



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



**Estudo experimental empregando processo contínuo e batelada para
tratamento de uma corrente líquida contendo surfactante**

Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha

Uberlândia - MG

2016



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



**Estudo experimental empregando processo contínuo e batelada para
tratamento de uma corrente líquida contendo surfactante**

Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha

Orientador: Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior (UFU)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R672e Rocha, Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe, 1987-
2016 Estudo experimental empregando processo continuo e batelada para tratamento de uma corrente liquida contendo surfactante / Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe. - 2016.
143 f. ; il.

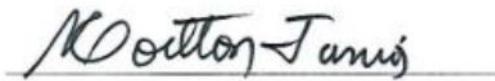
Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Resíduos industriais - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Sulfato de sódio - Teses. I. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

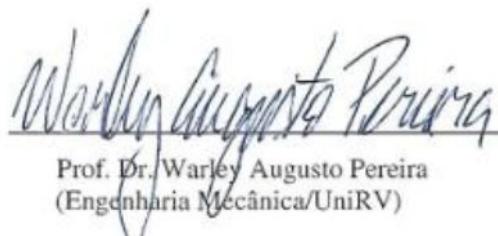
CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO DE NATTÁCIA RODRIGUES DE ARAUJO FELIPE ROCHA
SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRAUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA
QUÍMICA, EM 02/12/2016.

BANCA EXAMINADORA:



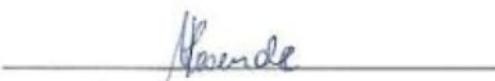
Prof. Dr. Moliton R. Franco Júnior
(Orientador PPGEQ/UFU)



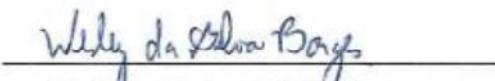
Prof. Dr. Warley Augusto Pereira
(Engenharia Mecânica/UniRV)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Miriam Maria Resende
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Wesley da Silva Borges
(Química/ILES-ULBRA)

DEDICATÓRIA

Dedicações plenas e infinitas à minha família que, através das orações e do carinho a mim dispensados, tornaram esta caminhada possível e menos solitária.

*”O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é CORAGEM...”*

Guimarães Rosa

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças recebidas e por ser a palavra de conforto nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, Zolande, por todo amor e apoio incondicional para minha formação pessoal e acadêmica. Ao meu amor, amigo, companheiro de profissão e de vida Alex, que é um grande parceiro e que não mede esforços para me ver feliz. Ao meu irmão, Augusto e à minha cunhada Pâmella por estarem sempre ao meu lado. Amo vocês!

À família que me acolheu com carinho desde o nosso primeiro contato e que são muito importantes e especiais para mim: meu sogro Ademir, minha sogra Aparecida, meus cunhados: Ademir Júnior e Andréa e aos concunhados: Roberta e Alan. Obrigada pela torcida de sempre e por fazerem parte da minha vida!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior pela orientação, por toda a dedicação, paciência e confiança, fundamentais para meu crescimento profissional e pessoal. Obrigada também, pelas palavras amigas, incentivo e carinho. Não tenho palavras para expressar tamanho respeito, admiração e gratidão que sinto por você.

A todos os professores da FEQUI que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, dividindo informações valiosas para a realização deste estudo. Também aos técnicos e funcionários pelo pronto atendimento quando necessário.

À minha aluna de iniciação científica e amiga Nadine Pereira Merlo, que abraçou meu sonho como se fosse seu e não mediu esforços para realizar experimentos em laboratório e me ajudar de todas as maneiras possíveis e imagináveis a transpor as barreiras da vida acadêmica. Muito obrigada de todo coração!

Ao professor Dr. Warley Augusto Pereira, colega de trabalho na UniRV e grande amigo, por toda paciência e ensinamento no que se refere ao tratamento estatístico dos dados experimentais da minha tese.

À Universidade de Rio Verde- UniRV, pela confiança em meu trabalho, pelo apoio financeiro concedido através de bolsas de pesquisa (professor pesquisador e iniciação científica) acima de tudo pela oportunidade de fazer parte do corpo docente de uma instituição que deseja ser cada dia melhor.

Aos grandes amigos que conquistei em Rio Verde-GO: Chayanne, Flávio, Rênysson, Weliton, Mariana e Alessandro, pelo incentivo constante, por alegrarem minha vida com sua amizade e por estarem presentes em todos os momentos em que eu precisei!

À UFU e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia da Faculdade de Engenharia Química, pela oportunidade concedida.

Aos demais órgãos de fomento, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos, que com boa intenção, colaboraram pela realização e finalização deste trabalho. Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1- A química dos tensoativos e descrição do LAS	5
2.2- Características gerais do LAS e sua relação com o meio ambiente	9
2.3- Descrição de métodos analíticos usados para determinação de LAS.....	11
2.4- Materiais adsorventes usados na remoção de LAS e outros poluentes	13
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1- Etapas do trabalho	16
3.2- Surfactante.....	17
3.2.1- Preparo do efluente sintético	18
3.3- Materiais Adsorventes.....	18
3.4- Reator batelada.....	20
3.4.1- Reator Leito Fixo	21
3.5- Grandezas físicas ou parâmetros analisados	23
3.6- Caracterização morfológica do adsorvente	26
3.7- Planejamento Experimental e Análise Matemática dos resultados	27
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.2. Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 60 como material adsorvente.....	39
4.3 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 100 como material adsorvente.....	48

4.4 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 115 como material adsorvente.....	58
4.5 - Comparação dos resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh's 60, 100 e 115 como material adsorvente.....	67
4.6 - Resultados obtidos em relação ao efeito da massa de material adsorvente, CA mesh's 115 e 300, para testes em batelada	72
4.7 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando resinas aniônica, catiônica e mista como material adsorvente.....	85
4.8 - Resultados obtidos para testes em leito fixo, usando carvão ativado mesh's 48, 60, 100 e 300 como material adsorvente.....	95
4.9 - Resultados obtidos para testes em leito fixo, usando resinas aniônica, catiônica e mista como material adsorvente.....	99
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	105
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
CAPÍTULO 8 – ANEXOS E APÊNDICES.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resultados da ETE - Empresa	3
Figura 2: Fórmula estrutural do LAS (PERES, 2005 <i>apud</i> COLPANI, 2012).....	6
Figura 3: Reação de Sulfonação (PERES, 2005 <i>apud</i> COLPANI, 2012).....	7
Figura 4: Degradação biológica aeróbia de alquilbenzeno linear sulfonado (PENTEADO, 2006)	8
Figura 5: Etapas do trabalho realizado em reator batelada (Fonte: Próprio Autor, 2016)	17
Figura 6: Etapas do trabalho realizado em reator leito fixo (Fonte: Próprio Autor, 2016)	17
Figura 7: LAS usado nos experimentos (Fonte: Próprio Autor, 2016)	17
Figura 8: Carvão ativado (Fonte: Próprio Autor, 2016).....	19
Figura 9: Resinas de troca iônica (Fonte: Próprio Autor, 2016)	20
Figura 10: Esquema representativo do sistema experimental em batelada	21
Figura 11: Instalação piloto do reator leito fixo (Fonte: Próprio Autor, 2016)	22
Figura 12: Equipamentos utilizados nas análises físico-químicas (Fonte: Próprio Autor, 2016)	25
Figura 13: Spectro Kit Detergente/LAS da empresa Alfakit (Fonte: Próprio Autor, 2016)	25
Figura 14: Microscópio Eletrônico de Varredura (Fonte: Próprio Autor, 2016)	26
Figura 15: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48.....	29
Figura 16: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 48	30
Figura 17: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48	31
Figura 18: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48.....	33
Figura 19: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48.....	34
Figura 20: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48.....	35
Figura 21: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48.....	37
Figura 22: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48.....	38
Figura 23: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48.....	39
Figura 24: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60.....	41

Figura 25: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60	41
Figura 26: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60	42
Figura 27: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60.....	44
Figura 28: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60	44
Figura 29: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60.....	45
Figura 30: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60.....	47
Figura 31: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60.....	47
Figura 32: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60	48
Figura 33: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100.....	50
Figura 34: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100	50
Figura 35: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100	51
Figura 36: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100.....	53
Figura 37: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 100	53
Figura 38: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100.....	54
Figura 39: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100	56
Figura 40: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 100	56
Figura 41: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100	57
Figura 42: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115.....	59

Figura 43: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115	60
Figura 44: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115	60
Figura 45: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115	62
Figura 46: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115	63
Figura 47: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115	63
Figura 48: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115	65
Figura 49: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115	66
Figura 50: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115	66
Figura 51: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115	68
Figura 52: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115	70
Figura 53: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115	71
Figura 54: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300	73
Figura 55: LAS aderido em CA mesh 48	74
Figura 56: LAS aderido em CA mesh 48	75
Figura 57: LAS aderido em CA mesh 100	75
Figura 58: LAS aderido em CA mesh 100	76
Figura 59: LAS aderido em CA mesh 115	76
Figura 60: LAS aderido em CA mesh 115	77
Figura 61: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300	78
Figura 62: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e do mesh para CA mesh's 115 e 300	79
Figura 63: Superfície de resposta para Turbidez em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300	80

Figura 64: Superfície de resposta para Turbidez em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300	81
Figura 65: Superfície de resposta para Turbidez em função do mesh e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300	82
Figura 66: Superfície de resposta para Condutividade em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300	84
Figura 67: Superfície de resposta para Condutividade em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300	84
Figura 68: Superfície de resposta para Condutividade em função do mesh e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300	85
Figura 69: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da resina e da rotação para RA, RM e RC	87
Figura 70: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC	87
Figura 71: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC	88
Figura 72: Superfície de resposta para Turbidez em função da resina e da rotação para RA, RM e RC	90
Figura 73: Superfície de resposta para Turbidez em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC	90
Figura 74: Superfície de resposta para Turbidez em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC	91
Figura 75: Superfície de resposta para Condutividade em função da resina e da rotação para RA, RM e RC	93
Figura 76: Superfície de resposta para Condutividade em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC	93
Figura 77: Superfície de resposta para Condutividade em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC	94
Figura 78: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300	96
Figura 79: Superfície de resposta para Turbidez em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300	97
Figura 80: Superfície de resposta para Condutividade em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300	99
Figura 81: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM	101

Figura 82: Superfície de resposta para Turbidez em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM	102
Figura 83: Superfície de resposta para Condutividade em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa molar e solubilidade dos homólogos com isômeros internos e externos de LAS (WOLF & FEIJTEL, 1998 apud PENTEADO, 2005).....	7
Tabela 2 - Características gerais das resinas usadas nos testes experimentais (Informativo do Fabricante).....	20
Tabela 3 - Descrição dos filtros usados em reator leito fixo.....	23
Tabela 4 - Análise de variância para a Concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 48.....	28
Tabela 5 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 48.	31
Tabela 6 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 48.	36
Tabela 7 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 60.	40
Tabela 8 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 60.	43
Tabela 9 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 60.	46
Tabela 10 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 100.	48
Tabela 11 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 100.	51
Tabela 12 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 100.	55
Tabela 13 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 115.	58
Tabela 14 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 115.	61
Tabela 15 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 115.	64
Tabela 16 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 60, 100 e 115.	67
Tabela 17 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 60, 100 e 115.....	69
Tabela 18 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 60, 100 e 115.	70
Tabela 19 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 115 e 300.	72
Tabela 20 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 115 e 300.....	79
Tabela 21 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 115 e 300.....	83
Tabela 22 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando RA, RM e RC como adsorventes.....	85

Tabela 23 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando RA, RM e RC como adsorventes.....	89
Tabela 24 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando RA, RM e RC como adsorventes.....	92
Tabela 25 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300.....	95
Tabela 26 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300....	96
Tabela 27 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300.....	98
Tabela 28 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando como adsorventes RA, RM e RC.....	99
Tabela 29 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando como adsorventes RA, RM e RC.....	101
Tabela 30 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando como adsorventes RA, RM e RC.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS

ABS - Alquilbenzenosulfonados

CA - Carvão Ativado

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

ETE - Estação de Tratamento de Efluente

F0C - Valor de F Calculado para Análise de Variância

F0T - Valor de F Teórico para Análise de Variância

GL - Graus de Liberdade

IPMCA - Índice de Parâmetros Mínimos para Preservação da Vida Aquática

LAB - Alquilbenzeno linear

LAS - Sulfonato de alquil benzeno de cadeia linear

MBAS - Substâncias Ativas ao Azul de Metileno

MEV - Microscópio de Varredura Eletrônica

MQ - Média Quadrática

NTU – Unidade Nefolométrica de Turbidez

pH - Potencial Hidrogeniônico

RA - Resina Aniônica

RC - Resina Catiônica

RM - Resina Mista

SQ - Soma Quadrática

UNICEF - United Nations Childrens Fund

USEPA - United States Environmental Protection Agency

α - Nível de Significância

RESUMO

Os efluentes líquidos ao serem descartados em corpos d'água, contendo os seus poluentes característicos, causam a alteração de qualidade destes corpos receptores e, consequentemente, a sua poluição ou degradação. Esse fato juntamente com o aumento da demanda de água e a poluição dos mananciais, desperta cada dia mais a preocupação de vários setores da sociedade, que se mobiliza para tentar garantir uma relação mais harmônica entre as suas atividades e os recursos hídricos. Uma forma de tratar o resíduo líquido industrial, antes de devolvê-lo ao corpo hídrico, é através do emprego da adsorção. Dessa forma, na presente tese, foram conduzidos estudos da adsorção de surfactante aniónico, Lauril sulfato de sódio (LAS) largamente usado em indústrias de materiais de limpeza, utilizando sistemas de tratamentos contínuos e descontínuos. Experimentos foram executados de maneira que foram testados dois tipos de materiais adsorventes: carvão ativado (CA) de granulometrias variadas (48, 60, 100, 115 e 300 mesh) e resinas comerciais (Purolite) de troca iônica de três espécies: resina aniónica (RA), resina catiônica (RC) e resina mista (RM). Os ensaios foram conduzidos em ambiente controlado ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$), em reator batelada e leito fixo, sendo avaliadas as seguintes variáveis: pH, condutividade, turbidez e absorbância em espectrofotômetro (UV-VIS) com comprimento de onda de 650 nm , para verificar a remoção de LAS da água residual. Em adição, foi feita a caracterização morfológica do CA através de análise de MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica). Um tratamento estatístico, denominado Análise de Variância foi usado visando verificar a influência (redução) dos seguintes parâmetros sobre as variáveis citadas anteriormente: tempo de decantação e de agitação da massa tratada, rotação, granulometria do carvão, massa de CA contida no reator, espécie de resina e tempo de filtração no sistema contínuo. As respostas deste tratamento permitiram perceber que ambos os materiais adsorventes mostraram-se eficientes na remoção de LAS do meio. No processo descontínuo com reator batelada, ao comparar as granulometrias 48, 60, 100 e 115, observou-se que o mesh 115 mostrou-se ser o mais eficiente. Outrossim, a massa de 0,15 g foi suficiente para reduzir a concentração de surfactante, além disso, ao dobrar a massa não se observou modificações substanciais. A rotação mais favorável foi 600 rpm, o tempo de decantação mínimo do sistema foi de 22 horas e o tempo de agitação deve ser no mínimo 1 hora para qualquer granulometria. Dentre as espécies de resinas de troca iônica a que apresentou maior redução nos valores de absorbância foi a aniónica, pois é da mesma espécie do LAS, apresentando maior afinidade. Referente ao reator leito fixo, verificou-se que o tempo de filtração não influenciou nos valores de condutividade. A concentração de surfactante ideal para descarte foi atingida entre 3 e 4 horas de filtração, por outro lado, a turbidez adequada só foi alcançada após 6 horas. RA destacou-se na adsorção de LAS, bem como as granulometrias 60 e 100 de CA. Finalmente, e de uma maneira geral, os resultados obtidos neste estudo foram satisfatórios, pois demonstram caminhos promissores para a remoção de LAS de água residual contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais causados por indústrias de produção de materiais de limpeza e higiene.

Palavras-chave: absorbância, adsorção, efluentes, meio ambiente, tensoativo.

ABSTRACT

The liquid effluent while discharged into water sources, containing its pollutants characteristic, cause quality change into them, therefore its pollution or degradation. This fact, along with increasing water demand and fountains pollution, encourages, each day more, the various sectors society concern, which is mobilized to ensure a more harmonious relationship between their activities and water resources. A way to treat industrial liquid waste, before returning into the water sources, is by means of adsorption employment. Thus, in this thesis, were conducted anionic surfactant adsorption studies, sodium lauryl sulfate (SLS), broadly utilized in cleaning products industries, using continuous and discontinuous processing systems. Experiments were performed in order to be tested two types of materials adsorbent: activated carbon (AC) of various grain sizes (48, 60, 100, 115 and 300 mesh) and commercial resins (Purolite) ion exchange of three species: anionic resin (AR) cationic resin (CR) and mixed resin (MR). The assays were conducted at room temperature ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$), in batch and fixed bed reactor, and the following variables were evaluated: pH, conductivity, turbidity and absorbance in a spectrophotometer (UV-VIS) wave length of 650 nm, to check SLS removal from residual water. In addition, it was measured the morphological characterization of the CA by ESM analysis (Electronic Scanning Microscopy). A statistical analysis called analysis of variance was used in order to verify the influence (reduction) of the following parameters on the variables mentioned above: time decanting and stirring the treated mass, spin, coal particle size, AC mass contained in the reactor, species resin and the filtering time in continuous system. The treatment answers allowed to notice both adsorbent materials were effective in removing the middle SLS. In discontinuous process in batch reactor, by comparing the particle sizes 48, 60, 100 and 115, it was observed the 115 mesh was indicated to be the most efficient. Furthermore, the mass of 0.15 g was sufficient to reduce the concentration of surfactante, besides, when folding the mass, no substantial changes observed. The most favorable speed was 600 rpm, the minimum settling time of the system was 22 hours and the stirring time ought to be at least 1 hour for any particle size. Among the resin species of ion exchange, which showed greater reduction in absorbance values was the anion, since it is the same species as the SLS, with higher affinity. Related to fixed bed reactor, it was observed that the filtration time did not affect the conductivity values. The optimum surfactante concentration for disposal was achieved between 3 and 4 hours of filtration, in contrast, adequate turbidity was only achieved after 6 hours. RA highlighted in SLS adsorption, as well as the 60 to 100 CA granulometry. Finally, in general, the obtained results in this study were satisfactory, they demonstrate promising paths for removing SLS from residual water, thereby, contributing to environmental impact reduction caused by cleaning of hygienic materials and manufacturing industries.

Keywords: absorbance, adsorption, effluent, environment, surfactant.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

“Tinham razão os sábios gregos: o estudo das águas nos revela muito da natureza do mundo e do universo. Muitas das propriedades da própria vida são elucidadas pela compreensão das características físicas e químicas da água” (BRANCO, 2003,)

Nos últimos anos, as transformações devido ao avanço da tecnologia, paralelamente ao descontrolado crescimento populacional, provocaram inúmeras mudanças do meio ambiente, como o acelerado desmatamento, degradação de áreas naturais e contaminação de rios e nascentes, por exemplo. Não somente no Brasil, como também em todo o mundo, a escassez da água é um problema recorrente, devido à falta de reservas naturais, aliada ao mau uso deste recurso e às mudanças climáticas (DOMINGOS, 2013).

Atualmente a indústria nacional está submetida a dois grandes instrumentos de pressão. De um lado, as imposições do comércio internacional pela melhoria da competitividade e, do outro, as questões ambientais e as recentes condicionantes legais de gestão de recursos hídricos, particularmente as associadas à cobrança pelo uso da água (FIRJAN, 2006).

Os efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e, consequentemente, a sua poluição (degradação). Historicamente, o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos. O fato preocupante é o aumento tanto das populações quanto das atividades industriais e o número de vezes que um mesmo rio recebe dejetos urbanos e industriais, a seguir servindo como manancial para a próxima cidade ribeirinha. Com isso, houve o aumento da demanda de água e a poluição dos mananciais despertando a preocupação de vários setores da sociedade, que se mobilizam para tentar garantir uma relação mais harmônica entre as suas atividades e os recursos hídricos.

Uma forma de tratar o resíduo industrial antes de devolvê-lo ao corpo hídrico é por meio da adsorção. O fenômeno da adsorção ocorre devido ao contato de diferentes componentes por meio de suas superfícies pelas de forças intermoleculares, sendo o agente adsorvente a espécie que adsorve e a(s) espécie(s) adsorvida(s) o(s) adsorvato(s). Assim, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial e a intensidade deste fenômeno depende

da temperatura, da concentração do adsorvato e da natureza e estado de agregação do adsorvente, geralmente um sólido (PAULINO, 2008).

O processo adsorptivo pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do componente que é adsorvido por unidade de massa do bioadsorvente e a concentração do material em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (SALEHIZADEH *et al.*, 2003). As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser viável para a purificação do líquido (MORENO, 2004).

Os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade. De acordo com o tamanho dos poros, os sólidos podem ser classificados em macroporos (> 25 nm), mesoporos (1-25 nm) ou microporos (< 1 nm), já em relação a sua polaridade podem ser hidrofóbicos (apolares) ou hidrofílicos (polares). Sabendo que existem diferentes compostos dissolvidos na água, deve-se escolher o adsorvente mais adequado às características destes contaminantes para que se tenha uma maior eficiência na descontaminação da água (FRANCO JUNIOR, 2013).

Os adsorventes podem ser materiais com carácter anfotérico, podendo a carga da superfície ser positiva ou negativa em função do pH do meio. Estas cargas são responsáveis pelas forças eletrostáticas de atração ou repulsão entre o soluto e o adsorvente.

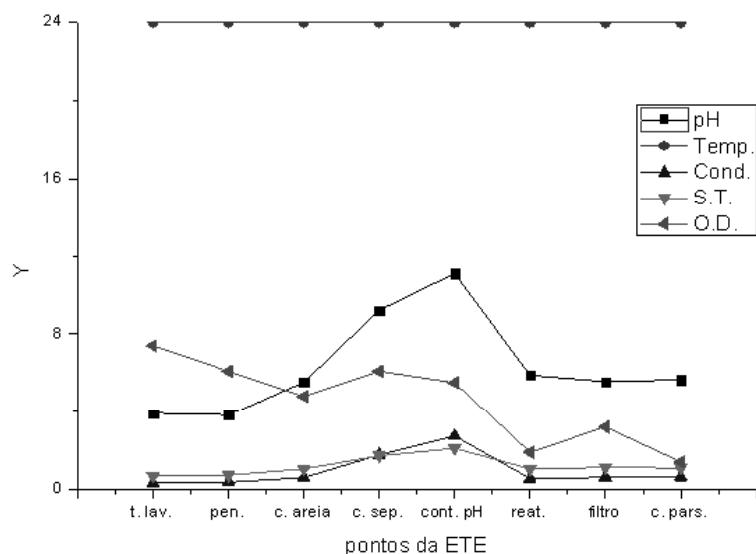
O carvão ativado comercial é o adsorvente mais eficiente e mais utilizado para estes efeitos, mas o seu elevado custo suscita a procura de alternativas e de adsorventes mais econômicos. Por outro lado, para o caso de adsorção de óleos e surfactantes, poucos trabalhos têm sido publicados. Desta forma, pesquisadores têm estudado alternativas, além do carvão ativado a partir de matérias-primas de baixo custo, como por exemplo, resinas de troca iônica, carvão de sementes de papaia (HAMEED, 2009), casca de maracujá amarelo (PAVAN, MAZZOCATO & GUSHIKEM, 2008), casca de arroz e cana-de-açúcar (KALDERIS *et. al.*, 2008), entre outros. De um modo geral, um bom adsorvente deve acoplar características como baixo custo, elevado número de poros, inércia química, elevada área superficial e resistência mecânica.

O processo de adsorção *em batelada* ou descontínuo é frequentemente utilizado quando se pretende tratar pequenos volumes de águas residuais. Os estudos de adsorção em *batch* são úteis para a escolha do adsorvente a utilizar, para determinar a quantidade de

adsorvente necessária para remover um determinado soluto e para estabelecer o equilíbrio de adsorção. No entanto, os sistemas em *batch* não são, muitas vezes, aplicáveis ao sistema de tratamento de efluentes industriais, devido aos custos que este método acarreta e também porque a sua implementação a nível industrial torna-se complexa. Assim, surge a necessidade de realizar estudos em coluna. Esta operação é frequentemente mais econômica e como pode ser dimensionada a partir de um processo laboratorial, torna-se mais simples implementá-la na indústria.

Uma vez que o sulfonato de alquil benzeno de cadeia linear (LAS) está presente na maioria das águas residuais de indústria de materiais de limpeza (sendo uma molécula simples e cujo método de análise não é tão complexo, uma vez que há kits comerciais para análise por espectrofotometria), escolheu-se este surfactante como exemplo para o estudo de remoção de surfactantes em batelada com adsorventes comerciais. Apesar do LAS não apresentar periculosidade significativa, a exposição intensa a este surfactante pode causar alguns efeitos nocivos (RASTOGI *et al.*, 2008).

Em empresas de materiais de limpeza que possuem ETE (estação de tratamento de efluentes) pode-se verificar que a presença de materiais químicos, principalmente os surfactantes, provoca uma redução estrondosa no nível de oxigênio da água residual. Em disciplina experimental cursada na UFU (Univ. Federal de Uberlândia), verificou-se, por medidas *in loco* os resultados do gráfico que se segue exposto na Figura 1:



Legenda: γ : pH; T: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); Cond: condutividade ($\mu\text{siemens}/\text{cm}$); ST: sólidos totais (mg/L); OD: oxigênio dissolvido (ppm); t.lav: tanque de lavagem; pen: peneira; c. areia: caixa de areia; c. sep: caixa separadora; cont. pH: contenção de pH; reat: reator; c.pars: calha parsall.

Figura 1: Resultados da ETE - Empresa

Analisando a Figura 1, nota-se que os valores de pH e temperatura, na saída da ETE, estão em conformidade com as normas do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), valores menores de 40 °C para temperatura e pH entre 5 e 9. Observa-se ainda que os dados obtidos, indicam valores elevados de condutividade e sólidos totais. Como justificativa para valores elevados de sólidos totais, relaciona-se à falta de manutenção adequada na ETE pela empresa prestadora de serviços de limpeza, o que ocasiona o acúmulo de sujeira no fundo das unidades de tratamento. O tempo de decantação do efluente está sendo insuficiente, isso devido a cada vaso (setor) estar com nível de sólidos elevado, causando maior arraste de sólidos. Dessa forma, percebe-se que a ETE não está cumprindo seu papel de tratar o efluente.

Logo, não há dúvida que a água residual de indústria de materiais de limpeza precisa ser tratada de forma adequada e correta. A adsorção em batelada e posterior introdução de um processo de adsorção em coluna é uma opção nova que deve proporcionar bons resultados.

Diante deste fato, o presente trabalho tem por objetivo geral propor diretrizes para tratamento de uma corrente líquida contendo surfactante utilizando processos contínuos e descontínuos. E como objetivos específicos destacam-se:

- Identificar os materiais adsorventes mais apropriados, bem como as condições de funcionamento dos reatores batelada e leito fixo que proporcionem resultados de qualidade superior;
- Avaliar a qualidade da água residual no que se refere a parâmetros como: pH, condutividade, turbidez e análise espectrofotométrica da amostra na faixa de absorbância de (650 nm) visando quantificar a adsorção do surfactante na parede do adsorvente;
- Fazer uma apreciação crítica destas análises com base na legislação vigente.
- Analisar a adsorção do surfactante na superfície do carvão ativado por imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados temas pertinentes ao desenvolvimento do presente trabalho, iniciando a abordagem com a química dos tensoativos e a descrição do LAS, na sequência é abordado o problema ambiental relacionado ao surfactante e seus efeitos no meio ambiente. Posteriormente, apresenta-se uma revisão sobre os métodos analíticos usados na determinação, remoção e/ou minimização de LAS em água, além dos materiais adsorventes usados para este fim.

2.1- A química dos tensoativos e descrição do LAS

Estudos realizados por Ou (2000) descrevem os tensoativos como compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, ou seja, possuem duas regiões: hidrofóbica e hidrofílica. A região hidrofóbica comumente é composta de cadeias alquílicas ou alquifenílicas, contendo 10 a 18 átomos de carbono. Já a região hidrofílica é formada por grupos polares que pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfótera ligados à cadeia carbônica.

Singer e Tjerdena (1993) destacam consequências importantes da estrutura anfifílica, tais como:

- Adsorção nas interfaces, por exemplo, solução/ar;
- Formação de diferentes estruturas coloidais, micelas, cristais líquidos liotrópicos e vesículas, entre outras.

Essas propriedades são a base de uma gama de aplicações importantes, Mulqueen (2003) demonstra a utilização desse tensoativo na formulação de agroquímicos. Ramachadran e colaboradores (2004) descrevem sua utilização na produção de fármacos e produtos de higiene (xampus, condicionadores, sabonetes) e no combate de vazamento de petróleo.

Saouter e colaboradores (2001) afirmam que os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga da cabeça hidrofílica em: aniônicos, catiônicos, não-catiônicos e zwitteriônicos. Sendo o principal tensoativo aniônico sintético o alquilbenzeno sulfonato (ABS), que surgiu na década de 40 a partir de compostos a base de petróleo (tetrâmero de propileno e benzeno). O ABS teve grande aceitação no mercado de detergentes pois mostrou melhor desempenho em relação ao sabão, que é sensível aos cátions bivalentes, dessa forma passou a ser consumido em larga escala.

O uso desse produto provocou um problema sério nas estações de tratamento de esgoto, devido à formação de camadas densas de espumas. Estas por sua vez, dificultam a aeração nos tanques de tratamento de efluentes, levando ao transporte de inúmeros poluentes e bactérias por longas distâncias (PENTEADO, 2005).

Colpani (2012) demonstra em seu trabalho que a análise da formação de espumas em detergentes compostos por tensoativos iônicos e não-iônicos confirmou o efeito negativo da presença de surfactantes aniónicos em agentes de higienização, pois na presença destes compostos, formou-se o maior volume de espuma, sendo que alguns detergentes apresentaram redução da espuma somente após 06 horas, em condições estáticas. Tal efeito reforça a necessidade de uma remoção adequada de tensoativos presentes em efluentes, no intuito de atendimento da legislação e manutenção dos sistemas biológicos de tratamento de efluentes.

