculação–Teste 1

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
10-11	125 rpm	1 min	30 rpm	15 min
Concentração de Tanfloc SG (mg/L)			Formação de Flocos	
	0,5		não ocorreu	
	10		não ocorreu	
	20		não ocorreu	
	30		não ocorreu	
	40		não ocorreu	
	50		não ocorreu	
	60		não ocorreu	
	70		não ocorreu	
	80		não ocorreu	
	90		não ocorreu	
	100		não ocorreu	

Tabela E. 2–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 1

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
10-11	100 rpm	1 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	1		não ocorreu	
	10		não ocorreu	
	20		não ocorreu	
	30		não ocorreu	
	40		não ocorreu	
	50		não ocorreu	
	120		poucos flotados	
	125		alguns flocos na superfície	
	130		alguns flocos na superfície	
	135		alguns flocos na superfície	

Tabela E. 3–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 2

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
10-11	150 rpm	1 min	40 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	30		não ocorreu	
	40		não ocorreu	
	50		não ocorreu	
	100		não ocorreu	
	150		flocos na superfície	

Tabela E. 4–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 3

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
	150 rpm	1 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	10		não ocorreu	
	20		não ocorreu	
	30		não ocorreu	
	40		não ocorreu	
	50		não ocorreu	
	100		não ocorreu	
	110		flocos na superfície	
	120		flocos na superfície	
	130		flocos na superfície	
	140		flocos na superfície	
	150		flocos na superfície	
	160		flocos na superfície	

Tabela E. 5–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 4

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
	125 rpm	1 min	30 rpm	15 min
10-11				
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	115		alguns flocos na superfície	
	120		alguns flocos na superfície	
	125		alguns flocos na superfície	
	130		alguns flocos na superfície	
	135		alguns flocos na superfície	
	140		alguns flocos na superfície	

Tabela E. 6–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 5

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
	135 rpm	3 min	15 rpm	15 min
8-8,5				
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
	25		não ocorreu	
	30		não ocorreu	
	35		não ocorreu	
	40		não ocorreu	
	45		não ocorreu	
	50		não ocorreu	

Tabela E. 7–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 6

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
8-8,5	135 rpm	3 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
25			suspensos	
30			suspensos	
35			suspensos	
40			suspensos e pequenos	
45			suspensos e muito pequenos	
50			suspensos, quase imperceptíveis	

Tabela E. 8–Resultados da atuação do cloreto férrico no processo de coagulação/floculação–Teste 9

pH	Mistura Rápida		Mistura Lenta	
6,6	130 rpm	3 min	30 rpm	15 min
Concentração de FeCl ₃ (mg/L)			Formação de Flocos	
5			não ocorreu	
10			não ocorreu	
15			não ocorreu	
20			não ocorreu	
25			não ocorreu	
30			não ocorreu	