UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo
de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso

VERSÃO CORRIGIDA

SÃO CARLOS

2017

AMANDA FRANZONI MARQUES

Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo
de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
De São Carlos, da Universidade de São Paulo,
Como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e
Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali

São Carlos, SP

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

F357p Franzoni Marques, Amanda
Pós-tratamento por membranas da água residuária do
processo de tingimento de indústria têxtil com vistas
ao reuso / Amanda Franzoni Marques; orientador Marco
Antonio Penalva Reali. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de
Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2017.

1. Efluente têxtil. 2. membranas. 3. nanofiltração.
4. reuso de água. 5. industria textil. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **AMANDA FRANZONI MARQUES**

Título da dissertação: "Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso"

Data da defesa: 18.09.2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Marco Antonio Penalva Reali**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Dr. **Marcus Cesar Avezum Alves de Castro**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/Unesp – Rio Claro)

Aprovado

Prof. Dr. **João Sérgio Cordeiro**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – São Carlos)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
Carlos Alberto e Maria Angélica,
pelo amor e apoio incondicional durante esses anos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, por me guiar, me dar forças e esperança em toda a minha jornada.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali, pela paciência, apoio, orientação, mas principalmente por me ensinar a importância da humildade e da base teórica para construção de um trabalho.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Maria Angélica, por acreditarem nos meus sonhos e nunca medirem esforços para que eu os alcançassem, pelo amor e por me ensinar a ser forte em todas as situações.

À indústria, por abrir as portas para a realização desse trabalho, por financiar os equipamentos e análises realizadas e também por ceder um espaço no laboratório para a realização dos ensaios finais. A todos os técnicos do laboratório pela força e apoio durante dias e madrugadas de trabalho.

À minha irmã, Rafaela, pela amizade, apoio e amor durante esses anos que passamos longe.

Às minhas amigas Marcela Rodrigues, Juliane Fernandes e Monica Assalin por aguentarem meu mau humor, minhas crises de estresse e principalmente por me acompanhar nas comilanças necessárias. Obrigada meninas por facilitarem minha vida e estarem sempre prontas pra me ajudar e me aconselhar no projeto, no trabalho e na vida.

Às minhas amigas de São Carlos Miriam Harumi, Pâmela Castilho, Ana Carolina, Erica Bianchi, Renata Bianchi e Aline Botasso pela paciência em me ouvir e me acalmar durante as épocas de desespero.

Às minhas amigas que mesmo de longe acompanharam toda a jornada, Ludmilla Fernandes, Hannah Beatriz, Tathiane Negri, Teresa Sasaki e Larissa Harada. O apoio de vocês foi essencial.

*“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não
existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz.”*

(Ayrton Senna)

RESUMO

MARQUES, Amanda Franzoni. **Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso.** Dissertação [Mestrado em Hidráulica e Saneamento] - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A indústria têxtil é caracterizada por seu grande consumo de água e descarte de efluentes. Nesse trabalho foram mapeadas as oportunidades de reúso de água dentro da indústria têxtil de estudo. A partir desse mapeamento e dos requisitos de cada uso, foi proposto o reúso de água para lavagem de pisos e equipamentos; irrigação de jardim; preparo de banhos de tingimento e banho químico; preparo de goma; uso nas caixas de lavagem do processo de tingimento; torre de resfriamento; e descarga em vasos sanitários. O maior consumo de água ocorre no tingimento dos fios. Atualmente todo efluente gerado por esse processo é encaminhado para a Estação de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) e tratado por flotação por ar dissolvido (FAD). O efluente da ETAR não apresenta características que possibilitem o reúso, para isso foi estudado o uso de filtração sob pressão por membranas. Foram testadas cinco combinações diferentes de membrana envolvendo membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). A melhor configuração foi usando membrana de MF (0,05 μ m) seguida de membrana de NF (200Da). A membrana de NF foi capaz de remover em média 68% de cálcio, 45% de condutividade, 35% da DBO bruta, 40% da DQO bruta, 62% de dureza, 48% de magnésio, 42% dos SDT, 74% de sulfato e 36% de turbidez. No entanto, o permeado não apresentou qualidade adequada para reúso direto nos processos de tingimento da indústria, pois apresentou uma elevada concentração de matéria orgânica (DBO bruta 1.266mg O₂.L⁻¹) e sais (condutividade: 8.000 μ S cm⁻¹), sendo recomendável estudos adicionais com incorporação de etapa de tratamento biológico anterior à filtração em membranas de osmose reversa, ou até mesmo de nanofiltração com eventual posterior diluição, para se avaliar a possibilidade de reúso direto no processo de tingimento. Por outro lado, a água obtida após a filtração em membrana de MF apresenta qualidade compatível com reúso para lavagens de pisos e equipamentos e descargas em vasos sanitários.

Palavras chave: Efluente têxtil, membranas, nanofiltração, reúso de água, indústria têxtil

ABSTRACT

MARQUES, Amanda Franzoni. **Membranes Treatment of wastewater from the dyeing process of the textile industry with a view to reuse.** Dissertação [Mestrado em Hidráulica e Saneamento] - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The textile industry is characterized by high consumption of water and the disposal of effluents. In this work, it was mapped the opportunities for water reuse in a typical textile industry placed in São Carlos City, Brazil. Using the mapping and the requirements of each use, it was proposed the reuse of water to wash floors and equipment; garden irrigation; preparation of dyeing baths and chemical bath; preparation of sizing; use in the washing of the dyeing process; cooling tower; and discharged into toilets. The highest water consumption occurs in dyeing process. Currently all effluent generated by this process is sent to the Wastewater treatment plant (WWTP) of the industry and treated by dissolved air flotation (DAF). The effluent of the WWTP does not have characteristics that make possible the reuse, for this it was studied the use of filtration under pressure by membranes. Five different membrane combinations involving microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) membranes were tested. The best configuration was using a MF membrane (0.05 μ m) followed by NF membrane (200Da). The NF membrane was able to remove on average 68% of calcium, 45% of conductivity, 35% of crude BOD, 40% of crude COD, 62% of hardness, 48% of magnesium, 42% of SDT, 74% of Sulfate and 36% turbidity, however, the permeate does not have sufficient quality for direct reuse in the dying process, because it presents a high concentration of organic matter (gross BOD 1,266mg O₂ .L⁻¹) and salts (conductivity: 8.000 μ S cm⁻¹), but it is recommended that additional studies incorporate a biological treatment step prior to filtration in reverse osmosis membranes, or even nanofiltration with eventual dilution, to evaluate the possibility of direct reuse in the dyeing process. On the other hand, the water obtained after MF membrane filtration presents quality compatible with reuse for floor washes and equipment and discharges in toilets.

Keywords: Textile effluent, membranes, nanofiltration, water reuse, textile industry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio operacional de filtração em membranas semipermeáveis	4
Figura 2 - Comparação da faixa de filtração para quatro métodos MF, UF, NF e OR	6
Figura 3 - Processo de separação em uma membrana porosa.	7
Figura 4 - Diagrama esquemático dos modos de filtração (a) filtração tangencial e (b) filtração perpendicular	7
Figura 5 - Esquema ilustrativo de operação de uma unidade de MF tangencial em circuito fechado.....	8
Figura 6 - Esquema ilustrativo de operação de uma unidade de MF tangencial em circuito aberto	8
Figura 7 - Principais mecanismos de colmatção em membrana porosas	10
Figura 8 - Diagrama representativo das principais etapas do processo produtivo da indústria têxtil com representação de seus principais constituintes e das características da água residuária gerada em cada etapa	13
Figura 9 - Processo produtivo na indústria têxtil objeto do presente estudo de caso	24
Figura 10 – Diagrama representativo do tratamento de águas residuárias existente na indústria objeto de estudo	26
Figura 11 - Diagrama das etapas do projeto de pesquisa	27
Figura 12 - Esquema ilustrativo de uma das colunas do flotatesto utilizado nos testes de flotação por ar dissolvido	32
Figura 13 – Imagem do filtro bag utilizado para simular a etapa de filtração a ser implantada	33
Figura 14 – Imagem do bag utilizado durante os ensaios de filtração	33
Figura 15 - Procedimento de lavagem inicial para uso da membrana NF2.....	35
Figura 16 - Sistema de filtração utilizado durante os ensaios de MF, UF e NF.....	36
Figura 17 - Método 1 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração ..	39
Figura 18 - Método 2 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração..	39
Figura 19 - Método 3 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração...	39
Figura 20 - Método 4 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quarta filtração.....	40
Figura 21 - Método 5 de lavagem química para a membrana de UF3 pós primeira filtração ..	40
Figura 22 - Método 6 de lavagem química para a membrana de UF3 pós segunda filtração ..	40
Figura 23 - Método 7 de lavagem química para a membrana de UF3 pós terceira filtração ...	41
Figura 24 - Método 8 de lavagem química para a membrana de UF3 pós quarta filtração	41

Figura 25 - Método 9 de lavagem química para a membrana de UF3 pós quinta filtração	41
Figura 26 - Método 10 de lavagem química para a membrana de UF3 pós sexta filtração	41
Figura 27 - Método de lavagem química adotado para a membrana NF conforme recomendação do fabricante	41
Figura 28 - Método de lavagem química adotado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1	42
Figura 29 - Método de lavagem química adotado da primeira à quinta lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	43
Figura 30 - Método de lavagem química adotado da sexta à décima lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	43
Figura 31 - Método de lavagem química adotado da décima à décima segunda lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	43
Figura 32 - Método de lavagem química adotado na décima terceira lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	43
Figura 33 - Método de lavagem química adotado na décima quarta lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	43
Figura 34 - Representação esquemática do uso atual da água dentro da indústria objeto de estudo.....	47
Figura 35 - Fluxo esquemático do uso atual da água dentro da indústria objeto de estudo com destaque dos potenciais pontos de reúso de água	48
Figura 36 - Gráfico representativo das curvas de absorbância dos principais banhos de tingimento contendo corantes utilizados na indústria de estudo	52
Figura 37 - Gráfico representativo da curva de absorbância da água residuária de entrada da ETAR a uma diluição de 1:10	53
Figura 38 - Gráfico representativo da variação de concentração de DQO, DBO e Sulfato entre fevereiro de 2015 e abril de 2017	53
Figura 39 - Amostras dos ensaios feitos para determinação da melhor combinação entre pH e dosagem de coagulante mantendo a dosagem de polímero constante. 1. pH 8,5; 2. pH 8,0; 3. pH 7,5.	57
Figura 40 - Curva de absorbância para os comprimentos de onda de 672 , 560 e 466 nm para diferentes dosagens de PAC e pH, mantendo a dosagem de polímero constante. 1. pH 8,5; 2. pH 8,0; 3. pH 7,5.	57
Figura 41 - Imagens das amostras coletadas após variação do polímero. Todas as amostras estão com pH 7,5 e dosagem de PAC de 905mg/L	58

Figura 42 - Gráfico de leitura de absorbância para cada amostra da imagem acima	58
Figura 43 - Gráfico representativo da variação do fluxo normalizado no decorrer do tempo para duas amostras da mesma água residuária, porém com pH 7,01 e 8,44 operando a 2 bar.	59
Figura 44 - Gráfico representativo da variação do fluxo de filtração com água deionizada em relação a variação da pressão exercida sobre a membrana.....	60
Figura 45 - Distribuição de tamanho de partícula do efluente após o filtro bag. (1) medida em número. (2) medida em volume.....	62
Figura 46 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo de filtração normalizado, na membrana NF1, com o efluente da membrana MF1 e da membrana UF3	64
Figura 47 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo de filtração no sistema de filtração por membrana com a membrana de MF1 operando a 3bar e com a membrana UF3 operando a 5bar	64
Figura 48 - Gráfico representativo da variação do fluxo de filtração com água deionizada em relação a variação da pressão exercida sobre as membranas MF1 e NF2.....	65
Figura 49 - Gráfico representativo da taxa de remoção pela membrana NF2 dos principais parâmetros de interesse para avaliação da aplicabilidade do reúso.....	67
Figura 50 – Imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana MF1 (esquerda), e imagem da amostra de água destilada usada como comparativo de visual (direita).....	68
Figura 51 – Imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana NF2 (esquerda), e da amostra de água destilada usada como comparativo de visual	68
Figura 52 - Imagem microscópica em que se observa o crescimento bacteriano em uma amostra do efluente tratado com a membrana NF2 após três dias de exposição ao ambiente .	69
Figura 53 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de MF1 e recuperação do fluxo após teste de lavagem química numero um	70
Figura 54 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 1 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração	71
Figura 55 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 2 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração	72
Figura 56 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 3 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração	73
Figura 57 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de MF1 e recuperação do fluxo após testes de lavagem química número dois.....	74
Figura 58 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 4 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração	75

Figura 59 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 5 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração	76
Figura 60 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 6 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração	77
Figura 61 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 7 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quarta filtração	78
Figura 62 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 8 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quinta filtração	79
Figura 63 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de UF3 e recuperação do fluxo após testes de lavagem química 3.....	80
Figura 64 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 9 de lavagem química para a membrana de UF3 pós primeira filtração	81
Figura 65 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 10 de lavagem química para a membrana de UF3 pós segunda filtração.....	82
Figura 66 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1	83
Figura 67 - Gráfico representativo da taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração	84
Figura 68 – Imagem da membrana MF1 após a primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração.....	85
Figura 69 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com água destilada a 50°C por 10min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração.....	85
Figura 70 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem química com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração.....	85
Figura 71 - Imagem da membrana MF1, após a quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração.....	87
Figura 72 - Imagem da membrana MF1, após a quinta filtração do primeiro ensaio de longa duração.....	87
Figura 73 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração	87
Figura 74 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1	89

Figura 75 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o segundo ensaio de longa duração.....	91
Figura 76 - Imagem da membrana MF1, após primeira filtração do segundo ensaio de longa duração.....	92
Figura 77 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após primeira filtração do segundo ensaio de longa duração	92
Figura 78 - Imagem da membrana MF1, após décima quarta filtração do segundo ensaio de longa duração.....	92
Figura 79 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após décima quarta filtração do segundo ensaio de longa duração	92
Figura 80 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana NF2	93
Figura 81 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água destilada após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana NF2	94
Figura 82 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2	95
Figura 83 – Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água destilada após cada ensaio de lavagem química durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2	96
Figura 84 - Imagem da membrana NF2 (1) virgem; (2) usada; (3) pós lavagem química conforme recomendação do fabricante.....	97
Figura 85 - Imagens obtidas por meio de MEV da camada superficial e de um corte transversal da membrana NF2 (1) virgem (camada superficial); (2) usada (camada superficial); (3) virgem (corte transversal); e (4) usada (corte transversal)	98
Figura 86 - Esquema ilustrativo de lavagem em contra corrente para processos fixados	99
Figura 87 - Proposição do fluxo de reúso de água baseado no layout atual da indústria e considerando restrições de armazenamento	102
Figura 88 - Fluxograma representativo da alternativa proposta de pós-tratamento para o efluente da ETAR com vistas ao reúso fora do processo produtivo de tingimento.....	104
Figura 89 - Fluxograma representativo da alternativa proposta de pós-tratamento para o efluente da ETAR com diluição com vistas ao reúso.....	104
Figura 90 - Imagem de uma unidade OR implantada em rack, similar a unidade de NF	105

Figura 91 - Imagem de uma unidade de NF implantada em container.....	105
Figura 92 – Imagem do efluente têxtil em suas principais fases de tratamento: (1) Efluente bruto do processo de tingimento; (2) efluente pós tratamento na ETAR e filtro bag 1µm; (3) efluente microfiltrado pela membrana MF1; e (4) efluente nanofiltrado pela membrana NF2	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Descrição dos tipos de membranas mais utilizados	6
Tabela 3.2 - Contaminantes típicos que podem resultar na ocorrência de depósitos à membrana	9
Tabela 3.3 - Aplicação típica para as tecnologias de separação por membranas no tratamento de efluentes.....	12
Tabela 3.4 - Caracterização das águas residuárias mais comuns de cada processo têxtil	14
Tabela 3.5 Características do efluente tratado biologicamente após os sistemas de tratamento com MF5, UF20 e MF5/UF20.....	15
Tabela 3.6 - Taxa de remoção dos sistemas de tratamento por NF com pré-tratamento por MF e por coagulação/floculação	16
Tabela 3.7 Caracterização das diferentes alimentações e do permeado da UF (de 1 kDa)	17
Tabela 3.8 - Desempenho da membrana de NF operando a 10 bar em diferentes temperaturas	20
Tabela 4.1 - Metodologias adotadas conforme Standart Methods (APHA, 2012).....	28
Tabela 4.2 - Características das membranas de MF e UF utilizadas	34
Tabela 4.3 - Características da membrana NF1 utilizada.....	34
Tabela 4.4 - Características da membrana NF2 utilizada.....	34
Tabela 5.1 - Estimativa de consumo e descarte de água diário nos pontos de interesse da indústria em estudo	46
Tabela 5.2 - Recomendação de qualidade de água para uso em caldeiras	49
Tabela 5.3 – Recomendação a cerca da qualidade mínima requerida da água para uso em Compressores Samsung	49
Tabela 5.4 - Padrões de qualidade para água de reúso, pela ABNT NBR 13.969/97	50
Tabela 5.5 – Parametros de qualidade para reúso da água na indústria têxtil	51
Tabela 5.6 Absorbância nos comprimentos de onda de 672, 560, 466, 290 e 254 nm para as amostras com pH ajustado em 8,0, 9,5 e 9,0 tratadas com dosagens de PAC 905mg/L e Polímero 90mg/L.....	54
Tabela 5.7 Absorbância nos comprimentos de onda de 672, 560, 466, 290 e 254 nm para as amostras com pH ajustado para 7,5, 8,0 e 8,5 tratadas com dosagens de PAC 905mg/L e Polímero 90mg/L.....	54

Tabela 5.8 Qualidade da água residuária tratada na condição de pH 7,5; dosagem de 905mg/L de PAC e 40mg/L de polímero	56
Tabela 5.9 Caracterização da água residuária textil após os ensaios de filtração para cada membrana testada	61
Tabela 5.10 Absorbância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária filtrada em cada sistema de filtração por membrana proposto	61
Tabela 5.11 Caracterização da água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF 0,05µm seguida da NF 1 e para UF 5kDa seguida de NF 1.....	63
Tabela 5.12 - Absorbância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF 0,05µm seguida de NF e para UF 5kDa seguida de NF	63
Tabela 5.13 - Caracterização da água residuária de saída da ETAR pós filtração com bag de 1 µme pós tratamento por filtração a membrana MF1 e pós tratamento com a membrana MF1 seguida da membrana NF2	66
Tabela 5.14 - Absorbância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF1 e NF2.....	68
Tabela 5.15 - Qualidade da água de chuva, condensado e purga do compressor e descarte de fundo da caldeira	101

LISTA DE ABREVIATURAS

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO: Demanda Química de Oxigênio

ETAR: Estação de Tratamento de Águas Residuárias

FAD: Flotação por Ar Dissolvido

J: Fluxo de filtração

Jo: Fluxo de filtração inicial

Jw: Fluxo de filtração com água deionizada

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MF: Microfiltração

MWCO: Peso Molecular de Corte

NF: Nanofiltração

OR: Osmose Reversa

PAC: Policloreto de Alumínio

SDF: Sólidos Dissolvidos Fixos

SDT: Sólidos Dissolvidos Totais

SS: Sólidos Suspensos Totais

SST: Sólidos Suspensos Totais

SSV: Sólidos Suspensos Voláteis

ST: Sólidos Totais

STF: Sólidos Totais Fixos

SVT: Sólidos Voláteis Totais

UF: Ultrafiltração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Processo de separação por membranas	4
3.1.1. Classificação dos processos de separação por membranas	5
3.1.2. Modo de operação para os sistemas pressurizados.....	6
3.1.3. Ocorrência de depósitos.....	8
3.2. Aplicação e desempenho dos processos de separação por membranas	10
3.3. Características da água residuária têxtil.....	12
3.4. Aplicação de membranas como pós-tratamento para a água residuária da indústria têxtil	14
3.5. Fatores que influenciam no desempenho da membrana como pós-tratamento para a água residuária da indústria têxtil.....	19
3.5.1. Efeito da temperatura.....	19
3.5.2. Efeito do pH	20
3.5.3. Efeito da pressão.....	21
3.6. Limpeza da membrana.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. Processo produtivo da indústria objeto do estudo de caso.....	24
4.2. Tratamento de efluentes	24
4.3. Etapas estudadas	27
4.4. Análises físicas e químicas	28
4.5. Etapa preliminar.....	29
4.5.1. Mapeamento das potencialidades motivadoras de reúso	29
4.5.1.1. <i>Preparo de banho químico e de tingimento e goma</i>	29
4.5.1.2. <i>Lavagem de piso e equipamento</i>	29

4.5.1.3.	<i>Caixa de lavagem</i>	29
4.5.1.4.	<i>Torre de resfriamento e Caldeiras</i>	30
4.5.1.5.	<i>Vaso Sanitário</i>	30
4.5.1.6.	<i>Irrigação de Jardim</i>	30
4.5.1.7.	<i>Condensado dos Compressores</i>	30
4.5.2.	Caracterização da água residuária de entrada na ETAR.....	30
4.5.3.	Determinação do pH e das dosagens adequadas de polímero e coagulante a serem aplicados na ETAR	31
4.5.3.1.	<i>Determinação do pH de trabalho</i>	32
4.5.3.2.	<i>Determinação das dosagens adequadas de coagulante e polímero a serem aplicados na ETAR</i>	32
4.6.	Etapa 1	33
4.6.1.	Ensaio preliminares.....	37
4.6.1.1.	<i>Determinação do pH de trabalho para o processo de filtração por membrana plana</i> 37	
4.6.1.2.	<i>Determinação da pressão de trabalho para cada membrana em um sistema de filtração por membrana plana</i>	37
4.6.2.	Determinação da qualidade do efluente tratado de cada sistema de filtração por membrana plana.....	38
4.6.3.	Determinação da lavagem química adequada para recuperação do fluxo para o sistema de filtração por membrana plana selecionado	38
4.7.	Etapa 2	42
4.7.1.	Ensaio de longa duração com a membrana MF1	42
4.7.2.	Ensaio de longa duração com a membrana NF2	43
4.7.3.	Proposição de alternativas de reúso.....	44
4.7.4.	Estimativa aproximada de custos de implantação e operação de um sistema de NF para o caso em estudo.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1.	Etapa preliminar.....	46

5.1.1.	Mapeamento das potencialidades motivadoras de reúso	46
5.1.2.	Caracterização da água residuária de entrada na ETAR.....	52
5.1.3.	Determinação do pH e das dosagens adequadas de polímero e coagulante a serem aplicados na ETAR	54
5.1.3.1.	<i>Determinação do pH de trabalho</i>	54
5.1.3.2.	<i>Determinação das dosagens adequadas de coagulante e polímero a serem aplicados na ETAR.....</i>	55
5.2.	Etapa 1	59
5.2.1.	Determinação do pH de trabalho para o processo de filtração por membrana plana	59
5.2.2.	Determinação da pressão de trabalho para cada membrana em um sistema de filtração por membrana plana.....	59
5.2.3.	Determinação da qualidade do efluente tratado de cada sistema de filtração por membrana plana.....	60
5.2.4.	Determinação da lavagem química adequada para recuperação do fluxo para o sistema de filtração por membrana plana selecionado	69
5.2.4.1.	<i>Teste de lavagem química número um.....</i>	69
5.2.4.2.	<i>Teste de lavagem química número dois.....</i>	73
5.2.4.3.	<i>Teste de lavagem química número três.....</i>	79
5.3.	Etapa 2	82
5.3.1.	Ensaio de longa duração com a membrana de MF.....	82
5.3.2.	Ensaio de longa duração com a membrana NF2	93
5.3.3.	Proposição de alternativas de reúso.....	98
5.3.4.	Estimativa de custo de implantação e operação do sistema	105
5.4.	Análise geral dos principais resultados obtidos	105
6.	CONCLUSÃO.....	108
7.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
8.	BIBLIOGRAFIA	110

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e industrial aumentou a pressão sobre os recursos naturais, principalmente sobre a água. O aumento do consumo de água, secas prolongadas e a falta de tratamento de efluentes fez com que a água de qualidade se tornasse um recurso escasso e um fator determinante para a produção industrial.