Para solucionar este problema de resistência à biodegradação, houve a necessidade de substituir este composto por outro que fosse biodegradável. Atualmente o tensoativo aniónico mais usado é o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) além dos álcoois graxos etoxilados e sulfatados (SCOTT & JONES, 2000).

O alquilbenzeno linear sulfonato (LAS), cuja estrutura está definida na Figura 2, foi introduzido no mercado em 1964 e, atualmente, é o tensoativo mais empregado mundialmente, sendo produzidas aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano, o que corresponde a 28% do volume total de surfactantes. Os motivos determinantes para tal demanda é que este composto possui rotas de fabricação mais econômicas e eficazes, além de possuir flexibilidade na formulação de detergentes, devido sua estrutura química e às suas propriedades físico-químicas (TRAJANO, 2011).

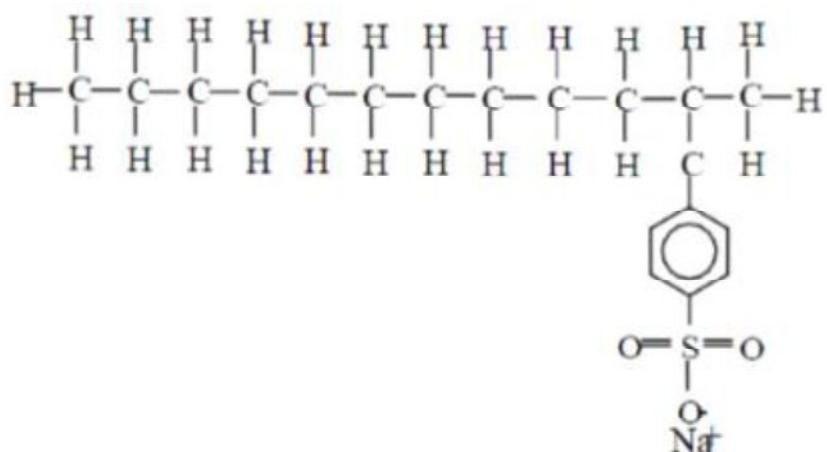


Figura 2: Fórmula estrutural do LAS (PERES, 2005 apud COLPANI, 2012)

O precursor LAB (alquilbenzeno linear) é transformado no tensoativo LAS pela reação de sulfonação, usando agentes químicos sulfonantes tais como: ácido sulfúrico H_2SO_4 ou trióxido de enxofre SO_3 gasoso (ZAID *et al.*, 2000). Essa reação pode ser vista conforme a Figura 3:

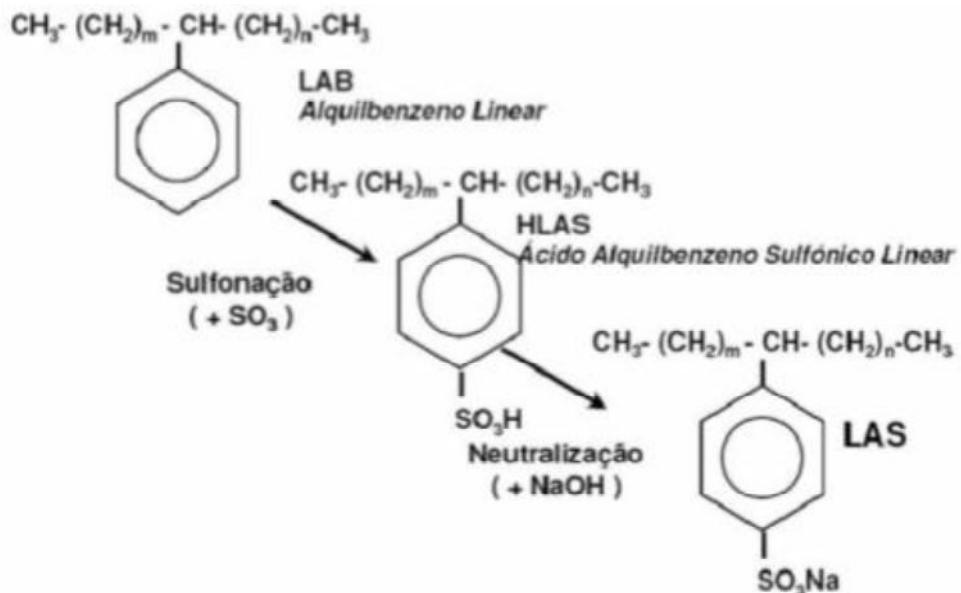


Figura 3: Reação de Sulfonação (PERES, 2005 *apud* COLPANI, 2012)

De acordo com o número de átomos de carbono e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica, o LAS pode apresentar massa molar e solubilidade diferentes, conforme exposto na Tabela 1:

Tabela 1 - Massa molar e solubilidade dos homólogos com isômeros internos e externos de LAS (WOLF & FEIJTEL, 1998 *apud* PENTEADO, 2005)

Alquilbenzeno Sulfonato Linear							
	C10	C10	C11	C11	C12	C12	C13
Isômero	I.E. ^a	I.I. ^b	I.E.	I.I.	I.E.	I.I.	I.E.
Massa Molar	320	320	334	334	348	348	362
Sol. (mg.L ⁻¹)	20	20	15	15	10	10	5
K (d ⁻¹) ^c	2,0	1,33	2,60	1,73	3,38	2,25	4,39

^a isômero externo, ^b isômero interno; ^c constante de biodegradação obtido a partir de estudo experimental.

De acordo com Penteado (2005), é a posição do grupo fenila na cadeia carbônica que determina os diversos isômeros de um composto homólogo. Os isômeros mais externos (I.E.)

são aqueles em que o grupo fenila está mais próximo ao átomo de carbono terminal da cadeia fenila (2, 3, 4 Ø-Cn), enquanto que os isômeros internos (I.I) são aqueles que o grupo fenila está mais distante (5, 6 Ø-C-n). Os isômeros externos e internos do mesmo homólogo não apresentam diferenças de solubilidade. Entretanto, a solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia alquílica de 5 a 20 mg.L⁻¹.

Estudos experimentais com lodo ativado apontam que o tamanho da cadeia linear e a posição do radical fenila na cadeia linear interfere na constante de biodegradação (k). Os isômeros internos possuem constantes de biodegradação inferior aos isômeros externos, esse fato é importante no processo de remoção do tensoativo presente no meio ambiente, pois afeta a capacidade de degradação do mesmo (PENTEADO, 2005). A Figura 4, mostra a degradação biológica aeróbia de alquilbenzeno linear sulfonado.

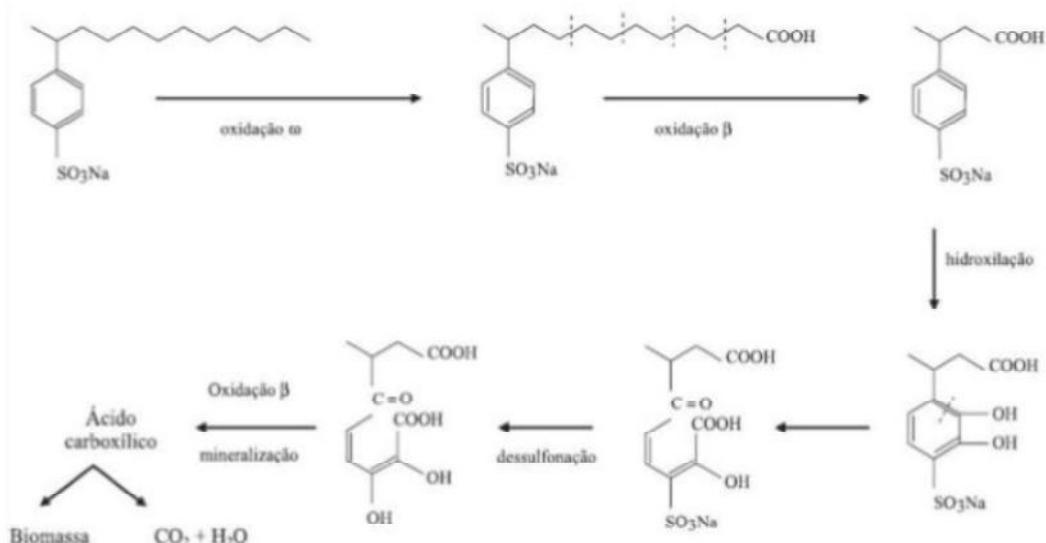


Figura 4: Degradação biológica aeróbia de alquilbenzeno linear sulfonado (PENTEADO, 2006)

Entre os processos empregados, a adsorção de surfactantes tem sido amplamente estudada e vem apresentando elevada eficiência de remoção e interesse econômico com a utilização de materiais adsorventes de baixo custo (COLPANI, 2012).

A depender da aplicação, o detergente sintético possui componentes que auxiliam a remoção de manchas específicas como: amido, gordura e proteínas. Esses componentes são enzimas (amilase, lipase e protease) e/ou branqueadores ópticos que aumentam o brilho e a alvura do tecido, mascarando o tom amarelado que pode aparecer em tecidos brancos, isso faz com que sua composição seja considerada complexa (STOLL & GIGER, 1997).

2.2- Características gerais do LAS e sua relação com o meio ambiente

Estudos realizados por Penteado (2005) demonstram que o LAS tem sido alvo de interesse de pesquisadores na área de controle ambiental, visto que este componente que é largamente usado na fabricação de detergentes tem sido distribuído no meio ambiente pelo do esgoto doméstico e industrial que arrasta, entre outros contaminantes, os produtos de limpeza usados pelos consumidores. Uma atenção especial tem sido dada ao risco ambiental desse tensoativo aniónico no que se refere à fabricação, uso e controle do mesmo, assim como sua ampla distribuição no ambiente requer seu monitoramento com determinações exatas, conhecimento do seu destino e dos seus eventuais efeitos deletérios.

A presença de LAS nos corpos d'água pode ocasionar impactos ambientais devido a possíveis alterações na atividade biológica de microrganismos vivos, o que pode estar associado à interação destes compostos às proteínas, peptídeos e fosfolipídeos das membranas celulares. Tal ligação pode alterar a estrutura destes polipeptídeos e mudar a carga superficial das moléculas, o que conduzirá a uma modificação na função biológica. Isto pode ocasionar deterioração de processos biológicos de tratamento de efluentes quando em concentrações elevadas de tensoativos, aumentando o tempo de retenção do efluente nos sistemas de tratamento. Os surfactantes também causam desvantagens nos processos físico-químicos de tratamento de efluentes, pois estes podem alterar os parâmetros morfológicos dos flocos, reduzindo a habilidade de floculação das partículas, dificultando a separação dos sólidos nos sedimentadores (ABOULHASSAN *et al.*, 2006; BIZUKOJC, 2006; CSERHÁTI *et al.*, 2002).

Os efluentes industriais distinguem-se pela grande variedade de características e podem ser agrupados em orgânicos e inorgânicos, sendo o segundo grupo caracterizado pela presença de metais tóxicos ou outros componentes que, de alguma forma, prejudicam a qualidade das águas e seus usos. As águas residuárias provenientes de indústrias de produtos de limpeza bem como os efluentes domésticos, devem passar por tratamento prévio antes de serem devolvidos ao corpo hídrico, isto porque a presença de surfactantes nas águas naturais leva a prejuízos de ordem estética, provocados pela formação de espumas, um caso crítico de formação de espumas ocorre no rio Tietê a jusante da Região Metropolitana de São Paulo (CAMPOS & PIVELI, 2013).

Segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2003), a formação de espumas no rio Tietê tem sido investigada desde 1984 e a presença de detergente linear biodegradável tem sido apontada como sendo a origem. A grande carga de poluentes despejada no percurso entre a cidade de São Paulo a Pirapora do Bom Jesus dificulta a

biodegradação dos detergentes devido à condição anaeróbica, sendo esse fator de formação de espumas nesse local. Penteado (2005), afirma que a turbulência de água nas turbinas de uma pequena hidroelétrica instalada próxima à cidade de Pirapora parece ser também um fator importante que contribui na formação de espumas. Um maior número de estações de tratamento de esgoto doméstico na região metropolitana de São Paulo certamente iria diminuir o nível de poluição desse rio.

Os esgotos domésticos são normalmente tratados em sistemas de tratamento de esgotos municipais, e os efluentes tratados são descarregados para os ambientes aquáticos e terrestres. As concentrações de LAS encontradas no ambiente apresentam uma grande variabilidade devido à variação de consumo entre as diferentes áreas (urbana, rural, por exemplo), oscilações nas condições climáticas, eficiência no tratamento de esgoto (PENTEADO, 2005).

Dados da UNICEF (UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND - UNICEF, 2013) apontam que cerca de 768 milhões de pessoas no mundo fazem uso de água imprópria para o consumo humano. A utilização de água inadequada e a falta de saneamento básico seguro, provoca muitas doenças podendo levar à morte, além de que estas condições precárias agravam ainda mais o empobrecimento de muitos países.

Segundo Oliveira (2014), as pessoas doentes não conseguem trabalhar, no campo isso provoca a falta de alimentos, nas indústrias a redução de produção dos mais diversos produtos e serviços, logo, faltam insumos e todos os setores da economia são influenciados.

No Brasil e no mundo, a escassez da água é um problema recorrente, devido à falta de reservas naturais, aliada ao mau uso deste recurso e às mudanças climáticas (DOMINGOS, 2013). Campos & Piveli (2013) enfatizam que o controle de qualquer tipo de poluição de água deve ser feito prioritariamente na fonte, sendo mais vantajoso que tentar recuperar a qualidade da água do corpo receptor.

Além disso, os detergentes podem exercer efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos, o LAS tem sido responsabilizado pela aceleração da eutrofização. E ainda, sabe-se que a maioria dos detergentes tem grandes concentrações de fósforo, que exerce um efeito tóxico sobre o zooplâncton, predador natural das algas. Segundo esse conceito, não bastaria apenas a substituição dos detergentes superfosfatados para o controle da eutrofização (CAMPOS & PIVELI, 2013).

Segundo Mungray (2008), os efeitos tóxicos dos tensoativos sobre a biota aquática, podem ser observados em concentrações de até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, ocasionando danos às guelras de peixes, excesso de secreção de muco, diminuição da respiração e danos nos padrões de

deslocamento de larvas de mexilhão. Foram reportados também efeitos tóxicos sobre o crescimento e reprodução de invertebrados presentes nos solos, devido concentrações de 40 a 60 mg de surfactantes.kg⁻¹ de lodo ativado.

O LAS foi classificado pela Associação Holandesa de Sabão e o Ministério do Meio Ambiente Holandês como composto prioritário na lista de compostos encontrados em ambiente hídrico (VAN DE PLASSCHE *et. al.*, 1997).

Graças à complexidade estrutural que o LAS comercial possui, torna-se difícil efetuar a avaliação toxicológica de seus componentes individuais. Antigamente, os efeitos toxicológicos para cada componente foram subestimados, entretanto, atualmente podem ser estimados com um grau maior de confiabilidade, uma vez que se conhece melhor a natureza química dos componentes (RAND, 1995).

Estudos realizados por Warne & Schifko (1999) indicam que dentre os 39 componentes que são utilizados na formulação dos detergentes domésticos, os vários tensoativos são responsáveis por 10,4 a 98,8% com média de 40,7% da toxicidade medida através de testes biológicos e que o aumento do tamanho da cadeia alquílica do LAS tem mostrado causar um aumento da toxicidade.

2.3- Descrição de métodos analíticos usados para determinação de LAS

Vicente (2004), afirma que a maioria das determinações dos surfactantes é de cunho ambiental, sendo as análises frequentemente utilizadas para monitorar níveis destes produtos em amostras de efluentes, rios e água potável, além de seu emprego em processos de biodegradação.

Cross (1977) determina que a análise de tensoativos aniônicos pode ser feita por métodos não seletivos, tais como os colorimétricos e eletroquímicos e também empregando métodos seletivos envolvendo cromatografia (VOGT, 1999).

Corroborando com os estudos dos autores citados anteriormente, Penteado (2005) afirma que, independente do método analítico, a determinação de tensotivo em matriz ambiental é muitas vezes um desafio analítico, uma vez que o tensoativo está presente em matrizes complexas em baixas concentrações. Além disso, o tensoativo também tem grande mobilidade no meio aquoso por ter características polares (pK_w 2,7 a -1,6) e pode ser influenciado por fatores como diluição, degradação e interação no ecossistema.

Dessa maneira, matrizes na forma bruta normalmente apresentam interferências e incompatibilidades com métodos analíticos e necessitam de uma etapa de preparação da

amostra. Para contornar tais problemas são empregados procedimentos de extração e pré-concentração do analito, a fim de atingir limites de detecção mais baixos (PENTEADO, 2005).

George & White (1999) destacam que no Brasil, entre outros países, a determinação de detergentes nos rios, mananciais e águas costeiras é feita pelo método não seletivo que consta no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”. Este método analítico tem características de ser simples, de baixo custo e sensível embora apresente algumas limitações. O resultado da avaliação com azul de metileno não tem sido considerado um parâmetro imprescindível de controle de avaliação hídrica. Apesar disso, é recomendado um valor menor ou igual a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para atender ao Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática (IPMCA), recomendado pela CETESB e incluído na resolução CONAMA 357/05 artigo 2 de 17 de março de 2005 para águas de classe 1, ou seja, águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%.

Devido aos inúmeros componentes que constituem a composição do detergente e sua interação no meio ambiente, a avaliação do impacto ambiental de detergentes domésticos no efluente doméstico torna-se complexa. A utilização do LAS como marcador de efluente doméstico nessa avaliação ambiental pode ser uma alternativa difícil devido a sua instabilidade. Ainda o LAS, por ser um composto polar, apresenta uma grande mobilidade no meio hídrico e consequentemente a resposta obtida através da sua determinação tem caráter local não permitindo a extração para uma escala regional. Para minimizar essas desvantagens na avaliação ambiental tem-se utilizado o precursor do LAS, ou seja, o LAB (alquil benzeno linear), como marcador de efluente doméstico (RIU *et. al.*, 1999 *apud* PENTEADO, 2005).

Cross (1977) descreve a existência de inúmeros métodos que apresentam boa especificidade para detecção de surfactantes aniónicos, entre eles, os procedimentos analíticos colorimétricos que são rotineiramente usados na determinação de surfactantes em soluções aquosas. Por apresentarem alta sensibilidade, métodos colorimétricos são normalmente utilizados na determinação de baixos níveis de surfactantes (10^{-5} a $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) em soluções aquosas. Nesse tipo de análise, ocorre a formação de compostos entre os surfactantes aniónicos e espécies catiônicas intensamente coloridas que são extraídas por solventes adequados. Baseado na sua vantagem de alta sensibilidade, estes procedimentos mostram-se rápidos e de fácil realização técnica, além da ausência de sérios interferentes em comparação a outras técnicas que também podem determinar baixos níveis de surfactantes.

A técnica pode ser aplicada à maioria dos surfactantes, incluindo alquilbenzenosulfonatos (ABS), alquilsulfatos, alcanosulfonatos e alquenosulfonatos. Na presença do surfactante aniónico, o reagente catiônico forma um complexo estável, um composto íon-associado, ainda menos solúvel em água. Esta reação se dá pela neutralização da carga positiva pelo grupo polar do surfactante, por exemplo, um grupo sulfonato ou sulfato. O resultado desta reação é um composto facilmente extraído da água por de solventes orgânicos, como o clorofórmio, devido às cadeias alquílicas serem altamente hidrofóbicas. A quantidade de surfactante presente na amostra confere a intensidade da cor do complexo formado. A sensibilidade da análise colorimétrica permite a detecção de microgramas de surfactante (CROSS, 1977).

2.4- Materiais adsorventes usados na remoção de LAS e outros poluentes

Trabalhos publicados por Rocha e colaboradores (2016), mostram a utilização de campo magnético no processo inicial de tratamento de água residual com teor significativo de LAS. E ainda os mesmos autores descrevem métodos de tratamento eficazes por de reatores batelada e leito fixo usando carvão ativado e resinas de troca iônica como materiais adsorventes, em seus resultados é possível perceber que há remoção de mais de 90% do surfactante da água residual tratada.

Oliveira e colaboradores (2014) estudaram o tratamento de águas residuais contendo alumínio, usando coluna de leito fixo em fluxo contínuo e material adsorvente. Os resultados deste trabalho comprovam que o uso do carvão ativado em processo de adsorção contínuo foi bastante satisfatório para a remoção de íons alumínio.

Bindes e Franco Júnior (2014), usaram carvão ativado em processo batelada de adsorção de surfactante aniónico, os resultados desse trabalho apontam que o carvão ativado com pequenos poros são os mais eficientes na remoção de surfactante nas condições testadas.

Estudos realizados por Revolta e colaboradores (2013) mostram a utilização de coagulantes no tratamento de água residual, os resultados apontam uma considerável redução para os parâmetros turbidez e sólidos totais, o que contribui para o descarte adequado no corpo hídrico, sem prejuízos ao meio ambiente.

Boneberg (2013) usou carvão ativado reciclado na remoção de matéria orgânica de água proveniente do Rio Uberabinha, em seu trabalho foi possível diagnosticar que o sistema em questão foi capaz de reduzir compostos orgânicos, o carvão ativado reciclado mostrou

uma remoção significativa do carbono orgânico total, sendo capaz de reduzir matéria orgânica em um nível aceitável.

Colpani (2012) produziu carvão ativado a partir de cama de frango e testou esse material adsorvente em meio contendo surfactante. Os resultados encontrados pelo autor foram bastantes promissores, o conjunto de resultados apresentados indica que a cama de aviário pode ser usada como um adsorvente alternativo de baixo custo com grande potencial para remoção de surfactantes aniónicos presentes em corpos d'água e efluentes industriais, sendo que a produção de carvão ativado a partir deste precursor é um método alternativo para disposição deste resíduo, além de verificar a redução de outros parâmetros físico-químicos.

Fulazzaky (2011) investigou o emprego de carvões ativados granulares, oriundos de casca de coco e carvão mineral, em colunas de leito fixo para remoção de surfactantes catiônicos, não-iônicos e aniónicos. Os resultados obtidos apresentaram fatores de transferência global de massa (k_{La}) iguais a $42,9\text{ h}^{-1}$, $65,4\text{ h}^{-1}$ e $38,5\text{ h}^{-1}$, para os surfactantes catiônico, não-iônico e aniónico, respectivamente.

Os adsorventes de carbono ativado são amplamente utilizados na remoção de metais pesados contaminantes. A utilidade destes deriva principalmente da presença de micro e mesoporos e a elevada área superficial resultante (FU, 2011).

Segundo Sotelo *et al.* (2011), o emprego de carvões ativados tem sido considerada a mais eficiente metodologia para remoção de poluentes orgânicos, o que conduziu a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) a designar a adsorção com carvões ativos como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de muitos destes compostos orgânicos que possuem regulamentação legal.

Taffarel e Rubio (2010) pesquisaram a aplicação de zeólitas modificadas com brometo de cetil trimetil amônio na eficiência de adsorção de dodecilbenzeno sulfato de sódio em escala de bancada. Os resultados cinéticos alcançados para a adsorção do surfactante aniónico foram 11 mg.g^{-1} para capacidade máxima de adsorção e $0,028\text{ min}^{-1}$ para a constante k_1 na cinética de pseudoprimeira ordem. Os dados de cinética de pseudosegunda ordem foram 28 mg.g^{-1} para capacidade de adsorção no equilíbrio e de $0,021\text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para a constante k_2 . A análise das isotermas de adsorção apresentou um valor de capacidade máxima de adsorção de $30,70\text{ mg.g}^{-1}$, sendo a constante K igual a $0,111\text{ L.mg}^{-1}$ para o modelo de Langmuir e valores de $6,623\text{ mg.g}^{-1}.\text{(L.mg}^{-1})^{1/n}$ para a constante K_F e n igual a 3,131 para a isoterma de Freundlich.

A aplicação de carvões ativados utilizando eucalipto para remoção de dodecilbenzeno sulfato de sódio por adsorção foi desenvolvida por Cotoruelo *et al.* (2009). A área superficial dos adsorventes apresentou $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo o volume de mesoporos igual a $0,491 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. O modelo cinético mais adequado para os resultados foi de pseudosegunda ordem, sendo os valores de q_e e k_2 iguais a $0,772 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,382 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Em relação aos modelos de isoterma, o que melhor representou os dados encontrados foi o de Freundlich, com resultados de n e K_F iguais a $1,959$ e $0,363 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$.

Penha *et. al* (2009), estudaram a utilização de zeólicas na determinação da detergência de surfactantes em reator batelada. Em seus resultados foi possível diagnosticar que a presença desse material adsorvente no meio ajudou na adsorção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , podendo então ser usada como coadjuvante na formulação de detergentes pois abrande a dureza do mesmo.

Em geral, tem-se observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorvato, por exemplo, a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes e surfactantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de meso e macroporos (SCHIMMEL, 2008).

CAPÍTULO 3

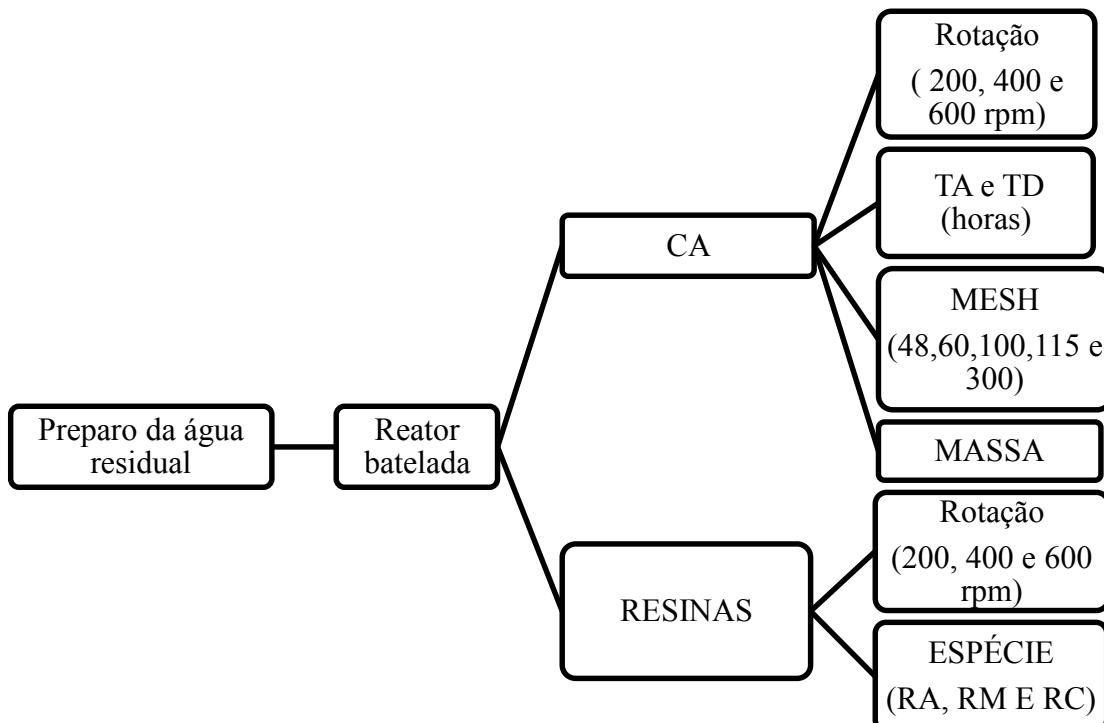
MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados: dois fluxogramas que descrevem as etapas do desenvolvimento deste trabalho, o surfactante e o modo de preparo da água residual, os materiais adsorventes, os reatores utilizados no desenvolvimento experimental, bem como as grandezas e parâmetros utilizados na metodologia empregada para cada etapa. Além de abordar a caracterização morfológica do material adsorvente e as análises matemáticas aplicadas no tratamento dos resultados.

O trabalho experimental foi desenvolvido em diversos laboratórios, sendo: Laboratório de Bromatologia da Universidade de Rio Verde (UniRV)- Campus Faz. Fontes do Saber; Laboratório de Engenharia Termo-Ambiental - UFU (UPEQ - Unidade de Pesquisa - Bairro Segismundo Pereira), Laboratório de Ensino da FEQ - Faculdade de Engenharia Química - UFU, Campus Santa Mônica e Laboratório Multusuário de Microscopia (LMM) da FEQUI/UFU.

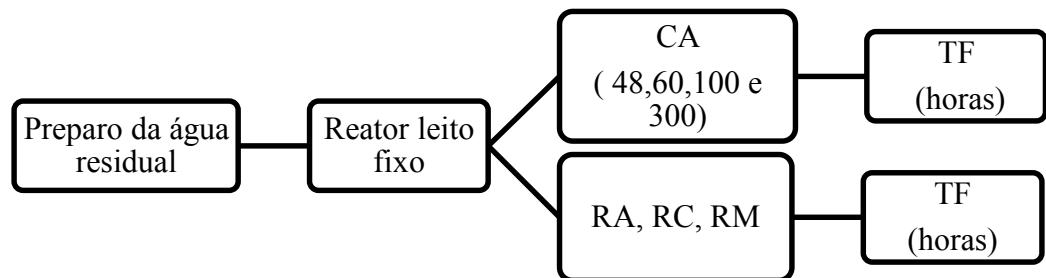
3.1- Etapas do trabalho

As etapas das atividades realizadas neste trabalho estão ilustradas nos Fluxogramas descritos nas Figuras 5 e 6.



TA: tempo de agitação; TD: tempo de decantação; CA: Carvão ativado; MESH: granulometria do material adsorvente; RA: resina aniônica; RC: resina catiônica; RM: resina mista.

Figura 5: Etapas do trabalho realizado em reator batelada (Fonte: Próprio Autor, 2016)



TF: tempo de filtração; CA: carvão ativado; RA: resina aniônica; RC: resina catiônica; RM: resina mista.

Figura 6: Etapas do trabalho realizado em reator leito fixo (Fonte: Próprio Autor, 2016)

3.2- Surfactante

O surfactante utilizado neste trabalho foi da marca VETEC Química S. A. – com pureza de 99% em massa. E pode ser visto na Figura 7.

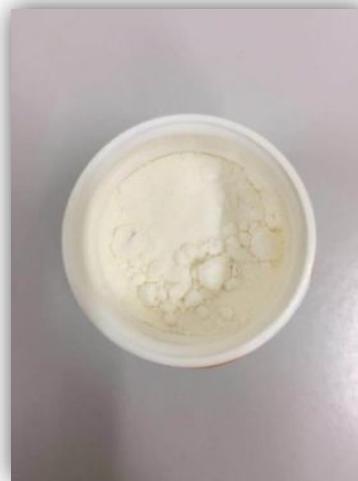


Figura 7: LAS usado nos experimentos (Fonte: Próprio Autor, 2016)

3.2.1- Preparo do efluente sintético

O efluente sintético utilizado neste trabalho foi produzido em laboratório, a concentração de surfactante utilizado foi determinada por um estudo prévio do efluente gerado no processo produtivo da indústria citada na introdução deste trabalho, após passar por um tratamento convencional na ETE.

Para o preparo da água residual na concentração de 0,5 mg/L, pesou-se em balança analítica (Bioprecisa $\pm 0,0001$) 0,001 g de LAS colocando em balão volumétrico de 2 L e completando o volume até o menisco. Em seguida, agitou-se a solução por 15 minutos, utilizando um agitador magnético da marca Tecnal modelo TE-0852, e deixou-se decantar em bancada durante 10 minutos, para então iniciar o procedimento experimental.

Cabe ressaltar que a água residual era consumida em até uma semana e passava diariamente por agitação e decantação antes de iniciar o procedimento experimental, de forma a garantir a homogeneidade do sistema.

A escolha da concentração de surfactante se deu pela consulta na legislação vigente. É recomendado um valor menor ou igual a 0,5 mg MBAS.L⁻¹ para atender ao Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática (IPMCA), recomendado pela CETESB e incluído na resolução do Conselho Nacional de Meio ambiente (CONAMA) 357/05 artigo 2 de 17 de março de 2005 para águas de classe 1, ou seja, águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%.

3.3- Materiais Adsorventes

Como adsorvente foram utilizados carvão ativado em pó, fabricado pela VETEC Química e resinas aniônica, catiônica e mista fabricadas pela empresa PUROLITE. Ambos os materiais não passaram por nenhum tipo de tratamento prévio e podem ser vistos nas Figuras 8 e 9.



Figura 8: Carvão ativado (Fonte: Próprio Autor, 2016)

Uma vez que o fabricante do carvão ativado não informou a faixa granulométrica do produto, fez-se necessário o peneiramento do mesmo. Para isso o carvão adquirido na forma de grânulos foi triturado num Moinho (Retsch_ZM 100). As massas resultantes desta Trituração foram peneiradas por um conjunto de peneiras, ligadas a um vibrador, com orifícios de passagem de 30 a 160 μm , para separar nas diferentes granulometrias que se deseja estudar. A caracterização do material foi feita pela densidade, volume dos poros, área superficial e o diâmetro médio dos poros foi medido por porosimetria de mercúrio (Quanta Chrome Pore Master). O conteúdo do recipiente de carvão também foi caracterizado relativamente à distribuição do tamanho de partículas por granulometria (Coulter – LS Particle Size Analyzer Porosimetria), e finalmente escolheu-se as granulometrias de: 48, 60, 100, 115 e 300.

A partir dessa escolha foi possível selecionar uma faixa granulométrica bem distribuída para a realização dos experimentos e a determinação da influência da granulometria na adsorção do surfactante.

A Tabela 2 mostra as características das resinas de troca iônica usadas como materiais adsorventes neste trabalho.



Figura 9: Resinas de troca iônica (Fonte: Próprio Autor, 2016)

Tabela 2 - Características gerais das resinas usadas nos testes experimentais (Informativo do Fabricante)

Características	Catiônica C 100	Aniônica A 400	mista mb478
Forma iônica	Na ⁺	Cl ⁻	H ⁺ ; OH ⁻
Grupo funcional	Ácido sulfônico	Amônio quartenário	Ácido sulfônico
Estrutura	Tipo gel	Tipo gel	Tipo gel
Matriz	Poliestireno	Poliestireno	Poliestireno
Faixa pH	0 - 14	0 - 13	0 - 9
Capacidade (eq/L)	2,0	1,3	2,0
Temperatura limite	140 °C	100°C	60°C

3.4- Reator batelada

A unidade experimental, que pode ser vista na Figura 10, é constituída de um agitador magnético (1) da marca Tecnal modelo TE-0852 e um béquer (2) com capacidade de 500 mL para armazenar a água residual, ressalta-se que as análises foram realizadas em ambiente controlado com ar condicionado à ~25 °C.

Para agilizar as análises laboratoriais foram montadas 3 unidades experimentais idênticas. O que variava era a rotação usada em cada uma, sendo: 200, 400 e 600 rpm respectivamente.

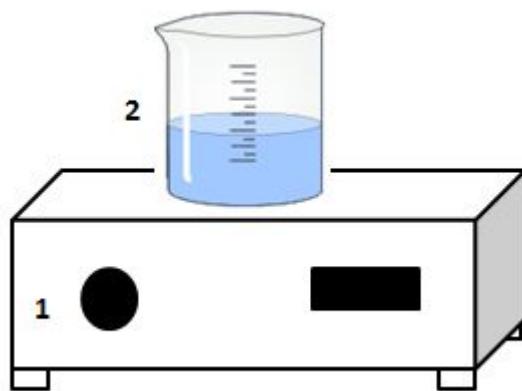


Figura 10: Esquema representativo do sistema experimental em batelada

(Adaptado de OLIVEIRA, 2014)

Foram avaliados a influência dos seguintes parâmetros: tempo de agitação e decantação da água residual na adsorção de surfactante, rotação na adsorção do LAS, a granulometria do material adsorvente, a espécie de resina (aniônica, catiônica e mista) e os resultados podem ser vistos no Capítulo 4- Resultados e Discussão.

3.4.1- Reator Leito Fixo

A instalação piloto do reator leito fixo foi montada no Laboratório de Bromatologia da Universidade de Rio Verde - UniRV, conforme Figura 11, que apresenta um esquema do equipamento empregado para realização dos ensaios de filtração por gravidade.

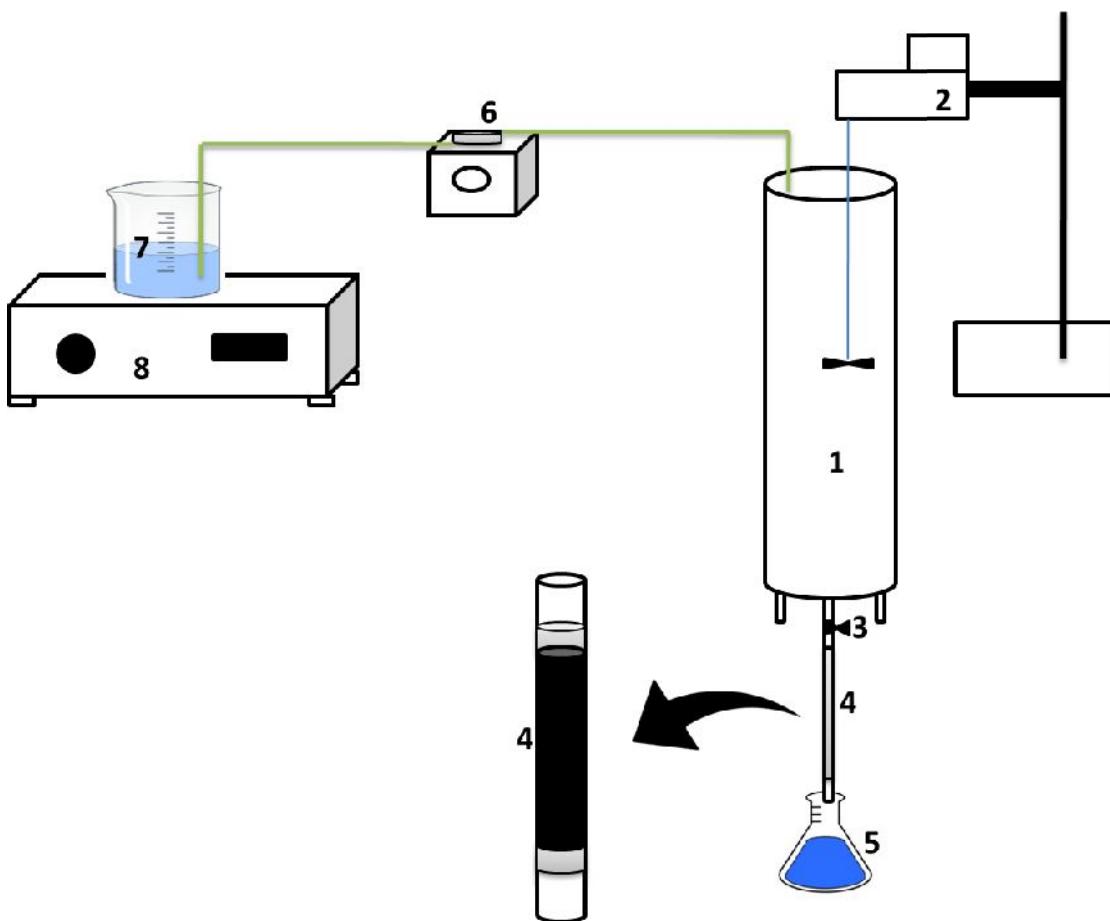


Figura 11: Instalação piloto do reator leito fixo (Fonte: Próprio Autor, 2016)

O equipamento é composto de um tubo de PVC cilíndrico (1), com diâmetro interno de 80 mm, a água residual em seu interior era agitada constantemente por um agitador mecânico (2) IKA Modelo RW 20 D S1, com rotação de 350 rpm. Três tubulações de saídas para o filtrado, as tubulações por onde a água residual escoam eram todas de teflon flexível com diâmetro interno de 8 mm. Não houve controle de temperatura, logo as análises foram realizadas em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$).

Um registro (3) foi colocado na tubulação de modo que fosse possível permitir cessar o escoamento para a troca de filtros ou mesmo parada para limpeza. O trecho do tubo, abaixo do registro, trata-se de filtro com material adsorvente (4) para a remoção do surfactante. Ressalta-se que para fixar os materiais adsorventes no interior do filtro usou-se lã de vidro. Abaixo do filtro encontra-se um erlenmeyer (5) para recolher o filtrado.

No caso desse trabalho, em que se desejava que a pressão de filtração fosse constante e que a queda de pressão poderia influenciar na quantidade e qualidade do filtrado obtido, uma bomba dosadora (6) BIOTEC- Modelo FCE 0505 FP, foi conectada ao tubo cilíndrico de

PVC de forma a se obter as seguintes alturas de nível do líquido: 43 cm de coluna de água (cm H₂O).

Para que fosse realizada a alimentação da bomba dosadora foi montado um reservatório de água residual: o mesmo era composto de um bêquer de 500 mL (7) com capacidade de 500 mL para armazenar a água residual e um agitador magnético (8) da marca Tecnal modelo TE-0852 com rotação de 10 *rpm*, de forma a garantir a homogeneidade do efluente a ser tratado.

Os filtros utilizados no estudo foram confeccionados conforme Boneberg (2013), usando-se barras de vidro de borossilicato com diâmetro interno de 7 mm. As barras eram cortadas em tamanhos de 15-30 cm e tinham suas extremidades lixadas e alisadas na chama (4).

O carvão ativado empregado como meio adsorvente tinha as seguintes granulometrias: 48, 60, 100 e 300. Além de resinas aniônica, catiônica e mista. A Tabela 3 mostra a massa e a altura (h) de cada material adsorvente no respectivo filtro utilizado.

Tabela 3 - Descrição dos filtros usados em reator leito fixo.

Filtro	Material adsorvente	Massa (g)	h (cm)
F1	C.A 48	1,2820	10
F2	C.A 60	1,2631	10
F3	C.A 100	1,3774	10
F4	C.A 300	1,3976	10
F5	RA	1,3494	10
F6	RC	2,3367	10
F7	RM	2,0792	10

Legenda: F- filtro. C.A- carvão ativado (granulometria). RA- resina aniônica. RC- resina catiônica. RM- resina mista.

3.5- Grandezas físicas ou parâmetros analisados

Fez-se a medição de turbidez, com o auxílio do turbidímetro modelo AP 2000 da marca Poli Control, com precisão de $\pm 0,01$ NTU ou $\pm 0,1$ NTU a depender da faixa escolhida para leitura. A turbidimetria é uma técnica que mede a intensidade de radiação transmitida por uma suspensão coloidal relativamente à intensidade de radiação da fonte, em que, será tanto

menor a intensidade de radiação transmitida quanto maior for a concentração de partículas suspensas na amostra (COSTA, 2011).

Usando um pH-metro Gehaka $\pm 0,01$; modelo PG 1400, fez-se as leituras do potencial hidrogeniônico, afim de verificar se a água residual encontra-se dentro dos padrões exigidos pela resolução CONAMA 357/05 (valores de pH devem variar de 5 à 9).

A condutividade elétrica depende da concentração e natureza das várias espécies iônicas presentes na solução avaliada, e é medida por meio da imersão de eletrodos metálicos inertes à solução, aos quais é aplicada uma diferença de potencial capaz de fazer migrar os íons presentes na solução para os respectivos eletrodos. Esta migração constitui um fluxo de corrente elétrica que será maior quanto mais concentrada for a solução, porém, a corrente não depende apenas do número de íons presentes, mas também da mobilidade deles. Para avaliar este parâmetro foi utilizado um condutivímetro (modelo CD 850), obtendo os resultados em μs (micro siemens/cm).

Para medir a quantidade de surfactante adsorvido no tratamento, utilizou-se espectrofotômetro (UV-VIS) TECNAL- Modelo SP-1105, com comprimento de onda de 650 nm.

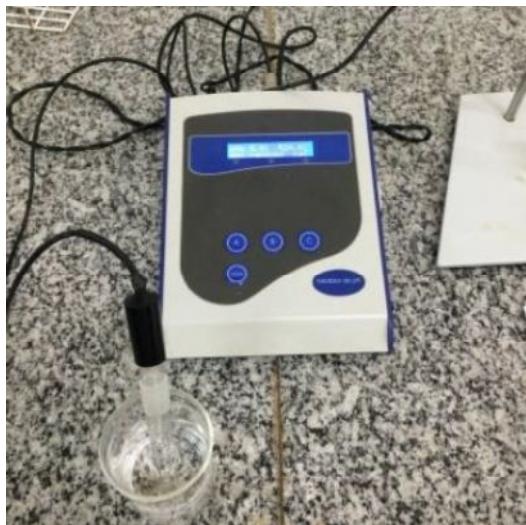
A Figura 12 mostra os equipamentos usados nas análises descritas acima.



Condutivímetro



Espectrofotômetro



pH - metro



Turbidímetro

Figura 12: Equipamentos utilizados nas análises fisico-químicas (Fonte: Próprio Autor, 2016)

Cada alíquota retirada dos reatores foi devidamente preparada para a leitura em espectrofotômetro, para isso, usou-se um kit de análises para LAS da empresa Alfakit, como demonstra a Figura 13:



Figura 13: Spectro Kit Detergente/LAS da empresa Alfakit (Fonte: Próprio Autor, 2016)

A preparação seguiu-se do seguinte modo: foram adicionadas em um tubo de ensaio com tampa rosqueável, 5 mL da água residual, 3 gotas do reagente 1 (azul de metíleno), 5 mL do reagente 2 (kit análises) e 5 mL da solução extratora, agitou-se o tubo por 30 segundos. Logo após foi feita a medida de absorbância (λ).

O método usado baseia-se no descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater*, de autoria das instituições *American Public Health Association* (APHA, 2005), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Environment Federation* (WEF), sendo conhecido como método de Azul de Metileno.

3.6- Caracterização morfológica do adsorvente

Para a realização desta análise utilizou-se o equipamento disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia (LMM) da FEQUI/UFU. A caracterização morfológica do carvão ativado foi feita pelo Microscópio Eletrônico de Varredura da marca ZEISS modelo EV MA10, com o intuito de visualizar os poros deste material, o equipamento pode ser visto na Figura 14.



Figura 14: Microscópio Eletrônico de Varredura (Fonte: Próprio Autor, 2016)

A caracterização de materiais por MEV gera imagens em preto e branco da microestrutura superficial, com aumento de até 300.000 vezes (COLPANI, 2012).

A imagem eletrônica é formada pela irradiação de um fino feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo, sendo que o resultado da interação deste com a amostra é a emissão de elétrons secundários retroespelhados e absorvidos, assim como de raios-x característicos, permitindo a obtenção de um contraste diretamente relacionado ao peso atômico (LIMA, 2010).

As imagens obtidas para as diferentes granulometrias de carvão ativado podem ser vistas no Capítulo 4 - Resultados e Discussão.

3.7- Planejamento Experimental e Análise Matemática dos resultados

Segundo Runger & Montgomery (2009), o planejamento de experimentos desempenha um papel central na solução de problemas, as conclusões que podem ser extraídas de um experimento dependerão, em parte, da maneira como o experimento foi conduzido. Corroborando com essa ideia, Oliveira (2004) afirma que em qualquer análise experimental devem-se seguir duas etapas: o planejamento experimental e a análise estatística dos dados, esta última depende do tipo de planejamento realizado.

Diante disso, para a realização de experimentos significativos e confiáveis, utilizou-se um método científico de planejamento fatorial neste trabalho, com o intuito de verificar a influência separada e conjunta das variáveis: tempo de agitação, tempo de decantação, massa de material adsorvente, granulometria de material adsorvente e espécie de resina, fez-se uma análise de variância para o modelo de efeitos fixos com dois e três critérios de classificação. A descrição do método estatístico e as tabelas com os dados experimentais podem ser vistas no Anexo 1 e Apêndice A1 deste trabalho.

E ainda, foram feitos gráficos de superfície de resposta utilizando o software *statistica 7.0*. A metodologia de superfície de resposta é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por muitas variáveis e o objetivo seja otimizar a resposta (RUNGER & MONTGOMERY, 2009).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, apresentam-se os resultados obtidos para os testes em batelada, seguindo a seguinte ordem: resultados obtidos para o material adsorvente CA, mesh's 48, 60, 100 e 115. Comparaçao dos resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh's 60, 100 e 115 como material adsorvente. Resultados obtidos em relação ao efeito da massa de material adsorvente, CA mesh's 115 e 300, para testes em batelada. Segue-se com os resultados obtidos usando como material adsorvente as resinas: aniônica, catiônica e mista. Por fim, são apresentados os resultados obtidos em reator leito fixo, usando como material adsorvente: CA mesh's 48, 60, 100 e 300 e resinas aniônicas, catiônicas e mista.

4.1. Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 48 como material adsorvente

A Tabela 4 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (absorbância) quando se usou o CA com mesh 48.

Tabela 4 - Análise de variância para a Concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 48.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
A	0,123738163	2	0,061869081	1,837998	3,55
B	0,002639438	1	0,002639438	0,078412	4,41
C	4,436816338	2	2,218408169	65,90416	3,55
AB	0,077830265	2	0,038915132	0,50461	3,55
AC	0,067942952	4	0,016985738	0,50461	2,93
BC	0,040772555	2	0,020386278	0,605633	3,55
ABC	0,038631447	4	0,009657862	0,286914	2,93
ERRO	0,60599	18	0,0336611		

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
TOTAL	5,3943	35	0,15412204		

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm); B = Tempo de decantação (15 e 30 min); C = Tempo de agitação (30, 45 e 60 min).

Ao observar os dados da Tabela 4 é possível verificar que houve influência significativa do tempo de agitação (C) na remoção de surfactante da água residual, essa influência se dá para $\alpha = 5\%$. Os efeitos das variáveis testadas sobre a concentração podem ser vistos nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17.

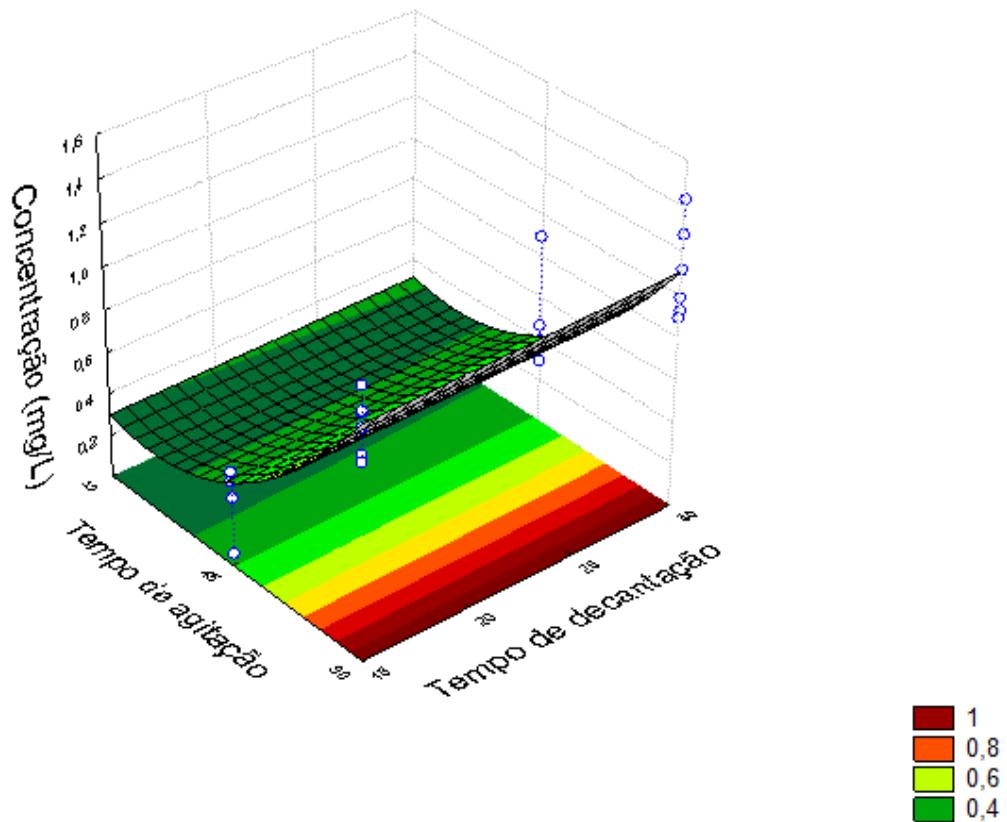


Figura 15: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48

A Figura 15 mostra que o tempo de decantação não influencia os resultados de nenhum parâmetro avaliado para qualquer tempo de agitação. No caso do efeito do tempo de agitação, a concentração é menor em tempos maiores de agitação (60 min), isso ocorre para qualquer tempo de decantação. Isso pode ser explicado pelo fato de que ao aumentar o tempo de agitação do sistema, aumenta-se o contato entre o adsorvato e adsorvente, promovendo

assim, maior interação e, consequentemente, maior aderência na superfície de contato. Não houve efeito combinado das variáveis para esta análise.

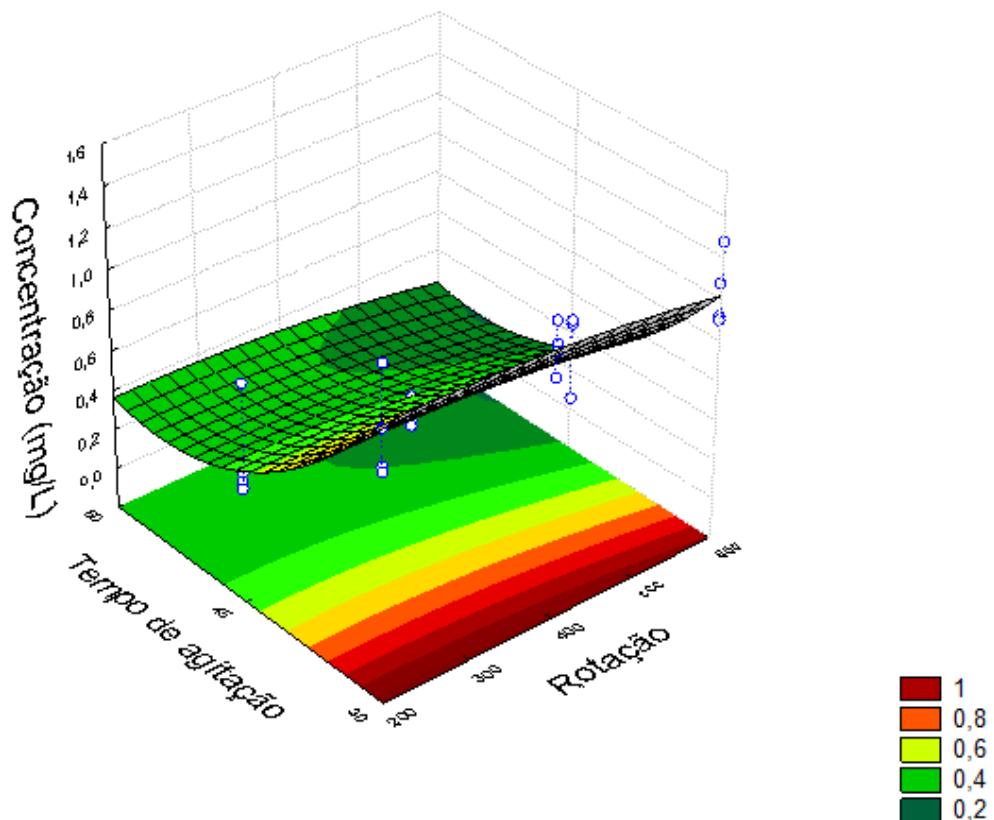


Figura 16: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 48

Na Figura 16, nota-se que a variável rotação tem pouco efeito na remoção de LAS, principalmente em tempos menores de agitação. Entretanto, observa-se que a concentração é menor em rotações maiores, logo, para as condições dos testes, supõe-se que 600 rpm seja a melhor rotação. Avaliando o efeito do tempo de agitação sobre a concentração, verifica-se que quanto maior o tempo de agitação, menores os valores encontrados para a concentração, principalmente em rotações maiores. E ainda, para qualquer tempo de agitação a concentração aumenta em 400 rpm, mostrando, assim, que há um ponto máximo no gráfico, e volta diminuir em 200 rpm.

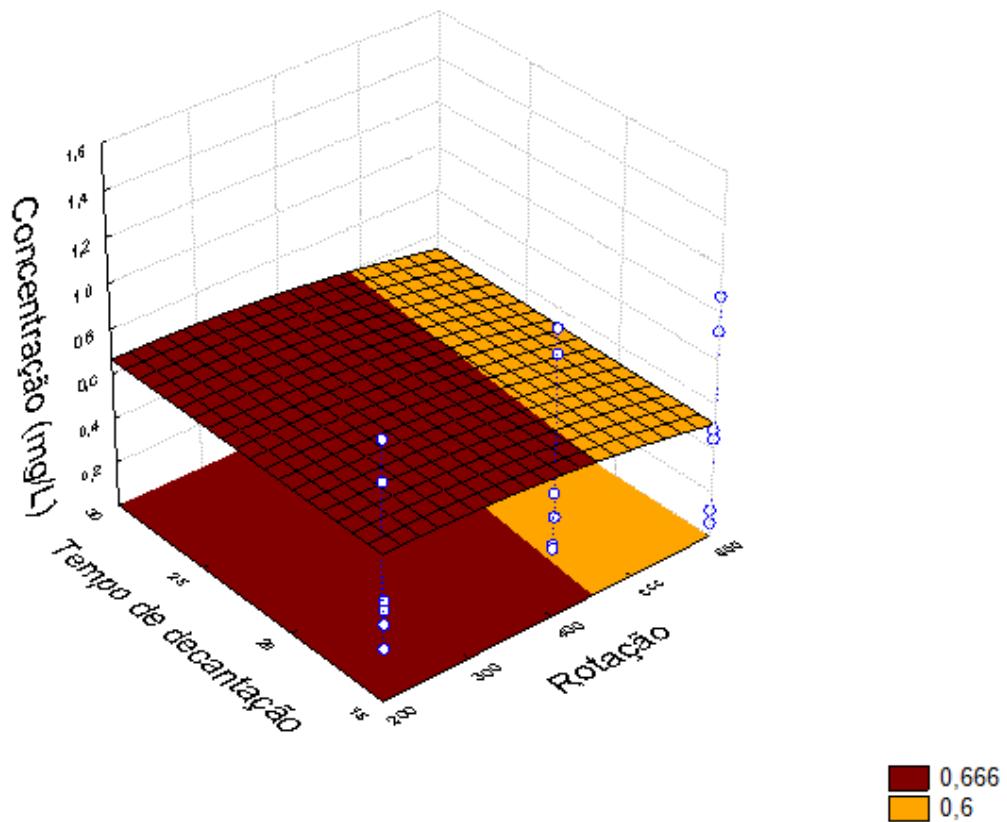


Figura 17: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48

Para a Figura 17, é possível observar que o tempo de decantação não influencia no parâmetro concentração. E, embora o efeito da rotação seja pequeno, quanto maior a rotação menor a concentração, isso ocorre para qualquer tempo de decantação.

A Tabela 5 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a turbidez da água residual.

Tabela 5 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 48.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,701206	2	0,350603	1,40649	3,55
B	0,029469	1	0,029469	0,118221	4,41
C	4,327906	2	2,163953	8,680986	3,55
AB	0,297606	2	0,148803	4,370201	3,55
AC	4,357528	4	1,089382	4,370201	2,93

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
BC	0,055572	2	0,027786	0,111468	3,55
ABC	0,526128	4	0,131532	0,527658	2,93
ERRO	4,4870	18	0,249275		
TOTAL	14,7824	35	0,422353		

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm); B = Tempo de decantação (15 e 30 min); C = Tempo de agitação (30, 45 e 60 min).

Avaliando os dados da Tabela 5, é possível verificar que houve influência significativa do tempo de agitação (C) na redução da turbidez da água residual, houve efeito combinado das variáveis rotação e tempo de decantação (AB), além da rotação com o tempo de agitação (AC), sendo que essa influência se dá para $\alpha = 5\%$. Esse parâmetro pode sofrer influência de todas essas variáveis porque quanto mais agitado estiver o sistema, espera-se que maior seja a turbidez, comparando-se a um rio em curso.

Para Piveli & Kato (2006), a turbidez dos copos d'água pode ser ocasionada por fatores naturais como: erosão das margens dos rios em estações chuvosas, mau uso do solo, falta de fixação da vegetação no solo entre outros fatores. Ou por ações antrópicas como o despejo irregular de esgotos sanitários e diversos efluentes industriais, além de atividades de mineração.