A indústria têxtil é caracterizada por um elevado consumo de água (BUSCIO *et al*, 2015) e fonte de poluição devido ao lançamento de efluentes líquidos (TANG & CHEN, 2002), isso se dá devido ao fato das constantes lavagens necessárias nos processos de tingimento e acabamento, o que torna a disponibilidade hídrica uma das principais delimitadoras do crescimento dessa tipologia industrial.

A pressão dos órgãos ambientais por um tratamento de águas residuárias de qualidade, o alto consumo de água do processo produtivo e o aumento das exigências dos clientes por processos ecoeficientes faz com que aumente o interesse pelo reúso de efluente dentro do processo produtivo.

O reúso se torna interessante visto que a água tem diversas aplicações na indústria têxtil. Ela é usada no preparo de banhos de tingimento e engomagem, nas caixas de lavagem, nas atividades auxiliares de geração de vapor, compressores e resfriamento de equipamentos, limpeza de galpões e uso humano. Dessa maneira as oportunidades de reúso e economia de água são múltiplas.

Para que o reúso seja possível, é necessário que a água residuária passe por um tratamento adequado e que lhe seja atribuída uma qualidade compatível com a do local de aplicação do reúso.

Normalmente são utilizados processos físico-químicos e/ou biológicos para tratar as água residuárias têxteis (BUSCIO *et al*, 2015), no entanto para alcançar o reúso é preciso que um pós-tratamento seja realizado. Esse pós-tratamento é comumente desenvolvido por meio de membranas filtrantes de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, e osmose reversa, ou por processo oxidativo avançado. O tratamento adotado depende da aplicação do reúso.

As membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração se tornaram tecnologias interessantes, visto que apresentam uma grande variedade de tamanho de poros, e consequentemente, é possível escolher adequadamente a membrana para cada proposta de reúso.

Além disso, essas membranas exigem um menor gasto energético em relação às membranas de osmose reversa e faz uso de quantidade bem menor de produtos químicos (apenas periodicamente em lavagens químicas), em comparação aos processos oxidativos avançados, o que diminui os custos de operação e manutenção dos sistemas.

A partir de um estudo de caso, este trabalho busca propor um pós-tratamento de efluente têxtil, após a investigação de diferentes associações dos processos de filtração por membranas de MF, UF e NF, capaz de produzir água de reúso com qualidade suficiente para atender a algumas das demandas internas da indústria.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a associação de processos por membranas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração) para o pós-tratamento de parcela do efluente do atual sistema de tratamento de águas residuárias geradas no processo de tingimento de Denim, com vistas ao reúso da mesma em algumas das etapas do processo produtivo e/ou da planta industrial.

Para consecução de tal objetivo foi necessária a divisão do trabalho em etapas de estudo distintas e sequenciais, as quais configuraram os seguintes objetivos específicos:

- Identificar oportunidades na planta industrial e nas etapas do processo produtivo passíveis de receber água de reúso.
- Fazer levantamento dos padrões de qualidade requeridos para aplicação da água de reúso nas etapas do processo produtivo e da planta industrial.
- Determinar a condição adequada de operação, em relação a pH e dosagem de coagulante e polímero, para o sistema de flotação por ar dissolvido existente na indústria têxtil objeto de estudo.
- Avaliar o desempenho de diferentes configurações de membranas para obtenção de água de reúso com vistas à aplicação do permeado nas etapas do processo produtivo e da planta industrial.
- Avaliação do processo de lavagem química adequado para a configuração de membrana escolhida.
- Propor um sistema apropriado de pós-tratamento das águas residuárias produzidas na indústria e indicar potenciais oportunidades de reúso para as mesmas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo de separação por membranas

Os métodos de separação por membranas não são recentes. Em 1861, Graham reportou o primeiro experimento de diálise usando uma membrana sintética, mas essa tecnologia só começou a ser considerada importante a partir da década de 70 (MULDER, 1996). Atualmente as membranas filtrantes possuem ampla gama de aplicações, sendo usadas em diferentes segmentos industriais, como em laticínios (ANTUNES *et al.*, 2014; HAUSMANN *et al.*, 2014), em cervejarias (HAJIPOUR; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2010; CIMINI e MORESI, 2015) e em indústrias têxteis (BUSCIO; CRESPI; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2015).

Durante o estudo de membranas alguns termos são comumente utilizados, entre eles os mais recorrentes são alimentação, permeado e concentrado. A alimentação é a corrente afluente ao sistema, a parcela que atravessa a membrana é o permeado e a parcela que não atravessa a membrana é o concentrado (METCALF & EDDY, 2016). A Figura 1 ilustra o princípio operacional de filtração em membranas semipermeáveis.

Figura 1 - Princípio operacional de filtração em membranas semipermeáveis

Fonte: Autor (2017)

A membrana pode ser definida como a barreira de seleção entre duas fases, sendo o termo “seleção” inerente à membrana ou ao processo por membranas (MULDER, 1996). A eficiência da membrana se dará, principalmente, por dois parâmetros: seletividade (ou permeabilidade seletiva) e fluxo (ou taxa de filtração).

A seletividade da membrana está ligada principalmente ao tamanho dos poros e ao material de fabricação. Normalmente quando se trabalha com efluentes líquidos fala-se em coeficiente de rejeição (R) que, segundo Mulder (1996), é calculado como a quantidade de soluto que a membrana é capaz de reter (Equação 1). Este parâmetro não depende da unidade na qual a concentração é expressa.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (1)$$

Em que,

C_f : concentração do soluto de interesse no líquido antes de passar pela membrana (ML^{-3}).

C_p : concentração do soluto de interesse no líquido após passar pela membrana (ML^{-3}).

O fluxo da membrana ou taxa de filtração é definido como o volume capaz de atravessar uma área da membrana em um determinado tempo (HABERT, 2006). Sua unidade principal é dada por $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

3.1.1. Classificação dos processos de separação por membranas

As membranas porosas podem ser classificadas pelo tamanho dos poros, pressão aplicada, material e configuração da membrana, mecanismo e capacidade de separação de contaminantes (METCALF & EDDY, 2016).

Os diferentes tamanhos de poros as diferenciarão em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). As membranas de MF e UF são chamadas de membranas de baixa pressão, enquanto que as membranas de NF e OR são consideradas membranas de alta pressão.

As membranas comerciais são fornecidas principalmente na forma tubular, fibra oca ou espiralada. Para casos industriais é possível encontrar módulos com placas planas. A descrição detalhada de cada tipo de membrana é apresentada na Tabela 3.1.

As membranas de MF, UF, NF e OR são membranas porosas e, portanto sua capacidade de seletividade está associada à relação entre o tamanho de seus poros e o tamanho das espécies presentes na solução a ser filtrada. A Figura 2 mostra a membrana adequada para a remoção de cada faixa de contaminante.

Tabela 3.1 - Descrição dos tipos de membranas mais utilizados

Tubular	Descrição
Tubular	Na configuração tubular, a membrana é moldada na parte interna de um tubo poroso, utilizado como suporte. Vários tubos com a membrana são instalados no interior de um vaso de pressão de forma apropriada. A água de alimentação é bombeada através do tubo de alimentação e o permeado é coletado no interior do vaso de pressão. O concentrado continua escoando pelos tubos até sair do vaso de pressão.
Fibra oca	Os módulos de fibra oca consistem de um feixe de centenas a milhares de fibras ocas. Esse feixe de membrana é inserido em um vaso de pressão. A alimentação pode ser aplicada do lado interno ou externo da membrana. Esses módulos são normalmente utilizados em sistemas submersos.
Enrolada em espiral	Na membrana enrolada em espiral, um espaçador de permeado de material flexível é colocado em duas folhas de membranas planas. Três lados das membranas são selados e o lado aberto é fixado em tubo perfurado. Outro espaçador de material flexível é colocado na superfície das membranas selada e o conjunto é enrolado ao redor do tubo de permeado.
Placas Planas	Os módulos de placa plana são constituídos de uma série de membranas planas e placas de suporte. A água a ser tratada passa entre as membranas de duas placas adjacentes. As placas suportam as membranas e apresentam canais internos para permitir o escoamento do permeado para fora da unidade.

Fonte: Metcalf & Eddy (2016)

Figura 2 - Comparação da faixa de filtração para quatro métodos MF, UF, NF e OR

Fonte: Adaptado de Mueller *et al.* (2012)

3.1.2. Modo de operação para os sistemas pressurizados

As membranas porosas trabalham sob um diferencial de pressão, o que faz com que seu fluxo seja fundamentalmente convectivo (HABERT, 2006). Ao aplicar uma pressão sob as membranas, obriga-se que o solvente passe, restando apenas o soluto retido (Figura 3). O

que ficará retido e o que transpassará a membrana serão determinados pela estrutura e pelo material da mesma, além da pressão aplicada.

Figura 3 - Processo de separação em uma membrana porosa.

Fonte: HABERT (2006)

Segundo Banerjee, Dasgupta e De (2007) quanto maior a pressão aplicada à membrana maior será a concentração do permeado. Mas é preciso tomar cuidado, uma vez que grandes pressões exigem um alto custo energético e, além disso, cada membrana possui uma pressão máxima de aplicação, valor que se ultrapassado ocasiona o rompimento da mesma.

A filtração poderá acontecer de duas formas diferentes nos módulos de membranas. Ela pode ser tangencial ou perpendicular (Figura 4). No modo tangencial a alimentação escoia tangencialmente à membrana e o material que não atravessa a membrana é recirculado. Já na filtração perpendicular toda água que alimenta o sistema passa pela membrana e o que não atravessa os poros é acumulado, causando a formação de depósitos na membrana e redução no fluxo do permeado.

Figura 4 - Diagrama esquemático dos modos de filtração (a) filtração tangencial e (b) filtração perpendicular

Fonte: Autor (2017)

A escolha do modo de operação adequado do sistema de filtração deve ser bem estudada, uma vez que ele interfere diretamente na viabilidade do projeto, por exemplo, em termos de eficiência energética. Um sistema de MF, por exemplo, pode ser operado em circuito fechado (Figura 5), no qual apenas uma parcela da vazão é pressurizada, ou em

circuito aberto (Figura 6), no qual toda a vazão que percorre a membrana é recirculada (Manual de instrução MOLSEP®FW50, Nadir Filtration, apud SACCHI, 2015).

Figura 5 - Esquema ilustrativo de operação de uma unidade de MF tangencial em circuito fechado

Fonte: Manual de instrução MOLSEP®FW50, Nadir Filtration apud SACCHI (2015)

Figura 6 - Esquema ilustrativo de operação de uma unidade de MF tangencial em circuito aberto

Fonte: Manual de instrução MOLSEP®FW50, Nadir Filtration apud SACCHI (2015)

3.1.3. Ocorrência de depósitos

À medida que a filtração acontece, há o depósito de contaminantes na superfície da membrana causando a diminuição do fluxo de permeado. A ocorrência desses depósitos dependerá das características da membrana e das características físicas, químicas e biológicas da água residuária a ser tratada. Os contaminantes típicos que podem resultar na ocorrência de depósito às membranas são apresentados na Tabela 3.2.

Segundo Zahrim, Tizaoui e Hilal (2011) a colmatação da membrana pode ocorrer por meio de polarização, adsorção e bloqueio dos poros. O bloqueio dos poros pode ser dividido em quatro grupos (formação de camada gelatinosa, bloqueio completo, padrão e intermediário). A forma de deposição é variável no decorrer do tempo, no início há a prevalência da polarização e, com decorrer da filtração, a colmatação por adsorção e bloqueio dos poros aumenta. A Figura 7 representa os principais mecanismos de colmatação em membranas porosas.

Para controle desses depósitos são adotadas medidas que variam de acordo com a composição da corrente de alimentação. Pode-se adotar um pré-tratamento visando a reduzir a concentração de partículas em suspensão ou coloidal, de compostos orgânicos e de micro-organismos. A adição de produtos químicos para evitar a deposição de sólidos, a precipitação química ou minimizar o crescimento microbiano também é utilizada.

Além disso, também podem ser realizados alguns procedimentos operacionais, como o aumento da velocidade de circulação do fluido no interior da membrana, a redução da taxa de recuperação de água e o enxague periódico das membranas (METCALF & EDDY, 2016). As operações de limpeza química são utilizadas para recuperar a capacidade de filtração inicial.

A limpeza química pode acontecer através da imersão da membrana e da passagem de produto químico pelos módulos ou sob a forma de lavagem em contra corrente com adição de produto químico. Uma terceira forma seria associar os dois tipos de lavagem.

Tabela 3.2 - Contaminantes típicos que podem resultar na ocorrência de depósitos à membrana

Tipo de depósito	Contaminante responsável
Partículas	Colóides orgânicos e inorgânicos, óleos emulsificados, argila, silte e sílica, óxidos de ferro e manganês, metais oxidados, coagulantes de sais metálicos, carvão ativado em pó.
Inscrustração	Sulfato de bário, carbonato de cálcio, fluoreto de cálcio, fosfato de cálcio, sulfato de estrôncio, sílica
Depósito orgânico	Matéria orgânica natural, óleos emulsificados, polímeros utilizados nos processos de tratamento (principalmente os catiônicos)
Biofilme	Microorganismos

Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (2016)

Figura 7 - Principais mecanismos de colmatção em membrana porosas

Fonte: Adaptado de ZAHRIM et. al. (2011)

3.2. Aplicação e desempenho dos processos de separação por membranas

As membranas porosas de filtração são utilizadas desde processos industriais até o tratamento de efluentes. A escolha da membrana a ser utilizada dependerá do objetivo do processo, por isso é importante entender as principais diferenças entre cada uma.

A microfiltração (MF) é o processo que exige menores pressões, sendo possível trabalhar com pressões inferiores a 2 bar. Na MF, o tamanho dos poros varia de 10 a $0,05\mu\text{m}$ e é usada principalmente para remoção de sólidos suspensos (HABERT, 2006), sua aplicação está relacionada principalmente a indústria farmacêutica, alimentícia, em sistemas de tratamento de água para abastecimento e em sistemas de tratamento de efluentes líquidos (A PIRY *et al*, 2008; MUELLER *et al*, 2012).

A ultrafiltração é o processo intermediário entre a microfiltração e a nanofiltração. O tamanho dos poros varia entre $0,05\mu\text{m}$ e $10^{-3}\mu\text{m}$ e é comumente utilizado para remoção de macromoléculas e substâncias coloidais (MULDER, 1996). Além disso, necessita de pressões maiores que a microfiltração, variando de 1 a 10 bar (AMAR *et al*, 2009; FERSE; DHAHBI, 2008). É aplicada principalmente na indústria de laticínios, metalúrgica, tratamento de efluentes (MUELLER *et al*, 2012).

A nanofiltração e a osmose reversa são utilizadas quando o soluto apresenta baixo peso molecular como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose e sacarose. O tamanho dos poros é inferior a 2nm e devido a isso é necessário o uso de altas

pressões de trabalho. Na osmose reversa usualmente a pressão varia de 20 a 100 bar (MULDER, 1996; KURT *et al*, 2012) e na nanofiltração geralmente se situa na faixa de 10 a 20 bar (AMAR *et al*, 2012; FERSI; DHAHBI, 2008; BES-PIÁ *et al*, 2005). Por necessitar de uma pressão maior que a nanofiltração o custo da osmose reversa é maior (MUELLER *et al*, 2012).

No cenário da indústria têxtil o uso da MF é restrito devido ao tamanho de seus poros, sendo normalmente aplicada para remoção de partículas suspensas e corantes coloidais dos descartes de banhos de corantes e das águas de lavagem. O uso da UF também é limitado na indústria têxtil, principalmente porque o peso molecular da maioria dos corantes presentes nos descartes é menor que o seu peso molecular de corte (MWCO), sendo utilizada como pré-tratamento em sistemas que requerem um filtrado de alta qualidade. Já NF vem se tornando popular nesse segmento por oferecer benefícios em termos de redução da poluição ambiental, recuperação e reúso de corantes, sais bivalentes e outros auxiliares químicos (DASGUPTA *et.al.*, 2015).

No entanto, com o aumento da preocupação com economia de água, saúde pública e o desenvolvimento de novas tecnologias de menor custo de aquisição e operação, a aplicação dos processos de separação por membranas ganhou destaque na área da engenharia ambiental, sendo utilizada em estações de tratamento de efluentes industrial e municipal. A Tabela 3.3 mostra as principais aplicações dos processos de separação por membranas para o tratamento de efluentes.

Tabela 3.3 - Aplicação típica para as tecnologias de separação por membranas no tratamento de efluentes.

Aplicações	Descrição
<i>MF e UF</i>	
Tratamento biológico aeróbio	São utilizadas para separar o efluente tratado da biomassa ativa em um processo de lodos ativados. A unidade de membrana pode ser submersa ou externa ao reator.
Tratamento biológico anaeróbio	São utilizadas para separar o efluente tratado da biomassa ativa em um reator anaeróbio.
Tratamento biológico com aeração por membranas	São utilizadas para transferir oxigênio puro para a biomassa aderida à superfície externa das membranas.
Tratamento biológico com extração por membranas	São utilizadas para extrair moléculas orgânicas biodegradáveis de uma mistura com constituintes inorgânicos de uma corrente de efluente para posterior tratamento biológico.
Pré-tratamento com desinfecção efetiva	São utilizadas para remoção de material em suspensão residual presente no efluente para possibilitar uma desinfecção efetiva.
Pré-tratamento com sistemas de nanofiltração e osmose reversa	São utilizadas para remoção de material em suspensão e coloidal como pré-tratamento para os sistemas de NF e OR.
<i>NF</i>	
Reúso da água	São utilizadas para tratamento de efluentes pré-filtrados para reúso potável indireto, recarga de aquífero e reúso não potável direto.
Abrandamento da água	São utilizadas para reduzir a concentração de íons bivalentes e trivalentes, responsáveis pela dureza da água.
<i>OR</i>	
Reúso da água	São utilizadas para tratamento de efluentes pré-filtrados para reúso potável indireto, recarga de aquífero e reúso não potável direto.
Disposição final de efluentes	Podem ser utilizadas para remoção de uma ampla variedade de contaminantes, permitindo o descarte no meio ambiente.
Produção de água para geração de vapor	Podem ser utilizadas para produzir água com um grau de pureza alto para ser utilizado em sistemas de produção de vapor.

Fonte: Adaptado de METCALF & EDDY (2016)

3.3. Características da água residuária têxtil

A água residuária têxtil é complexa e variável, pois sua composição está ligada principalmente às técnicas e aos estágios de produção de cada indústria. A Figura 8 representa um fluxo padrão da manufatura têxtil, seus principais constituintes e as características da água

residuária gerada em cada processo, no entanto, não existe uma regra em relação à execução de todas essas etapas e, portanto, cada indústria utiliza próprios processos.

A escolha do processo têxtil conferirá à água residuária uma característica específica, a Figura 8 apresenta as características da água residuária bruta utilizada em estudos por diferentes pesquisadores, por meio dela observa-se que as características da água residuária variam conforme o caso de estudo e por esse motivo é necessário um estudo específico para cada caso, a fim de propor o tratamento adequado.

Figura 8 - Diagrama representativo das principais etapas do processo produtivo da indústria têxtil com representação de seus principais constituintes e das características da água residuária gerada em cada etapa

Fonte: Adaptado de Verma, Dash e Bhunia (2012)

Além das características da água residuária, o custo da tecnologia, a legislação do país e/ou estado e a disponibilidade hídrica também influenciam no tipo de tratamento e pós-tratamento escolhido. A caracterização das águas residuárias dos processos mais comuns utilizados por indústrias têxteis pode ser vista na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Caracterização das águas residuárias mais comuns de cada processo têxtil

Parâmetros	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Composto
pH	9 - 14	8,5 - 11,0	8,0 - 10,0	1,5 - 10,0	1,9 - 13,0
SDT	12.000 - 30.000	2500 - 11.000	2000 - 2600	1500 - 4000	2900 10.000
SST	1000 - 2000	200 - 400	600 - 1900	50 - 350	100 - 700
Cor	-	-	Colorido	Muito colorido	Extremamente colorido (> 14.000 unidades Pt-Co)
DBO	2500 - 3500	100 - 500	50 - 120	100 - 400	50 - 550
DQO	10.000 - 20.000	1200 - 1600	250 - 400	400 - 1400	250 - 8000
Cloretos	-	-	350 - 700	-	100 - 500
Sulfatos	-	-	100 - 350	-	50 - 300

Fonte: Adaptado de Dasgupta *et al.* (2015)

3.4. Aplicação de membranas como pós-tratamento para a água residuária da indústria têxtil

A água residuária têxtil oriunda de processos de tingimento possui residual de corantes com alto peso molecular e baixa biodegradabilidade (DASGUPTA, 2015), por isso seu lançamento nos cursos de água causam um grande impacto. A remoção de cor por ozonização, oxidação por peróxido de hidrogênio ou UV e técnicas de eletroquímica não são adequadas, visto que os corantes têxteis possuem uma estrutura aromática molecular complexa que resiste a degradação (FERSI, GZARA E DHAHBI; 2005).