As Figuras 18, 19 e 20 confirmam os resultados avaliados na Tabela 5.

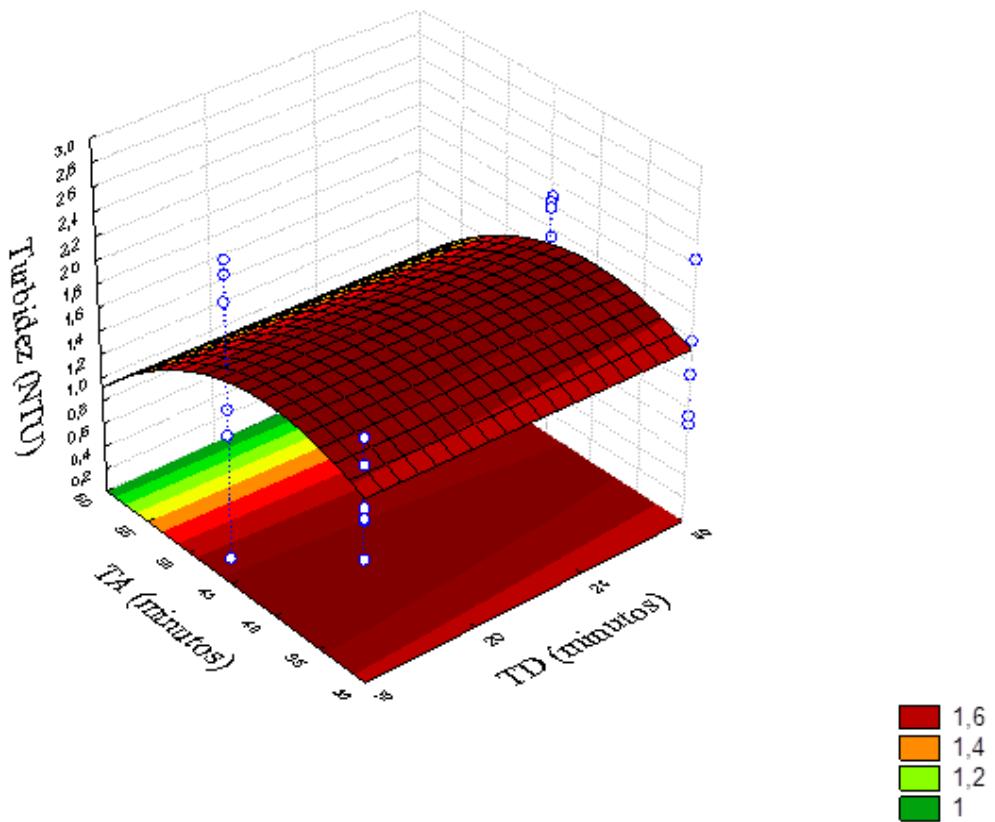


Figura 18: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48

Analizando a Figura 18, nota-se que o tempo de decantação não altera os resultados encontrados para o parâmetro turbidez em nenhuma faixa do tempo de agitação. Com relação ao tempo de agitação, a turbidez é menor em 60 minutos, aumenta um pouco em 30 minutos e é maior em 45 minutos, isso ocorre para qualquer tempo de decantação.

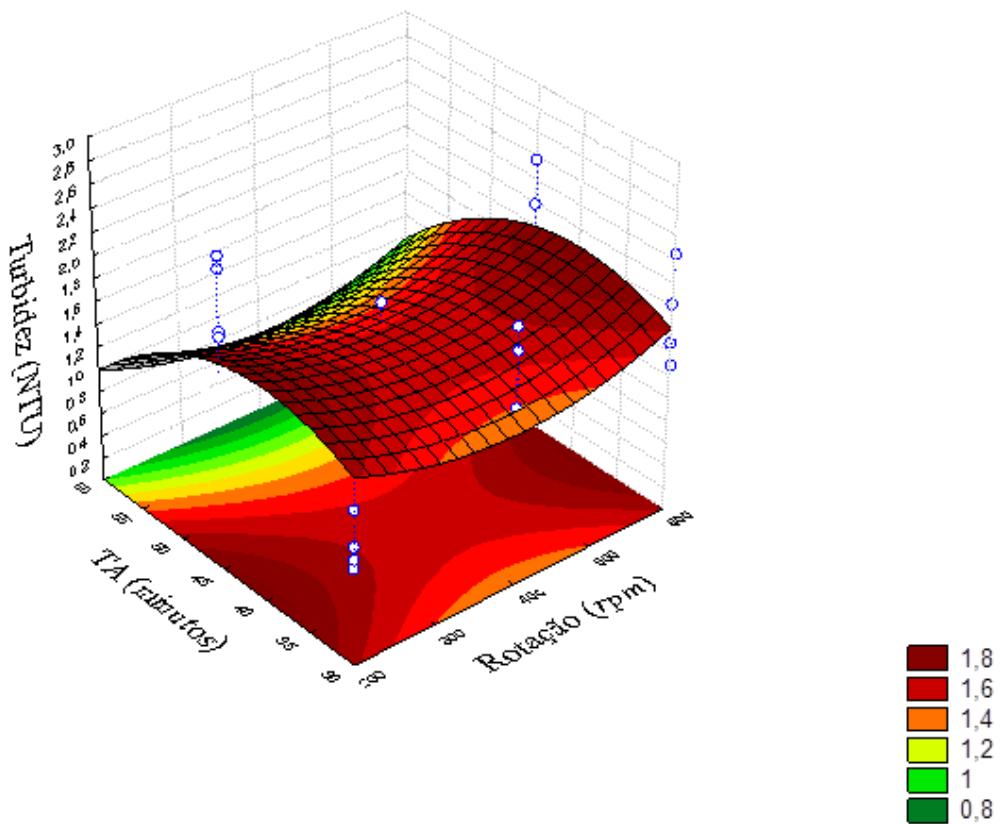


Figura 19: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48

A Figura 19 mostra que a turbidez é menor em 400 rpm, aumentando em 200 e 600 rpm, em qualquer tempo de decantação. Em qualquer rotação, a turbidez é menor em tempo de agitação de 60 minutos, seguidos dos tempos de 30 e 45 minutos. Então, pode-se dizer que é necessário agitar o sistema por pelo menos 1 hora para promover melhores resultados no tratamento da água residual.

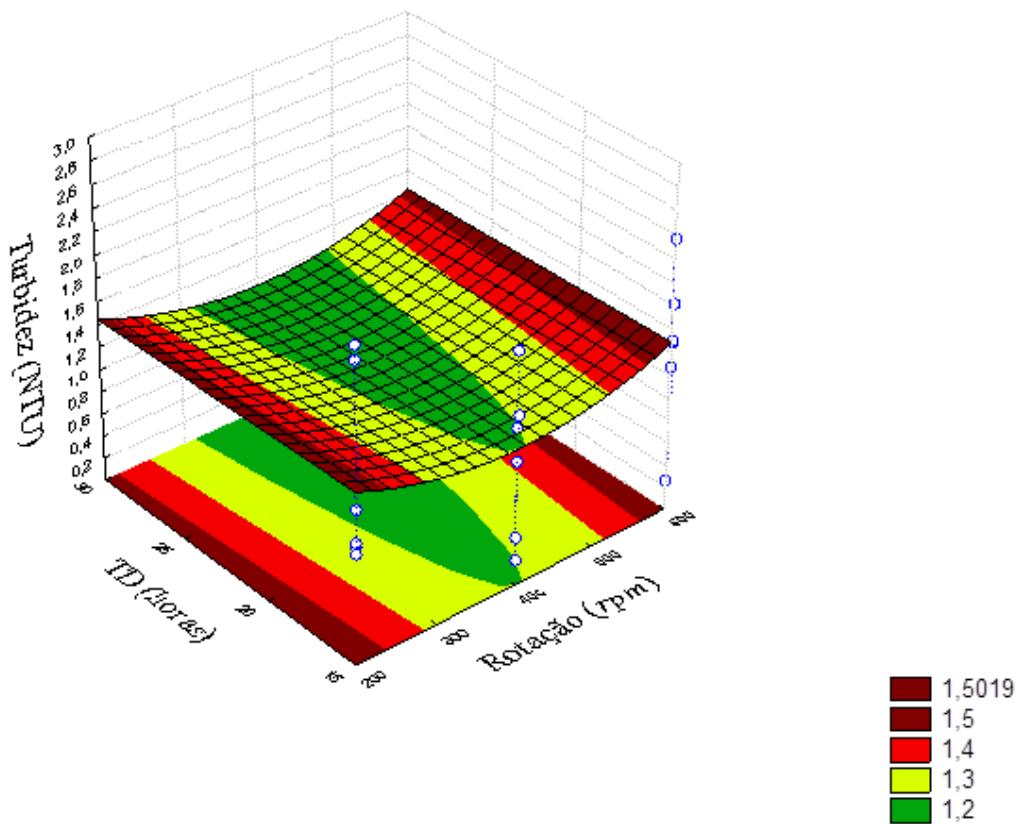


Figura 20: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48

A Figura 20 aponta que a turbidez é menor em 400 rpm, aumentando em 200 e 600 rpm. Isso ocorre para qualquer tempo de decantação. As linhas paralelas do gráfico demonstram que o tempo de decantação não tem influência significativa sobre este parâmetro.

A Tabela 6 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a condutividade da água residual.

Tabela 6 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 48.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	6,217222	2	3,108611	2,139771	3,55
B	1,067778	1	1,067778	0,73499	4,41
C	1,893889	2	0,946944	0,651816	3,55
AB	0,017222	2	0,008611	1,991205	3,55
AC	11,57111	4	2,892778	1,991205	2,93
BC	1,757222	2	0,878611	0,60478	3,55
ABC	0,177778	4	0,044444	0,030593	2,93
ERRO	26,1500	18	1,452778		
TOTAL	48,8522	35	1,395778		

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm); B = Tempo de decantação (15 e 30 min); C = Tempo de agitação (30, 45 e 60 min).

Ao avaliar os dados da Tabela 6, é possível verificar que não houve influência significativa de nenhuma variável e também não houve efeito combinado das variáveis para esta análise. A presença do CA na água residual pode ajudar a explicar o aumento dos valores encontrados para esse parâmetro, uma vez que aumentam-se os íons presentes na solução. No presente teste não havia sido realizada filtração para retirada do material adsorvente durante os tempos de decantação.

Zuin, Loriatti e Matheus 2009, afirmam que nos cursos d'água, se o valor da condutividade for elevado, provavelmente há presença de esgoto doméstico que é composto basicamente de sabão, detergentes, e águas de lavagem, que contém elevada quantidade de matéria orgânica e contribuem para a entrada no corpo d'água de espécies iônicas como: Ca, K, Na, fostatos, carbonatos, sulfatos, cloreto, nitratos, nitritos e amônio entre outros.

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os resultados da Tabela 6.

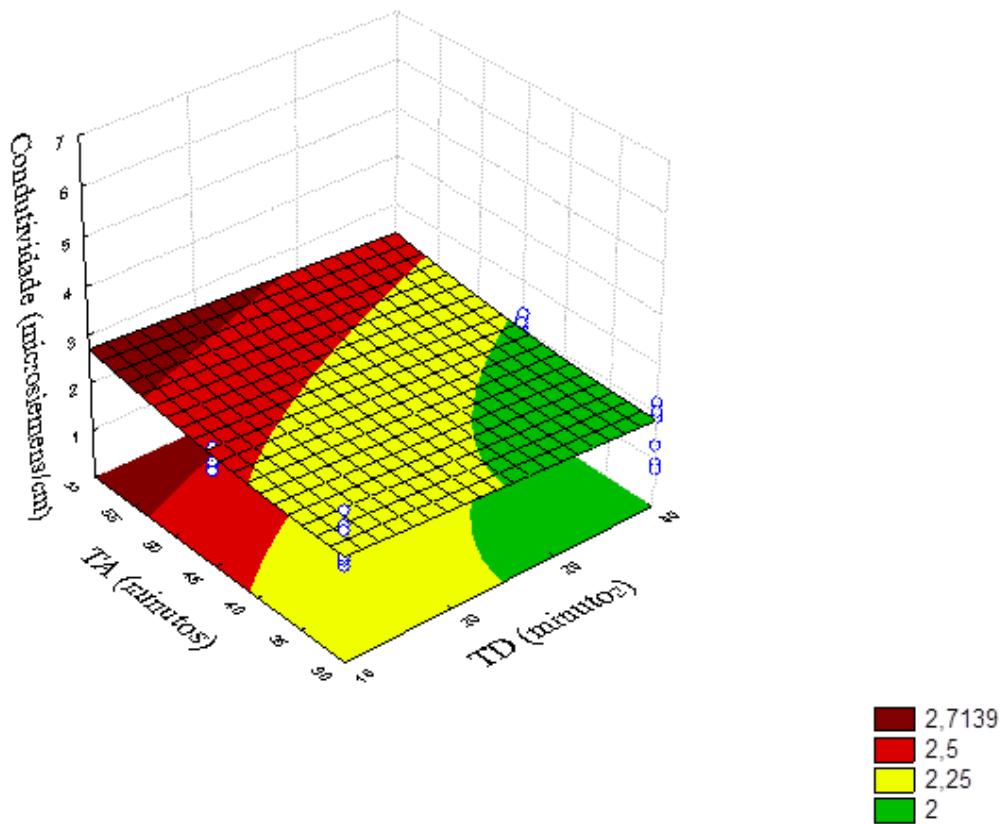


Figura 21: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 48.

A condutividade varia pouco com o tempo de decantação, com uma pequena tendência de ser menor em tempos de decantação maiores. Isso ocorre em qualquer tempo de agitação. A mesma relação pode ser observada para a variável tempo de agitação.

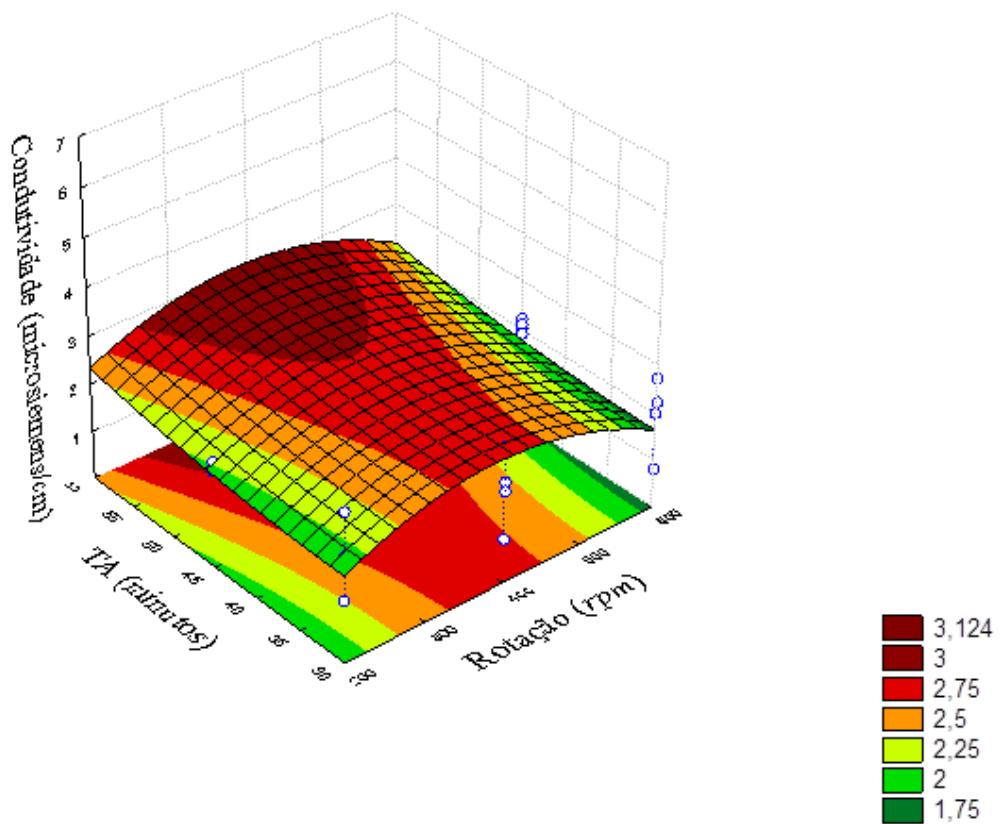


Figura 22: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48

Na Figura 22, observa-se que a condutividade é menor em 600 rpm, eleva-se um pouco em 200 rpm e é maior em 400 rpm. Isso ocorre para qualquer tempo de agitação, o que sugere que a melhor rotação seja 600 rpm. Ao avaliar a influência do tempo de agitação, nota-se que a condutividade é menor em 30 minutos e aumenta conforme aumenta o tempo (efeito linear), isso pode ser visto para qualquer rotação.

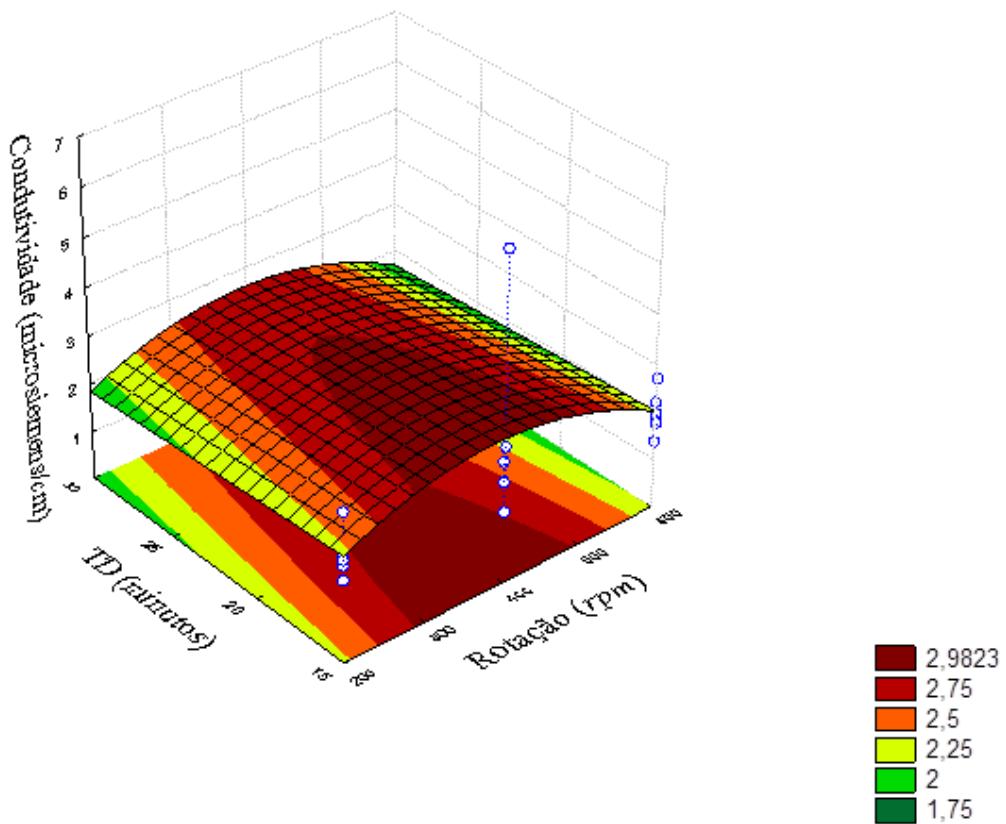


Figura 23: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 48

A Figura 23, assim como a Figura 22, sugere que a melhor rotação seja 600 rpm, visto que é possível verificar que a condutividade é menor para esta rotação. Nota-se que em 200 rpm há um discreto aumento da condutividade e que a mesma atinge seu ponto máximo em 400 rpm. Isso ocorre para qualquer tempo de decantação. Já a variável tempo de decantação, varia pouco, encontrando a menor condutividade em 30 minutos de decantação, isso ocorre para qualquer rotação.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de agitação do sistema deve ser no mínimo 60 minutos, a rotação mais favorável foi 600 rpm e em relação ao tempo de decantação, há necessidade de aumenta-lo para verificar sua influência sobre os parâmetros físico-químicos avaliados.

4.2. Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 60 como material adsorvente

A Tabela 7 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) quando se usou o CA com mesh 60.

Tabela 7 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 60.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,008488253	2	0,004244126	0,028171	3,40
B	0,091065235	3	0,030355078	0,201484	3,01
C	0,467772055	1	0,467772055	3,104875	4,26
AB	0,03388705	6	0,005647842	0,044891	2,51
AC	0,013526322	2	0,006763161	0,044891	3,40
BC	0,006110439	3	0,002036813	0,01352	3,01
ABC	0,03413434	6	0,005689057	0,037762	2,51
ERRO	4,4548	24	0,185617904		
TOTAL	5,1098	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Ao observar os dados da Tabela 7, é possível verificar que não houve influência significativa de nenhum parâmetro na remoção de surfactante da água residual, para $\alpha = 5\%$. Caso se considere uma significância $\alpha = 10\%$ ($F_0T = 2,93$), apenas a variável tempo de agitação (C) influenciou na concentração.

As Figuras 24, 25 e 26 confirmam o observado na Tabela 7.

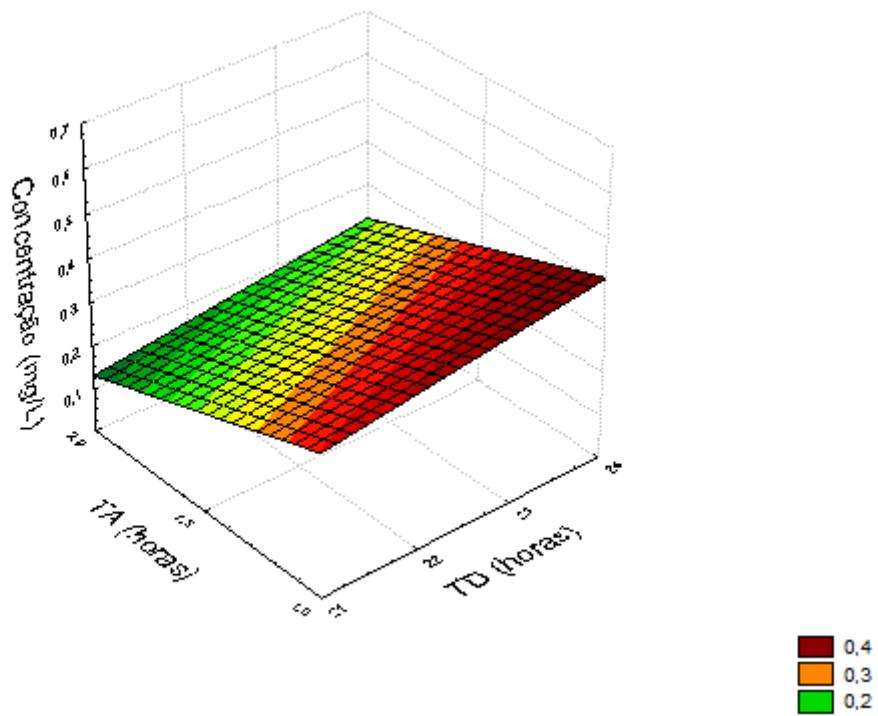


Figura 24: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60

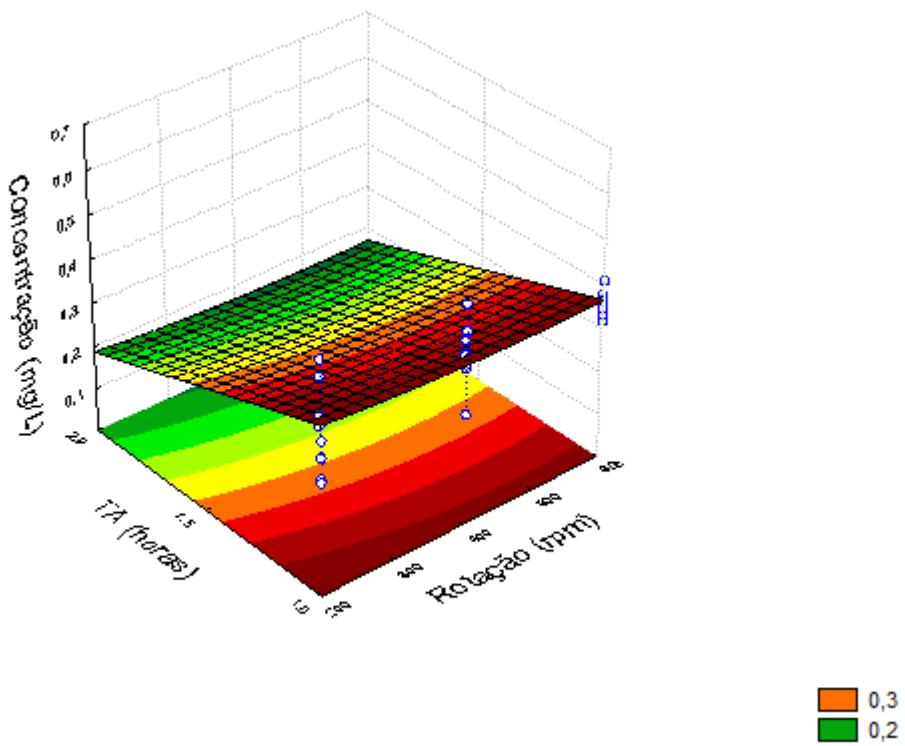


Figura 25: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60

Ao avaliar o gráfico apresentado na Figura 24, percebe-se que a concentração é diretamente proporcional ao tempo de decantação e inversamente proporcional ao tempo de agitação.

Analizando os dados obtidos na Figura 25, observa-se que a rotação não influencia de forma significativa o parâmetro concentração. Sendo que para qualquer rotação os valores de concentração encontrados são praticamente os mesmos. Ao avaliar o efeito do tempo de agitação sobre a concentração, nota-se que a concentração decai com a elevação do tempo (inversamente proporcional).

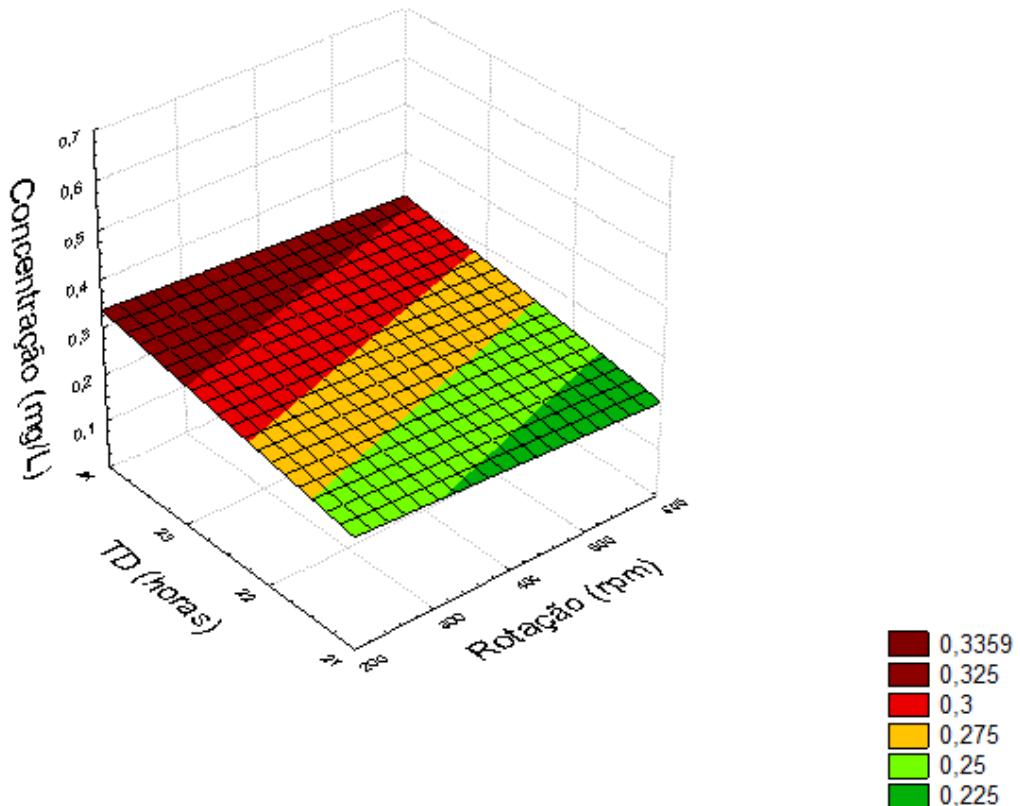


Figura 26: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60

A Figura 26 mostra que a concentração se eleva com o aumento da rotação em menores tempos de decantação. Para tempos de decantação maiores, a concentração decai com a elevação da rotação. Com relação ao tempo de decantação, a concentração é diretamente proporcional a este fator, sendo observado um efeito maior do tempo de decantação em baixas rotações.

A Tabela 8 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a turbidez da água residual quando se usou o CA com mesh 60.

Tabela 8 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 60.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,033237	2	0,016619	0,01857	3,4
B	0,090106	3	0,030035	0,033562	3,01
C	1,501669	1	1,501669	1,677995	4,26
AB	0,292813	6	0,048802	0,045514	2,51
AC	0,081463	2	0,040731	0,045514	3,4
BC	0,14549	3	0,048497	0,054191	3,01
ABC	0,460654	6	0,076776	0,085791	2,51
ERRO	21,4781	24	0,894919		
TOTAL	24,0835	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Na Tabela 8, verifica-se que não houve influencia significativa de qualquer variável (simples ou combinada) na redução dos valores encontrados para o parâmetro turbidez, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 27, 28 e 29 confirmam o observado na Tabela 8.

O gráfico da Figura 27 mostra que a turbidez não é influenciada pelo tempo de decantação, mas sofre uma leve influência do tempo de agitação, sendo inversamente proporcional a esta variável.

A Figura 28 mostra um ponto mínimo de turbidez para rotação de 400 rpm e tem uma leve elevação em 200 e 600 rpm. Isso ocorre para qualquer tempo de agitação. Ao avaliar o efeito do tempo de agitação em relação à turbidez, nota-se que são inversamente proporcionais para qualquer rotação.