Por isso, varias técnicas de tratabilidade são utilizadas para tentar reduzir os impactos do lançamento desses efluentes nos corpos hídricos e também para atender as legislações de cada país. As técnicas de tratamento convencionais como, digestão aeróbia, coagulação química, flotação e sedimentação, na maioria das vezes, não são capazes de conferir à água residuária um tratamento suficiente para atender legislações mais rigorosas ou polimento suficiente para reúso. As membranas filtrantes surgem nesse cenário para suprir essas necessidades (DASGUPTA *et al.*, 2015).

Fersi, Gzara e Dhahbi (2005) realizaram três testes diferentes com o efluente do sistema de tratamento por lodos ativados de uma indústria têxtil. Primeiro passaram o efluente por membrana de MF (MF5) de 5µm. A pressão de trabalho utilizada foi de 0,2bar e a temperatura do efluente era de 30°C. O segundo teste consistiu em passar o mesmo efluente diretamente em membrana de UF (UF20) de 0,02µm. No terceiro teste, eles trataram o

permeado da MF5 com a UF20. A pressão de trabalho do segundo e terceiro foi de 3,0bar e a temperatura do efluente também era de 30°C.

As características do efluente tratado biologicamente após os sistemas de tratamento com MF5, UF20 e MF5/UF20 são apresentadas na Tabela 3.5. É possível observar que o sistema de MF apresenta desempenho inferior aos demais e que ao utilizar a MF5 seguida da UF20 o desempenho é superior ao sistema de filtração direta com a UF20. O baixo desempenho da MF decorre, principalmente, devido ao tamanho de seus poros o que torna sua aplicação para tratamento de efluente têxtil limitada.

Tabela 3.5 Características do efluente tratado biologicamente após os sistemas de tratamento com MF5, UF20 e MF5/UF20

Parâmetro	Efluente tratado biologicamente	MF5	UF20	MF5/UF20
Condutividade ($\mu\text{s.cm}^{-1}$)	10540,0	10020,0	9092,0	6345,7
Turbidez (NTU)	7,9	4,6	1,2	0,7
SDT (mg.L^{-1})	8658,0	8110,0	6838,0	4697,1
Cl ⁻ (mg.L^{-1})	1087,7	659,7	826,3	627,2
SO ₄ ²⁻ (mg.L^{-1})	3502,8	2863,9	3174,6	2490,7
Ca ²⁺ (mg.L^{-1})	89,0	37,3	89,0	76,4
K ⁺ (mg.L^{-1})	158,6	147,6	120,7	52,5
Mg ²⁺ (mg.L^{-1})	42,2	36,1	26,9	22,3
Na ⁺ (mg.L^{-1})	3295,1	3104,3	2327,9	1554,3

Fonte: Adaptado de Fersi, Gzara e Dhahbi *et al.*, (2005)

Ellouze, Tahri e Amar (2012) com o intuito de verificar a eficiência da MF como pré-tratamento comparou o desempenho de dois sistemas de tratamento de efluente têxtil. Um era composto por coagulação seguido floculação e NF, e, o outro por MF seguida de NF. O fluxo de filtração na NF quando o efluente foi pré-tratado por MF foi de 34L/h.m² enquanto que o por coagulação/floculação foi de 14L/h.m². Além disso, o declínio no fluxo de filtração para o pré-tratamento com coagulação/floculação foi de 70% enquanto que com a MF foi de 50%. A Tabela 3.6 apresenta a taxa de remoção para os parâmetros de controle utilizados. É possível notar a superioridade da MF em relação à coagulação/floculação para pré-tratamento do efluente têxtil.

Tabela 3.6 - Taxa de remoção dos sistemas de tratamento por NF com pré-tratamento por MF e por coagulação/floculação

Parâmetro	Efluente da NF pré-tratado por MF	Efluente da NF pré-tratado por coagulação/floculação
Salinidade (%)	26,0	15,7
SS (%)	99,3	96,1
DQO (%)	67,0	43,6
Turbidez (%)	97,0	97,0
Absorbância (%)	96,2	92,8

Fonte: Adaptado de Ellouze, Tahri e Amar (2012)

Alcaina-Miranda *et al.* (2009) utilizou uma membrana spiral-wound de UF (1kDa) com uma área efetiva de 2,79m² sob um pressão de 2 bar para tratar o efluente têxtil com diferentes valores de pH (5, 8 e 11) a 25°C. O efluente antes de passar pela UF foi pré-filtrado por dois filtros com tamanho de poros de 30µm e 5µm. A taxa de remoção de DQO ficou entre 64 e 76%, a turbidez teve redução entre 95 e 99%. As características dos diferentes efluentes e do permeado são apresentadas na Tabela 3.7.

É importante observar que tanto Fersi, Gzara e Dhahbiet *al.* (2005) quanto Alcaina-Miranda *et al.* (2009) utilizaram pré-filtragem antes da UF como proteção, uma vez que em ambos os casos a incrustação é elevada quando se faz o uso direto da UF. Esta pre-filtragem é importante para remoção de sólidos suspensos e substâncias coloidais de alto peso molecular, o que melhora o desempenho da membrana de UF e aumenta seu tempo de vida útil.

A Tabela 3.7 apresenta a caracterização das diferentes alimentações e do permeado da UF (de 1 kDa) estudado por Alcaina-Miranda *et al.* (2009). O permeado, como visto na Tabela 3.7, apresenta condutividade elevada, provavelmente decorrente da presença de sais monovalentes e bivalentes, e ainda há presença de cor, seu reúso está associado a usos que não demandem alta qualidade. A UF (de 1kDa) se mostra, portanto, possível boa alternativa como pré-tratamento para a NF quando se almeja reúso mais nobre.

Tabela 3.7 Caracterização das diferentes alimentações e do permeado da UF (de 1 kDa)

Parâmetro	Alimentação da UF			Permeado da UF
	pH 5	pH 8	pH 11	
DQO (mg/L)	1810	1649	2670	376-672
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2140	1854	4780	1800-4570
Turbidez	50,8	181,5	125,5	1,637-4,966
SAC*(m^{-1}) 436nm	54,5	21,75	20,11	47-7,6
SAC (m^{-1}) 525nm	34,3	13,45	11,37	2,6-5,3
SAC (m^{-1}) 620nm	26,8	8,85	6,22	0,8-2,8

*SAC: *Coeficiente de Adsorção Espectral*

Fonte: Alcaína-Miranda *et al.* (2009)

Bes-Piá *et al.* (2005) propôs um sistema de tratamento visando reúso que combinava processos de neutralização química, tratamento físico-químico (coagulação e sedimentação) e NF. A membrana de NF utilizada era do tipo Spiral-Wound (Desal DK 2540 da Osmonics) com área de $2,5\text{m}^2$ e operou a uma pressão de 20bar e temperatura de 25°C . O sistema operou continuamente por 5 dias, todo permeado e rejeito eram recirculados e cada 24h era retirado 5L do permeado para aumentar o fator de concentração de volume (relação entre o volume de efluente inicial e o volume de efluente concentrado) da alimentação até 2,5.

O sistema foi capaz de produzir um efluente com DQO e condutividade próxima a $100\text{mg}/\text{L}$ e $1000\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. O fluxo de filtração foi similar para as diferentes concentrações da alimentação (aproximadamente $60\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$), tendo um decaimento para FCV igual a 2,5. Esse decaimento no fluxo provavelmente decorreu do aumento da concentração de entrada que causa uma maior colmatação (incrustação) da membrana. Utilizar uma membrana de UF em uma etapa anterior à NF poderia ser considerado para solucionar o problema de decaimento do fluxo de filtração (BES-PIÁ *et al.*, 2005).

Fersi e Dhahbi (2008) compararam o desempenho entre o uso de NF direto e o uso da UF seguido de NF para tratamento do efluente têxtil tratado biologicamente por sistema de lodos ativados. Foram usados dois tipos de membranas diferentes, membrana tubular com tamanho de poros de 50nm para a UF (UF50) e membrana plana com tamanho de poros de aproximadamente 2nm para a NF (NF270). A pressão de trabalho (PTM) para a NF direta e para combinação UF/NF variou de 3 a 13bar. Em ambos os casos o fluxo de filtração variou proporcionalmente com o aumento da pressão

Para a NF direta, a eficiência de retenção, para todos os parâmetros analisados, aumentou com a PTM até uma pressão de 9bar e a partir disso tornou-se constante. Para baixas pressões a remoção de cor chegou a 95%, comprovando a boa capacidade da NF para

remoção das moléculas de corante. Para uma pressão de 9bar, a NF foi capaz de reter 70% dos sólidos totais dissolvidos, 95% de magnésio e 98% de sulfato. A retenção dos íons monovalentes foi baixa devido ao baixo peso molecular dos mesmos.

A combinação UF/NF teve eficiência de retenção de cor maior que 99%, além disso, a remoção de íons bivalentes (magnésio e sulfato) foi 99% e para cálcio maior que 90% sob baixas pressões. Com esses valores Fersi e Dhahbi (2008) concluiu que o uso da UF como pré-tratamento para a NF gera um aumento na qualidade do efluente têxtil tratado.

Para obtenção de um permeado de alta qualidade além da NF também se propõe o uso de OR. A escolha entre as duas tecnologias varia de acordo com aplicação da água de reúso produzida. Liu *et al.* (2011) comparou o desempenho da OR (BW30) e da NF (NF90) para tratamento de efluente têxtil já tratado por lodos ativados. Ele utilizou uma NF no formato de membrana plana e como parâmetros de controle, utilizou remoção de DQO, redução de salinidade e fluxo de permeado.

Os resultados obtidos mostraram que para o mesmo fluxo inicial a BW30 teve um declínio de fluxo maior e ambas as membranas reduziram a DQO a valores menores que 10mg/L. A BW30 removeu 99% da salinidade enquanto a NF90 apenas 87,9%, essa maior remoção é decorrente da camada superficial de seleção mais densa do que a da NF90. Devido à quantidade de sais dissolvidos a água tratada pela NF90 pode ser usada nas etapas de lavagem, enquanto que a água tratada pela BW30 por apresentar baixa salinidade pode ser usada nas águas de preparo de banho de tingimento e acabamento.

Amar *et al.* (2009) também comparou o uso de NF e OR. Ele utilizou uma NF spiralwound (HL2514TF) e uma OR (AG2514TF) para reúso do efluente têxtil já tratado por lodos ativados. Antes da NF e da OR foi usada membrana de UF de 20kDa para redução dos sólidos suspensos a fim de prevenir incrustações nas membranas. A UF removeu 8% da DQO, 90% dos SS e 98% da turbidez o que mostra que a matéria remanescente do tratamento por lodos ativados possui baixo peso molecular.

A membrana de NF teve seu melhor desempenho com uma pressão de 11 bar removendo 9% da DQO e 62% dos SDT, os valores obtidos estão de acordo com as normas para reúso na Tunísia. Para efeitos de comparação com a NF, a OR foi testada sob mesma pressão e observou-se que o desempenho foi inferior ao obtido pela NF, removendo apenas

4% da DQO. Isso mostra que para uma mesma pressão de trabalho (baixas pressões) a NF apresenta um desempenho superior à OR.

A escolha da membrana a ser utilizada e da necessidade de pré-tratamento deve ser estudada para cada caso, uma vez que o efluente é muito variável e que a água de reúso gerada pode ser inserida em diversas partes do processo produtivo e da planta industrial. Processos que exigem gasto energético ou gasto com membranas alto devem ser usados para produzir uma água nobre que justifique o investimento.

3.5. Fatores que influenciam no desempenho da membrana como pós-tratamento para a água residuária da indústria têxtil

3.5.1. Efeito da temperatura

A escolha da temperatura de operação do sistema é importante para a escolha da membrana, visto que normalmente possui um range de temperatura de trabalho que, caso não seja respeitado sua eficiência e eficácia não são garantidos pelo fabricante. Além disso, a temperatura da água residuária interfere na qualidade e na viscosidade da mesma (ELLOUZE, TAHRI e AMAR, 2012 e ALLÉGRE et. al., 2006;) e consequentemente influenciará o desempenho do sistema.

Allégre *et al.*, (2006) a fim de analisar a influência da temperatura no fluxo de filtração em um sistema usando NF (200-300Da) realizou dois testes, o primeiro a 30°C e o segundo a 50°C. Eles observaram que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da temperatura. Para uma pressão de 10bar o fluxo na temperatura de 50°C foi de aproximadamente 38 L.h⁻¹.m⁻² e em 30°C foi de aproximadamente 22 L.h⁻¹.m⁻², o que é explicado pela a variação na viscosidade, que foi de 0,98mPa para 0,62mPa. Essa variação na viscosidade com a temperatura é semelhante à da água que vai de 0,91mPa para 0,61mPa.

Ellouze, Tahri e Amar (2012) em sua pesquisa analisaram a influência de temperatura no fluxo de filtração e na qualidade do filtrado, em sistema usando NF (200Da) e operando a 10bar, para quatro temperaturas (25, 30, 35 40°C), utilizando amostras de água residuária de uma indústria têxtil na Tunísia, que utiliza corantes reativos e diretos, além de detergentes, sais, produtos auxiliares, como surfactantes e emulsificantes e soda cáustica . Os resultados por eles obtidos são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Desempenho da membrana de NF operando a 10 bar em diferentes temperaturas

Parâmetros	Temperatura			
	25°C	30°C	35°C	40°C
Salinidade (%)	32	32	32	32
SST (%)	100	100	100	100
DQO (%)	29,5	39,87	45,89	51,77
J (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	18	18,72	21,3	28
HCO ⁻³ (%)	62,77	61	67,77	67,77
Cl ⁻ (%)	13,15	13,15	13,15	19,84
Ca ²⁺ (%)	58,34	58,87	59,07	62,11
Mg ²⁺ (%)	60	53,53	60	60,3
K ⁺ (%)	28,18	35	36	40,7

Fonte: Adaptado de Ellouze, Tahri e Amar (2012)

Na Tabela 3.8, observa-se que o fluxo aumenta de 18 L.h⁻¹.m⁻² para 28 L.h⁻¹.m⁻², além do aumento do fluxo a remoção de DQO também sofre aumento significativo com a temperatura, de 29,5% em 25°C para 51,7% em 40°C. Por outro lado, a retenção de íons aumentou levemente com a temperatura, o que significa que a solubilidade dos sais presentes no efluente não é afetada pelo aumento de temperatura no intervalo de 25 a 40°C.

3.5.2. Efeito do pH

Segundo Chidambaram, Oren e Noel (2015) o pH da água residuária de alimentação irá afetar tanto as partículas da solução quanto as propriedades eletroquímicas da superfície da membrana, no entanto, Barredo-Damas *et al.* (2012) mostram que a influência do pH no desempenho da membrana depende de outras características operacionais, como pressão do sistema e tamanho de corte da membrana.

Barredo-Damas, *et al.*, (2012) testou três membranas de UF (30kDa, 50kDa e 150kDa) sob três diferentes pH (8, 10 e 12) nas pressões de 1, 2, 3 e 4 bar. Os resultados obtidos por eles mostraram que para pressões menores que 2bar a influência do pH foi insignificante. Provavelmente, nesse caso, o resultado das forças hidrodinâmicas é mais importante que as interações entre superfície da membrana e partículas.

Para a pressão de 3 bar, o melhor resultado foi para a amostra com o menor pH. O aumento do pH de 8 para 12 causou uma queda do fluxo de 16,9%; 25,6% e 32,9% para 30, 50 e 150kDa, respectivamente. Esse resultado pode ser atribuído a variação no tamanho de corte da membrana e a mudança na interação superfície da membrana-partícula. Sob pressão de 4 bar, o fluxo de filtração nas membranas de 50 e 150kDa apresentou queda em relação a

operação à 3 bar. O que pode ser atribuído a maior agregação das partículas formando uma camada superficial sobre a membrana que reduziu o fluxo de permeado.

Alcaina-Miranda, *et al.*, (2009) testou três diferentes valores de pH (5, 8 e 11) em sistema de UF 1kDa operando a 2bar de pressão e temperatura de 25°C. O melhor resultado de fluxo de filtração foi para a água residuária com pH 11, resultado que pode ser explicado devido ao equilíbrio adsorção/dessorção entre os compostos orgânicos da água residuária e a superfície da membrana. O permeado da UF foi utilizado na NF, e o que se observou foi que a influência do pH para pH 11 e 8 foi insignificante, no entanto para pH 5 o fluxo de filtração foi maior para todas as pressões testadas.

Alcaina-Miranda *et al.* (2009) e Barredo-Damas *et al.* (2012) obtiveram resultados diferentes em relação a interferência do pH no fluxo de filtração. Essa diferença pode ser resultado de águas residuárias com características químicas diferentes, bem como o uso de membranas com caracteriscas de superfície eletroquímica diferente.

Além da inteferência no fluxo, Alcaina-Miranda *et al.* (2009) observou que tanto na UF quanto na NF a eficiência de redução de DQO, condutividade e turbidez foi maior para pH 11, mesmo nos casos no qual a diferença de fluxo era insignificante. O que eles explicam pelo fato do pH estar próximo ao ponto isoelétrico e a membrana possuir baixa carga elétrica.

3.5.3. Efeito da pressão

A determinação da pressão de operação do sistema é importante, pois ela está relacionanda com o fluxo de filtração e qualidade do permeado, outro fato importante é que as membranas comerciais apresentam indicações de pressão de operação para melhores desempenhos.

Alcaina-Miranda *et al.* (2009) ao testar duas membranas diferentes de NF com água destilada a 25°C notou que o aumento da pressão causa um aumento no fluxo de filtração. Eles repetiram o teste com o permeado de um sistema de UF 1kDa e o aumento da pressão também resultou em aumento no fluxo de filtração. Além da influência no fluxo, o aumento da pressão também ocasionou aumento na remoção de sais.

Segundo Barredo-Damas *et al.* (2012) para baixas pressões o fluxo de filtração irá aumentar de acordo com a elevação da pressão, no entanto ao chegar em pressões maiores essa relação não será proporcional e chegará ao ponto no qual o fluxo atingirá uma falsa

estabilidade e, a partir desse ponto, uma elevação na pressão causará uma queda no fluxo. Esse fato não seria verdade caso se estivesse trabalhando com água pura, visto que de acordo com a lei de Poiseuille um aumento na pressão de trabalho causa aumento proporcional no fluxo de permeado, mas quando se trabalha com soluções complexas esse comportamento é difícil de ser reproduzido.

3.6. Limpeza da membrana

No decorrer da operação a membrana irá sofrer o processo de colmatção, perdendo sua capacidade de filtração. Para recuperar essa capacidade deve ser feita uma lavagem da membrana, que pode ser química, física ou uma associação das duas, dependendo das características do sistema e da forma de operação adotada. A lavagem deve ocorrer sempre que a membrana apresentar queda no fluxo que inviabilize sua operação.

A escolha da limpeza dependerá da água residuária e das características do sistema, por exemplo, Fersi & Dhahbi (2008) e Kurt *et al.* (2012) realizaram apenas limpeza física das membranas utilizando água potável, enquanto Barredo-Damas *et al.* (2012), Ellouze, Tahri e Amar (2012), Banerjee, Dasgupta e De (2007) realizaram limpezas químicas e Buscio *et al.* (2015) uma associação dos dois modos.

Barredo-Damas *et al.* (2012) conseguiram uma recuperação de 98% ao deixarem as membranas submersas por 4 horas em uma solução de 4000ppm de cloro ativo e depois enxaguarem com água destilada até a neutralização.

Ellouze, Tahri e Amar (2012) testaram membranas de MF e NF da Osmonics e para limpeza química, primeiro usaram água pura para limpar a membrana, depois uma solução de 2% de NaOH por 45min, em seguida usaram água destilada até neutralizar a membrana, depois solução de ácido a 2% por 30min e por fim, água destilada até neutralizar a membrana novamente. O procedimento de limpeza era feito de forma que a variação da permeabilidade da membrana não excedesse 2% para a NF e 15% para a MF.

Banerjee, Dasgupta e De (2007) ao usarem membrana com peso molecular de corte de 400Da produzida pela Genesis Separatech Membranas (Mumbai, Índia), realizavam uma limpeza química ao final de cada corrida experimental com amostras de água residuária contendo diferentes concentrações de corante Eosin Y. Para limpeza da membrana utilizavam

uma solução de a 1% de dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), espécie de surfactante aniônico.

Já Buscio, Crespi e Gutiérrez-Bouzán (2015) ao utilizarem as membranas UOF-1b e UOF-4 da Motimo Tecnologia em Membranas da China, para tratar água residuária do processo de tingimento da Vincolor localizada em Terrassa, Espanha, realizavam a lavagem química da seguinte forma: após 15 min de filtragem as membranas eram lavadas em contra corrente com o permeado por 30s. Ao final de cada processo de filtração as membranas eram lavadas com uma solução a 5mg/L de hipoclorito de sódio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Processo produtivo da indústria objeto do estudo de caso

A indústria em que foi realizado o presente estudo de caso encontra-se estabelecida na cidade de São Carlos-SP. Na indústria, o processo de produção têxtil inicia-se pela fiação. A fiação é a etapa na qual a matéria prima do algodão é transformada em fio de algodão. A empresa em estudo não produz o fio de algodão, todo fio de algodão utilizado por ela é proveniente de uma fiação parceira.

A primeira etapa do processo de produção que ocorre dentro da indústria em estudo é a etapa de urdição e acontece na urdideira e sua gaiola. Esta etapa consiste na combinação dos títulos e/ou realocação dos fios de algodão cru em roletes maiores para serem tingidos.