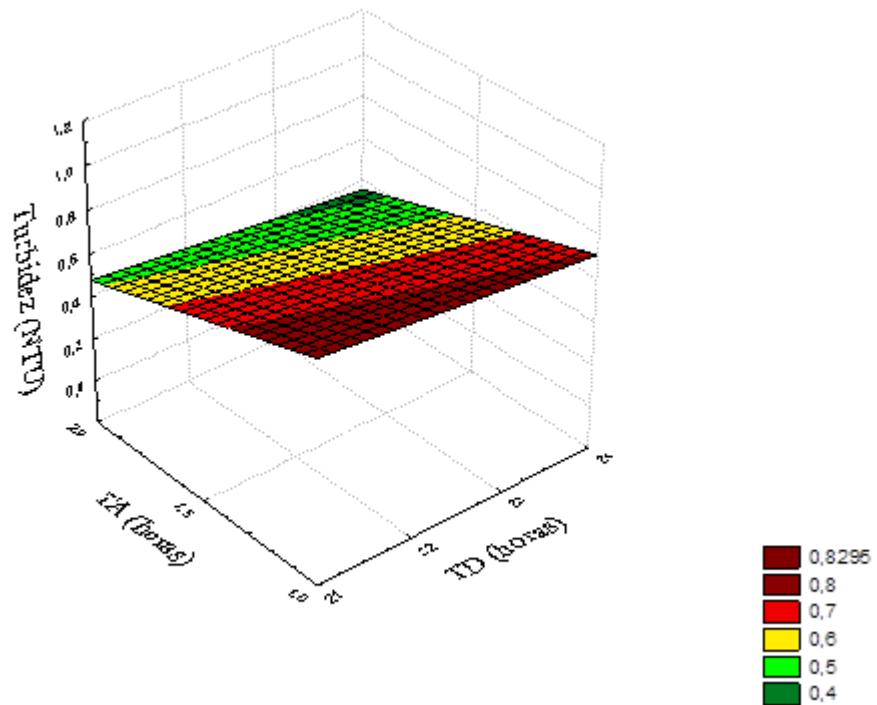


Figura 27: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60

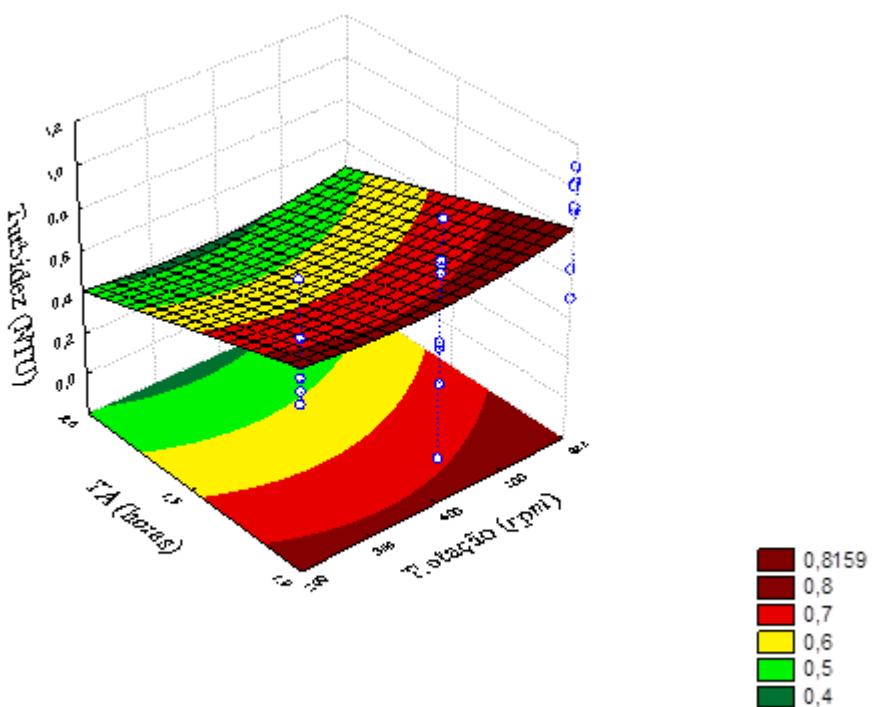


Figura 28: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60

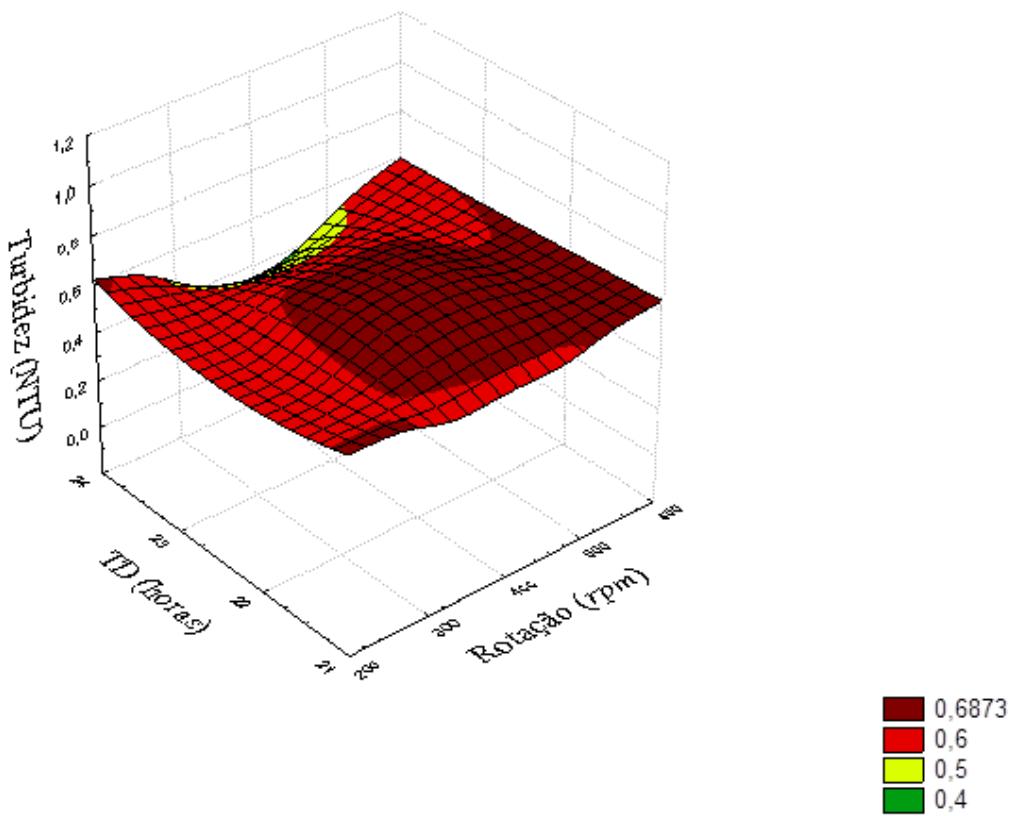


Figura 29: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60

Avaliando a Figura 29, nota-se que a turbidez varia pouco com a rotação em baixos tempos de decantação, sendo levemente menor para 400 rpm. Em altos tempos de decantação, a turbidez varia mais com a rotação, sendo menor em 400 rpm, porém com uma elevação maior tanto para 200 como 600 rpm, sendo diretamente proporcional ao tempo de decantação, porém para 400 rpm a turbidez cai mais para os tempo de decantação entre 23 e 24 horas e um pouco menos em tempo de decantação entre 21 e 22 horas. Sugerindo um ponto mínimo no gráfico.

A Tabela 9 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a condutividade da água residual quando se usou o CA com mesh 60.

Tabela 9 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 60.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
A	1,65875	2	0,829375	0,088997	3,4
B	0,308333	3	0,102778	0,011029	3,01
C	2,253333	1	2,253333	0,241796	4,26
AB	0,382917	6	0,063819	0,020679	2,51
SQAC	0,385417	2	0,192708	0,020679	3,4
BC	1,435	3	0,478333	0,051328	3,01
ABC	1,68625	6	0,281042	0,030157	2,51
ERRO	223,6600	24	9,319167		
TOTAL	231,7700	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Os dados da Tabela 9 mostram que não houve influencia significativa de qualquer variável (simples ou combinada) na redução dos valores encontrados para o parâmetro turbidez, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 30, 31 e 32 confirmam esses dados.

De acordo com o gráfico da Figura 30, a condutividade é pouco influenciada pelos dois tempos, mas com uma leve tendência de ser inversamente proporcional a ambos os tempos.

A Figura 31 mostra que a condutividade é maior em 400 rpm caindo para rotações mais altas e mais baixas, em qualquer tempo de agitação. Ao avaliar o efeito do tempo de agitação sobre o parâmetro condutividade, nota-se que estes parâmetros são inversamente proporcionais em qualquer rotação.

A Figura 32 mostra que a condutividade é mais baixa em baixa rotação (200 rpm), atinge o ponto máximo em 400 rpm e volta a cair em 600 rpm, para qualquer tempo de decantação. Ao analisar a relação entre o tempo de decantação e a condutividade, observa-se que há pouca influência, com leve tendência de ter comportamento inversamente proporcional.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de agitação do sistema deve ser no mínimo 60 minutos, as rotações mais favoráveis foram 200 e 600 rpm e em relação ao tempo de decantação, o melhor foi entre 22 e 24 horas.

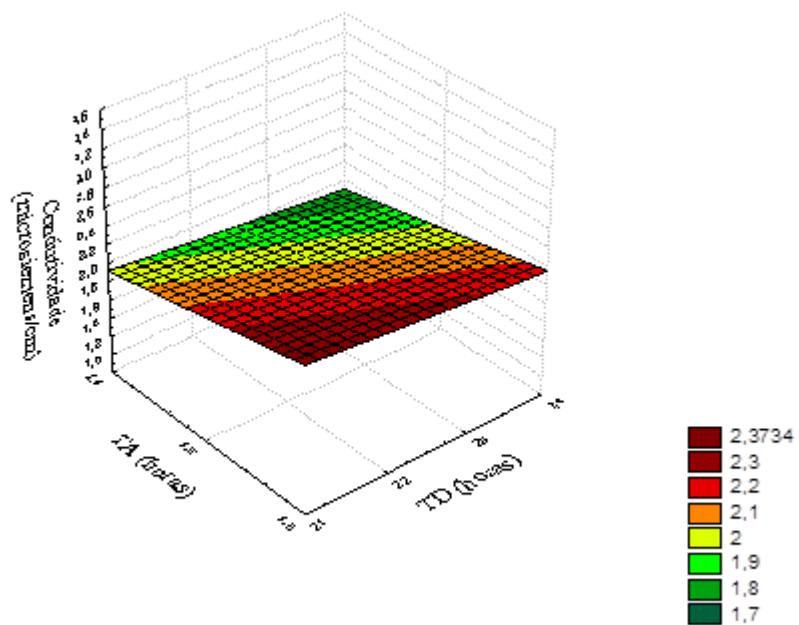


Figura 30: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 60

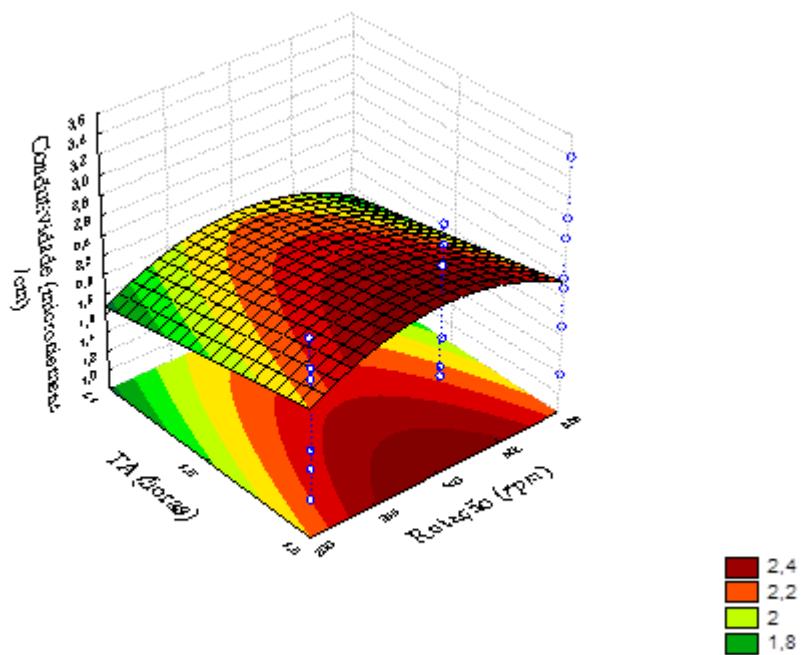


Figura 31: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 60

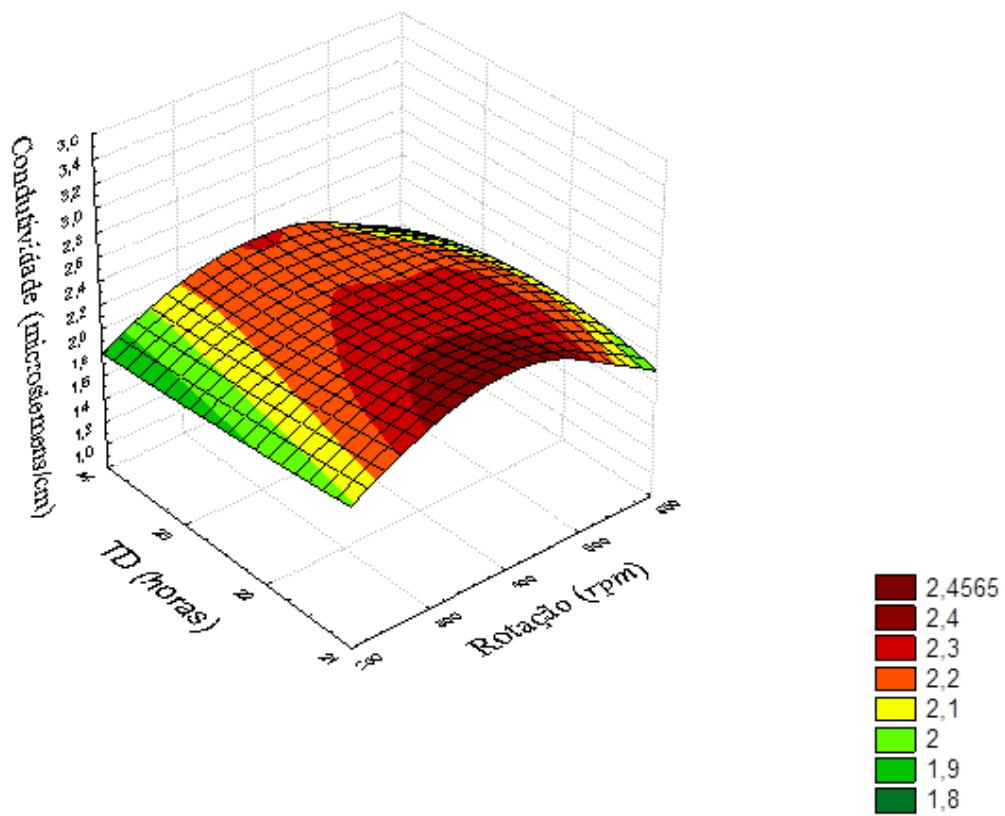


Figura 32: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 60

4.3 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 100 como material adsorvente

A Tabela 10 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) quando se usou o CA com mesh 100.

Tabela 10 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 100.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,030732466	2	0,015366233	0,81064	3,4
B	0,002568708	3	0,000856236	0,04517	3,01
C	0,001295888	1	0,001295888	0,068364	4,26

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
AB	0,00690603	6	0,001151005	0,021298	2,51
AC	0,000807455	2	0,000403728	0,021298	3,4
BC	0,002751941	3	0,000917314	0,048393	3,01
ABC	0,008304168	6	0,001384028	0,073014	2,51
ERRO	0,7682	24	0,032008895		
TOTAL	0,8216	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Ao avaliar a Tabela 10 é possível verificar que não houve influência significativa de nenhuma variável sobre a concentração para $\alpha = 5\%$. Almeida (2010), afirma que a adsorção é um fenômeno bastante eficaz em soluções líquidas, que envolve processos de remoção de compostos poluentes em efluentes. Esse fenômeno depende da interação entre adsorvente e adsorvato e pode ser físico ou químico. No primeiro a interação ocorre por atração de Van der Waals, por meio de forças que envolvem as moléculas através de dipolos permanentes ou induzidos, este é um processo reversível, uma vez que preserva a identidade das espécies envolvidas. Já no segundo, ocorre troca de elétrons, formando ligações relativamente fortes entre os sólidos e a molécula adsorvida, que pode ser irreversível. Isso pode ser confirmado nas Figuras 33, 34 e 35.

Conforme pode ser observado na Figura 33, a menores contrações foram encontradas para 1 horas de agitação e 21 horas de decantação.

Apesar da analise de variância não mostrar a influência de nenhum parâmetro sobre a concentração, graficamente a rotação mostrou influência diretamente proporcional à concentração para todos os tempos de agitação, enquanto que o tempo de agitação demonstrou influencia significativa sobre a concentração, obtendo seu menor valor para 1 hora de agitação do sistema.

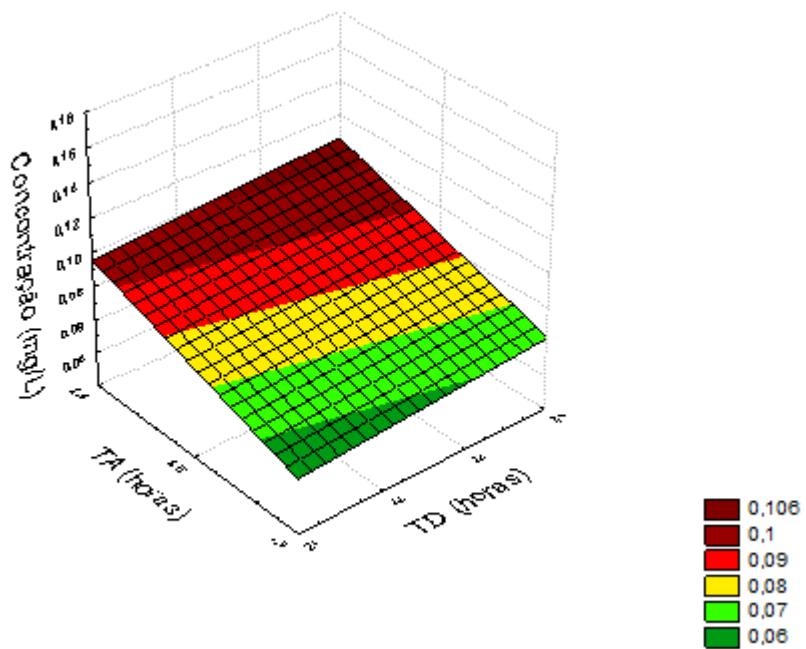


Figura 33: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100

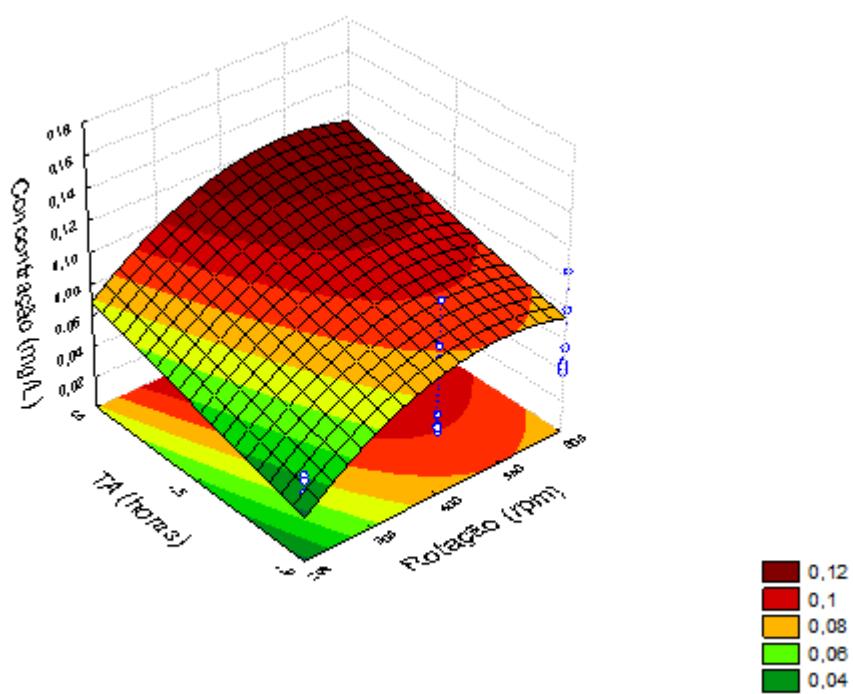


Figura 34: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100

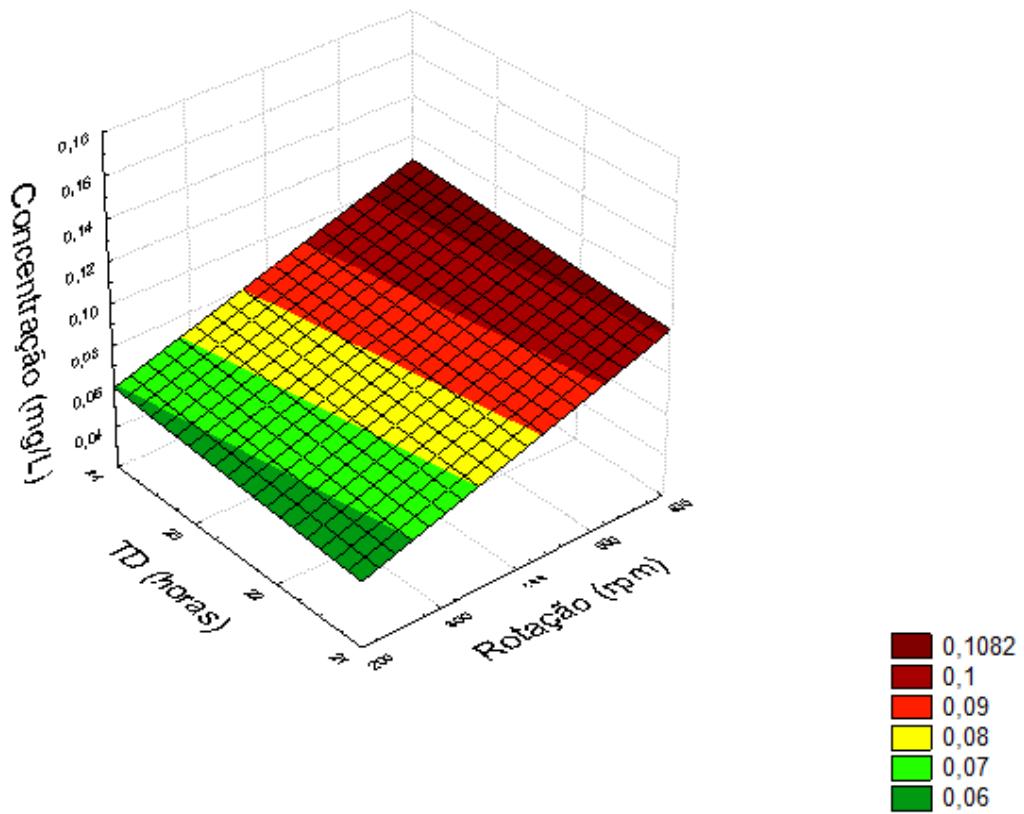


Figura 35: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100

O gráfico mostra que as menores concentrações de LAS no sistema foram obtidos para o tempo de decantação de 21 horas e rotação de 2 rpm. Provavelmente, em rotação mais alta, devido a própria agitação do sistema haja menor aderência do adsorvente com adsorvato.

A Tabela 11 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a turbidez da água residual quando se usou o CA com mesh 100.

Tabela 11 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 100.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,063929	2	0,031965	0,0411	3,40
B	1,023292	3	0,341097	0,438586	3,01
C	2,7648	1	2,7648	3,555003	4,26

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
AB	0,253371	6	0,042228	0,252525	
AC	0,392788	2	0,196394	0,252525	3,40
BC	0,1099	3	0,036633	0,047103	3,01
ABC	0,392012	6	0,065335	0,084009	2,51
ERRO	18,6653	24	0,777721		
TOTAL	23,6654	47			

A= Rotação (200,400 e 600 rpm) B= Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C= Tempo de agitação (1 e 2 horas)

Na Tabela 11 pode ser observado que o tempo de agitação para valores de $\alpha = 5\%$ não influência de forma significativa sobre o parâmetro turbidez. A turbidez é evidenciada pela presença de partículas em suspensão e em estado coloidal, apresentando uma forte relação com a contaminação biológica (CORDEIRO, 2008). Henning (2011) reforça estas informações quando afirma que a turbidez pode causar sérios danos à saúde, principalmente quando é antropogênica, pois nas partículas agregam-se os microrganismos causadores de diversas doenças de veiculação hídrica e compostos tóxicos. Isso pode ser confirmado conforme a análise feita nas Figuras 36, 37 e 38.

A Figura 36 mostra que, com relação ao tempo de decantação, a turbidez variou pouco, com uma leve tendência de redução desta em maiores tempos de decantação. Entretanto, a turbidez mostrou ser mais influenciada pelo tempo de agitação e essa influência foi diretamente proporcional. Logo, pode-se observar que os menores valores de turbidez ocorreram em altos tempos de decantação e baixos tempos de agitação, conforme esperado.

A turbidez apresentou baixos valores em rotações mais baixas e mais altas, para qualquer tempo de agitação. Isso pode ser justificado pelo fato que em baixa rotação a água residual por ser menos agitada causa menor turbidez e em rotações mais altas provavelmente há maior aderência do LAS ao CA, reduzindo a quantidade de partículas no sistema e reduzindo, consequentemente, a turbidez. O tempo de agitação mostrou comportamento diretamente proporcional à turbidez.

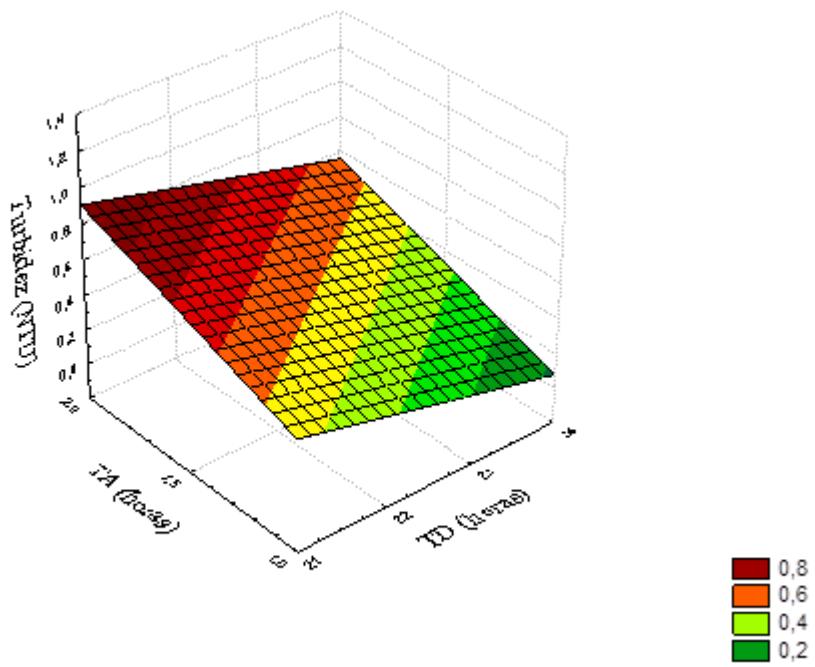


Figura 36: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100

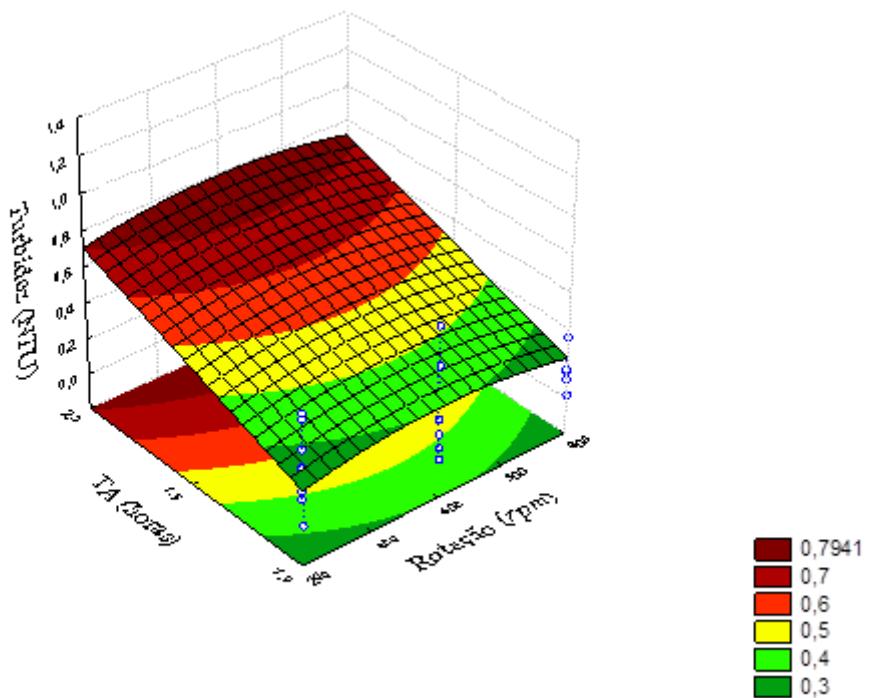


Figura 37: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 100

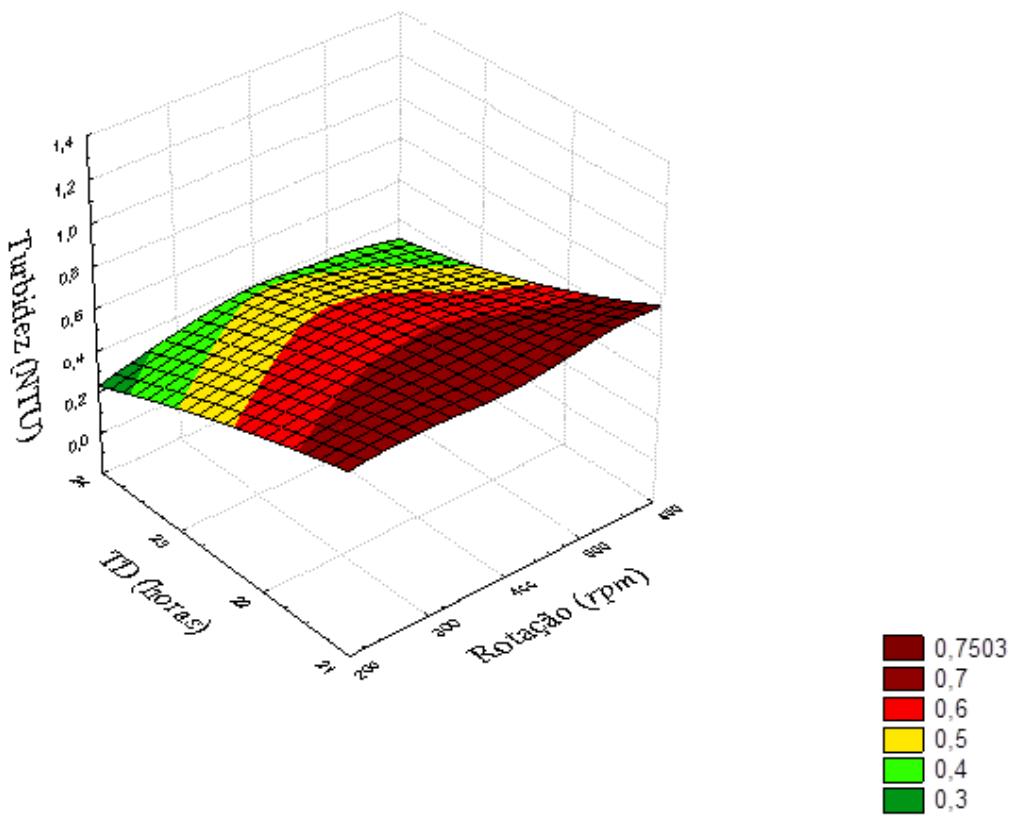


Figura 38: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100

O comportamento da turbidez variou pouco em relação à rotação, apresentando menores valores em rotações mais baixas. Ao avaliar a influência do tempo de decantação sobre a turbidez, nota-se que há uma relação inversamente proporcional. Isso pode ser justificado porque com o aumento do tempo de decantação é possível promover maior contato com LAS na parede do material adsorvente.

A Tabela 12 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a condutividade da água residual quando se usou o CA com mesh 100.

Tabela 12 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 100.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,72125	2	0,360625	0,020414	3,4
B	0,091667	3	0,030556	0,00173	3,01
C	14,08333	1	14,08333	0,797207	4,26
AB	0,407083	6	0,067847	0,008574	2,51
AC	0,302917	2	0,151458	0,008574	3,4
BC	0,451667	3	0,150556	0,008522	3,01
ABC	0,402083	6	0,067014	0,003793	2,51
ERRO	423,9800	24	17,66583		
TOTAL	440,4400	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

A Tabela 12 aponta que não houve influência significativa de nenhuma variável analisada sobre o parâmetro condutividade, para valores de $\alpha = 5\%$. Esse efeito pode ser confirmado conforme a análise feita nas Figuras 39, 40 e 41.

Lima (2015) mostrou em seu experimento que a semente de *Moringa oleifera* é capaz de reduzir a presença de íons dissolvidos em água, reduzindo, assim, os valores de condutividade elétrica. Esses dados apontam que o material terá uso promissor no tratamento de águas resíduárias, uma vez que é sustentável, não oferece risco ao homem e é economicamente viável.

Ao avaliar a Figura 39 é possível observar que o tempo de decantação não teve influência significativa nos valores encontrados para o parâmetro condutividade. Já em relação ao tempo de agitação, nota-se que é diretamente proporcional. Isso pode ser justificado porque em tempos menores de agitação a quantidade de LAS dissolvido no sistema é menor.

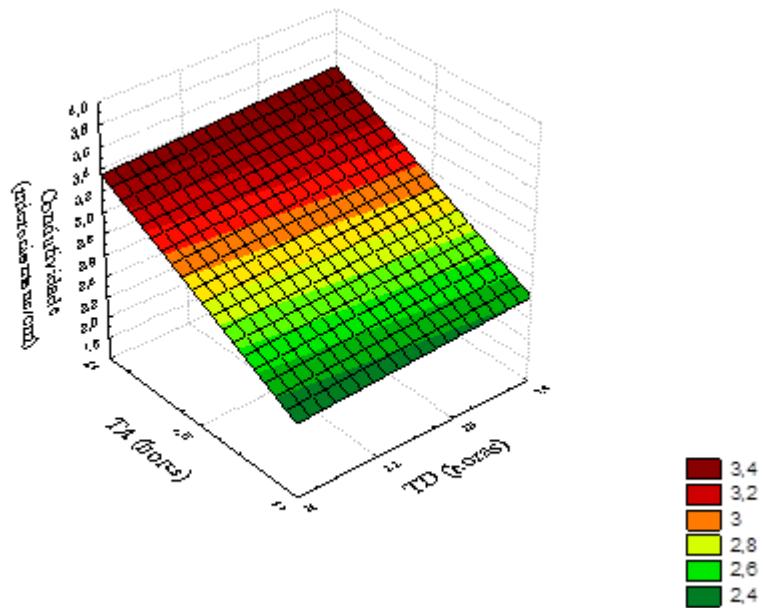


Figura 39: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 100

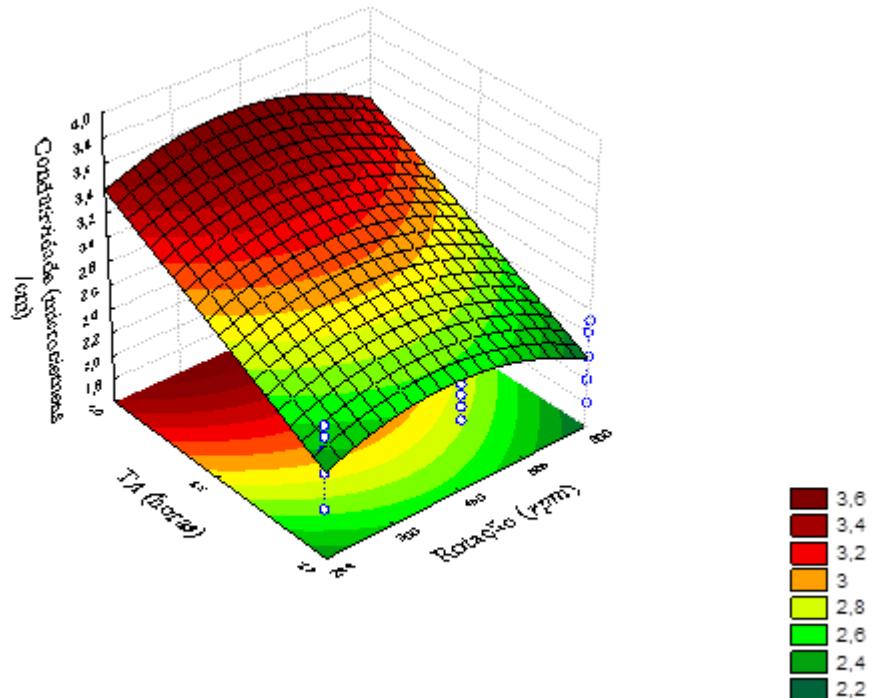


Figura 40: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 100

A condutividade apresentou baixos valores em rotações mais baixas e mais altas, para qualquer tempo de agitação. Isso pode ser justificado pelo fato que em baixa rotação, a água residual, por ser menos agitada, apresenta menores quantidades de LAS dissolvidas no sistema, causando menor condutividade. E em rotações mais altas, provavelmente, há maior aderência do LAS ao CA, reduzindo a quantidade de partículas no sistema e reduzindo, consequentemente, a condutividade. O tempo de agitação mostrou comportamento diretamente proporcional à condutividade, a justificativa é a mesma do que ocorre em baixa rotação.

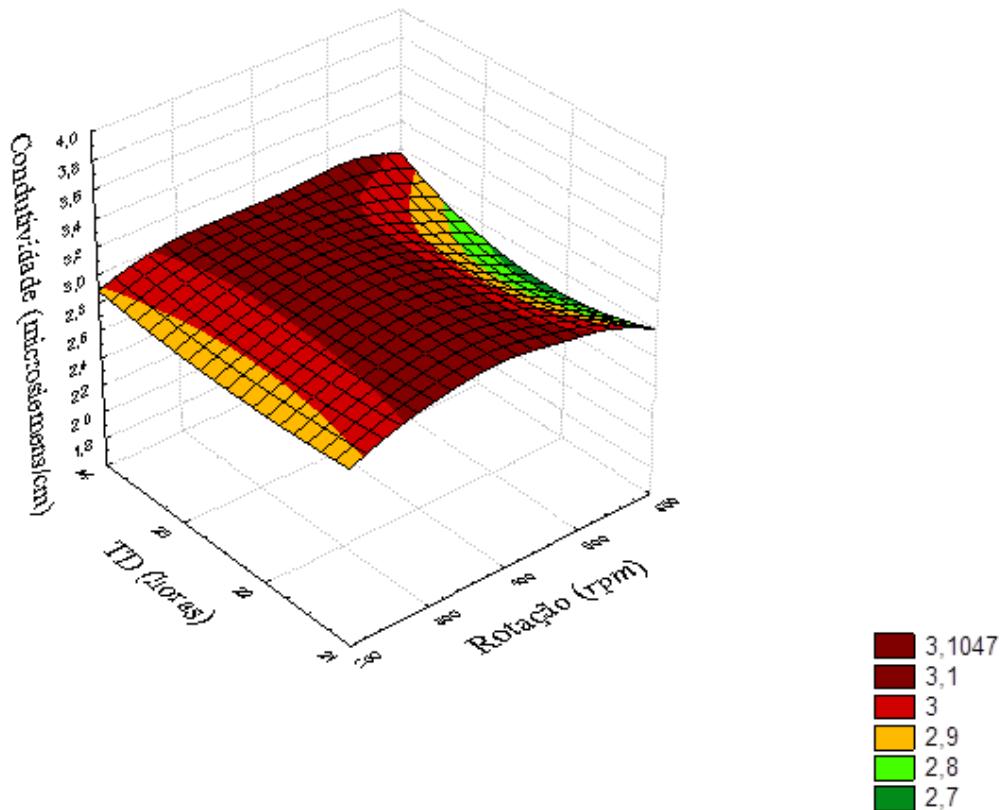


Figura 41: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 100

Avaliando os dados do gráfico representado na Figura 41 é possível perceber que o tempo de decantação não influenciou significativamente a condutividade. Com relação à rotação a explicação é a mesma daquela já apresentada na Figura 40.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de agitação do sistema deve ser no mínimo 60 minutos, as rotações mais favoráveis foram 200 e 600 rpm e em relação ao tempo de decantação, o melhor foi entre 22 e 24 horas.

4.4 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh 115 como material adsorvente

A Tabela 13 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) quando se usou o CA com mesh 115.

Tabela 13 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) quando se usou o CA com mesh 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
A	0,024627674	2	0,012313837	1,430406	3,4
B	0,002472019	3	0,000824006	0,095719	3,01
C	0,022035326	1	0,022035326	2,559678	4,26
AB	0,003245118	6	0,000540853	0,533875	2,51
AC	0,00919187	2	0,004595935	0,533875	3,4
BC	0,000119266	3	3,97552E-05	0,004618	3,01
ABC	0,001769105	6	0,000294851	0,034251	2,51
ERRO	0,4161	24	0,017336733		
TOTAL	0,4795	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Avaliando a Tabela 13 é possível observar que não houve influência de nenhuma variável sobre a concentração, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 42, 43 e 44 podem confirmam os dados representados na Tabela.

As pesquisas realizadas por Colpani (2012), com o emprego de cama de aviário, um resíduo da cadeia avícola, convertida por ativação química a carvão ativado, demonstrou a viabilidade do emprego de um material de baixo custo para tratamento de águas que possuam surfactantes aniónicos dispersos. Os resultados obtidos pelo autor mostram que a adsorção de tensoativos que possuem grande estrutura molecular provavelmente foi favorecida pela elevada presença de mesoporos na estrutura do adsorvente.

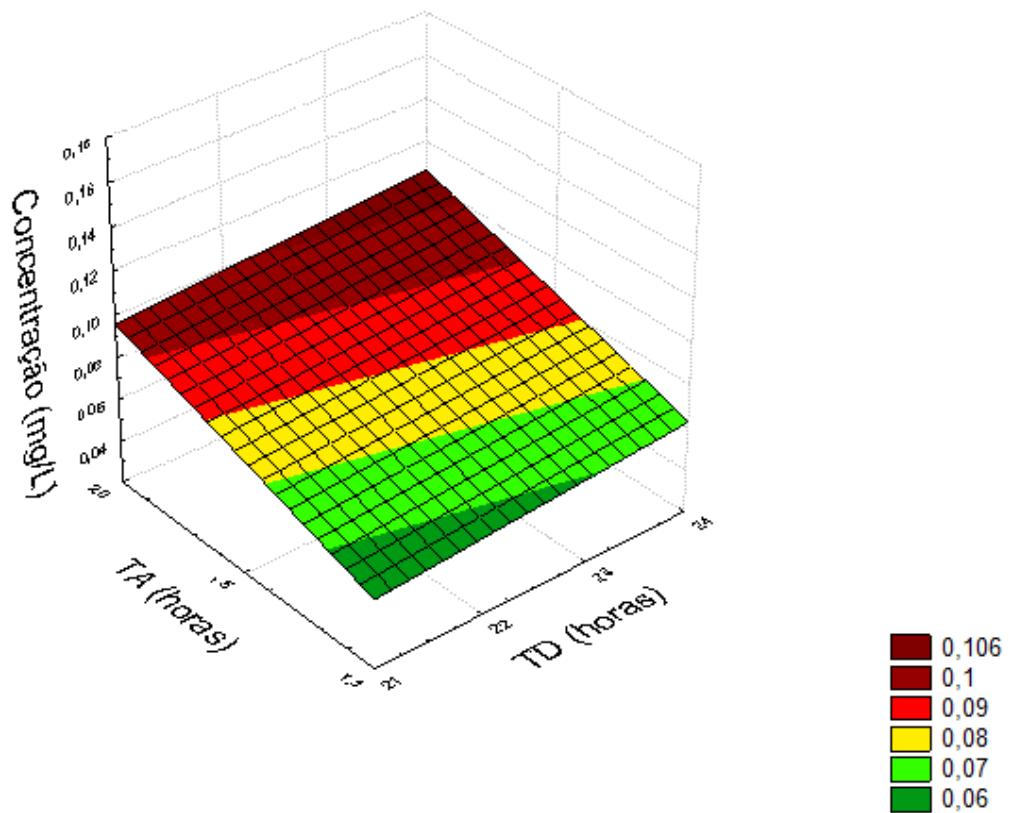


Figura 42: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115

Ao avaliar a Figura 42 é possível observar que o tempo de decantação não teve influencia significativa nos valores encontrados para o parâmetro concentração. Já em relação ao tempo de agitação nota-se que é diretamente proporcional. Isso pode ser justificado porque em tempos menores de agitação a quantidade de LAS dissolvido no sistema é menor.

Na Figura 43 observa-se que o tempo de agitação não tem influência significativa nos valores encontrados para o parâmetro concentração. Em relação à rotação, observa-se que a concentração é menor em baixas rotações, elevando para rotações intermediárias, voltando a ter uma leve redução em altas rotações. Isso pode ter ocorrido pelo fato que em baixa rotação a água residual por ser menos agitada, apresenta menores quantidade de LAS dissolvidas no sistema.

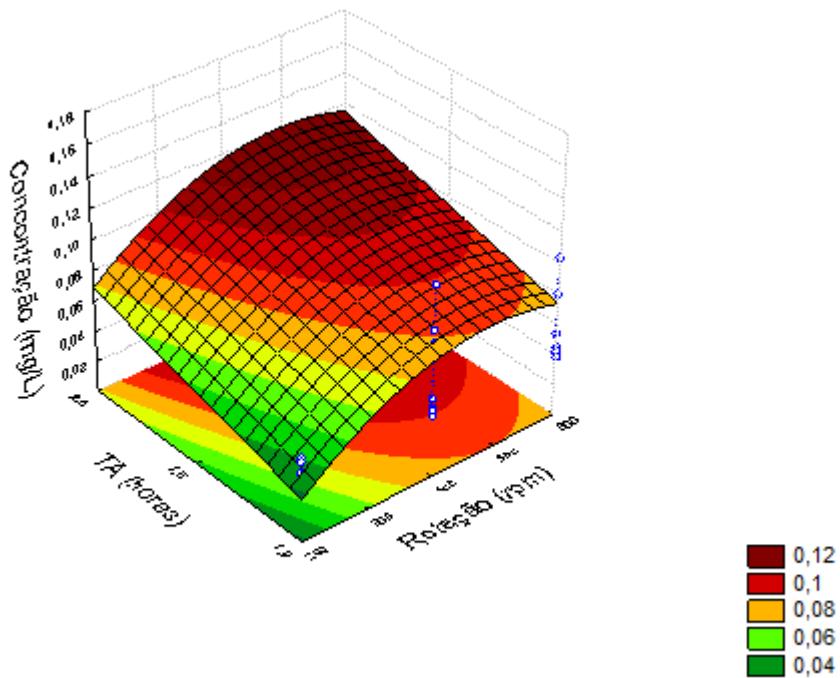


Figura 43: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115

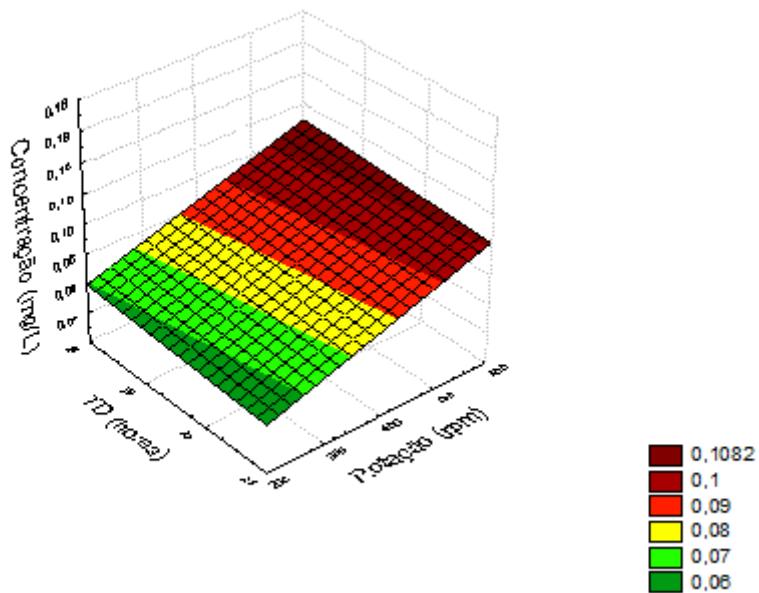


Figura 44: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115

Avaliando o gráfico da Figura 44, nota-se que há um pequeno efeito conjunto da rotação e do tempo de decantação nos valores encontrados para concentração, pois o comportamento do tempo em relação à concentração modificou com a variação da rotação. Em baixas rotações a concentração reduziu para altos tempos de decantação, enquanto que para rotações maiores a concentração praticamente não variou com o tempo de decantação.

A Tabela 14 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a turbidez da água residual quando se usou o CA com mesh 115.

Tabela 14 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez quando se usou o CA com mesh 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,534987	2	0,267494	0,043427	3,4
B	0,78984	3	0,26328	0,042742	3,01
C	0,669769	1	0,669769	0,108734	4,26
AB	0,317979	6	0,052997	0,007264	2,51
AC	0,089488	2	0,044744	0,007264	3,4
BC	0,777206	3	0,259069	0,042059	3,01
ABC	0,366612	6	0,061102	0,00992	2,51
ERRO	147,8325	24	6,159685		
TOTAL	151,3783	47			

A = Rotação (200, 400 e 600 rpm) B = Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

Os dados obtidos na Tabela 14 demonstram que não houve influência de nenhuma variável de forma significativa para os valores encontrados para o parâmetro turbidez com $\alpha = 5\%$. As Figuras 45, 46 e 47 confirmam esses resultados. Lima (2015) através dos experimentos realizados em seu trabalho demonstrou a eficácia da *Moringa oleifera* no processo de remoção da turbidez, ao usar 200 mg desse material adsorvente no meio. O autor afirma que por ser um produto de origem vegetal, a moringa é mais biodegradável tanto para o ambiente quanto para o homem o que auxilia no processo de clarificação da água, além de ser economicamente viável.

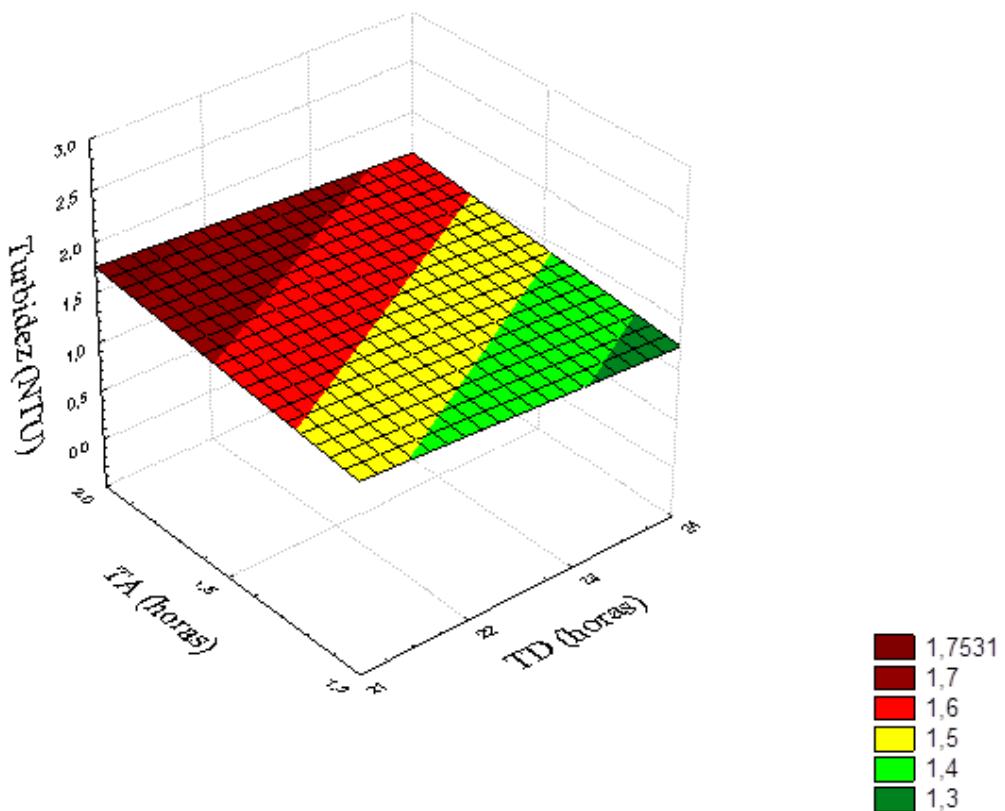


Figura 45: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115

Não houve influência de nenhum dos tempos nos valores encontrados para o parâmetro turbidez. Porém, houve uma leve tendência de menor turbidez em altos tempos de decantação e baixos tempos de agitação.

Ao avaliar a Figura 46, observou-se que a turbidez é diretamente proporcional ao tempo de agitação, devido aos motivos já apresentados anteriormente. Para a variável rotação identifica-se um ponto mínimo de turbidez em rotação intermediária (400 rpm). Em rotação baixa, devido à granulação mais fina do CA (mesh 115), provavelmente este fica mais tempo em suspensão no sistema, mantendo a turbidez mais elevada. Em rotação mais alta, a turbidez já é naturalmente mais alta, devido à maior agitação com a presença maior da quantidade partículas do CA, esse efeito é aumentado. E ainda, pode-se complementar o seguinte: provavelmente, em baixa rotação há menor contato entre o CA e o LAS, removendo menos deste último do sistema

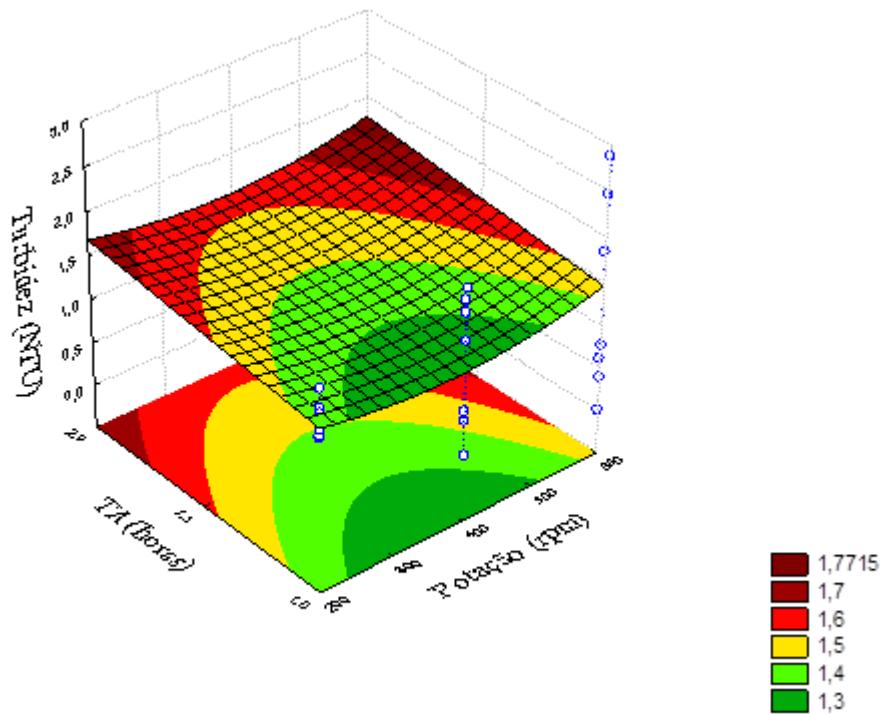


Figura 46: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115

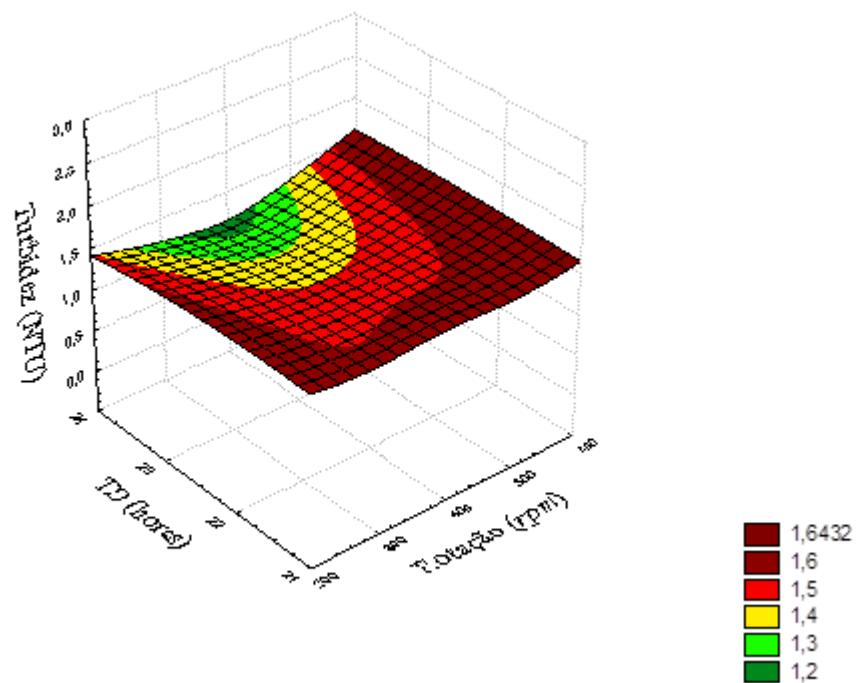


Figura 47: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115

Analisando a Figura 47 percebe-se que a turbidez foi menor em baixa rotação e variou pouco com o tempo de decantação, mostrando ser ligeiramente proporcional a este. Em baixas rotações e em rotações intermediárias a turbidez é praticamente a mesma, aumentando em altas rotações, devido ao mesmo motivo apresentado na Figura 46.

A Tabela 15 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito da rotação (A), do tempo de decantação (B) e do tempo de agitação (C) sobre a condutividade da água residual quando se usou o CA com mesh 115.

Tabela 15 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade quando se usou o CA com mesh 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	2,715	2	1,3575	0,009253	3,4
B	1,3425	3	0,4475	0,00305	3,01
C	0,12	1	0,12	0,000818	4,26
AB	13,005	6	2,1675	0,04214	2,51
AC	12,365	2	6,1825	0,04214	3,4
BC	2,43666667	3	0,812222	0,005536	3,01
ABC	4,46833333	6	0,744722	0,005076	2,51
ERRO	3521,1000	24	146,7125		
TOTAL	3557,5525	47			

A= Rotação (200,400 e 600 rpm) B= Tempo de decantação (21, 22, 23 e 24 horas) C= Tempo de agitação (1 e 2 horas)

Avaliando a Tabela 15 é possível observar que não houve influência de nenhuma variável sobre o parâmetro condutividade, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 48, 49 e 50 demonstram os dados representados na Tabela.

Parinet, Lhote & Legube (2004) estudaram as propriedades físico-químicas de lagos de uma bacia hidrográfica da Costa do Marfim e em seus estudos demonstram que a condutividade elétrica da água é função do despejo irregular de esgoto doméstico no corpo d'água e também de processos de eutrofização. Como se sabe, boa parte do esgoto doméstico é composto por água de lavagem, rica em surfactante, o que explica o aumento dos valores de condutividade encontrados.