Da urdideira os rolos de urdume cru seguem para a segunda etapa que é o tingimento. A colocação e combinação desses rolos nos cavaletes e o passamento para ligá-los, diferenciara o urdume a ser tingido. A manta de urdume percorrerá toda a máquina de tingimento sofrendo mergulhos nas caixas sequenciais do setor de tingimento, ora em corante ora em água de lavagem.

Após serem tingidos, os rolos de urdume tinto seguem para a tecelagem. Urdumes diferentes dão origem a artigos diferentes, além disso, o tipo de trama utilizada, o número de batidas dos teares, o tipo de ligamento e os números de pentes também vão gerar diferentes artigos.

Após os rolos de tecido saírem dos teares, vão para a área de expedição e são encaminhados para unidade de acabamento e revisão. No escopo de trabalho não entrarão as áreas de acabamento e revisão.

Figura 9 - Processo produtivo na indústria têxtil objeto do presente estudo de caso

4.2. Tratamento de efluentes

O efluente chega à estação através dos canais coletores e é submetido a um tratamento preliminar por gradeamento (são usadas quatro grades de diâmetro decrescente). Após o tratamento preliminar ela segue então para o tanque de equalização. No tanque de equalização o pH do efluente é normalizado para aproximadamente $9,0 \pm 0,5$ pela adição de ácido

sulfúrico 12% ou soda cáustica, para que a coagulação possa acontecer de forma satisfatória na etapa seguinte que é a de mistura rápida.

O efluente é então recalcado por uma bomba centrífuga do tanque de equalização e encaminhado para a unidade de mistura rápida (reator tubular instalado na canalização de recalque) na qual recebe o coagulante (PAC) por meio de bombas dosadoras. Após a unidade de mistura rápida o efluente segue para a unidade de floculação, na qual por meio da agitação de quatro paletas os flocos são formados. Na saída do floculador o efluente já floculado recebe polímero catiônico com médio peso molecular e média densidade de carga, por meio de bombas dosadoras de polímero e segue para a unidade de flotação por ar dissolvido. Nessa etapa as microbolhas de ar produzidas na câmara de saturação são incorporadas aos flocos diminuindo sua densidade conjunta e promovendo sua flotação.

Na saída do efluente tratado por flotação existe uma ramificação que permite que uma parte do efluente seja encaminhada para o poço de sucção das bombas de recalque da câmara de saturação. Ao passar pela câmara de saturação, a água pressurizada é saturada de ar e recirculada para a entrada da unidade de flotação, onde é despressurizada bruscamente (em bocais difusores) de modo a produzir as microbolhas de ar que atuam no processo de flotação.

Na câmara de saturação, encontra-se instalada uma válvula do tipo bóia que visa a manutenção do nível de água no poço de sucção das bombas de recalque da câmara de saturação, de modo que o escoamento seja preferencialmente direcionado a este poço de sucção. Desta forma, garante-se a operação contínua do sistema de recirculação pressurizada mesmo que cesse a entrada de efluente bruto ao flotador.

O efluente do flotador passa por uma calha parshall onde é medida e registrada a vazão e segue para a rede coletora de esgoto da cidade, sendo encaminhado para a Estação de Tratamento de Esgoto da cidade.

O lodo produzido no flotador é encaminhado para o reservatório de recepção de lodo, tal reservatório abastece o sistema de desaguamento de lodo composto por uma bomba helicoidal, tanque de pressão e filtro prensa. O lodo prensado é armazenado em uma caçamba e encaminhado para o aterro sanitário industrial devidamente licenciado.

Figura 10 – Diagrama representativo do tratamento de águas residuárias existente na indústria objeto de estudo

Fonte: Autor (2017)

4.3. Etapas estudadas

O trabalho foi planejado de modo a incorporar uma etapa experimental após a realização da revisão bibliográfica sobre reúso de águas residuárias da indústria têxtil com uso de membranas apresentada no item anterior. A parte experimental do trabalho foi dividida em três etapas, etapa preliminar, etapa 1 e etapa 2. Tais divisões podem ser vistas na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama das etapas do projeto de pesquisa

As duas etapas ocorreram no Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (LATAR), nas dependências do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

A etapa preliminar teve como objetivo determinar a condição adequada de operação da ETAR e padronizá-la de forma a garantir a perfeita operação da Etapa 1. Além disso, na etapa preliminar foram definidos os objetivos da indústria com o reúso e consequentemente os critérios mínimos de qualidade requeridos para o efluente. Na etapa 1 ocorreu a execução dos testes laboratoriais para determinação configuração do sistema de pós-tratamento para alcançar a qualidade requerida para reúso. Na etapa 2 foram realizados ensaios de longa duração com a membrana, foram propostas as alternativas de reúso e uma estimativa de custo de implantação do sistema escolhido.

4.4. Análises físicas e químicas

Para adequação do processo de tratamento foi necessário determinar variáveis de controle para a água residuária. Os parâmetros de controle adotados variaram conforme a etapa e fase de interesse do estudo. Por uma questão de redução de custo, as análises foram escolhidas de forma a realizar para cada etapa apenas o essencial para avaliar a eficiência da mesma. Os métodos analíticos adotados para todas as análises realizadas constam na Tabela 4.1. Tais parâmetros são importantes tanto para a adequação do tratamento atual quanto para determinação da eficiência do tratamento adotado e do pós-tratamento proposto.

Tabela 4.1 - Metodologias adotadas conforme Standart Methods (APHA, 2012)

Parâmetros	Unidade	Método de referência
Alcanilidade total	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	SM 2320 – B
Alumínio	(mg Al .L ⁻¹)	SM 3111 D
Cálcio	(mg Ca .L ⁻¹)	SM 3111 – D
Cloretos	(mg Cl .L ⁻¹)	SM 4500 - Cl C
Cobre	(mg Cu .L ⁻¹)	SM 3111 B
DBO bruta	(mg O ₂ .L ⁻¹)	SM 5210 B
DQO bruta	(mg O ₂ .L ⁻¹)	SM 5220 D
Dureza	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	SM 2340 C
Ferro	(mg Fe .L ⁻¹)	SM 3111 B
Manganês	(mg Mn .L ⁻¹)	SM 3111 B
Magnésio	(mg Mg .L ⁻¹)	SM 3111 – B
Sólidos totais (ST)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 B
Sólidos totais fixos (STF)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 E
Sólidos totais voláteis (STV)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 E
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 G
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 G
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	(mg .L ⁻¹)	SM 2540 G
Sulfato	(mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	SM 4500 - SO ₄ ²⁻ E
Condutividade	(mS.cma ⁻¹)	SM 2510- B
Turbidez	NTU	SM 2130 – B
Temperatura	°C	SM 2550 – B
pH		4500 - H ⁺ B
Cor aparente	UC	SM 2120 – B

Além dos parâmetros apresentados na Tabela 4.1, foi determinada a curva de absorvância da água residuária bruta, para obtenção dos picos de absorvância e seus respectivos comprimentos de onda, tais valores serviram de referência para análise da eficiência de cada etapa e tratamento.

4.5. Etapa preliminar

4.5.1. Mapeamento das potencialidades motivadoras de reúso

Foi feito um mapeamento com os principais pontos de consumo e descarte de água. Com base na literatura foi determinada a qualidade mínima necessária para cada uso não potável da água e foi feita a análise de qualidade em cada ponto de descarte a fim de identificar o tratamento adequado para cada caso.

Para a água de purga e condensado, da torre de resfriamento e da caldeira, e água de chuva foram analisados apenas os parâmetros de condutividade, sólidos dissolvidos totais, cálcio, ferro e magnésio, uma vez que essa água não entra em contato direto com o processo produtivo.

A água usada para uso pessoal (descargas, dessedentação, preparo de alimentos e higiene pessoal) foi considerada no mapeamento, no entanto, o tratamento da água residuária gerada nessas atividades não está no escopo do trabalho.

Após o processo mapeado foi feito um levantamento dos consumos e descartes em cada ponto de interesse ao reúso.

4.5.1.1. Preparo de banho químico e de tingimento e goma

O cálculo da estimativa do consumo de água para preparo de banhos de tingimento e banho químico, e peraparo de goma foram feitos baseados no número de banhos realizados durante um mês de produção da indústria. Os descartes desses banhos não foram contabilizados.

4.5.1.2. Lavagem de piso e equipamento

A estimativa do consumo de água utilizado para lavagem de piso e equipamento foi feito pela subtração do consumo padrão de água pelas caixas de lavagem do volume médio diário tratado pela estação de tratamento de efluentes industriais, já descontado o volume do descarte de fundo da caldeira e considerando um dia em que não houve lavagem do sistema de refrigeração.

4.5.1.3. Caixa de lavagem

O cálculo da estimativa do consumo de água utilizado nas caixas de lavagem foi feito com base nos padrões de produção fornecidos pela indústria. O volume de descarte foi considerado o mesmo do de consumo, ou seja, foi desprezada a evaporação.

4.5.1.4. Torre de resfriamento e Caldeiras

Para a estimativa do descarte de purga da caldeira e torre de resfriamento foram feitas medições diretas, já para a estimativa do consumo de água por esses equipamentos desconsiderou-se as perdas de processo, por exemplo, evaporação, e o consumo de água, portanto, foi considerado igual ao volume descartado nas purgas.

4.5.1.5. Vaso Sanitário

A estimativa do consumo de água usado em bacias sanitárias foi feita, levando em consideração que as bacias sanitárias instaladas na indústria possuem caixa acoplada de seis litros e que cada funcionário utiliza as bacias sanitárias duas vezes ao dia.

4.5.1.6. Irrigação de Jardim

Na estimativa do consumo de água utilizado para irrigação de jardim considerou-se que para cada m² de área de jardim são gastos 1,5 litros de água para irrigação.

4.5.1.7. Condensado dos Compressores

Para estimativa do volume de condensado produzido foram feitas medições diretas nos dois compressores existentes.

4.5.2. Caracterização da água residuária de entrada na ETAR

Toda água residuária oriunda do processo de tingimento segue para a ETAR da indústria antes de ser lançado na rede coletora de esgoto do município. As características da água residuária estão intrinsicamente ligadas ao processo de tingimento, o qual é variável. Para caracterização das variações dos processos de tingimento, foi feita a curva de absorbância dos principais banhos de tingimento contendo corantes.

Tem-se instalado na indústria um tanque de equalização com volume útil de 112m³ e capacidade total de 244m³, cujo objetivo é regularizar a vazão e equalizar a água residuária. A saída desse tanque será considerada o ponto de entrada da ETAR.

Para caracterização da água residuária, foram feitas amostragens de acordo com variações na produção, durante o ano de 2015, 2016 e 2017 na entrada da ETAR para acompanhamento de alguns parâmetros. É importante essa medição mensal espaçada, pois ela retrata as variações no processo de tingimento que ocorre durante o ano.

4.5.3. Determinação do pH e das dosagens adequadas de polímero e coagulante a serem aplicados na ETAR

Para determinação das condições apropriadas de operação da ETAR foram realizados ensaios em flotatestes, utilizando o método de ensaio desenvolvido por Reali (1991). Estes testes tiveram como objetivo determinar o pH e as dosagens adequadas de coagulante e polímero a serem aplicadas na ETAR, a temperatura foi fixada em 20°C. A variável de controle utilizada foi absorvância nos comprimentos de onda, onde a amostra da água residuária bruta apresentou picos.

Foi utilizado na pesquisa um equipamento contendo agitadores padronizados (iguais aos utilizados em ensaios tipo jar teste) para simular a etapa de mistura rápida visando à coagulação, antecedendo à floculação e flotação. As etapas subsequentes de floculação e flotação foram efetuadas em equipamento Tipo Flotatestes. Para realização dos ensaios fixou-se os seguintes parâmetros de operação de acordo com o que atualmente é aplicado na ETAR: gradiente médio de velocidade na mistura rápida (G_{mr}) igual a $1000s^{-1}$; tempo de mistura rápida (T_{mr}) igual a 20s; gradiente médio de velocidade na floculação (G_{floc}) igual a $90s^{-1}$; tempo de floculação (T_{floc}) igual a 20min; gradiente médio de mistura do polímero (G_{mp}) igual a $90s^{-1}$; tempo de mistura do polímero (T_{mp}) igual a 1min. Após o final do tempo de mistura do polímero 1,3 litros da água residuária coagulada era transferido para as colunas do flotatestes com cautela.

O flotatestes utilizado era composto por quatro colunas de flotação construídas em acrílico e cada uma possuía um agitador removível. Durante o ensaio foram utilizadas apenas três dessas colunas. Interligado a essa unidade existia uma câmara de saturação pressurizada responsável por gerar a água pressurizada que era adicionada à unidade de flotação. A Figura 12 representa o esquema ilustrativo de uma das colunas do flotatestes que foi utilizado durante a pesquisa.

Figura 12 - Esquema ilustrativo de uma das colunas do flotateste utilizado nos testes de flotação por ar dissolvido

Fonte: Autor (2017)

Para o desenvolvimento dos ensaios no flotateste foram fixados os seguintes parâmetros de operação: Pressão de saturação = 5 bar; Recirculação = 54%, velocidade de flotação = 12cm/min. Após a água floculada ser adicionada a coluna de flotação, era ligada a recirculação e 0,7L de água pressurizada era adicionada à coluna. Após 150s de flotação era coletada uma amostra de 300mL para realização dos testes de absorvância para análise de qualidade.

4.5.3.1.Determinação do pH de trabalho

No tanque de equalização é feita a correção do pH da água residuária com vistas a deixá-la adequada para a coagulação. A correção do pH na ETAR da indústria era feita de forma a mantê-lo em 9,0, através da adição de ácido sulfúrico a 14% ou da adição de soda cáustica a 50%. Com o intuito de verificar se esse era o pH adequado de operação da ETAR foram feitos ensaios em flotateste variando o pH da água residuária, mantendo os parâmetros de operação e as dosagens de coagulante e polímero de acordo com o que era aplicado na ETAR. Por recomendações internas dos responsáveis pela operação do ETAR da indústria o pH de operação não deveria ser superior a 9,0 e nem inferior a 7,5.

4.5.3.2.Determinação das dosagens adequadas de coagulante e polímero a serem aplicados na ETAR

Os testes de variação de dosagem de coagulante foram feitos com a mesma água residuária bruta. Foram testadas três dosagens de coagulante, 822mg/L, 905mg/L e

1000mg/L, para os três melhores resultados de pH. A partir da melhor combinação pH-dosagem de coagulante foi feita a determinação da dosagem adequada de polímero. Iniciou-se o processo de adequação da dosagem de polímero pela dosagem de 90mg/L que era aplicado no processo, e foi feita uma variação de ± 10 mg/L até o melhor resultado.

4.6. Etapa 1

A etapa 1 foi desenvolvida no laboratório de tratamento de água residuárias, do departamento de hidráulica e saneamento da Universidade de São Paulo (LATAR SHS/USP).

Antes de iniciar os ensaios toda água residuária da saída do flotador da ETAR passou por filtro bag de $1\mu\text{m}$ (Figura 13 e Figura 14). Essa etapa foi realizada visando simular a etapa de filtração que será implantada na ETAR em estudo.

Figura 13 – Imagem do filtro bag utilizado para simular a etapa de filtração a ser implantada

Fonte: Autor (2017)

Figura 14 – Imagem do bag utilizado durante os ensaios de filtração

Fonte: Autor (2017)

A etapa 1 foi composta por duas fases. Na primeira fase foram testadas membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) a fim de determinar qual membrana apresentaria melhor resultado para remoção de partículas sedimentáveis. A fase 1 serviu como barreira de proteção para a fase 2, na qual foram testadas membranas de nanofiltração (NF), que são membranas mais sensíveis e que necessitam de uma operação mais delicada, por isso a necessidade de um pré-tratamento.

Na fase 1 foram adotadas membranas de 90mm de diâmetro de diferentes materiais e porosidade. As características das membranas que foram utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.2.

De acordo com o fabricante as membranas planas utilizadas nos ensaios possuem pressão de trabalho recomendada de 4 a 8 bar.

Tabela 4.2 - Características das membranas de MF e UF utilizadas

Membrana	Material da membrana	Tamanho nominal dos poros	Fluxo de água (L/m ² .h)	Espessura (µm)	pH	Temperatura (°C)
MF	PES*	0,05 µm	> 200	210 a 250	0 a 14	5 a 95
UF 1	PVDF**	150 kDa	> 200		2 a 11	5 a 95
UF 2	PESH***	30 kDa	> 100	212 a 250	0 a 14	5 a 95
UF 3	PES*	5 kDa	> 30	213 a 250	0 a 14	5a 95

* Polietersulfona, **Fluoreto de polivinilideno e ***Polietersulfona hidrofílica

Na fase 2 foram adotadas membranas de 90mm de diâmetro de diferentes materiais e porosidade. As características das membranas que foram utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.3 e Tabela 4.4

Tabela 4.3 - Características da membrana NF1 utilizada

Membrana	Material da membrana	Rejeição de Na ₂ SO ₄ (%)	Fluxo de água (L/m ² .h)	Espessura (µm)	pH	Temperatura (°C)
NF1	PES*	80 - 95	> 40	210 a 250	0 a 14	5 a 95

* Polietersulfona

Tabela 4.4 - Características da membrana NF2 utilizada

Membrana	Material da membrana	Rejeição de MgSO ₄ (%)	Peso molecular de corte	Espessura (µm)	pH	Temperatura (°C)
NF2	Poliamida	99	200Da	210 a 250	4 a 11	5 a 50

As membranas MF1, UF1, UF2, UF3 e NF1, são fornecidas com uma solução de frutose e benzoato de sódio para proteção. Segundo recomendações do fabricante basta lavar com água para remover estes produtos, pois os mesmos são muito solúveis. Antes das membranas serem montadas no equipamento elas foram submergidas em água deionizada por 20 minutos.

Um fato importante alertado pelo fabricante é que, após esta lavagem, as membranas não podem secar, elas foram, portanto, mantidas sempre imersas em água com benzoato de sódio a 500 ppm. Para garantir a replicação dos resultados usou-se uma membrana nova para cada ensaio.

Já para a membrana NF2 foi feito o procedimento recomendado pelo fabricante, com adaptações, e representado na Figura 15.

Figura 15 - Procedimento de lavagem inicial para uso da membrana NF2

Para realização dos ensaios foi adotado sistema em escala de bancada composto por uma câmara de acrílico, na qual a amostra de água residuária era pressurizada por ar comprimido, e acoplado à câmara havia um sistema para colocação da membrana.

Experimentos realizados por Sacchi (2010) mostraram que ao se usar bombas dosadoras diretamente para alimentação, os pulsos gerados atingem e danificam a membrana. Visando reduzir esse efeito optou-se pela utilização do sistema com a câmara de acrílico. O sistema utilizado pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Sistema de filtração utilizado durante os ensaios de MF, UF e NF

Fonte: Autor (2017)

A operação do sistema se deu conforme o utilizado por Sacchi (2010). O controle da pressão foi realizado com o auxílio de válvula redutora de pressão colocada antes da alimentação de ar na câmara e de manômetro instalado diretamente na mesma. A água residuária foi colocada no interior da câmara e desta era encaminhada para o suporte de filtração. Após o preenchimento do sistema de filtração, a válvula de escape era fechada e o sistema de injeção de ar era aberto, iniciando a operação. Ao término da filtração, o sistema de injeção de ar era fechado e a válvula de escape aberta, permitindo a remoção da membrana para troca ou limpeza química.

Antes de se iniciarem os ensaios com a água residuária, foi determinado o fluxo inicial de filtração com água deionizada. Esse valor serviu como parâmetro para avaliar a eficiência da limpeza das membranas e também como referência para comparação com o fluxo inicial de filtração. O fluxo inicial e o decaimento do fluxo também foram avaliados para cada ensaio. O decaimento do fluxo era responsável por determinar a duração de cada ensaio. Os ensaios eram finalizados quando o fluxo de filtração atingia um valor mínimo entre 30 e 20% do fluxo inicial.

O fluxo de filtração (J) foi calculado de acordo com adotado por Liu *et al.* (2011), e era dado pelo volume (V) coletado em um certo período (Δt) em uma determinada área (A) ($L/m^2.h$)

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (\text{Equação 3})$$

4.6.1. Ensaios preliminares

4.6.1.1. *Determinação do pH de trabalho para o processo de filtração por membrana plana*

Nos ensaios para determinação do pH de trabalho foi usada a membrana UF PLBC09005 da Millipore e o pH foi ajustado para 7,0, valor próximo ao pH de saída do flotador operando com um pH de coagulação de 7,5, e 8,5, valor próximo ao pH de saída do flotador operando com um pH de coagulação de 9,0. Para correção do pH foi usado ácido sulfúrico a 12% e soda cáustica a 50% dependendo da necessidade.

O pH da amostra de água residuária era corrigido antes da mesma ser adicionada à câmara. Os ensaios aconteceram sob as mesmas condições de temperatura e pressão, 20°C e 2bar, respectivamente. Para cada amostra foi usada uma membrana nova e para cada membrana foi feita a determinação do fluxo de filtração com água deionizada. Cada carreira de filtração teve duração de 170 minutos.

4.6.1.2. *Determinação da pressão de trabalho para cada membrana em um sistema de filtração por membrana plana*

Para determinação da pressão de trabalho cada membrana de filtração foi submergida em água deionizada por 20 minutos, o sistema foi montado e operado conforme o método utilizado por Sacchi (2010). Para não haver influência de possíveis incrustações os testes foram realizados com água deionizada.

O equipamento em uso permitia chegar a uma pressão máxima de 5,5 bar. Para determinar a pressão de trabalho, o sistema foi posto em operação com água deionizada e o fluxo foi determinado para as seguintes pressões: 1, 2, 3, 4, 5 bar. Por motivos de segurança os testes não foram feitos em pressões maiores que 5bar.

4.6.2. Determinação da qualidade do efluente tratado de cada sistema de filtração por membrana plana

Após cada ensaio de filtração com MF e UF foram coletados 500ml de amostra e as análises de controle foram realizadas. A partir desses resultados escolheram-se as melhores membranas para a fase 2.

A fase 2 consistiu em ensaios de filtração com as membranas de NF e os melhores resultados obtidos na fase 1. Após cada ensaio de filtração com NF foram coletados 500ml de amostra para realização das análises de controle.