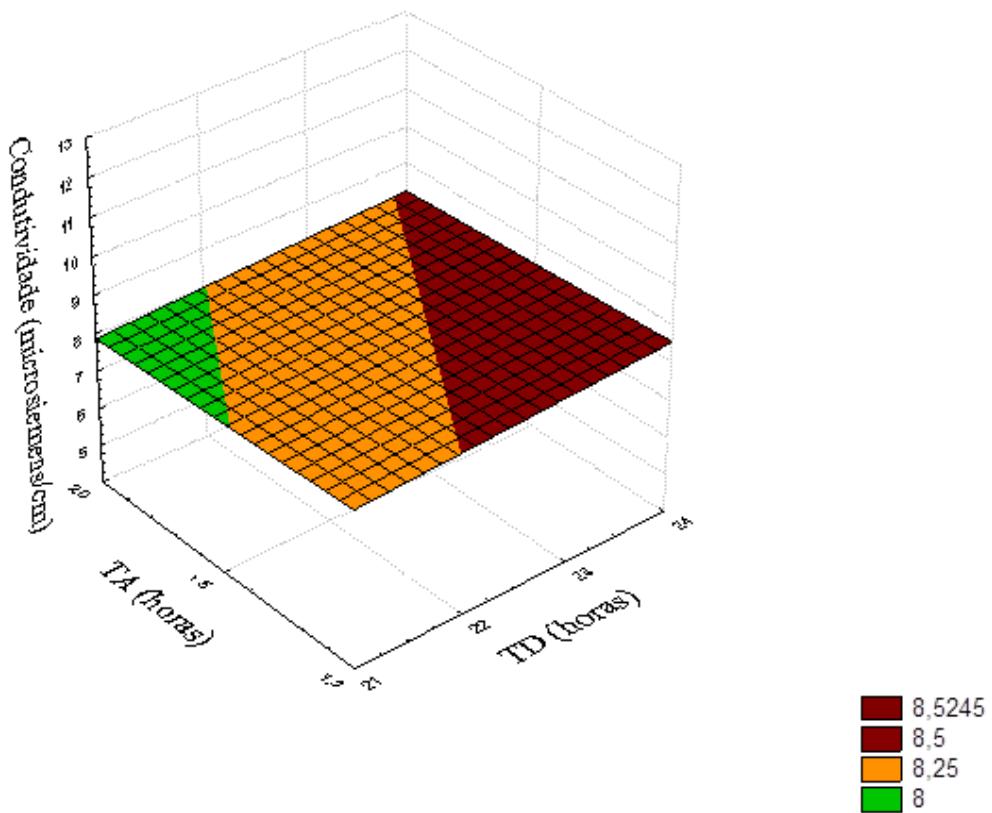


Figura 48: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e de agitação para CA mesh 115

Ao avaliar a Figura 48, nota-se que nenhum dos dois tempos influência de forma significativa o parâmetro condutividade.

A Figura 49 mostra que a condutividade é menor em baixa rotação, estabilizando conforme a rotação aumenta. O tempo de agitação não influencia significativamente a condutividade.

Em baixo tempo de decantação a condutividade é menor em baixa rotação, eleva-se em rotações intermediárias e volta a cair em alta rotação. Para tempos de decantação maior a rotação é diretamente proporcional à condutividade. Para rotações menores o tempo de decantação altera pouco a condutividade e em rotações maiores o tempo de decantação é diretamente proporcional à condutividade. Aparentemente, em altas rotações a condutividade é maior, isso ocorre provavelmente devido à menor aderência do adsorvato ao adsorvente.

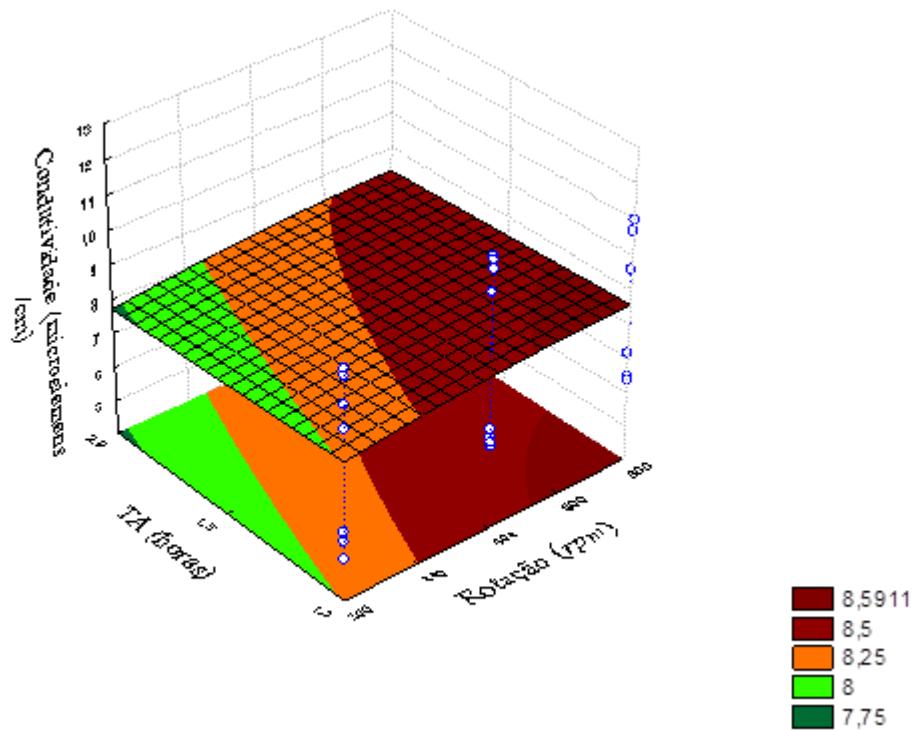


Figura 49: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e da rotação para CA mesh 115

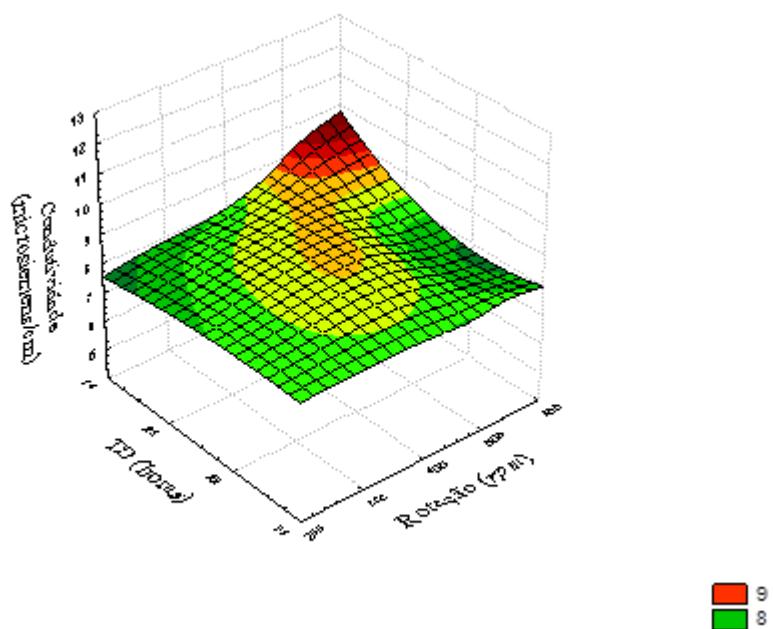


Figura 50: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de decantação e da rotação para CA mesh 115

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de agitação do sistema deve ser no mínimo 2 horas, as rotações mais favoráveis foram 200 e 600 rpm e em relação ao tempo de decantação, o melhor foi entre 22 e 24 horas.

4.5 - Comparação dos resultados obtidos para testes em batelada, usando CA mesh's 60, 100 e 115 como material adsorvente

A Tabela 16 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de agitação (B) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração).

Tabela 16 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 60, 100 e 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,091569739	2	0,04578487	16,18881	5,14
B	0,015823704	1	0,015823704	5,595014	5,99
AB	0,034714936	2	0,017357468	6,137329	5,14
ERRO	0,016969078	6	0,00282818		
TOTAL	0,159077457	11			

A = Mesh (60, 100 e 115) e B = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

A Tabela 16 mostra que ao comparar os mesh's de CA 60, 100 e 115 é possível perceber que a granulometria do material adsorvente é altamente significativa na remoção de LAS da água residual, isso ocorre para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$ ($F_0T = 10,92$). Fica claro que ao disponibilizar maior superfície de contato entre LAS e CA há maior aderência do surfactante no material adsorvente, como era esperado. É possível perceber também um efeito combinado do mesh com o tempo de agitação.

Segundo Leush e Volesky (1995), o processo de adsorção em materiais sólidos é favorecido para partículas menores, graças à sua superfície de contato, logo, entende-se que uma menor granulometria possibilita maior adsorção. Esse fato pode ser comprovado nos gráficos das Figuras 51, 52 e 53.

Bindes & Franco Júnior (2014), realizaram estudos sobre a adsorção de surfactante usando carvão ativado como material adsorvente, nos resultados obtidos nesse trabalho os autores afirmam que há uma interação hidrofóbica entre o adsorvente e o adsorvato e

recomendam usar o carvão ativado de granulometria superior ao mesh 200, pois parece ser mais eficaz na remoção do surfactante.

A Figura 51 mostra graficamente a influência do mesh nos valores de concentração.

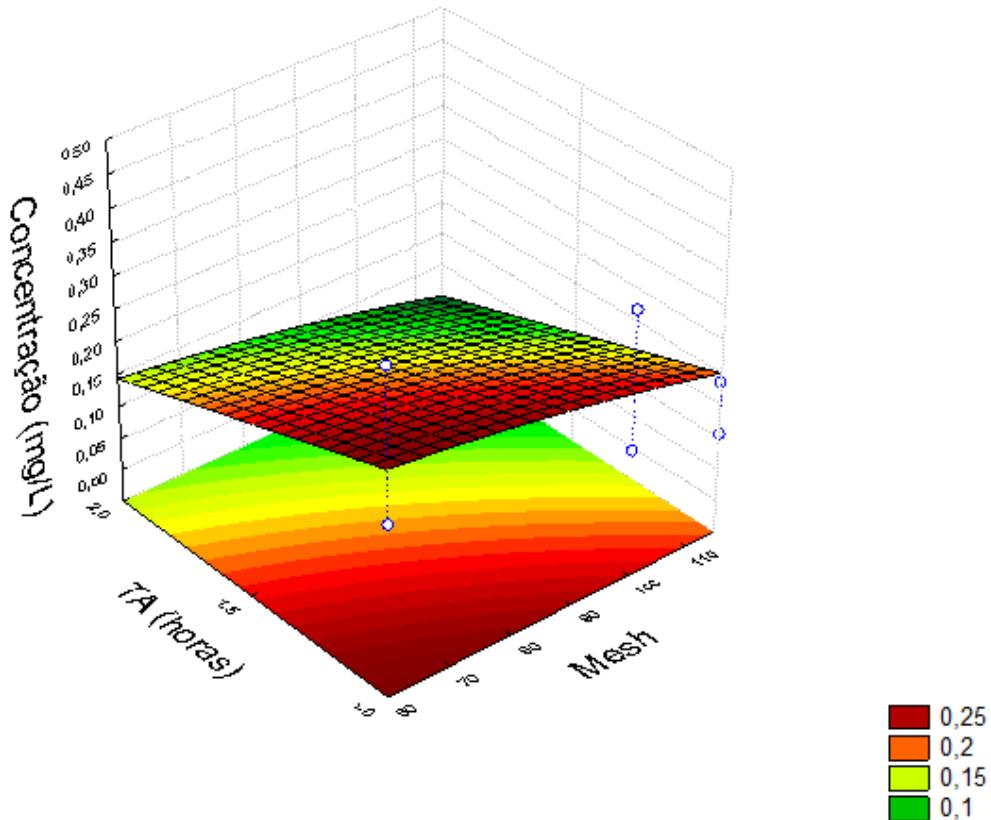


Figura 51: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115

Ao avaliar a Figura 51, nota-se que os valores de concentração foram aumentando conforme diminuía a granulometria do material adsorvente, com isso é possível dizer que a melhor granulometria de CA usada na remoção de LAS do sistema é 115. Em relação ao tempo de agitação do sistema pode-se dizer que a concentração foi menor em tempos de agitação maiores (2 horas), aumentando para tempos menores, ou seja, são inversamente proporcionais. A variável tempo de agitação influenciou de forma significativa somente para o mesh 60.

A Tabela 17 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de agitação (B) sobre a turbidez da água residual.

Tabela 17 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 60, 100 e 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
A	3,17265	2	1,586325	7,033401	5,14
B	0,297675	1	0,297675	1,319823	5,99
AB	0,54605	2	0,273025	1,21053	5,14
ERRO	1,35325	6	0,225542		
TOTAL	5,369625	11			

A = Mesh (60, 100 e 115) e B = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

A Tabela 17 mostra que ao comparar os mesh's de CA 60, 100 e 115 é possível perceber que o mesh do material adsorvente tem influência significativa na redução de turbidez da água residual, isso ocorre para $\alpha = 5\%$. Oliveira (2014) usou casca de café e biomassa de pinus como material filtrante de água bruta sintética em tubos de PVC e mesmo sem sofrer qualquer tratamento prévio, as biomassas utilizadas mostraram capacidade de reduzir a concentração de alguns dos parâmetros analisados pelo autor. A casca de café, que apresenta uma superfície pouco porosa se comparada com a casca de pinus, promoveu a remoção de cor e também de turbidez quando utilizada com areia grossa, mas quando o tratamento foi realizado com areia fina, o filtro construído com esse material conferiu cor ao efluente, provocada provavelmente, pela deterioração dos vegetais no interior da tubulação. A biomassa de pinus mostrou capacidade de reduzir, mesmo que com baixa porcentagem, a cor e turbidez iniciais de água. A Figura 52 mostra graficamente o que foi observado na Tabela 17.

A Figura 52 demonstra que a turbidez do sistema foi menor para os mesh's 60 e 100, sendo que os valores encontrados para ambas foram praticamente iguais. A turbidez aumentou um pouco para o mesh 115 e isso pode ser visto em qualquer tempo de agitação. Ao analisar o tempo de agitação nota-se que esta variável apresentou pouca influência nos dados do gráfico, com leve tendência de ter menores valores de turbidez em tempos menores de agitação.

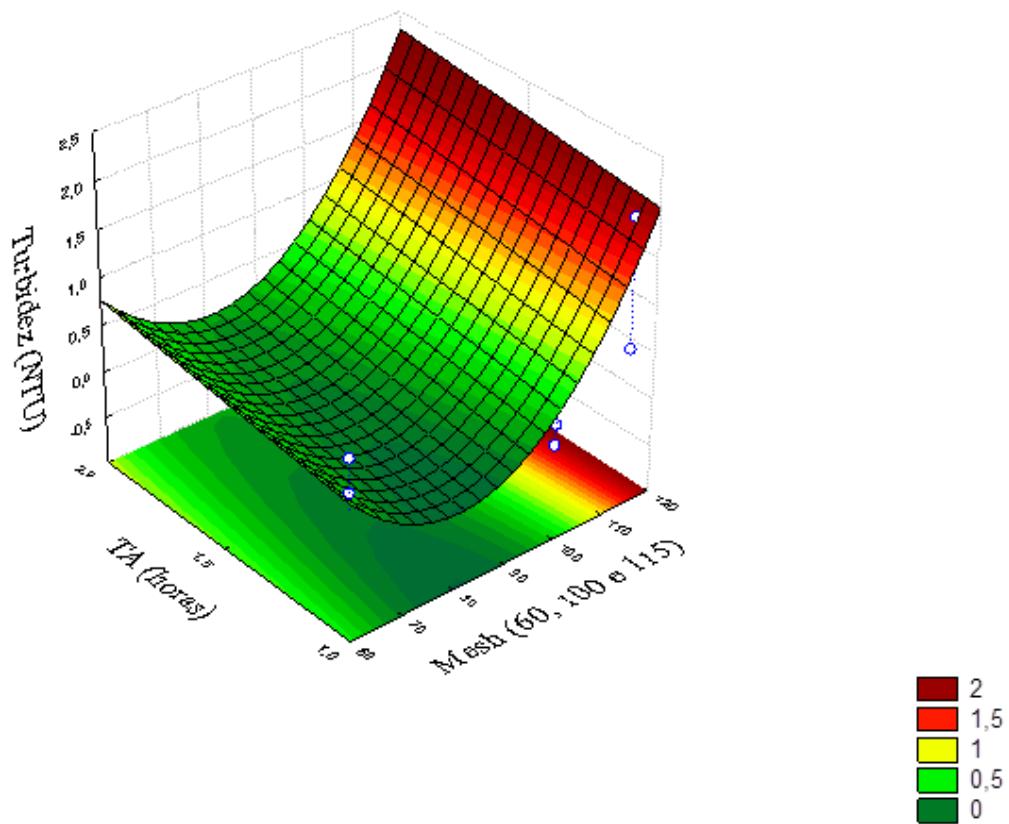


Figura 52: Superfície de resposta para Turbidez em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115

A Tabela 18 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de agitação (B) sobre a condutividade da água residual.

Tabela 18 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 60, 100 e 115.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	82,38167	2	41,19083	18,17911	5,14
B	0,440833	1	0,440833	0,194557	5,99
AB	4,351667	2	2,175833	0,96028	5,14
ERRO	13,595	6	2,265833		
TOTAL	100,7692	11			

A = Mesh (60, 100 e 115) e B = Tempo de agitação (1 e 2 horas).

A Tabela 18 mostra que, ao comparar os mesh's de CA 60, 100 e 115 é possível perceber que a granulometria do material adsorvente é altamente significativa na redução da

condutividade da água residual, isso ocorre para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$ ($F_0T = 10,92$). A Figura 51 mostra graficamente o que foi observado na Tabela 18.

Boneberg (2013) usou carvão ativado reciclado no tratamento de água proveniente do Rio Uberabinha, para o parâmetro condutividade avaliado em seu trabalho. Os resultados apontam que os valores da condutividade elétrica permaneceram inalterados após a filtração e que, portanto, o filtro de carvão ativado reciclado parece não remover íons dissolvidos na água. Entretanto, pelos índices desse parâmetro, segundo as legislações vigentes, não haveria necessidade de correção adicional, uma vez que nas condições testadas pelo autor os valores de condutividade estavam dentro da faixa recomendada para o uso da água.

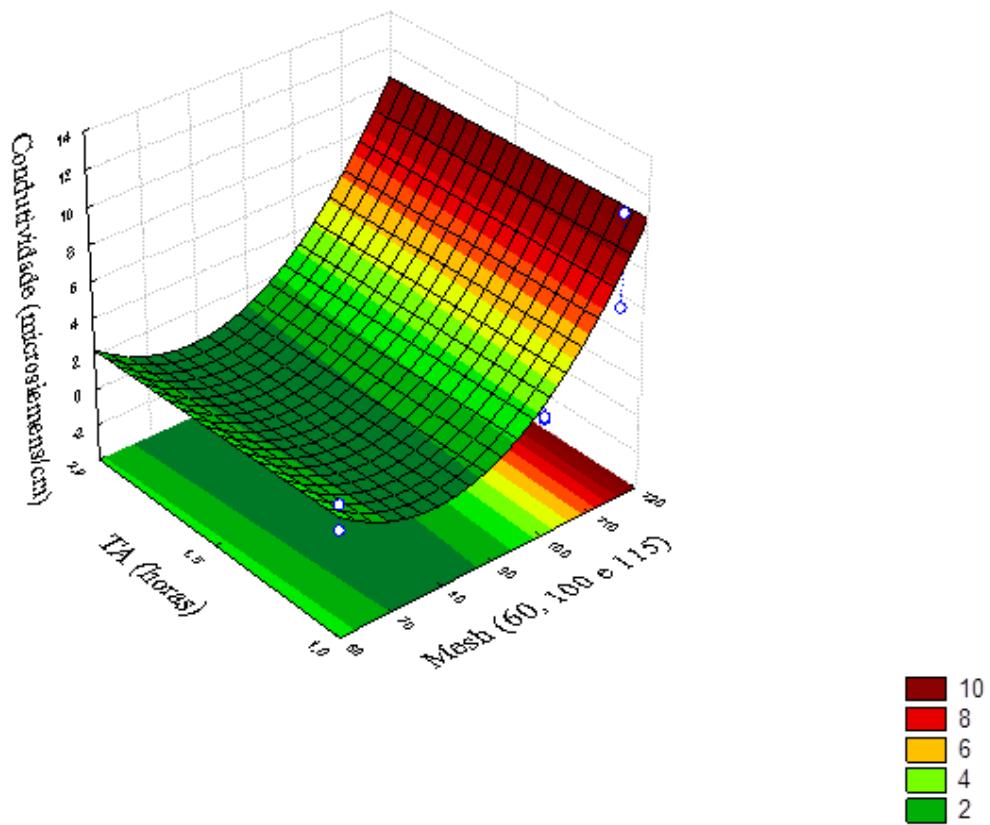


Figura 53: Superfície de resposta para Condutividade em função do tempo de agitação e do mesh para CA mesh's 60, 100 e 115

A condutividade foi menor para o mesh 60, aumentou pouco para o mesh 100 e foi maior para o mesh 115. Sendo possível dizer que a melhor granulometria para o tratamento da água residual é a 60. Em relação ao tempo de agitação, teve pouca influência com leve tendência de apresentar menores valores de condutividade em 2 horas de agitação. Isso ocorre para qualquer mesh avaliado.

O comportamento das Figuras 52 e 53 podem ser explicados, provavelmente, devido ao menor tamanho das partículas do material adsorvente que tende a se manter durante mais tempo em suspensão, causando maiores valores de turbidez e condutividade.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de agitação do sistema deve ser no 2 horas e o melhor mesh de CA usado foi o 115, que apresentou maior remoção de LAS do sistema.

4.6 - Resultados obtidos em relação ao efeito da massa de material adsorvente, CA mesh's 115 e 300, para testes em batelada

A Tabela 19 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A), do tempo de decantação (B) e da massa de material adsorvente (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) para testes em batelada.

Tabela 19 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 115 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F ₀ C	F ₀ T
A	0,000453749	1	0,000453749	1,350621	161,4
B	0,000153376	1	0,000153376	0,456538	161,4
C	0,000453749	1	0,000453749	1,350621	161,4
AC	0,000638291	1	0,000638291	1,899927	161,4
AB	7,09213E-05	1	7,09213E-05	0,211103	161,4
BC	0,001036825	1	0,001036825	3,086194	161,4
ABC	0,0003	1	0,000335956	1	161,4
TOTAL	0,0031	7	0,000448981		

A = Mesh (115 e 300) B = Tempo de decantação (22 e 24 horas) e C = Massa de CA (0,15 e 0,30 gramas).

Ao avaliar a Tabela 19, é possível verificar que não houve influência significativa da massa de material adsorvente usada na remoção de LAS da água residual, para $\alpha = 5\%$. Além de não ter sido observado efeito combinado entre mesh, tempo de decantação e massa de CA. Isso indica que não há necessidade de aumentar a massa para obter melhor efeito sobre o experimento, não havendo necessidade de aumentar os custos com material adsorvente.

Conforme Guilarduci *et. al.* (2006), os carvões ativados podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento dos recursos hídricos, monitoramento da dispersão de substâncias causadoras de poluição, tratamento para retirada de impurezas e depósitos de gases. Sua capacidade de adsorção é dada através da sua alta área superficial e da presença de diversos grupos funcionais em sua superfície. Ramos *et. al.* (2009) complementa que seu poder de adsorção consiste em uma das tecnologias mais importantes para o tratamento de efluentes industriais podendo ser obtido por uma variedade de materiais carbonáceos.

As Figuras 54, 61 e 62 mostram o que foi analisado na Tabela 19.

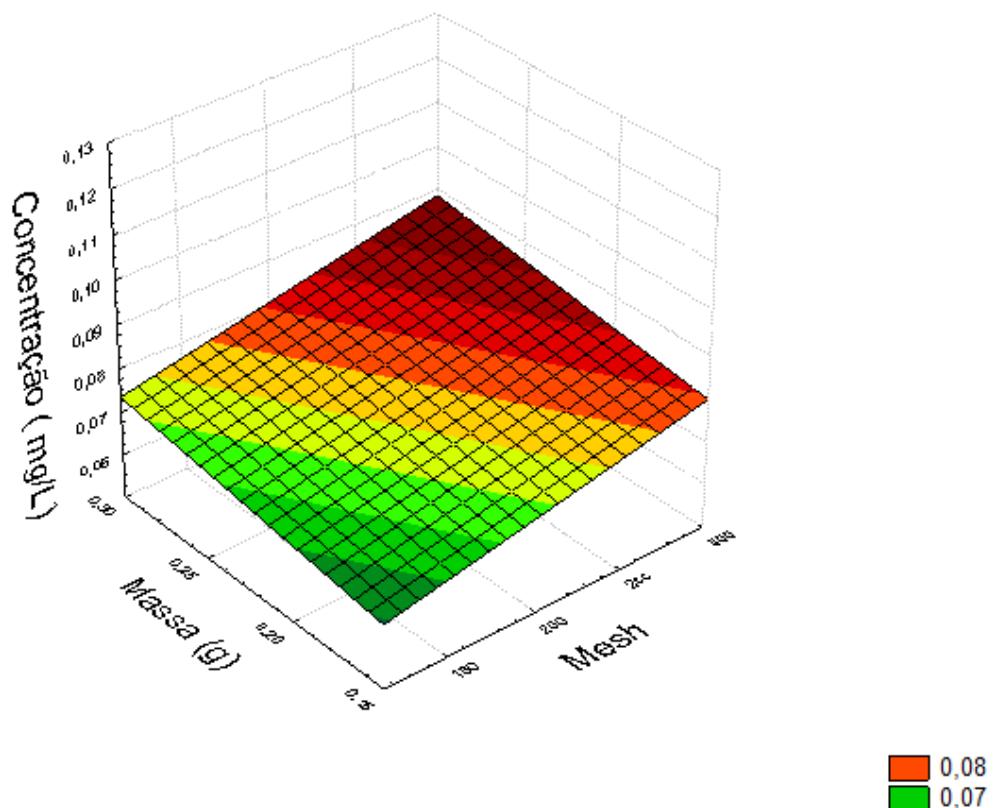


Figura 54: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300

Para os mesh's 115 e 300, quanto maior a massa de material adsorvente, menor a remoção de LAS da água residual. Isso pode ser justificado porque a massa maior de CA pode impedir que o líquido passe por todos os grãos do material adsorvente, fazendo com que não seja possível a adesão do LAS na parede do CA.

Em um teste adicional usando CA mesh 48, observou-se que quanto maior a massa de material adsorvente, maior a remoção de LAS, isso pode ser justificado porque se aumenta a superfície de contato para a aderência de LAS na parede de CA.

As imagens de MEV apresentadas nas Figuras 55 a 60 permitem um melhor entendimento sobre o processo de interação das estruturas. Embora as imagens não sejam conclusivas, uma vez que não é possível afirmar veementemente qual granulometria promove maior interação entre adsorvente e adsorvato. Essa afirmativa corrobora com os estudos de Bindes e Franco Júnior (2014), que dizem em seu trabalho que a microscopia eletrônica de varredura, quando associada a outras técnicas de microanálise pode explicar o que ocorre na estrutura do adsorvente quando o surfactante é adsorvido.