Para a membrana NF2, devido a variação na qualidade do efluente, foram realizados dois ensaios de filtração em meses diferentes para análise de qualidade do filtrado.

4.6.3. Determinação da lavagem química adequada para recuperação do fluxo para o sistema de filtração por membrana plana selecionado

Após determinar qual a membrana que faria o pré-tratamento para a NF foi feito um estudo de lavagem física e química e de decaimento de fluxo para a membrana escolhida. Sempre que o fluxo de filtração chegava à faixa de 30 a 20% do fluxo inicial o sistema era finalizado e a membrana retirada para limpeza. O fabricante das membranas de MF e UF (1,2 e 3) e NF1 afirma que as mesmas resistem a tratamento com soda (0,5 a 2 %), ácido cítrico, enzimas, EDTA e hipoclorito a 200-500ppm de cloro ativo.

Os testes de limpeza da membrana escolhida se deram por duas formas, submersão e lavagem. Na submersão a membrana era retirada do equipamento de filtração e colocada em um bequer com a solução testada. Na lavagem a membrana não era retirada do equipamento de filtração. O sistema era desligado, a câmara esvaziada e nela colocada água deionizada ou destilada. A válvula de escape era aberta e o sistema de injeção de ar regulado para a pressão de 2 bar. A vazão de limpeza era controlada por um registro colocado na alimentação do sistema, a água deionizada ou destilada usada na lavagem saía pela válvula de escape.

Após o uso de produto químico na membrana a mesma era submergida em água deionizada por dez minutos para neutralização do pH. Foram testados alguns métodos de limpeza química conforme Figura 17,

Figura 18, Figura 19 e

Figura 20. A eficiência da limpeza foi avaliada em relação à recuperação do fluxo de filtração para água deionizada ou destilada.

Figura 17 - Método 1 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração

Figura 18 - Método 2 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração

Figura 19 - Método 3 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração

Figura 20 - Método 4 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quarta filtração

Devido à baixa disponibilidade da membrana MF1 o segundo teste de lavagem química consistiu em usar a membrana UF3, operando a 2bar e 25°C para avaliar o desempenho dos métodos de lavagem escolhidos. Essa substituição foi possível, uma vez que ambas membranas são do mesmo material e fornecedor. Os métodos de lavagem química adotados são apresentados nas Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26. Assim como nos testes com a MF1, a eficiência da limpeza foi avaliada em relação à recuperação do fluxo de filtração para água deionizada.

Figura 21 - Método 5 de lavagem química para a membrana de UF3 pós primeira filtração

Figura 22 - Método 6 de lavagem química para a membrana de UF3 pós segunda filtração

Figura 23 - Método 7 de lavagem química para a membrana de UF3 pós terceira filtração **Figura 24 - Método 8 de lavagem química para a membrana de UF3 pós quarta filtração** **Figura 25 - Método 9 de lavagem química para a membrana de UF3 pós quinta filtração** **Figura 26 - Método 10 de lavagem química para a membrana de UF3 pós sexta filtração**

Para a membrana NF2 foi adotado o método de lavagem recomendado pelo fabricante e descrito na Figura 27.

Figura 27 - Método de lavagem química adotado para a membrana NF conforme recomendação do fabricante

*Solução ácida: Composta por 20% de ácido nítrico e 20% de ácido fosfórico.

4.7. Etapa 2

4.7.1. Ensaio de longa duração com a membrana MF1

Foram realizados dois ensaios de longa duração com a membrana MF1. No primeiro ensaio a pressão de operação foi mantida em 3 bar, a temperatura em 25°C e o pH em 8,61.

A duração de cada teste de filtração era tal que o fluxo de filtração de água residuária fosse 20% do fluxo inicial. E o tempo de ensaio foi determinado tal que o fluxo de filtração da água residuária pós-lavagem química fosse 80% do fluxo de filtração da água residuária inicial.

A lavagem química durante todo o primeiro ensaio foi realizada conforme Figura 28 e era feita sempre que o fluxo de filtração fosse 20% ou menos do fluxo inicial.

Figura 28 - Método de lavagem química adotado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1

No segundo ensaio a pressão de operação foi alterada para 5 bar, já a temperatura e o pH foram mantidos em 25°C e 8,37, respectivamente.

A duração de cada teste de filtração era tal que o fluxo de filtração de água residuária fosse 20% do fluxo inicial. E o tempo de ensaio foi determinado tal que o fluxo de filtração com água destilada pós-lavagem química fosse menor que 60% do fluxo inicial de filtração com água destilada.

Durante o segundo ensaio, foram realizados testes para verificar a eficiência do uso de métodos de remoção física da camada de incrustação que forma sob a membrana antes do processo de lavagem química. Os testes aconteceram conforme apresentado nas Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33. A lavagem química era feita sempre que o fluxo de filtração fosse 20% ou menos do fluxo inicial.

Figura 29 - Método de lavagem química adotado da primeira à quinta lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

Figura 30 - Método de lavagem química adotado da sexta à décima lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

Figura 31 - Método de lavagem química adotado da décima à décima segunda lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

Figura 32 - Método de lavagem química adotado na décima terceira lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

Figura 33 - Método de lavagem química adotado na décima quarta lavagem do segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

4.7.2. Ensaio de longa duração com a membrana NF2

Foram realizados dois ensaios de longa duração com a membrana NF2. Em ambos a lavagem química foi realizada conforme recomendação do fabricante e descrita na Figura 27.

No primeiro ensaio a pressão de operação foi mantida em 5 bar, a temperatura em 25°C e o pH em 8,0. A duração de cada teste de filtração era tal que o fluxo de filtração de água residuária fosse 20% do fluxo inicial. O tempo total de ensaio foi determinado tal que o

fluxo de filtração da água residuária pós-lavagem química fosse 90% do fluxo de filtração da água residuária inicial.

No segundo ensaio a pressão de operação foi mantida em 5 bar, a temperatura em 25°C e o pH em 8,0. A duração de cada teste de filtração foi fixada em duas horas, com exceção da primeira filtração que teve duração de três horas e da segunda filtração que teve duração de uma hora e meia. Já o tempo de ensaio foi determinado tal que o fluxo de filtração com água destilada pós-lavagem química fosse menor que 80% do fluxo inicial de filtração com água destilada ou fosse atingido o número de dez lavagens.

4.7.3. Proposição de alternativas de reúso

Para a proposição das alternativas de reúso foram consideradas as informações do mapeamento das potencialidades de reúso, as recomendações de qualidade para cada uso proposto e as características de qualidade de cada linha de água de descarte considerada como possível de ser reusada com ou sem tratamento.

4.7.4. Estimativa aproximada de custos de implantação e operação de um sistema de NF para o caso em estudo

Os sistemas de reúso de água com tratamento por membrana são conhecidos por terem um elevado custo de implantação e operação, além de um elevado consumo energético. Por isso, antes de se instalar uma planta de recuperação de água por membrana é necessário estudo em escala piloto para avaliação de eficiência de tratamento, métodos e frequência de lavagem química, consumo energético e qualidade do concentrado, pois todas essas variáveis devem ser consideradas no custo de operação.

Além disso, para se chegar a um valor exato dos custos de implantação, operação e manutenção dos processos com membranas devem ser consideradas outras variáveis, como: capacidade da estação, necessidade de combinar mais de um processo com membranas ou processo biológico, grau de automação dos equipamentos, tubulações utilizadas, requisitos de pressão e temperatura, dentre outros.

No presente trabalho, foi realizada apenas avaliação aproximada do custo de implantação de nano filtração. Para se ter idéia da ordem de grandeza desse custo foi solicitado orçamento para a empresa WEHRLE de um sistema de nanofiltração. Para que eles pudessem fazer a proposta, foram passadas as características do efluente após tratamento pela

microfiltração. Para essa proposta não se especificou a membrana e nem as condições de operação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Etapa preliminar

5.1.1. Mapeamento das potencialidades motivadoras de reúso

A Figura 34 representa o atual mapa do uso da água dentro da indústria têxtil objeto de estudo e a Figura 35 destaca, com base no mapa de uso da água, os principais pontos possíveis de reúso. Depois de identificado os principais pontos de reúso foi determinada a qualidade mínima requerida da água para cada um desses pontos.

Para cada ponto identificado como de interesse para o reúso foi feita estimativa do volume de água consumido por dia, esse valor é apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Estimativa de consumo e descarte de água diário nos pontos de interesse da indústria em estudo

	Consumo diário (litros)	Descarte diário (litros)
Preparo de banho químico e de tingimento	16.553	NC
Caixa de lavagem	254.400	254.400
Preparo de goma	44.350	NC
Lavagem de piso e equipamento	72.000	72.000
Torre de resfriamento	19.000	19.000
Caldeiras	9.000	9.000
Vaso Sanitário	8.100	NC
Irrigação de Jardim	3.750	NC
Condensado dos Compressores	NU	2.400

NU: Não utiliza

NC: Não contabilizado

Figura 34 - Representação esquemática do uso atual da água dentro da indutria objeto de estudo

Figura 35 - Fluxo esquemático do uso atual da água dentro da indústria objeto de estudo com destaque dos potenciais pontos de reúso de água

A Tabela 5.2 apresenta as recomendações de qualidade de água para uso em caldeiras conforme ASME e segundo a Alfalaval, fabricante da caldeira utilizada na indústria de estudo.

Tabela 5.2 - Recomendação de qualidade de água para uso em caldeiras

Parâmetro	Unidade	Recomendação Alfalaval*	Recomendação ASME**
pH a 25°C	-	7,0 a 9,0	8,3 a 10,0
Dureza total	mg/L de CaCO ₃	< 1	≤ 0,03
Matéria orgânica	mg/L	< 1	< 1
Oxigênio dissolvido	mg/L de O ₂	< 0,007	< 0,007
Ferro total	mg/L	≤ 0,1	≤ 0,1
Cobre total	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,05

*Informações de parâmetros de controle da água de alimentação enviadas pelo fabricante

** Limites recomendados pelo código ASME

A Tabela 5.3 apresenta as recomendações a cerca da qualidade mínima requerida da água para uso em compressores segundo manual de operação dos compressores Samsung.

Tabela 5.3 – Recomendação a cerca da qualidade mínima requerida da água para uso em Compressores Samsung

Parâmetro	Unidade	Recomendação Samsung
pH	-	6,5 a 8,0
Condutividade	µs/cm	< 800
Dureza	mg/L de CaCO ₃	< 100
Cálcio	mg/L	< 100
Magnésio	mg/L	< 100
Sódio	mg/L	< 150
Ferro	mg/L	< 1,0
Bicarbonato	mg/L	< 100
Cloreto	mg/L	< 200
Sulfato	mg/L	< 200
Sílica	mg/L	< 50
Estabilidade (LSI)	(pHa - pHs)	0,0 a 1,0
Sólidos suspensos	µm	< 50
Alcalinidade	mg/L de CaCO ₃	< 100
Turbidez	NTU	< 20°
Amônia	mg/L	< 1

*Recomendação extraída do manual do fabricante

A Tabela 5.4 apresenta os padrões de qualidade para água de reúso, pela NBR 13.969 e a Tabela 5.5 apresenta os parâmetros de qualidade para reúso da água na indústria têxtil.

Tabela 5.4 - Padrões de qualidade para água de reúso, pela ABNT NBR 13.969/97

USO	Turbidez (UT)	Coli Termo (NMP/100 mL)	SDT (mg/L)	pH	Cloro Residual (mg/L)
Usos que requerem contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis	< 5	< 200	< 200	6 a 8	0,5 a 1,5
Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção de lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes.	< 5	< 500	NE	NE	> 0,5
Descarga em vasos sanitários.	< 10	< 500	NE	NE	NE
Irrigação de pomares, cereais, forragens, pastagem para gado e outros cultivos.	NE	< 5000	NE	NE	NE

NE: Não especificado

Tabela 5.5 – Parametros de qualidade para reúso da água na indústria têxtil

Parâmetro	Unidade	Recomendação BTTG ^{(1)*}	Recomendação água de reúso para tingimento**	Recomendação caixa de lavagem final**	Recomendação para lavagens não nobre **	Recomendação água de reúso para tingimento***
DQO	mg/L	80	20 a 50	200	500 a 2000	0 a 160
SST	mg/L	5	-	-	-	0 a 50
SDT	mg/L	500	-	-	-	100 a 1000
Dureza	mg/L de CaCO ₃	60	90	100	100	0 a 100
Condutividade	µs/cm	1000	-	-	-	800 a 2200
Alcalinidade	mg/L de CaCO ₃	-	-	-	-	50 a 200
Cor	Pt-Co	20	Não visível***	Não visível***	Não visível***	0 a 2 (Lovibond unidade)
pH		6,0 a 8,0	6,5 a 7,5	7,0 a 8,0	6,5 a 8,0	6,5 a 8,0
Turbidez	NTU	1	-	-	-	-
Cloreto	mg/L	-	-	500 a 2000	3000 a 4000	100 - 300
Ferro	mg/L	-	0,1	0,1	0,1	0 a 0,3
Cobre	mg/L	-	0,005	0,05	0,05	< 5
Cromo	mg/L	-	0,01	0,1	0,1	-
Alumínio	mg/L	-	0,02	-	-	-
DBO	mg/L	-	-	-	-	0 a 20
SDV	mg/L	-	-	-	-	100 a 400
SSV	mg/L	-	-	-	-	0 a 10
Fenol	mg/L	-	-	-	-	-
Mangânes	mg/L	-	-	-	-	< 0,05
Zinco	mg/L	-	-	-	-	< 2

* Segundo Sahinkaya (2008); ** Vajnhandl e Valh (2014); *** Li and Zhao (1999)

⁽¹⁾ British Textile Technology Group

5.1.2. Caracterização da água residuária de entrada na ETAR

A composição da água residuária de entrada da ETAR varia de acordo com a produção da indústria e está intrinsecamente ligada aos corantes utilizados no processo de tingimento. A Figura 36 representa a curva de absorbância dos principais banhos de tingimento, contendo corantes, utilizados pela indústria. A composição da água residuária está ligada à proporção de aplicação de cada um desses banhos de tingimento.

Figura 36 - Gráfico representativo das curvas de absorbância dos principais banhos de tingimento contendo corantes utilizados na indústria de estudo

*diluição 1:250; **diluição 1:100; ***diluição 1:500; ****diluição 1:1000; *****diluição 1:200.

Através da Figura 37, que representa o gráfico da curva de absorbância da água residuária de entrada da ETAR com diluição de 1:10, tem-se que o corante dominante no processo é o corante tipo índigo devido a semelhança entre suas curvas.

A água residuária de entrada na ETAR apresenta picos de absorbância nos comprimentos de onda de 672nm e 566nm e vale em 466nm enquanto que o banho de tingimento contendo corante tipo índigo apresenta picos de absorbância nos comprimentos de onda de 657nm e 556nm e vale em 450nm.

Figura 37 - Gráfico representativo da curva de absorvância da água residuária de entrada da ETAR a uma diluição de 1:10

Além dos corantes utilizados, os químicos auxiliares ao tingimento e ao processo de engomagem também influenciam a composição da água residuária. A Figura 38 representa a variação da concentração de DBO, DQO e sulfato entre fevereiro de 2015 e abril de 2017 para a água residuária de entrada na ETAR. A Figura 38 mostra a variação dos parâmetros de controle da água residuária de entrada da ETAR nos meses de fevereiro, março e abril de 2017.

É possível ver através da Figura 38 que as características da água residuária são variáveis durante o ano, sendo então necessário um acompanhamento das alterações no processo produtivo junto com constante monitoramento da ETAR, a fim de manter a operação da mesma otimizada.

Figura 38 - Gráfico representativo da variação de concentração de DQO, DBO e Sulfato entre fevereiro de 2015 e abril de 2017

5.1.3. Determinação do pH e das dosagens adequadas de polímero e coagulante a serem aplicados na ETAR

5.1.3.1. Determinação do pH de trabalho

O primeiro teste consistiu em variar o pH de coagulação da água residuária tendo como valor máximo o aplicado atualmente na ETAR (pH = 9,0), uma vez que esse era o pH máximo permitido por restrições da indústria. A variável de controle desse teste era os valores de absorbância nos comprimentos de onda 672, 560, 466, 290 e 254nm. O melhor resultado da primeira bateria de testes ocorreu para pH 8,0 conforme Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Absorbância nos comprimentos de onda de 672, 560, 466, 290 e 254 nm para as amostras com pH ajustado em 8,0, 9,5 e 9,0 tratadas com dosagens de PAC 905mg/L e Polímero 90mg/L

Comprimento de onda (λ) (nm)	Pac 905mg/L e Pol 90mg/L		
	pH 8,0	pH 8,5	pH 9,0
672	0,151	0,225	0,229
560	0,119	0,169	0,172
466	0,122	0,166	0,172
290	1,39	1,485	1,552
254	0	0	0

Como o melhor resultado ocorreu em um extremo foi necessário repetir o teste para uma variação de $\pm 0,5$ a partir desse resultado, ou seja, o ensaio repetiu-se para pH 7,5, 8,0, 8,5. O melhor resultado foi para pH 7,5 conforme Tabela 5.6, mas como esse era o limite inferior recomendado pela indústria, o pH de 7,5 foi escolhido como o mais adequado para realização dos demais ensaios.

Tabela 5.7 Absorbância nos comprimentos de onda de 672, 560, 466, 290 e 254 nm para as amostras com pH ajustado para 7,5, 8,0 e 8,5 tratadas com dosagens de PAC 905mg/L e Polímero 90mg/L

Comprimento de onda (λ) (nm)	Pac 905mg/L e Pol 90mg/L		
	pH 7,5	pH 8,0	pH 8,5
672	0,164	0,186	0,198
560	0,119	0,132	0,141
466	0,143	0,154	0,164
290	1,754	1,774	1,733
254	0	0	0

5.1.3.2. *Determinação das dosagens adequadas de coagulante e polímero a serem aplicados na ETAR*

A partir dos testes da etapa anterior foi definido que os três melhores pHs de trabalho são 8,5, 8,0 e 7,5. Sendo assim os testes de dosagem de coagulante foram feitos para esses três cenários, mantendo a dosagem de polímero constante e igual a 90mg/L. Os resultados são apresentados na Figura 39 e Figura 40.

Na Figura 39 são apresentadas fotografias ilustrativas da cor e da aparência das amostras obtidas em cada ensaio em que foi variado o valor de pH. Na Figura 40, são mostrados gráficos de dosagem de coagulante versus absorbância (em diferentes comprimentos de onda) para cada um dos valores de pH investigados. Na Figura 41 são apresentadas fotografias das amostras coletadas após variação do polímero para o pH e dosagem de PAC escolhido. Na Figura 42 é mostrado o gráfico de leitura de absorbância para cada amostra coletada após a variação da dosagem de polímero para o pH e dosagem de PAC escolhido.

É possível observar através da comparação entre o que é visual e os valores de absorbância (Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42) que a medida de absorbância nos comprimentos de onda escolhidos representa satisfatoriamente a remoção de cor na amostra.

A diferença visual entre as duas melhores amostras (pH7,5-Coagulante905mg/L e pH7,5-Coagulante1000mg/L) é sutil, o que mostra a importância do uso absorbância para verificação da eficiência de remoção de cor.

Por meio da análise visual e da análise de medida de absorbância a amostra tratada a um pH de 7,5 com dosagem de 905mg/L de coagulante e 90mg/L de polímero foi escolhida como a amostra com dosagem adequada de coagulante para o processo. Após essa determinação iniciaram-se os testes para determinação da dosagem adequada de polímero.

A dosagem de polímero iniciou variando-se 10mg/L para mais e para menos a partir do valor atualmente aplicado. Verificou-se que a 100mg/L houve um queda na remoção de cor, principalmente para o comprimento de onda 672nm. Repetiu-se o teste então pra dosagens que variaram de 110mg/L a 10mg/L. Os resultados são apresentados nas Figura 41 e Figura 42.

É possível ver que entre as dosagens de 90, 80 e 70mg/L a diferença de remoção de cor é baixa e que para uma dosagem de 60mg/L a percepção de melhora em relação às anteriores é visualmente comprovada. O melhor resultado ocorreu para dosagem de 40mg/L, que representa metade do que era usado na indústria. O recomendado para operação da ETAR é que trabalhe com pH de 7,5, dosagem de 905mg/L de coagulante e 40mg/L de polímero, a qualidade da água residuária flotada para esse caso é apresentada na Tabela 5.8. Esses testes apresentaram um ponto potencial de economia de polímero.

Tabela 5.8 Qualidade da água residuária tratada na condição de pH 7,5; dosagem de 905mg/L de PAC e 40mg/L de polímero

Parâmetro	Unidade	Água residuária Bruta	Água residuária Flotada
DQO	mg/L	5.420	2.480
DBO	mg/L	2.218	1.266
SST	mg/L	1.520	70
SSV	mg/L	900	36
Alcalinidade	mg/L de CaCO ₃	3.171	1.568
pH		8	7
Turbidez	NTU	3.420	18
Sulfato	mg/L	4.900	3.600

Figura 39 - Amostras dos ensaios feitos para determinação da melhor combinação entre pH e dosagem de coagulante mantendo a dosagem de polímero constante. 1. pH 8,5; 2. pH 8,0; 3. pH 7,5.

Figura 40 - Curva de absorvância para os comprimentos de onda de 672 , 560 e 466 nm para diferentes dosagens de PAC e pH, mantendo a dosagem de polímero constante. 1. pH 8,5; 2. pH 8,0; 3. pH 7,5.

Figura 41 - Imagens das amostras coletadas após variação do polímero. Todas as amostras estão com pH 7,5 e dosagem de PAC de 905mg/L

Figura 42 - Gráfico de leitura de absorbância para cada amostra da imagem acima

5.2. Etapa 1

5.2.1. Determinação do pH de trabalho para o processo de filtração por membrana plana

A Figura 43 representa a variação do fluxo normalizado de filtração da água residuária (J/J_w) sob duas condições de pH (7,01 e 8,44), operando à uma pressão de 2 bar.

Figura 43 - Gráfico representativo da variação do fluxo normalizado no decorrer do tempo para duas amostras da mesma água residuária, porém com pH 7,01 e 8,44 operando a 2 bar

Apesar das pesquisas de Barredos-Damas *et al.* (2012) mostrarem que a influência do pH só é notada quando se trabalha com pressões maiores que 2bar, a análise do gráfico da Figura 43 mostra que, para a membrana UF PLBC09005 da Millipore na situação de pH igual a 8,44, o fluxo de filtração inicial da água residuária é próximo ao obtido na filtração com água deionizada e que, após 170 minutos, o fluxo ainda maior que o inicial obtido para a situação de pH igual a 7,01. A partir desses resultados definiu-se o pH de 8,5 como o mais adequado para continuação do estudo de filtração em membranas planas.

5.2.2. Determinação da pressão de trabalho para cada membrana em um sistema de filtração por membrana plana

Para todas as membranas testadas quanto maior a pressão exercida sobre a mesma, maior foi o fluxo de filtração.

Para a MF, houve um aumento significativo do fluxo entre as pressões de 1 e 2 bar (67,5%), entre 2 e 3 bar o ganho não foi expressivo (11%); entre 3 e 4 bar o ganho foi ainda menor, 3% e; entre 4 e 5 houve uma queda de 2%. Apesar da pressão de 4 bar ter atingindo o que Barredo-Damas *et al.* (2012) definiu como fluxo limitante, a pressão definida como de trabalho foi 3 bar, pois a partir dela o aumento do fluxo de filtração tornou-se não linear, e o

ganho de 3% no fluxo de filtração não justificaria um aumento no consumo de energia para maiores pressões de trabalho.

Nas membranas de UF e NF observou-se um aumento linear no fluxo de filtração com o aumento da pressão. Como o equipamento utilizado nos testes não permitia usar de forma segura valores de pressão suficientemente altos para determinar o fluxo limitante, os maiores fluxos de filtração aconteceram na pressão máxima aplicada de 5 bar. Para essas membranas todos os testes foram realizados na pressão de 5 bar.

A Figura 44 representa a variação do fluxo de água deionizada (J_w) em relação à pressão exercida para cada membrana testada.

Figura 44 - Gráfico representativo da variação do fluxo de filtração com água deionizada em relação a variação da pressão exercida sobre a membrana

5.2.3. Determinação da qualidade do efluente tratado de cada sistema de filtração por membrana plana

Após a determinação das condições de operação de pH igual a 8,5 e pressão de trabalho de 3bar para a membrana de MF e 5 bar para as membranas de UF, foram realizados as análises de caracterização do efluente filtrado por cada membrana e os resultados são apresentados na Tabela 5.9, que apresenta a caracterização da água residuária têxtil, após os ensaios de filtração para cada membrana testada (MF 0,05 μ m, UF 150kDa, UF 30kDa e UF 5kDa) e na Tabela 5.10, que apresenta os resultados de absorvância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária filtrada em cada sistema de filtração por membrana proposto (MF 0,05 μ m, UF 150kDa, UF 30kDa e UF 5kDa).

Tabela 5.9 Caracterização da água residuária textil após os ensaios de filtração para cada membrana testada

Parâmetros		Membranas Utilizadas				
		Pós filtro bag (1 µm)	MF 0,05µm	UF 150kDa	UF 30kDa	UF 5kDa
Alcalinidade Total	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2274	2352	2362	2460	2352
Alumínio	(mg Al .L ⁻¹)	3	1	< LD	1	< LD
Cálcio	(mg Ca .L ⁻¹)	32	32	-	33	32
Cloreto	(mg Cl .L ⁻¹)	1620	1900	1620	1940	1700
Cobre	(mg Cu .L ⁻¹)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
DBO	(mg O ₂ .L ⁻¹)	1957	1836	1864	1886	1686
DQO	(mg O ₂ .L ⁻¹)	3500	3265	3335	3475	3285
Dureza	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	224	245	224	204	184
Ferro	(mg Fe .L ⁻¹)	2	1	1	1	1
Manganês	(mg Mn .L ⁻¹)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Magnésio	(mg Mg .L ⁻¹)	29	30	31	31	30
ST	(mg .L ⁻¹)	13198	12702	12546	12517	12776
STF	(mg .L ⁻¹)	10148	9843	9729	9809	9831
SVT	(mg .L ⁻¹)	3050	2859	2817	2708	2945
SDT	(mg .L ⁻¹)	13024	12644	12468	12458	12709
SDF	(mg .L ⁻¹)	10064	9818	9700	9782	9803
SDV	(mg .L ⁻¹)	2960	2826	2768	2676	2906
Sulfato	(mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	3500	3400	3300	3500	3300
Condutividade	(mS.cma ⁻¹)	14	13	12	15	13
Turbidez	NTU	16	4	2	1	4

Tabela 5.10 Absorbância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária filtrada em cada sistema de filtração por membrana proposto

Comprimento de onda (λ) (nm)	Absorbância				
	Pós Filtro bag (1 µm)	MF 0,05 µm	UF 150kDa	UF30kDa	UF 5kDa
672	0,056	0,003	0,006	0,007	0,007
620	0,057	0,006	0,009	0,011	0,008
560	0,063	0,011	0,013	0,016	0,009
525	0,071	0,016	0,019	0,022	0,011
466	0,11	0,04	0,049	0,052	0,046
436	0,178	0,092	0,108	0,11	0,11
298	2,341	2,21	2,255	2,257	2,26
290	1,668	1,579	1,584	1,634	1,65
254	0,002	0,002	-	0,002	0,002

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.9 e na Tabela 5.10 mostram que o ganho de qualidade no efluente é pequeno quando usamos UF ao invés de MF. Esse resultado era esperado, pois, conforme se observa na Figura 45, que apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de partícula do efluente após o filtro bag, 100% das partículas

presentes na amostra possui diâmetro superior a 200nm (0,2 μ m), que é superior ao diâmetro de corte da membrana MF1 igual de 50nm (0,05 μ m).

Figura 45 - Distribuição de tamanho de partícula do efluente após o filtro bag. (1) medida em número. (2) medida em volume

Esses resultados indicam que a maior parte das partículas presentes na água residuária possuem tamanhos maiores que 100 Nm, que acabam sendo removidas em sistemas mais robustos como o filtro bag seguido de MF.

Devido a isso, selecionou-se a membrana MF1 como pré-tratamento para a membrana de NF1. A membrana de UF3 também foi usada como pré-tratamento para a NF a fim de avaliar se o pré-tratamento escolhido influenciaria na qualidade do filtrado e no fluxo de filtração da NF, pois conforme visto na revisão, a qualidade da alimentação influencia na eficiência da membrana, quanto maior a qualidade da alimentação melhor o desempenho da membrana.

A Tabela 5.11, apresenta os resultados da caracterização da água residuária de saída da ETAR, após tratamento por filtração com MF 0,05 μ m, seguida da NF 1 e para UF 5kDa seguida de NF 1, a

Tabela 5.12 apresenta os resultados de absorvância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF 0,05 μ m, seguida de NF e para UF 5kDa, seguida de NF.

A Figura 46 apresenta o gráfico do decaimento do fluxo de filtração normalizado, na membrana NF1, com o efluente da membrana MF1 e com o efluente da membrana UF3. A Figura 47 apresenta o gráfico do decaimento do fluxo de filtração no sistema de filtração por

membrana, com a membrana de MF1 operando a 3bar e, com a membrana UF3 operando a 5bar.

Tabela 5.11 Caracterização da água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF 0,05µm seguida da NF 1 e para UF 5kDa seguida de NF 1

Parâmetros		NF 1 pós	
		MF1 0,05µm	UF3 5kDa
ALCANILIDADE TOTAL	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2244	2205
ALUMÍNIO	(mg Al .L ⁻¹)	0,04	< LD
CÁLCIO	(mg Ca .L ⁻¹)	29,9	28
CLORETOS	(mg Cl .L ⁻¹)	1440	1340
COBRE	(mg Cu .L ⁻¹)	0,431	< LD
DBO BRUTA	(mg O ₂ .L ⁻¹)	1453	1325
DQO BRUTA	(mg O ₂ .L ⁻¹)	2970	3035
DUREZA	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	184	245
FERRO	(mg Fe .L ⁻¹)	0,341	0,554
MANGANÊS	(mg Mn .L ⁻¹)	0,082	0,071
MAGNÉSIO	(mg Mg .L ⁻¹)	27,48	26,21
SÓLIDOS TOTAIS	(mg .L ⁻¹)	11869	12122
SÓLIDOS TOTAIS FIXOS	(mg .L ⁻¹)	9201	9208
SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS	(mg .L ⁻¹)	2668	2914
SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS	(mg .L ⁻¹)	11799	12047
SÓLIDOS DISSOLVIDOS FIXOS	(mg .L ⁻¹)	9168	9168
SÓLIDOS DISSOLVIDOS VOLÁTEIS	(mg .L ⁻¹)	2631	2879
SULFATO	(mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	3200	3300
CONDUTIVIDADE	(mS.cma ⁻¹)	12,34	11,358
TURBIDEZ	NTU	1,27	0,39
TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	d.nm	364,7	177,2

Tabela 5.12 - Absorbância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF 0,05µm seguida de NF e para UF 5kDa seguida de NF

Comprimento de onda (λ) (nm)	Absorbância	
	MF1 seguida da NF1	UF3 seguida da NF1
672	0,004	0,003
620	0,006	0,006
560	0,01	0,011
525	0,015	0,017
466	0,040	0,041

436	0,092	0,089
298	2,204	2,145
290	1,585	1,608
254	0,002	0,002

Figura 46 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo de filtração normalizado, na membrana NF1, com o efluente da membrana MF1 e da membrana UF3

Figura 47 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo de filtração no sistema de filtração por membrana com a membrana de MF1 operando a 3bar e com a membrana UF3 operando a 5bar

A Figura 46 mostra que, para efeitos no fluxo de filtração da NF1, as duas membranas podem ser consideradas equivalentes e, através da Tabela 5.11 e da

Tabela 5.12, nota-se que em termos de critérios qualitativos, como pré-tratamento para a NF, as duas membranas escolhidas também podem ser consideradas equivalentes. Devido a isso, optou-se por adotar a membrana de MF1 como pré-tratamento para o sistema de NF, pois a mesma exige menor pressão de trabalho e possui maior fluxo de filtração conforme é apresentado na Figura 47.

Ao comparar os resultados obtidos na Tabela 5.9 e na Tabela 5.11 nota-se que o ganho de qualidade da água residuária, quando usamos a membrana de NF1 é irrelevante em relação aos resultados obtidos pelas membranas de MF1 e UF3. De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.11, a membrana de NF escolhida não foi adequada para operar nas condições de pH e pressão determinados para os ensaios.

Fez-se necessário a escolha de uma nova membrana de NF, a fim de se obter resultados que possibilitem o reúso da água residuária conforme os requisitos obtidos no mapeamento das potencialidades de reúso.

A Figura 48 representa a variação do fluxo de água deionizada (J_w) em relação à pressão exercida para a membrana de MF1 e para a NF2. Percebe-se que o comportamento do fluxo da MF1, nesse caso, foi diferente do apresentado na Figura 44. Por se tratar de um estudo realizado em bancada e com uma área de membrana de apenas $63,6\text{cm}^2$, os resultados são mais susceptíveis a erros experimentais.

Figura 48 - Gráfico representativo da variação do fluxo de filtração com água deionizada em relação a variação da pressão exercida sobre as membranas MF1 e NF2

Outro fator que interfere no teste do fluxo inicial com água deionizada, é a limpeza inicial da membrana. Em ambos os casos a limpeza inicial da membrana foi realizada conforme método apresentado na página 37, mas como não havia um método para avaliar a limpeza inicial, ela possivelmente foi diferente nos dois casos. Esse é um dos motivos pelo qual se utilizou, como parâmetro de avaliação do fluxo de filtração entre membranas diferentes, o fluxo normalizado (J/Jw).

Para realização dos ensaios de determinação da qualidade da água residuária filtrada, foi fixada a pressão de operação de 5bar para a membrana NF2 e temperatura de 25°C em todos os ensaios. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Caracterização da água residuária de saída da ETAR pós filtração com bag de 1 µm após tratamento por filtração a membrana MF1 e pós tratamento com a membrana NF1 seguida da membrana NF2

Parâmetros		fev-17			abr-17		
		Bag (1µm)	MF1	NF2	Bag (1µm)	MF1	NF2
Alcalinidade total	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2304	2352	1584	3060	3420	3000
Alumínio	(mg Al .L ⁻¹)	1,28	< LD	< LD	5,12	3,55	< LD
Cálcio	(mg Ca .L ⁻¹)	25,8	23,4	7,53	-	-	-
Cloretos	(mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	1680	1700	690	-	2760	1390
Cobre	(mg Cu .L ⁻¹)	0,685	0,674	0,668	< LD	< LD	< LD
Condutividade	(µS cm ⁻¹)	11663	11805	6916	16504	15360	8000
DBO bruta	(mg O ₂ .L ⁻¹)	-	-	-	2222	1939	1266
DQO bruta	(mg O ₂ .L ⁻¹)	3200	2805	1685	4170	3860	2290
Dureza	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	88	88	32	100	100	40
Ferro	(mg Fe .L ⁻¹)	0,139	0,039	0,014	0,237	0,043	0,018
Manganês	(mg Mn .L ⁻¹)	0,006	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Magnésio	(mg Mg .L ⁻¹)	16,93	15,68	6,19	22,86	25,33	16,42
ST	(mg .L ⁻¹)	12090	11533	6916	16370	16130	9854
STF	(mg .L ⁻¹)	9514	9240	4396	13934	12786	8070
STV	(mg .L ⁻¹)	2576	2292	1984	2436	3344	1784
SDT	(mg .L ⁻¹)	11974	11422	6284	16178	15992	9732
SDF	(mg .L ⁻¹)	9470	9180	4362	13800	12688	8002
SDV	(mg .L ⁻¹)	2504	2242	1932	2378	3304	1730
Sulfato	(mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	3300	3100	775	3600	3400	900
Turbidez	(NTU)	38,8	3,7	2,7	17,4	15,3	8,52

Fonte: Autor (2017)

Através da Tabela 5.13 nota-se que a maior parte dos sólidos suspensos ficaram retidos no filtro bag, uma vez que o valor do ST e SDT são praticamente idênticos pós filtro bag nas duas amostragens. Essas características se repetem para o permeado da MF, o que mostra que o permeado do filtro bag possui baixo peso molecular. A membrana MF1 irá servir como uma barreira para a membrana NF2 removendo, principalmente, DBO e DQO. Quanto mais eficiente for a MF melhor será o desempenho da NF.

A membrana de NF2 apresentou boas taxas de remoção de DBO, DQO, sulfato, condutividade, SDT e dureza conforme visto na Figura 49. No entanto, os valores de DBO e DQO ainda são altos, mostrando a necessidade de tratamento biológico anterior a etapa de filtração por membranas.

Figura 49 - Gráfico representativo da taxa de remoção pela membrana NF2 dos principais parâmetros de interesse para avaliação da aplicabilidade do reúso

A Figura 50 mostra a imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana MF1 (esquerda) e a Figura 51 mostra a imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana NF2 (esquerda). Através delas pode-se notar a melhora visual na qualidade da água, indicando a remoção de substâncias responsáveis pela coloração do efluente.

Para as amostras coletadas em 17 de abril de 2017 foi determinada a cor aparente de 710UC e 385UC para o filtrado da MF1 e NF2, respectivamente. A Tabela 5.14 apresenta os valores de absorbância nos comprimentos de onda determinados para a água residuária de saída da ETAR, após tratamento por filtração com MF1 e NF2, através dela observa-se que em todos os comprimentos de onda investigados o efluente da NF2 apresentou valores de absorbância significativamente menores que aqueles apresentados pelo efluente da MF1. Os

resultados de análise da cor aparente e o da análise de absorvância para os comprimentos de onda escolhidos, apresentados na Tabela 5.14, comprovam a melhora visual observada na Figura 50 e Figura 51.

Tabela 5.14 - Absorvância nos comprimentos de onda determinado para a água residuária de saída da ETAR pós tratamento por filtração com MF1 e NF2

Comprimento de onda (λ) (nm)	Absorvância	
	MF1	NF 2
672	0,065	0,025
620	0,089	0,031
560	0,101	0,037
525	0,116	0,043
466	0,171	0,06
436	0,237	0,081
298	2,609	1,212
290	2,794	1,268
254	3,674	3,021

Figura 50 – Imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana MF1 (esquerda), e imagem da amostra de água destilada usada como comparativo de visual (direita)

Fonte: Autor (2017)

Figura 51 – Imagem da amostra de efluente microfiltrado pela membrana NF2 (esquerda), e da amostra de água destilada usada como comparativo de visual (direita)

Fonte: Autor (2017)

A Figura 52 representa a imagem microscópica de uma amostra do efluente tratado com a membrana NF2, após três dias de exposição ao ambiente. Através dela, nota-se que houve crescimento bacteriano na amostra, o que indica a presença de matéria orgânica no

permeado da filtração e a necessidade de remoção dessa matéria orgânica para possibilitar o reúso desse efluente.

Figura 52 - Imagem microscópica em que se observa o crescimento bacteriano em uma amostra do efluente tratado com a membrana NF2 após três dias de exposição ao ambiente

Fonte: Autor (2017)

5.2.4. Determinação da lavagem química adequada para recuperação do fluxo para o sistema de filtração por membrana plana selecionado

A membrana MF1 foi escolhida como o pré-tratamento mais adequado pra a nanofiltração. Sendo assim, os testes de lavagem física e química e estudos do decaimento de fluxo foram realizados apenas para essa membrana.

5.2.4.1. Teste de lavagem química número um

No teste de lavagem química numero um, o fluxo inicial de filtração da água residuária foi de 83 L/h.m² operando a 2bar de pressão. A Figura 53 apresenta o gráfico do decaimento do fluxo e a recuperação do fluxo, após cada etapa de lavagem química do teste numero um.

Com base nos dados, mostrados nessa figura, verifica-se que nos primeiros 10 minutos de filtração houve um decaimento de 43,2% em relação ao fluxo inicial, após os primeiros 10 minutos o decaimento do fluxo tornou-se mais lento, chegando a 31,8% do fluxo inicial com 30 minutos de filtração. Nesse momento foi feita a primeira lavagem da membrana.

Figura 53 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de MF1 e recuperação do fluxo após teste de lavagem química numero um

Os métodos de lavagem aplicados a cada etapa da primeira lavagem e os resultados obtidos são apresentados na Figura 54. Conforme apresentado em tal figura, em um primeiro momento a membrana foi submersa em NaOCl 500ppm por 20 min e depois em NaOH por 20min. Em ambos os casos a recuperação não foi superior a 16%. No segundo momento optou-se por manter a ordem de submersão, primeiro NaOCl e depois NaOH, no entanto, aumentou-se o tempo de submersão para 40 min. Com isso os resultados foram melhores e membrana apresentou um fluxo de aproximadamente 79% em relação ao fluxo inicial.

No intuito de aumentar a eficiência da lavagem a membrana foi submergida por 40 minutos em uma solução de 2% de HCl. Ao contrário do que se esperava, o fluxo apresentou queda. O que mostra que para o sistema em análise o uso de HCl a 2% e temperatura 25°C pode não ser adequado.

Figura 54 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 1 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração

Após a primeira lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração com a água residuária foi de 80,59 L/h.m², ou seja, 97% em relação ao fluxo inicial, conforme pode ser observado na Figura 53. Ainda com base em tal figura, verifica-se que na segunda carreira de filtração o decaimento foi mais rápido e, em aproximadamente 6 minutos, observou-se decaimento de 49,3% em relação ao fluxo pós-primeira lavagem e, de 50% em relação ao fluxo inicial. Essa taxa de decaimento maior que na etapa anterior pode estar relacionada a presença de incrustações que não foram removidas quimicamente durante a lavagem química.

A segunda carreira de filtração foi interrompida com 30 minutos de operação e o fluxo de filtração era 26,1% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a segunda lavagem da membrana.

Os resultados para cada etapa da segunda lavagem são apresentados na Figura 55, através da qual, observa-se que o fluxo de filtração com água deionizada após a segunda carreira de filtração foi 96,3% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

Na segunda lavagem a membrana foi submergida em uma solução de NaOH 2% a temperatura de 25°C por 1 hora e após a neutralização com água deionizada, o fluxo de filtração chegou a aproximadamente 85% do fluxo de filtração inicial. Com isso vemos que o uso de NaOH 2%, a temperatura de 25°C, por 1 hora é indicado para lavagem química visando a recuperação da membrana.

Figura 55 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 2 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração

Após a segunda lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração foi de 65,45 L/h.m², representando uma recuperação de 79% em relação ao fluxo inicial, conforme Figura 53. Através de tal figura é possível observar que na terceira carreira de filtração o decaimento nos primeiros 5 minutos foi de 47,24% em relação ao fluxo pós-segunda lavagem e de 58,4% em relação ao fluxo inicial. A terceira carreira de filtração foi interrompida com 30 minutos de operação e o fluxo de filtração era 22,7% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a terceira limpeza da membrana.

Os resultados para cada etapa da terceira lavagem são apresentados na Figura 56. Através de tal figura, pode-se ver que o fluxo de filtração com água deionizada foi 96% menor que o fluxo inicial com água deionizada e que os métodos de lavagem química adotados não foram suficientes para recuperar a membrana e o teste foi encerrado.

Figura 56 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 3 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração

5.2.4.2. Teste de lavagem química número dois

No teste de lavagem química número dois, o fluxo inicial de filtração da água residuária foi de 158 L/h.m², operando a 3bar de pressão. A Figura 57 apresenta o gráfico do decaimento e da recuperação do fluxo de filtração de efluente após cada etapa de lavagem química do teste numero dois.

Com base nos dados mostrados nessa figura, verifica-se que nos primeiros 20 minutos de filtração houve um decaimento de 59% em relação ao fluxo inicial, após os primeiros 20 minutos, o decaimento do fluxo tornou-se mais lento, chegando a 20% do fluxo inicial com 1h10min de filtração. Nesse momento foi feita a primeira lavagem da membrana.

Figura 57 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de MF1 e recuperação do fluxo após testes de lavagem química número dois

Os resultados para cada etapa da primeira lavagem são apresentados na Figura 58, através da qual, verifica-se que o fluxo de filtração com água deionizada após a primeira carreira de filtração foi, aproximadamente, 92,6% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

O objetivo desse teste era verificar o tempo adequado de submersão na membrana em NaOCl para que o fluxo de filtração voltasse a ser, no mínimo, 80% nem relação ao inicial. O fluxo foi alcançado após 4h30min. Por motivos operacionais, após esse período a membrana foi submergida em água deionizada por 9h20min e o fluxo após isso foi de, aproximadamente, 94%, o que mostra que parte do que causava a incrustação era solúvel em água.

Figura 58 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 4 de lavagem química para a membrana de MF1 pós primeira filtração

Após a primeira lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração com a água residuária foi de 146 L/h.m², representando uma recuperação de 92% em relação ao fluxo inicial, conforme pode ser observado na Figura 57. Ainda com base em tal figura pode-se observar que na segunda carreira de filtração o decaimento foi mais rápido e, em aproximadamente 5 minutos, observou-se um decaimento de 51% em relação ao fluxo após primeira lavagem e de 55% em relação ao fluxo inicial. Essa taxa de decaimento maior que na etapa anterior indica que a membrana já apresentava incrustações que não foram removidas quimicamente.

A segunda carreira de filtração foi interrompida com 40 minutos de operação e o fluxo de filtração era 22% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a segunda lavagem da membrana.

Os resultados para cada etapa da segunda lavagem são apresentados na Figura 59. Através de tal figura, pode-se observar que o fluxo de filtração com água deionizada após a segunda carreira de filtração foi 92,8% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

O objetivo desse teste era verificar se conservar a membrana submersa por 4h em água deionizada seria suficiente para alcançar uma recuperação próxima à alcançada na etapa anterior.

Como pode ser visto na Figura 59 os resultados não foram satisfatórios e a membrana apresentou uma recuperação de aproximadamente 47%, ao ficar submergida em NaOCl a 500ppm, por 4h e a temperatura de 25°C.

Figura 59 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 5 de lavagem química para a membrana de MF1 pós segunda filtração

Após a segunda lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração com a água residuária foi de 147 L/h.m², representando uma recuperação de 93% em relação ao fluxo inicial, conforme Figura 57. O que não era esperado, visto que o fluxo com água deionizada foi 40% menor que o inicial. Essa maior recuperação do fluxo para o efluente pode estar associada à presença de tensoativos no efluente que facilitam o escoamento.

Através da Figura 57 observa-se que na terceira carreira de filtração o decaimento foi mais rápido e em aproximadamente 5 minutos houve um decaimento de 55% em relação ao fluxo após a primeira lavagem e de 58% em relação ao fluxo inicial, indicando a existência prévia de incrustações que não foram removidas na etapa anterior. A terceira carreira de filtração foi interrompida com 35 minutos de operação e o fluxo de filtração era 19% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a quarta lavagem da membrana.

Os resultados para cada etapa da terceira lavagem são apresentados na Figura 60. Como pode ser visto em tal figura, o fluxo de filtração com água deionizada após a terceira carreira de filtração foi 95% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

Conforme apresentado na Figura 60, no método 6 de lavagem a recuperação do fluxo após deixar a membrana submersa em uma solução de NaOH 0,5% por 30min a 25°C foi de aproximadamente 86% em relação fluxo inicial, resultado satisfatório em relação aos anteriores. No entanto, para se obter uma recuperação de 90% ou mais em relação ao fluxo inicial, a membrana foi submergida em solução de HCl 2% por 30min a 25°C. Houve redução no fluxo, fazendo o cair para aproximadamente 62% do inicial. Após a submersão em HCl a membrana foi submersa em NaOCl 500ppm por 30 min a 25°C. O fluxo de filtração se recuperou para aproximadamente 89% do inicial.

Com isso pode-se dizer que considerando as características do sistema estudado, a sequência de lavagem usando NaOH 0,5%, HCl 2% e NaOCl 500ppm não é indicada.

Figura 60 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 6 de lavagem química para a membrana de MF1 pós terceira filtração

Após a terceira lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração com a água residuária foi de 144,49 L/h.m², representando recuperação de 91% em relação ao fluxo inicial, conforme Figura 57. Com base em tal figura, observa-se que na quarta carreira de filtração o decaimento foi tão rápido quanto na terceira filtração e em aproximadamente 5 minutos observou-se um decaimento de 55% em relação ao fluxo após primeira lavagem e de 59% em relação ao fluxo inicial.

A quarta carreira de filtração foi interrompida com 35 minutos de operação e o fluxo de filtração era 19% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a quinta lavagem da membrana.

Os resultados para cada etapa da quarta lavagem são apresentados na Figura 61. Como visto nessa figura, o fluxo de filtração com água deionizada após a quarta carreira de filtração foi 94% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

Através da Figura 61, nota-se que no método 7 de lavagem a membrana foi submersa em água deionizada a 50°C por 10 minutos e em seguida em uma solução de NaOH 2% a 50°C por 30min. Esse método recuperou o fluxo de filtração para aproximadamente 96% do fluxo inicial. A partir desse resultado, pode-se dizer que para o caso de estudo o uso de temperatura elevadas, próximas a 50°C, ajuda na remoção das incrustações da membrana.

Figura 61 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 7 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quarta filtração

Após a quarta lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração com a água residuária foi de 156,18 L/h.m², representando recuperação de 98% em relação ao fluxo inicial, conforme pode ser observado na Figura 57.

Através da Figura 57, observa-se que assim como nas etapas anteriores o decaimento do fluxo de filtração nos primeiros 5 minutos foi de aproximadamente 41% em relação ao fluxo inicial. A quinta carreira de filtração foi interrompida com 30 minutos de operação e o fluxo de filtração era 20% do fluxo inicial. Nesse momento foi feita a sexta lavagem da membrana.

Os resultados para cada etapa da sexta lavagem são apresentados na Figura 62. Conforme visto em tal figura, o fluxo de filtração com água deionizada após a quinta carreira de filtração foi 93% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

Nessa etapa foi testado o método 8 de lavagem química. O resultado obtido ao usar soluções aquecidas a 50°C, apresentado na Figura 62, reforça o resultados anteriores, mostrando que a maior parte do que causa a incrustação na membrana, no caso em estudo, é solúvel a temperatura de 50°C e em soluções alcalinas.

Figura 62 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 8 de lavagem química para a membrana de MF1 pós quinta filtração

5.2.4.3. Teste de lavagem química número três

Para o teste de lavagem química número três, usou-se a membrana de UF3, devido à disponibilidade da membrana MF1 ser baixa. As duas membranas, UF3 e MF1, são do mesmo material.

No teste de lavagem química número três, o fluxo inicial de filtração da água residuária foi de 60,36 L/h.m², operando a 5 bar de pressão. A Figura 63 representa o gráfico do decaimento e da recuperação do fluxo de filtração de efluente após cada etapa de lavagem química do terceiro teste realizado.

Através da Figura 63, observa-se que nos primeiros 30 minutos de filtração houve decaimento de 52% em relação ao fluxo inicial, após esse período o decaimento do fluxo tornou-se mais lento, chegando a 30% do fluxo inicial com 1h30min de filtração. Nesse momento foi feita a primeira lavagem da membrana.

Figura 63 - Decaimento do fluxo de filtração na membrana de UF3 e recuperação do fluxo após testes de lavagem química 3

Os resultados para cada etapa da primeira lavagem são apresentados na Figura 64. Através de tal figura nota-se que o fluxo de filtração com água deionizada após a primeira carreira de filtração foi, aproximadamente, 78% menor que o fluxo inicial com água deionizada.

No método de lavagem 9, apresentado na Figura 64 é possível ver que usar solução de ácido cítrico 2% antes da solução de NaOH a 2%, não traz vantagens para a lavagem química, ao invés disso, o uso da solução ácida causa perda de eficiência na recuperação do fluxo de filtração. Essa queda na eficiência de recuperação do fluxo de filtração pode ser associada às características do material da membrana ou/e do material incrustante.

Figura 64 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 9 de lavagem química para a membrana de UF3 pós primeira filtração

Após a primeira lavagem o sistema foi religado e o novo fluxo de filtração foi de 59,42 L/h.m², representando recuperação de aproximadamente 98% em relação ao fluxo inicial de filtração com efluente, conforme apresentado na Figura 63. Conforme visto nessa figura, na segunda carreira de filtração o decaimento foi semelhante ao da primeira carreira de filtração, apresentando queda de 52% nos primeiros 30 minutos em relação ao fluxo inicial e, após esse período, o decaimento do fluxo tornou-se mais lento, chegando a 28% do fluxo inicial com 1h30min de filtração.

O fluxo de filtração com água deionizada após a segunda carreira de filtração foi, aproximadamente, 75% menor que o fluxo inicial com água deionizada. Após a segunda filtração foi testado um último método de lavagem química envolvendo apenas o uso de água deionizada a 50°C e solução de NaOH 2% a 50°C. Os resultados são apresentados na Figura 65.

Figura 65 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo da aplicação do método 10 de lavagem química para a membrana de UF3 pós segunda filtração

Conforme apresentado na Figura 65, após a aplicação do método 10 de lavagem química a recuperação do fluxo de filtração foi de 100% em relação ao inicial. Além disso, observou-se que aproximadamente 52% do material que causou a incrustação foi removido ao deixar a membrana submersa em água deionizada a 50°C, repetindo o resultado obtido no método 9 de lavagem química.

Com base nos testes realizados adotou-se o método 10 de lavagem como o ideal para a membrana em estudo, sendo então, adotado como método padrão nos ensaios de longa duração.

Para a membrana NF2 foi adotado o método indicado pelo fornecedor da membrana e descrito na Figura 27.

5.3. Etapa 2

5.3.1. Ensaio de longa duração com a membrana de MF

Através da Figura 66, que apresenta o gráfico de decaimento do fluxo normalizado de filtração durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1, observa-se que o ensaio teve tempo total de filtração de 3 horas e 15 minutos. Conforme apresentado por tal figura, observa-se que após cada lavagem química o fluxo de filtração inicial era menor que o anterior, apenas o segundo e o terceiro teste foram iguais, o que mostra que possivelmente a membrana perdeu sua capacidade de filtração devido às incrustações irreversíveis após cada teste de filtração.

Além disso, outro fato, apresentado pela Figura 66, que mostra a influência das incrustações no decorrer do ensaio é que o primeiro teste foi o mais longo, o fluxo de

filtração demorou 50 minutos para chegar a 18% do fluxo inicial. No segundo teste, esse tempo foi de 45 minutos; no terceiro, em 45 minutos o fluxo chegou a 17%; no quarto teste em 30 minutos o fluxo chegou em 17% e; no quinto teste em apenas 25 minutos o fluxo chegou a 17%, ou seja, o tempo de duração do último teste foi 50% menor que do primeiro.

Figura 66 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1

Conforme visto na Figura 66, apesar do fluxo inicial no quinto teste ter caído 21% em relação ao primeiro, o tempo de filtração foi reduzido em 50%, o que mostra que a membrana tende a colmatar mais rápido, conforme o tempo de operação aumenta.

A Figura 67 apresenta a taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada, após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração. Através dela é possível verificar que a taxa de filtração após a primeira lavagem foi maior que a taxa de filtração da membrana virgem.

Isso provavelmente ocorreu devido ao fato que a membrana virgem ainda possuía substâncias de conservação e que os poros da mesma não estavam totalmente limpos. Após o uso e primeira lavagem química, essa substância foi totalmente removida e os poros se encontravam limpos.

Devido a esse aumento no fluxo inicial de filtração com água deionizada, o fluxo de filtração referência para avaliação da lavagem química da membrana passou a ser considerado o fluxo após primeira lavagem química.

Através da Figura 67 é possível notar que a maior parte da incrustação é ocasionada por substâncias solúveis em água destilada a 50°C e que a lavagem química adotada

apresentou bons resultados para todos os testes, mantendo a taxa de recuperação sempre maior que 90%.

Figura 67 - Gráfico representativo da taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração

A Figura 68 apresenta a imagem da membrana MF1 após a primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração. Por meio dela observa-se que após o primeiro teste de filtração houve a formação de uma camada incrustrante sobre a superfície da membrana.

Essa camada foi removida com a primeira etapa da lavagem, o que pode ser observado na Figura 69, que é a imagem da membrana MF1 após a lavagem com água destilada a 50°C por 10min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração. Isso confirma que a maior parte do que fica retido na membrana, formando a camada incrustrante superficial, é solúvel em água destilada a 50°C.

Na Figura 69 é possível notar que a membrana ainda apresenta um aspecto amarelo claro característico da presença de material incrustrante. Por outro lado, na Figura 70, que representa a imagem da membrana MF1 após a lavagem química com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração, esse aspecto amarelo claro não está mais presente, mostrando que todo material incrustrante foi removido, o que é comprovado no teste de fluxo de filtração pós-lavagem química, pois a recuperação da membrana foi de 100% conforme Figura 68.

Figura 68 – Imagem da membrana MF1 após a primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração

Figura 69 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com água destilada a 50°C por 10min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração

Figura 70 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem química com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após primeira filtração do primeiro ensaio de longa duração

Na Figura 71, que representa a imagem da membrana MF1 após a quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração e, na Figura 72, que representa a imagem da membrana MF1, após a quinta filtração do primeiro ensaio de longa duração, pode-se observar a formação de uma camada superficial semelhante à formada após a primeira filtração e representada na Figura 68.

A Figura 73 representa a imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após a quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração. Nela, pode-se observar que a camada incrustante não foi totalmente removida e a membrana apresenta um aspecto amarelo claro, que não é notado na Figura 70, ou seja, nem todo material incrustante foi removido. O que é comprovado no ensaio de filtração com água deionizada, pois o fluxo de filtração foi de 98,4% do fluxo de referência.

Figura 71 - Imagem da membrana MF1, após a quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração

Figura 72 - Imagem da membrana MF1, após a quinta filtração do primeiro ensaio de longa duração

Figura 73 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após quarta filtração do primeiro ensaio de longa duração

Através da Figura 74, que apresenta o gráfico de decaimento do fluxo normalizado de filtração durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1, observa-se que o segundo ensaio de longa duração teve um tempo total de filtração de 11 horas e 25 minutos. Era esperado que assim como no ensaio anterior o fluxo de filtração fosse menor após cada lavagem química, no entanto, isso não aconteceu durante todo o ensaio.

De acordo com a Figura 74, em alguns casos o fluxo de filtração era maior após a lavagem química em comparação ao teste anterior. Isso provavelmente aconteceu devido à ineficiência da lavagem anterior e também pode ter sido decorrente do fato que alguns materiais incrustantes, ao serem postos em contato com a solução de NaOH 1% por maior tempo foram solubilizados e removidos.

Através da Figura 74 pode-se observar que assim como no primeiro ensaio o tempo de cada teste foi maior nas primeiras filtrações. O tempo de duração do primeiro teste foi de 55 minutos, enquanto que o tempo do último teste foi de 35 minutos.

A realização do ensaio de longa duração mostrou a importância de se trabalhar com tempos maiores de operação em ensaios de pequena escala, uma vez que em estudo de bancada, o experimento está sujeito a maiores erros experimentais o que pode induzir a conclusões precipitadas.

Caso o ensaio fosse interrompido com apenas cinco testes de filtração, como no primeiro ensaio, as conclusões de capacidade de recuperação da membrana seriam equivocadas e ela poderia ser considerada inadequada para operação, devido ao seu baixo potencial de recuperação. Ao realizar teste de longa duração foi possível verificar que a membrana consegue manter seu fluxo de filtração acima de 70% do fluxo inicial mesmo após a décima quinta filtração.

Figura 74 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1

A Figura 75 apresenta a taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o segundo ensaio de longa duração. Através dela, nota-se que a taxa de recuperação tende a cair com o aumento do número de lavagens químicas. Em alguns casos a taxa de recuperação foi maior que na lavagem anterior, fato também observado na Figura 74, o que mostra que essa maior recuperação é decorrente de lavagem química mais eficiente.

Assim como no primeiro ensaio, através da Figura 75 é possível notar que a maior parte da incrustação é ocasionada por substâncias solúveis em água destilada a 50°C, o que mostra que apesar das variações que a água residuária de entrada apresenta, o material incrustante não apresenta variações significativas em relação à solubilidade, o que implica de forma positiva na adoção de um método padrão de lavagem.

Outro fato importante, observado através da análise da Figura 74 e da Figura 75, é que apesar da taxa de recuperação da última lavagem ter sido de 55%, o fluxo da décima quinta filtração foi 75% do fluxo inicial, ou seja, apesar da lavagem química ter tido uma queda significativa de eficiência, o mesmo não foi observado em relação ao fluxo de filtração do efluente.

Através da Figura 75, nota-se ainda que apesar da redução em 50% da concentração da solução de NaOH a lavagem química se manteve eficiente, o que mostra que pode-se trabalhar com solução de NaOH de 1% para lavagem química sem redução da eficiência da mesma.

Através da observação da Figura 75, fica claro que a remoção da camada incrustante por jateamento de água ou fricção seguida de jateamento de água melhorou a taxa de recuperação da membrana, portanto, a associação de limpeza física seguida de limpeza química é recomendada para o sistema de filtração proposto. Em ensaios em escala piloto com escoamento tangencial contínuo é possível simular essa limpeza física através da lavagem em contra corrente (retrolavagem) e, através da emissão de pulsos até a membrana, para auxiliar no desprendimento de material incrustante da superfície da membrana.

Figura 75 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o segundo ensaio de longa duração

*1: Submersa em água destilada a 50°C por 10min após remoção da camada incrustante por jateamento de água

**2: Submersa em solução de NaOH 1% a 50°C por 30min

***3: Submersa em água destilada a 50°C por 10min após remoção da camada incrustante por fricção seguida de jateamento de água

****4: Submersa em água destilada a 50°C por 10min

Na Figura 76 e Figura 78, que representa a imagem da membrana MF1, após a primeira e após a décima quarta filtração do segundo ensaio de longa duração, pode-se observar a formação de uma camada superficial diferente da formada no primeiro ensaio e apresentada na Figura 68 e na Figura 71. Essa diferença acontece devido à variação nas características da água residuária de entrada na ETAR.

Figura 76 - Imagem da membrana MF1, após primeira filtração do segundo ensaio de longa duração

Figura 78 - Imagem da membrana MF1, após décima quarta filtração do segundo ensaio de longa duração

Figura 77 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após primeira filtração do segundo ensaio de longa duração

Figura 79 - Imagem da membrana MF1 após a lavagem com solução de NaOH 2% a 50°C por 30min, após décima quarta filtração do segundo ensaio de longa duração

Através da Figura 77 e da Figura 79, que representam a imagem da membrana MF1, após a primeira e após a décima quarta lavagem química do segundo ensaio de longa duração, respectivamente, é possível notar a diferença entre suas superfícies. Na Figura 77 não se nota a presença de residual de material incrustante, a membrana apresenta características semelhantes à membrana virgem. Por outro lado, na Figura 79 é possível notar os efeitos da filtração, há residual de material incrustante e marcas na superfície da membrana. O que justifica a redução do fluxo de filtração com água destilada em relação ao inicial de 45%.

5.3.2. Ensaio de longa duração com a membrana NF2

Através da Figura 80 que apresenta os dados de queda do fluxo normalizado (J/J_0) em função do tempo de operação entre duas limpezas sucessivas durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana NF2, observa-se que o primeiro ensaio de longa duração teve um tempo total de filtração de 5 horas e 55 minutos. Através de tal figura, é possível ver que após cada lavagem química o fluxo de filtração inicial era menor que o anterior, e que o teste foi encerrado após o fluxo do teste de filtração atingir 89% do fluxo de filtração inicial.

Conforme Figura 80, o primeiro teste foi o mais longo, com um tempo total de 2 horas e 5 minutos, ao final desse tempo o fluxo de filtração era 19% do fluxo inicial; no segundo teste esse tempo foi de 1 hora e 50 minutos e; no terceiro em 2 horas o fluxo de filtração chegou a 18%, ou seja, apesar dos valores serem próximos pode-se notar a influência das incrustações irreversíveis durante o processo de filtração.

Figura 80 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana NF2

A Figura 81 apresenta a taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração. Através dela, é possível notar que a lavagem química adotada apresentou bons resultados para todos os testes, mantendo a taxa de recuperação sempre superior a 90%.

Conforme se observa na Figura 81, a taxa de recuperação após a primeira lavagem foi maior que após a segunda lavagem, o que indica a presença de incrustações irreversíveis ou de material resistente ao método de lavagem adotado. No entanto, a taxa de filtração com água destilada após a terceira filtração foi maior que as taxas após a primeira e a segunda filtração, apesar do fluxo de filtração com o efluente ser menor, o que pode estar ligado à existência de cargas eletrostáticas de repulsão entre o efluente e a superfície da membrana.

Figura 81 - Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água destilada após cada ensaio de lavagem química durante o primeiro ensaio de longa duração com a membrana NF2

O segundo ensaio de longa duração teve um tempo total de filtração de 23 horas e 33 minutos. Com exceção do primeiro e do segundo teste que tiveram 3 horas e 1 hora e 33 minutos de duração, respectivamente, todos os outros testes tiveram duração de 2 horas.

A Figura 82 apresenta os dados de queda do fluxo normalizado (J/J_0) em função do tempo de operação entre limpezas sucessivas durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2. Através dela é possível verificar que assim como no ensaio com a membrana MF1, em alguns casos o fluxo de filtração é maior, após a lavagem química em comparação ao teste anterior, o que provavelmente acontece devido à ineficiência da lavagem ou ao fato que alguns materiais incrustantes terem sido removidos devido à reincidência da lavagem química.

Além disso, pode-se observar na Figura 82 que o decaimento do fluxo inicial é menor na primeira filtração, o que mostra que a membrana tende a colmatar mais rápido após as lavagens químicas. Outro fato é que na maioria dos testes, após 30 minutos de operação o decaimento do fluxo tornou-se mais lento, o que está ligado ao fato que quando a membrana está limpa a colmatação é mais rápida, visto que ainda existem espaços livres a serem preenchidos. Após esse preenchimento inicial, o fluxo tende a se estabilizar e ocorre a formação da camada superficial incrustante, que fará com que o fluxo continue a cair, porém, de forma mais gradual.

Figura 82 - Gráfico representativo do decaimento do fluxo normalizado durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2

A Figura 83 apresenta a taxa de recuperação do fluxo de filtração com água deionizada após sucessivas lavagens químicas durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2. Através dela é possível verificar que a taxa de filtração após a primeira lavagem foi maior que a taxa de filtração da membrana virgem. Assim como verificado no primeiro ensaio de longa duração com a membrana MF1, apresentado na Figura 67.

Isso, provavelmente, ocorreu devido ao fato que a membrana virgem ainda possuía substâncias de conservação e que os poros da mesma não estavam totalmente livres. Após o uso e primeira lavagem química essas substâncias foram totalmente removidas e os poros se encontravam, portanto, livres.

Devido a esse aumento no fluxo inicial de filtração com água deionizada, assim como no segundo ensaio de longa duração com a membrana MF1, o fluxo de filtração referência

para avaliação da lavagem química da membrana passou a ser considerado o fluxo após a primeira lavagem química.

Além disso, pode-se observar que a taxa de recuperação da membrana tende a cair com o aumento do número de lavagem química, no entanto, em alguns casos a taxa de recuperação foi maior que na lavagem anterior, fato também foi observado nas Figura 74 e Figura 81, o que mostra que essa recuperação maior é decorrente de uma lavagem química mais eficiente.

Figura 83 – Gráfico representativo dos resultados de recuperação de fluxo de filtração com água destilada após cada ensaio de lavagem química durante o segundo ensaio de longa duração com a membrana NF2

*1: Lavagem conforme recomendação do fabricante com adaptações

A Figura 84 representa a imagem da membrana NF2 (1) virgem; (2) usada; e (3) pós-lavagem química conforme recomendação do fabricante. Através dela pode-se notar o efeito da incrustação na superfície da membrana e que mesmo após a lavagem química a membrana não recupera as características superficiais da membrana virgem.

Na imagem da membrana NF2 (2) usada, apresentada na Figura 84, é possível notar a formação de uma camada gelatinosa na superfície da membrana similar a relatada por Zahrim, Tizaoui e Hilal (2011) e de alguns pontos de deposição mais escuros, que podem ser indicativos de formação de aglomerados de material incrustante ou de pontos de

contaminação do efluente microfiltrado, uma vez que todo material maior que $0,05\mu\text{m}$ deveria ter sido removido na microfiltração.

Na imagem da membrana NF2 (3) pós-lavagem química, apresentada na Figura 84, nota-se a remoção da camada superficial gelatinosa e de pontos de deposição mais escuros, no entanto, ainda é possível notar o local onde esse material estava retido, através de pequenas marcas na membrana.

Figura 84 - Imagem da membrana NF2 (1) virgem; (2) usada; (3) pós lavagem química conforme recomendação do fabricante

Fonte: Autor (2017)

A Figura 85 representa imagens obtidas através de MEV da camada superficial e de um corte transversal da membrana NF2 virgem e usada. Através dela é possível notar a deposição de material na superfície da membrana, deposição essa responsável pela formação

camada gelatinosa superficial e dos pontos mais escuros de deposição de material incrustante.

Outro fato observado na Figura 85 é que na imagem (3) do corte transversal da membrana virgem é possível notar maior número de poros livres em relação à imagem (4) do corte transversal da membrana usada. Na imagem (4) é possível observar que apenas alguns poros são visíveis, o que indica que uma parte deles já foi preenchida por material incrustante. Esses resultados são similares aos obtidos por Patel *et al.* (2012).

Figura 85 - Imagens obtidas por meio de MEV da camada superficial e de um corte transversal da membrana NF2 (1) virgem (camada superficial); (2) usada (camada superficial); (3) virgem (corte transversal); e (4) usada (corte transversal)

Fonte: Autor (2017)

5.3.3. Proposição de alternativas de reúso

O reúso de água dentro da indústria têxtil, objeto de estudo, pode acontecer de dois modos, sendo o primeiro realizado através do reúso no local e o segundo após o tratamento na ETAR.

O reúso no local trata-se de um reúso no qual a água residuária sofre um tratamento no próprio local de geração sem necessidade de ser tratada na ETAR. Para esse tipo de reúso destaca-se, principalmente, a lavagem em contra corrente, o reaproveitamento de purga e de condensado de compressores e caldeiras, a coleta de água de chuva e a recirculação da água utilizada para resfriamento dos compressores.

A lavagem em contra corrente é o aproveitamento do transbordo da água utilizada nas caixas do final do processo de lavagem, que possuem uma concentração de químicos menor em relação às caixas de lavagem do início do processo. Como para limpeza da manta de fios pós-tingimento em índigo, pós-fixação e pós-caustificação são utilizadas mais de uma caixa de lavagem, a água de transbordo das últimas caixas pode ser reaproveitada nas primeiras caixas.

Essa água de transbordo pode ser adicionada à vazão de lavagem das primeiras caixas de forma total ou parcial dependendo dos requisitos do processo produtivo. Na Figura 86 está representado o esquema ilustrativo da lavagem em contra corrente possível de aplicação na indústria objeto de estudo.

Figura 86 - Esquema ilustrativo de lavagem em contra corrente para processos fixados

Fonte: Autor (2017)

Atualmente a indústria conta com um tanque de retorno de condensado de 10m³ para a caldeira e com uma torre de resfriamento para a água do compressor, o que diminui o consumo de água nesses dois sistemas.

A água de purga de compressores e descarga de fundo da caldeira apresentam qualidade segundo a Tabela 5.15 e podem ser reusadas para lavagem de pisos, calçadas, irrigação de jardim e descargas dos vasos sanitários, conforme Tabela 5.4.

A Tabela 5.15 mostra que a qualidade da água de chuva a torna viável de ser reutilizada no processo produtivo e na alimentação da torre de resfriamento desde que tenha um tratamento adequado para remoção de sólidos suspensos, conforme Tabela 5.3. Além disso, ela também pode ser utilizada e para lavagem de pisos, calçadas, irrigação de jardim e descargas dos vasos sanitários, após remoção dos sólidos suspensos e cloração, conforme

Tabela 5.4.

Atualmente a água de chuva coletada de dois galpões industriais, a água de purga do compressor e a água de purga da torre de resfriamento dos compressores são coletadas e encaminhadas para um reservatório enterrado.

A Tabela 5.15 mostra a qualidade da água desse reservatório na estação chuvosa. Atualmente essa água é utilizada para irrigação de jardim, o que permite que durante a época de estiagem não seja utilizada água do poço artesiano para esse fim.

No entanto, através da Tabela 5.15, Tabela 5.4 e da Tabela 5.5 é visto que essa água tem potencial de ser reusada em qualquer etapa do processo produtivo, para lavagem de pisos e calçadas, irrigação de jardim e descargas dos vasos sanitários, após remoção dos sólidos suspensos e cloração. Para não prejudicar o sistema de irrigação recomenda-se que esses usos sejam feitos de forma controlada durante a estiagem.

Essa água também pode ser utilizada para alimentação da torre de água de resfriamento do compressor, no entanto para esse uso recomenda-se que seja feito apenas na estação chuvosa, por questão de diluição, e que tenha um tratamento de remoção de sólidos suspensos e controle de condutividade, dureza, cálcio e sílica.

A purga da água da caldeira poderia ser encaminhada para o reservatório de coleta de água de chuva, no entanto, por questão de layout é proposto que essa água seja encaminhada para um tanque de armazenamento próximo à geração e seja utilizada como água de serviço para o tratamento de efluentes e bacias sanitárias do setor de tingimento.

A Figura 87 apresenta o fluxograma da alternativa proposta para o reúso fora do processo produtivo de tingimento sem a necessidade de encaminhamento para a ETAR.

Tabela 5.15 - Qualidade da água de chuva, condensado e purga do compressor e descarte de fundo da caldeira

Parâmetro	Água da chuva	Condensado do compressor	Purga da torre*	Descarte de fundo da caldeira	Reservatório enterrado**
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	28,67	11,32	177,04		59,00
SDT (mg.L^{-1})	31	22	236	<0,1	32,00
Cálcio (mg.L^{-1})	0,635	0,351	1,440	NA	3,380
Ferro (mg.L^{-1})	0,186	0,113	0,223	0,867	0,355
Magnésio (mg.L^{-1})	0,204	0,073	3,882	NA	1,800

* Purga da torre de resfriamento da água utilizada no resfriamento dos compressores

**Reservatório enterrado de coleta de água de chuva, purga da torre de resfriamento e purga do compressor.

Figura 87 - Proposição do fluxo de reúso de água baseado no layout atual da indústria e considerando restrições de armazenamento

No segundo modo as águas residuárias geradas na indústria são encaminhadas para a ETAR, passam por tratamento antes de serem consideradas próprias para reúso. Buscio *et al*, (2015) estimaram que são gastos aproximadamente 5m³ de água para cada 160kg de tecido produzido na indústria de poliéster alvo de seus estudos. O maior consumo de água dentro da indústria estudada ocorre no processo de tingimento, para lavagem e preparação de banho de corante e banho químico e goma.

A ETAR trata atualmente 16m³/h de água residuária oriunda do processo de tingimento, esse valor representa 85% do consumo de água total da indústria, o que mostra o peso do tingimento para o consumo diário de água, e mostra a importância de reaproveitar essa água residuária no próprio processo produtivo.

Com base na Tabela 5.5 e Tabela 5.13 nota-se que não é possível utilizar o permeado da NF2 diretamente no processo produtivo. Para que esse uso fosse possível, seria necessária maior remoção de DBO, DQO, sólidos dissolvidos, cloretos e condutividade.

Uma alternativa para reúso do permeado da nanofiltração seriam os usos fora do processo produtivo, como descarga em vasos sanitários e limpeza de piso. No entanto para armazenamento e distribuição dessa água seria necessária uma prévia oxidação da matéria orgânica para evitar crescimento biológico. A Figura 88 apresenta o fluxograma representativo da alternativa proposta de pós-tratamento para o efluente da ETAR com vistas ao reúso fora do processo produtivo de tingimento.

Outra alternativa seria tratar apenas uma parcela do efluente e diluí-lo com água limpa e/ou com as outras correntes de água de reúso conforme o fluxo apresentado na Figura 89. No entanto, devido à alta concentração de DQO e DBO no permeado ainda seria necessário uma prévia oxidação da matéria orgânica, o que poderia ser obtida com a inserção de uma etapa de tratamento biológico antes ou concomitantemente (Processo MBR, por exemplo) ao uso de membranas de MF ou UF.

Assim, o mais indicado é que seja feito um pré-tratamento biológico para o sistema de filtração por membrana, cujo objetivo seria reduzir a carga orgânica do efluente.

Figura 88 - Fluxograma representativo da alternativa proposta de pós-tratamento para o efluente da ETAR com vistas ao reúso fora do processo produtivo de tingimento

Figura 89 - Fluxograma representativo da alternativa proposta de pós-tratamento para o efluente da ETAR com diluição com vistas ao reúso

5.3.4. Estimativa de custo de implantação e operação do sistema

A empresa WEHRLE fez o orçamento de implantação de sistema de NF em rack (Figura 90) e em container (Figura 91).

Figura 90 - Imagem de uma unidade OR implantada em rack, similar a unidade de NF

Figura 91 - Imagem de uma unidade de NF implantada em container

O sistema foi proposto para uma vazão total de $15\text{m}^3/\text{h}$, com vazão de permeado de $12,15\text{m}^3/\text{h}$ e de rejeito de $2,85\text{ m}^3/\text{h}$. O sistema seria composto por quatro vasos de pressão cada um com 6 membranas operando a 25bar. O custo de operação seria de aproximadamente R\$1,81/ m^3 de efluente tratado.

O custo de implantação engloba engenharia WEHRLE, equipamentos, comissionamento + viagens, instalação em Rack ou Container, compatibilização do projeto alemão com normas brasileiras, instalação de componentes auxiliares, supervisão e reuniões locais, comissionamento, gerenciamento do projeto e obra, equipe de Apoio SMS, despesas de viagem/deslocamento. Para implantação em rack o custo total seria de R\$1.429.758,29 e para implantação em container seria de R\$1.609.534,29.

5.4. Análise geral dos principais resultados obtidos

A escassez de água de qualidade faz com que o reúso se torne necessário, principalmente para indústrias caracterizadas por serem grandes consumidoras de água e fontes de poluição hídrica como é o caso da indústria têxtil (ALCAINA-MIRANDA et al., 2009).

Por esse motivo conhecer o fluxo de água dentro da indústria é um passo importante para estabelecer critérios de tratamento e reúso para os pontos de consumo e descarte de água e efluentes.

No caso de estudo foi identificado oportunidades de reúso com baixo investimento, como o reúso local para águas de lavagem dentro do processo produtivo de tingimento, o reúso de águas das linhas de purga de equipamentos como caldeira e torre de resfriamento e o reúso da água de chuva.

No entanto, o maior descarte de água está atrelado ao processo de tingimento. No intuito de viabilizar o reúso do efluente gerado nesse processo foi proposta a implantação de um sistema de pós-tratamento avançado do efluente atualmente tratado na indústria composto por microfiltração seguido de nanofiltração. Para proteger as membranas e aumentar a vida útil das mesmas estudou-se a otimização do atual processo de tratamento existente.

Como resultado dessa otimização obteve-se que o recomendado para operação da ETAR é que ela trabalhe a um pH de 7,5 com dosagem de 905mg/L de coagulante e 40mg/L de polímero.

Para otimização da MF foi determinado que o pH da amostra seria controlado em 8,5. Foram testadas 1 membrana de MF (MF1), 3 membranas de UF (UF1, UF2, UF3) e 2 membranas de NF (NF1, NF2). A configuração que obteve melhores resultados foi a membrana MF1 seguida pela membrana NF2. A Figura 92 permite a análise visual do efluente têxtil em suas principais fases de tratamento.

Figura 92 – Imagem do efluente têxtil em suas principais fases de tratamento: (1) Efluente bruto do processo de tingimento; (2) efluente pós tratamento na ETAR e filtro bag 1µm; (3) efluente microfiltrado pela membrana MF1; e (4) efluente nanofiltrado pela membrana NF2

Fonte: Autor (2017)

Apesar dos resultados visuais serem satisfatórios, as análises químicas mostraram a presença de matéria orgânica e sais acima dos padrões exigidos para reúso no processo produtivo de tingimento. Isso indica a necessidade de um pré-tratamento biológico ao sistema de filtração por membranas.

Em relação ao comportamento das membranas, ambas se mostraram adequadas ao processo de tratamento e obtiveram boa recuperação de fluxo nos ensaios de longa duração. Para a membrana MF1 a lavagem química adequada foi submergindo-a em água deionizada a 50°C por 10 minutos, seguido de remoção física por jateamento de água ou fricção, seguida de jateamento de água e por fim submergindo a membrana em solução de NaOH 1% a 50°C por 30 minutos. Para a membrana NF2 foi considerado como ideal o método proposto pelo fabricante.

6. CONCLUSÃO

A realização das três etapas que compuseram a presente pesquisa permitiu diversas conclusões que são apresentadas a seguir.

- Dentro da indústria em estudo é possível fazer o reúso de água para lavagem de pisos e equipamentos; irrigação de jardim; preparo de banhos de tingimento e banho químico; preparo de goma; uso nas caixas de lavagem do processo de tingimento; torre de resfriamento; e descarga em vasos sanitários;
- A água de chuva, de purga da caldeira e da torre de resfriamento e o condensado do compressor possuem qualidade para serem reusadas no processo produtivo, bem como em usos menos nobres como descarga de vasos sanitários, lavagem de piso e equipamentos e irrigação de jardim;
- O recomendado para operação da ETAR é que a etapa de coagulação anterior à floculação e flotação seja realizada a um pH de 7,5 com aplicação de dosagem de 905mg/L de coagulante associada a uma dosagem de 40mg/L de polímero;
- A configuração de pós tratamento por filtração sob pressão para o efluente da ETAR que obteve melhores resultados foi a filtração com a membrana MF1 seguida pela filtração com a membrana NF2;
- A lavagem química adequada para a membrana plana de MF1 foi obtida deixando a membrana submersa em água deionizada a 50°C por 10 minutos, seguida de remoção física por jateamento de água ou fricção, seguida de jateamento de água e, por fim submergindo a membrana em solução de NaOH 1% a 50°C por 30 minutos;
- A membrana NF2 foi capaz de remover em média 68% de cálcio, 45% de condutividade, 35% da DBO bruta, 40% da DQO bruta, 62% de dureza, 48% de magnésio, 42% dos SDT, 74% de sulfato e 36% de turbidez;
- O permeado da membrana NF2 não possui qualidade suficiente para reúso dentro do processo de tingimento. Para uso em descarga de vasos sanitários, limpeza de piso e equipamentos e irrigação de jardim é necessário desinfecção e oxidação de parcela substancial matéria orgânica.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise dos resultados obtidos neste trabalho e das observações feitas durante sua realização, recomenda-se:

- A ampliação da área de coleta de água de chuva na indústria em estudo;
- A instalação de rede individual de distribuição de água de reúso, para evitar contaminação da rede de água potável;
- A realização de ensaio de tratamento biológico anterior a etapa de filtração por membranas;
- A realização de ensaios em escala piloto dos sistemas de MF e NF escolhidos para coleta de dados de projeto e operação, como frequência e métodos de lavagem química e retrolavagem, fluxo de filtração, pressão de operação e consumo de energia.
- A realização de estudo comparativo entre o uso da osmose reversa e o uso da NF como pós-tratamento do efluente têxtil pré-tratado por FAD seguido de tratamento biológico e MF (ou UF).

8. BIBLIOGRAFIA

A PIRY, *et al.* Length dependency of flux and protein permeation in crossflow microfiltration of skimmed milk. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 325, n. 2, p.887-894, 1 dez. 2008.

ALCAINA-MIRANDA, M.i. *et al.* Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. **Desalination**, [s.l.], v. 240, n. 1-3, p.290-297, maio 2009.

ALLÈGRE, C. *et al.* Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 269, n. 1-2, p.15-34, fev. 2006.

AMAR, Nihel Ben *et al.* Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 1, p.111-117, out. 2009.

APHA, 2012. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, **Water Environment Federation**. Washington, DC

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969**: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997. 60 p.

BANERJEE, P.; DASGUPTA, S.; DE, S.. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 140, n. 1-2, p.95-103, fev. 2007.

BARREDO-DAMAS, S. *et al.* Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 192, p.211-218, jun. 2012.

BES-PIÁ, A. *et al.* Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. **Desalination**, [s.l.], v. 178, n. 1-3, p.343-349, jul. 2005..

BUSCIO, V. *et al.* Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 265, p.122-128, abr. 2015.

BUSCIO, V.; CRESPI, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 91, p.201-207, mar. 2015.

CHIDAMBARAM, T.; OREN, Yoram; NOEL, M.. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 262, p.156-168, fev. 2015.

CIMINI, Alessio; MORESI, Mauro. Assessment of the optimal operating conditions for pale lager clarification using novel ceramic hollow-fiber membranes. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 173, p.132-142, mar. 2016.

DASGUPTA, Jhilly *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 147, p.55-72, jan. 2015.

ELLOUZE, Emna; TAHRI, Nouha; AMAR, Raja Ben. Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. **Desalination**, [s.l.], v. 286, p.16-23, fev. 2012..

FERSI, Cheïma; DHAHBI, Mahmoud. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, [s.l.], v. 222, n. 1-3, p.263-271, mar. 2008.

FERSI, Cheïma; GZARA, Lassaad; DHAHBI, Mahmoud. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**, [s.l.], v. 185, n. 1-3, p.399-409, nov. 2005.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro. E-papers, 2006.

HAJIPOUR, Mastane; SOLTANIEH, Mohammad; YAZDANSHENAS, Mehdi. Investigation of membrane fouling in cross flow microfiltration of non-alcoholic beer and modeling of tubular membrane flow. **Desalination**, [s.l.], v. 251, n. 1-3, p.20-28, fev. 2010.

HAUSMANN, Angela *et al.* Performance assessment of membrane distillation for skim milk and whey processing. **Journal Of Dairy Science**, [s.l.], v. 97, n. 1, p.56-71, jan. 2014. American Dairy Science Association.

KURT, Eren *et al.* Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. **Desalination**, [s.l.], v. 302, p.24-32, set. 2012.

LI, X; ZHAO, y. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 39, n. 10-11, p.249-255, 1999. IWA Publishing.

LIU, Meihong *et al.* Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. **Desalination**, [s.l.], v. 281, p.372-378, out. 2011..

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P.. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5. ed. Porto Alegre: Amgh Editota Ltda, 2016. 2008 p. Tradução de: Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa.

MIO, G. P.; CAMPOS, J. R. Proposição de método para avaliação da remoção de cor em efluentes líquidos de indústria têxtil. In. **Asociación Peruana de IngenierYa Sanitaria y Ambiental; AIDIS**. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, 1998. p.1-10, Ilus.

MUELLER, Nicole C. *et al.* Nanofiltration and nanostructured membranes—Should they be considered nanotechnology or not? **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 211-212, p.275-280, abr. 2012.

MULDER, Marcel. Basic principles of membrane technology. 2. ed. Dordrecht: **Kluwer Academic Pub**, 1996. 564 p.

PATEL, Tejal M. *et al.* Comparative performance of flat sheet and spiral wound modules in the nanofiltration of reactive dye solution. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.2994-3004, 15 fev. 2012. Springer Nature.

REALI, M. A. P. Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, 1991.

SACCHI, G. D. Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada físico-quimicamente. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, 2015.

SACCHI, G. D. Remoção de microcistina em sistema constituído de pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, coagulação, floculação, flotação e microfiltração seguido por membranas de ultrafiltração e pós-cloração. 2010. 121 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SAHINKAYA, e *et al.* Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 153, n. 3, p.1142-1148, 30 maio 2008.

TANG, C.; CHEN, V..Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. **Desalination**, [s.l.], v. 143, p.11-20, 2002.

VAJNHANDL, Simona; VALH, Julija Volmajer. The status of water reuse in European textile sector. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 141, p.29-35, ago. 2014.

VERMA, Akshaya Kumar; DASH, Rajesh Roshan; BHUNIA, Puspendu. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.154-168, jan. 2012.

ZAHRIM, A.y.; TIZAOUI, C.; HILAL, N.. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. **Desalination**, [s.l.], v. 266, n. 1-3, p.1-16, jan. 2011.