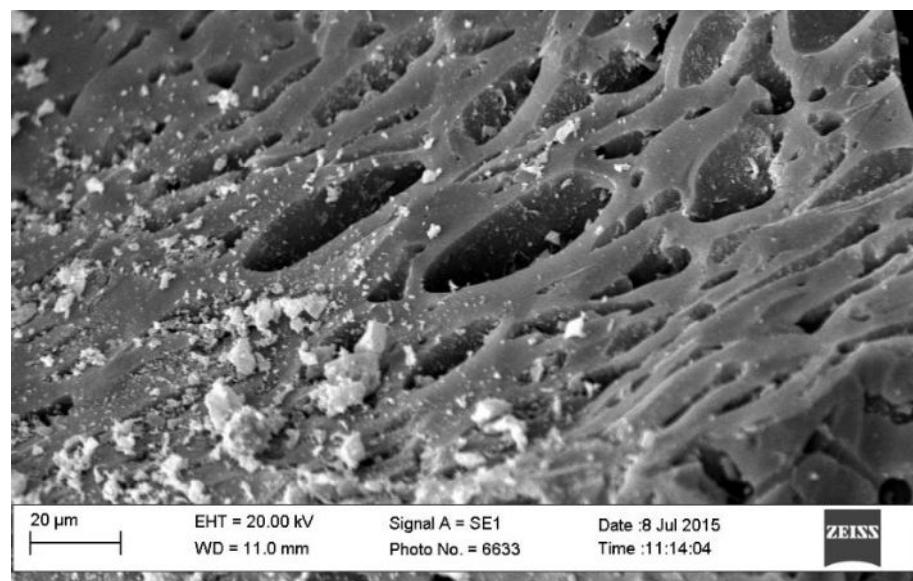


Figura 55: LAS aderido em CA mesh 48

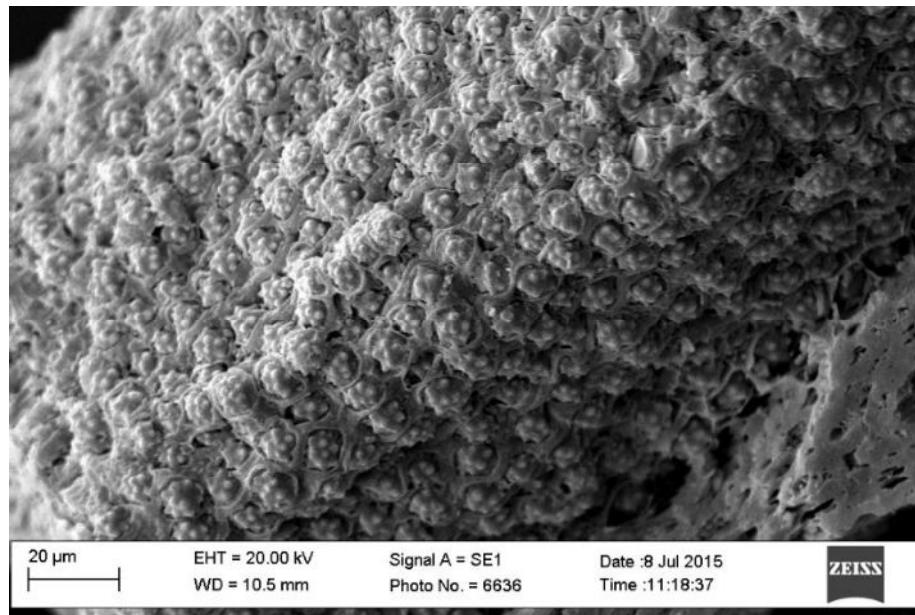


Figura 56: LAS aderido em CA mesh 48

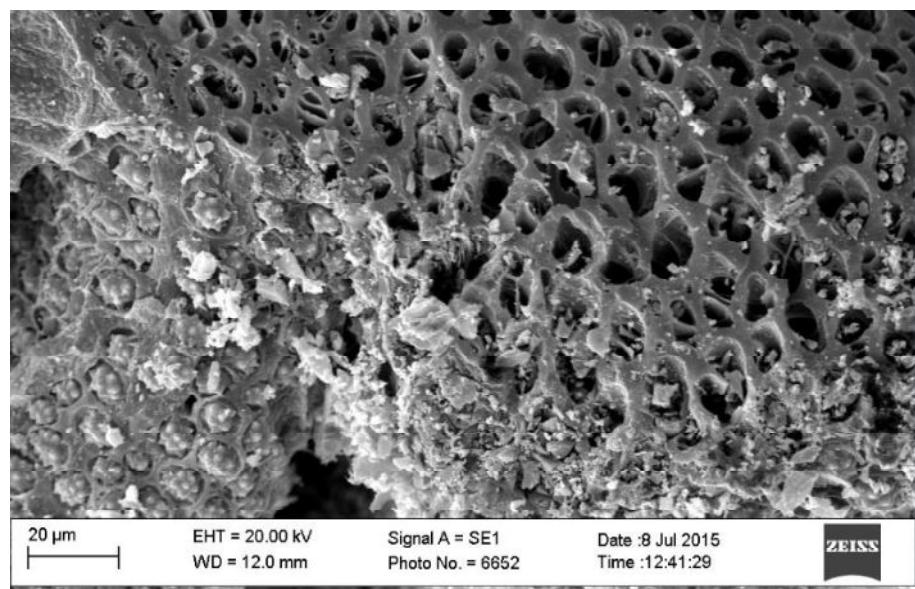


Figura 57: LAS aderido em CA mesh 100

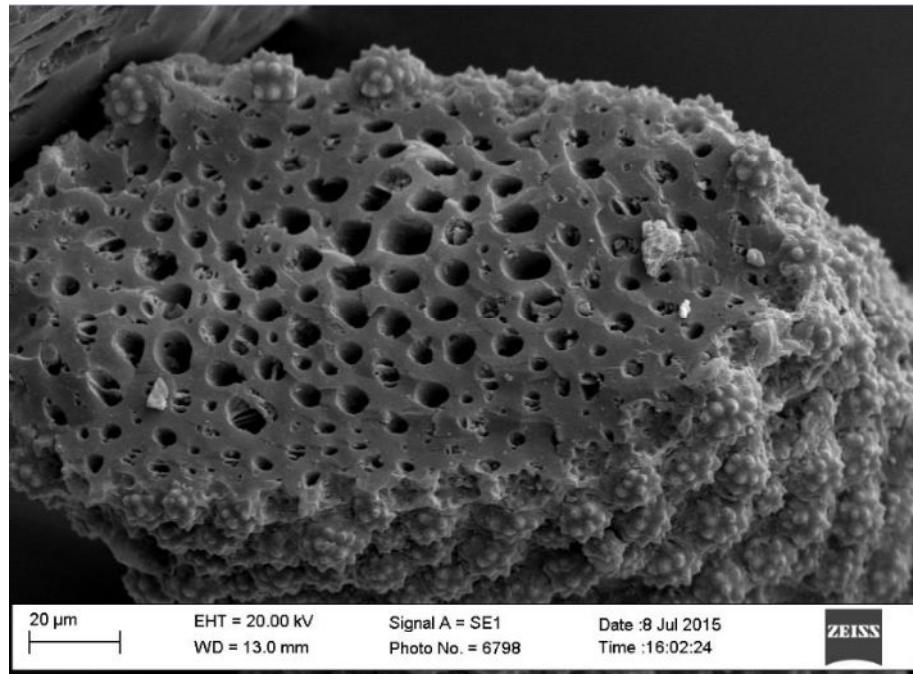


Figura 58: LAS aderido em CA mesh 100

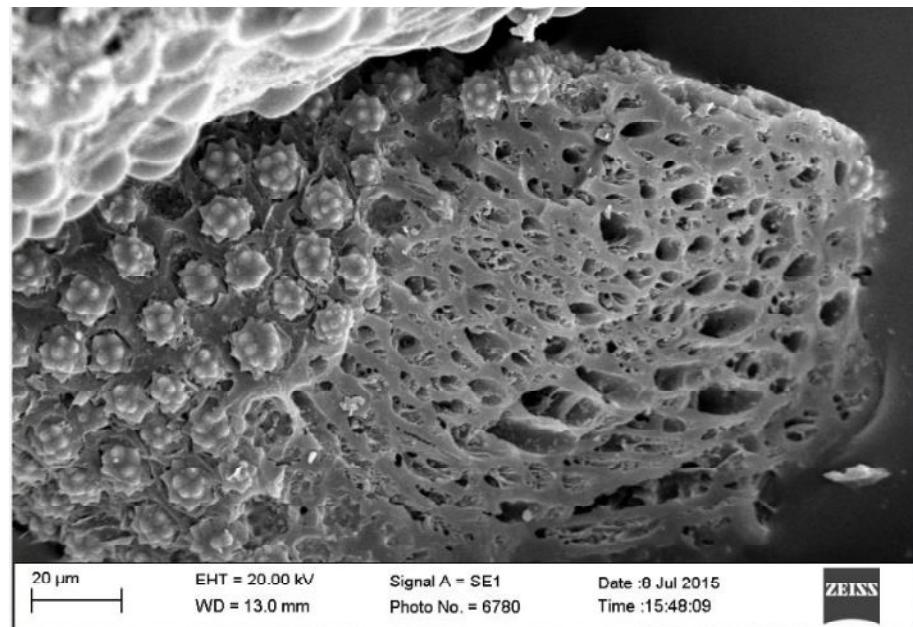


Figura 59: LAS aderido em CA mesh 115

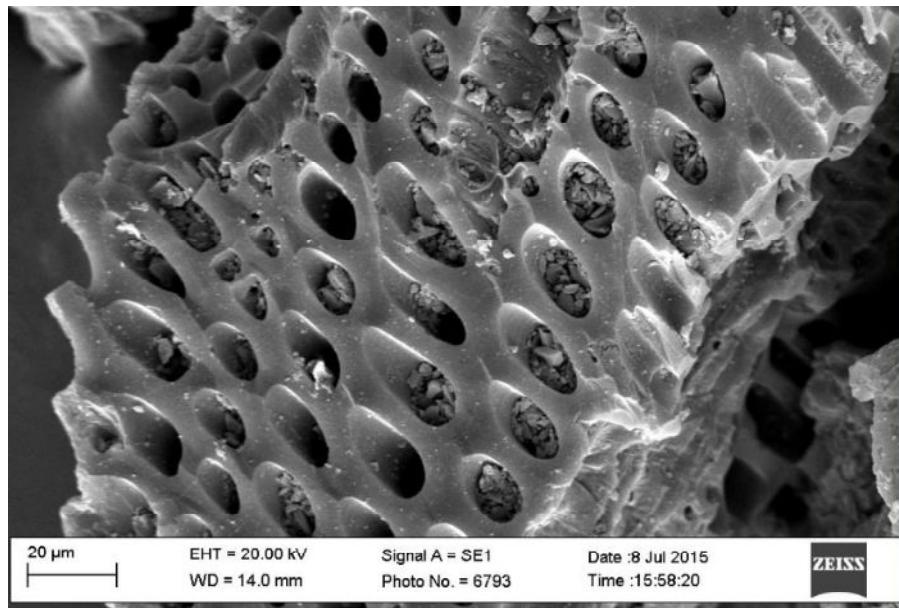


Figura 60: LAS aderido em CA mesh 115

Colpani (2012) mostra em seu trabalho a utilização de MEV na verificação da remoção de surfactante de água residual, usando carvão ativado proveniente de cama de aviário, através dos resultados obtidos, o autor afirma que a relação das áreas de microporos e mesoporos formadas irá influenciar diretamente na remoção do adsorvato existente no meio, pois devido os surfactantes apresentarem estruturas moleculares elevadas, a existência de mesoporos será fundamental. Esse dado foi confirmado pela análise do diâmetro médio dos poros, os quais possuem 31,65 Å, estando dentro da classificação de mesoporos pela IUPAC.

Bindes e Franco Júnior (2014) sugerem utilizar outras técnicas de microanálise (porosímetro de mercúrio) para explicar o que ocorre na estrutura do adsorvente quando o LAS é adsorvido.

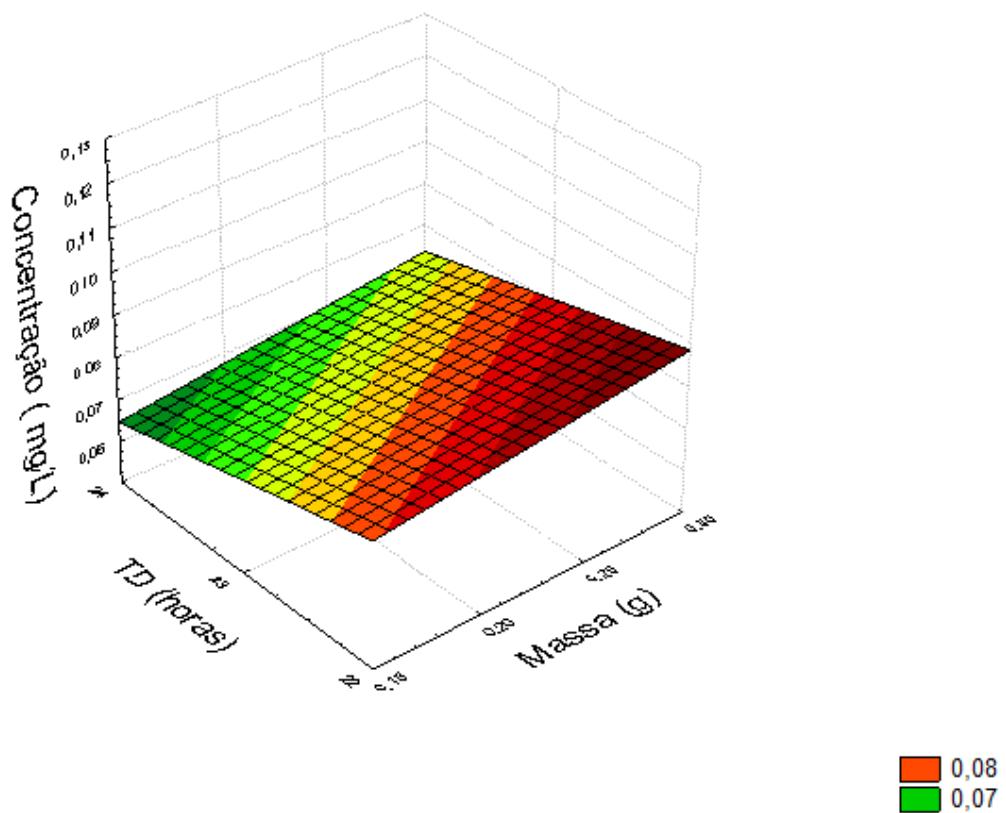


Figura 61: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300

A Figura 61 aponta que tanto a massa quanto o tempo de decantação apresentaram pouca influencia sobre a concentração. Nessas condições, observa-se que para massas menores e tempos maiores ocorreu a menor concentração. Isso pode ser explicado porque em menores massas a saturação do sistema é menor, ocorrendo maior decantação das partículas em tempos maiores.

A Figura 62 aponta que tanto o mesh quanto o tempo de decantação apresentaram pouca influência sobre a concentração. Nessas condições, observa-se que para mesh's menores e tempos maiores ocorreu a menor concentração. Isso pode ser explicado porque em menores mesh's a saturação do sistema é menor, ocorrendo maior decantação das partículas em tempos maiores.

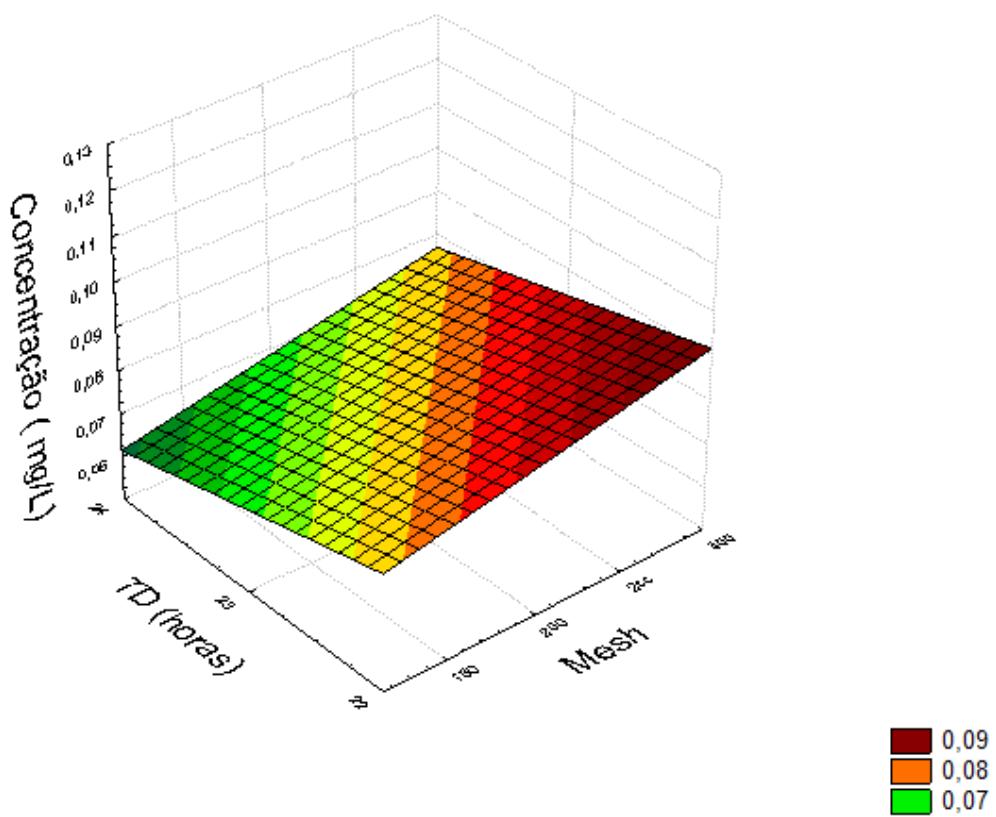


Figura 62: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do tempo de decantação e do mesh para CA mesh's 115 e 300

A Tabela 20 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A), do tempo de decantação (B) e da massa de material adsorvente (C) sobre a turbidez da água residual para testes em batelada.

Tabela 20 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 115 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	$F_{0,C}$	$F_{0,T}$
A	43,89063	1	43,89063	14509,3	161,4
B	12,21503	1	12,21503	4038,025	161,4
C	0,105625	1	0,105625	34,91736	161,4
AC	2,941225	1	2,941225	972,3058	161,4
AB	0,024025	1	0,024025	7,942149	161,4
BC	0,070225	1	0,070225	23,21488	161,4
ABC	0,0030	1	0,003025	1	161,4

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
TOTAL	29,6249	7	4,232127		

A = Mesh (115 e 300), B = Tempo de decantação (22 e 24 horas) e C = Massa de CA (0,15 e 0,30 gramas).

Ao avaliar a Tabela 20, é possível verificar que houve influência significativa do mesh (A), tempo de decantação (B) e da interação entre o mesh e a massa (AC) na redução do parâmetro turbidez da água residual, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 63, 64 e 65 confirmam o que foi analisado na Tabela 20.

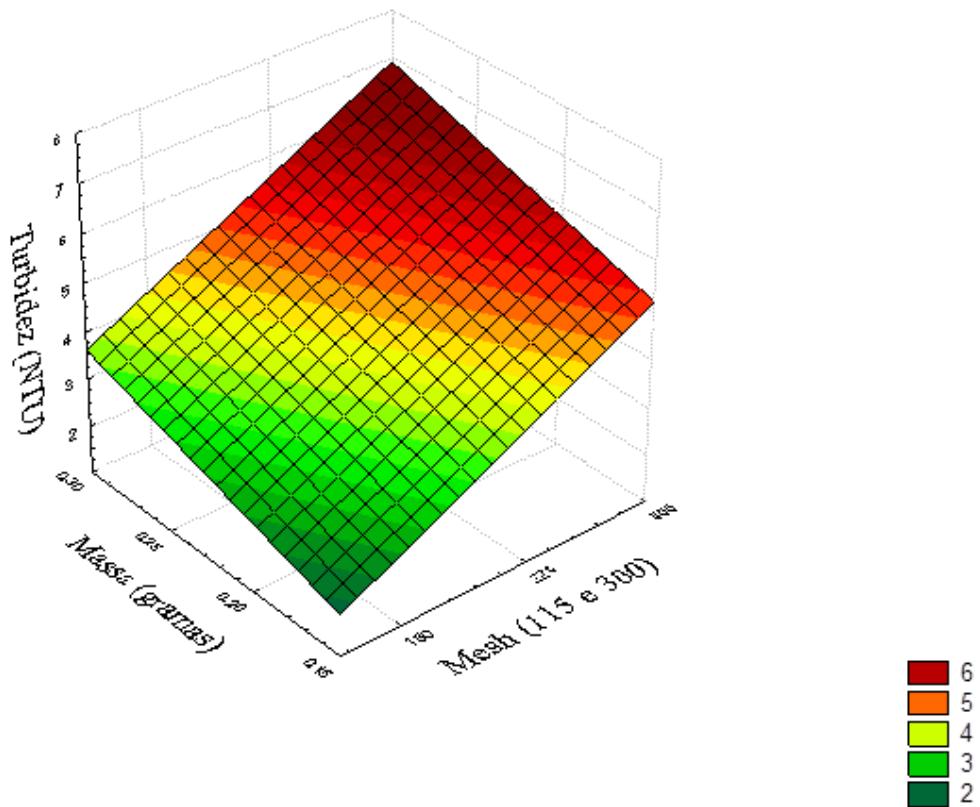


Figura 63: Superfície de resposta para Turbidez em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300

Analizando a Figura 63, observa-se que tanto o mesh quanto a massa são diretamente proporcionais à turbidez, sendo que os menores valores desse parâmetro ocorreram para massa e mesh menores. Isso pode ser explicado porque a quantidade de partículas em suspensão é menor nessas condições e em poros maiores com maior número de partículas pode haver maior retenção de LAS.

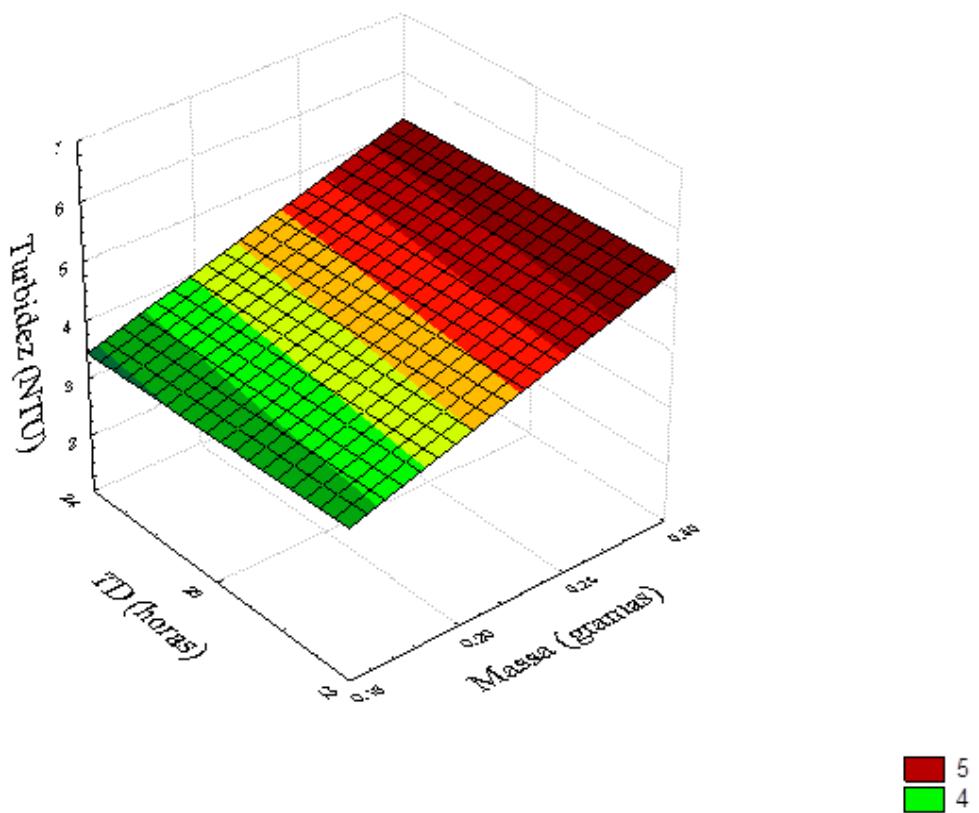


Figura 64: Superfície de resposta para Turbidez em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300

Analizando a Figura 64, observa-se que a massa é diretamente proporcional à turbidez, enquanto que o tempo de decantação tem pouca influência sobre a turbidez com leve tendência de redução deste último para maiores tempos. O efeito da massa já foi explicado na Figura 63. Com relação ao tempo de decantação ocorreu o esperado, isto é, em tempos maiores houve maior decantação, reduzindo o número de partículas em suspensão e, consequentemente, a turbidez.

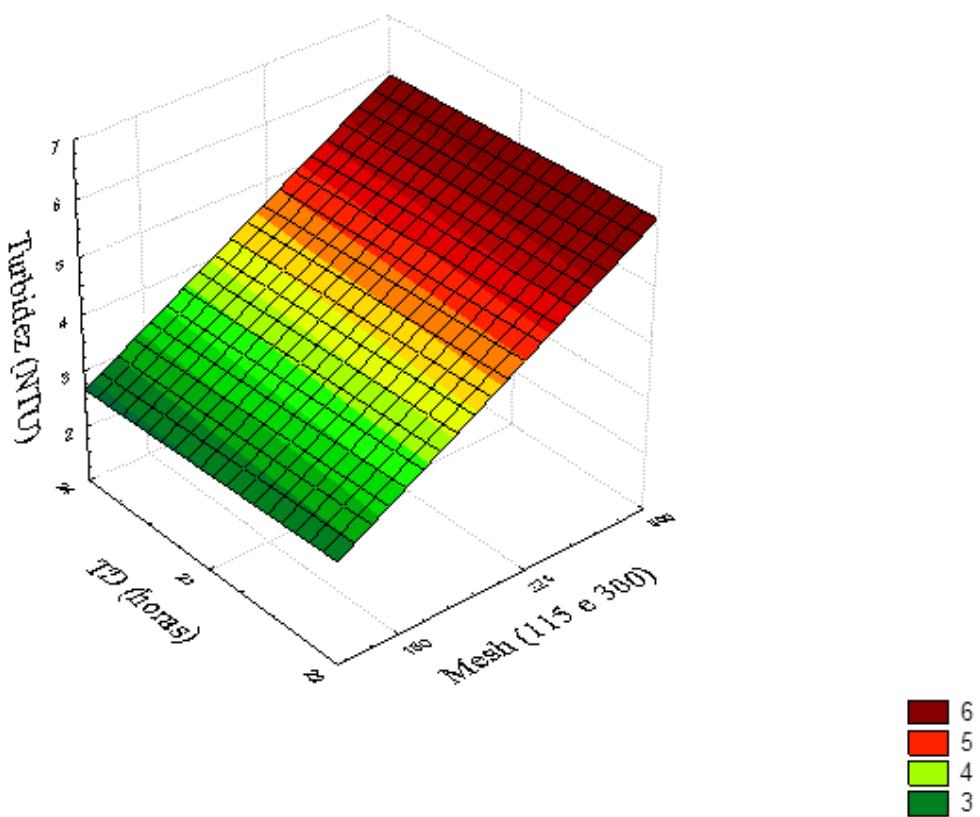


Figura 65: Superfície de resposta para Turbidez em função do mesh e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300

Ao avaliar o gráfico da Figura 65, observa-se que o mesh é diretamente proporcional à turbidez, enquanto que o tempo de decantação tem pouca influência sobre a turbidez com leve tendência de redução deste último para maiores tempos. O efeito do mesh pode ser explicado porque a quantidade de partículas em suspensão é maior quando o tamanho destas é menor. Com relação ao tempo de decantação ocorreu o esperado, isto é, em tempos maiores houve maior decantação, reduzindo o número de partículas em suspensão e, consequentemente, a turbidez.

A Tabela 21 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A), do tempo de decantação (B) e da massa de material adsorvente (C) sobre a condutividade da água residual para testes em batelada.

Tabela 21 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 115 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,25	1	0,25	1	161,4
B	43,56	1	43,56	174,24	161,4
C	0,36	1	0,36	1,44	161,4
SQAC	0,09	1	0,09	0,36	161,4
SQAB	2,25	1	2,25	9	161,4
SQBC	1,44	1	1,44	5,76	161,4
SQABC	0,2500	1	0,25	1	161,4
TOTAL	24,1000	7	3,442857		

A = Mesh (115 e 300), B = Tempo de decantação (22 e 24 horas) e C= Massa de CA (0,15 e 0,30 gramas).

Analizando os resultados obtidos na Tabela 21, é possível verificar que houve influência significativa do tempo de decantação na redução do parâmetro condutividade da água residual, para $\alpha = 5\%$. Entretanto, não se verificou efeito combinado (mesh, tempo de decantação e massa de CA). As Figuras 66, 67 e 68 confirmam o que foi analisado na Tabela acima.

A Figura 66 mostra que o mesh influencia pouco sobre a condutividade, enquanto que a massa é diretamente proporcional a esse parâmetro. Isso pode ser explicado porque quanto maior a massa, maior a quantidade de íons dissolvidos, aumentando assim os valores da condutividade.

A Figura 67 mostra que o tempo de decantação influencia pouco sobre a condutividade, enquanto que a massa é diretamente proporcional a esse parâmetro. A justificativa desse comportamento é a mesma dada na Figura 66.

Ao avaliar a Figura 68, nota-se que não há influência significativa de nenhuma variável analisada sobre a condutividade.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de decantação do sistema deve ser no mínimo 24 horas, a melhor massa de CA foi 0,15 g e o melhor mesh foi 115.

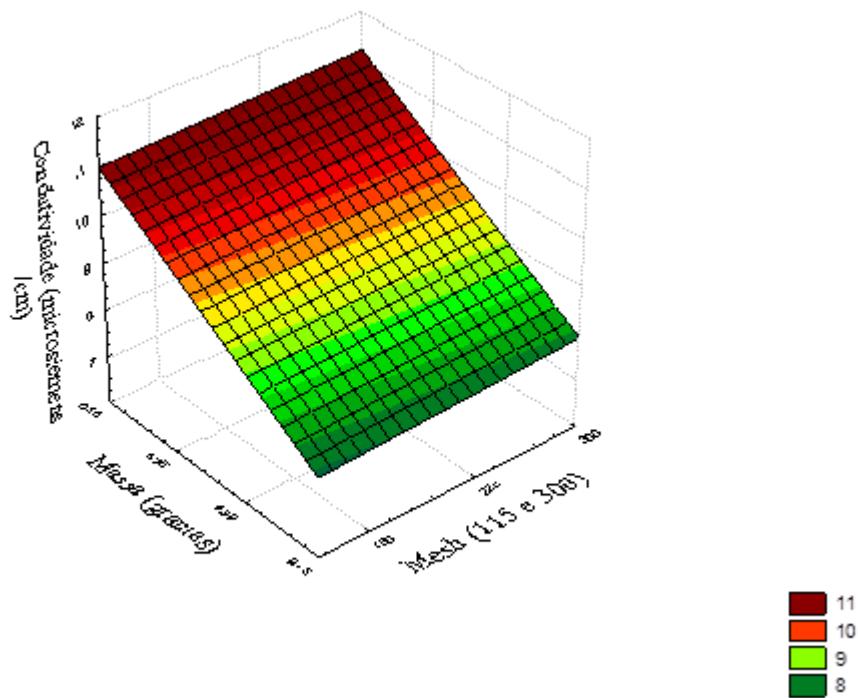


Figura 66: Superfície de resposta para Condutividade em função da massa e do mesh para CA mesh's 115 e 300

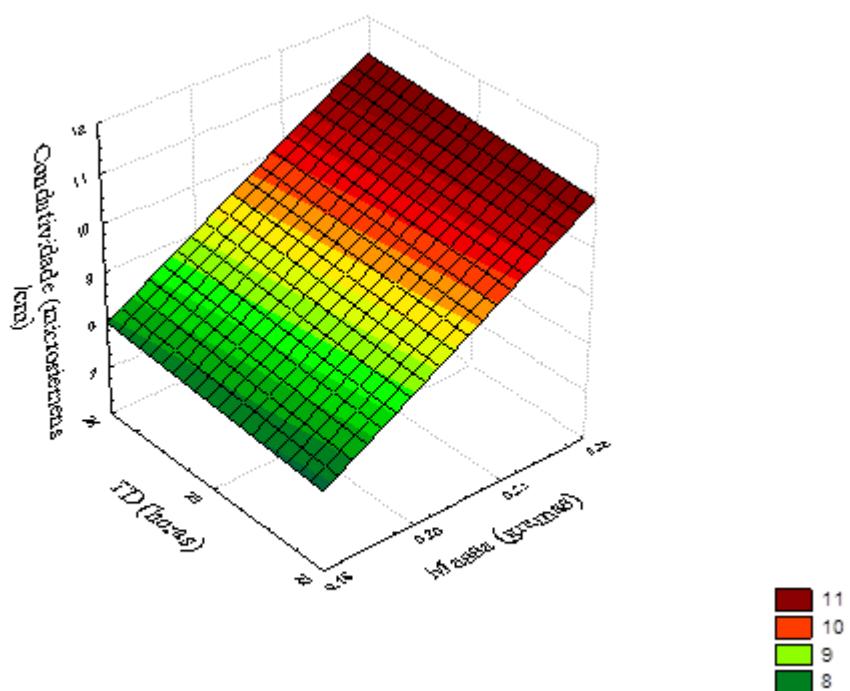


Figura 67: Superfície de resposta para Condutividade em função da massa e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300

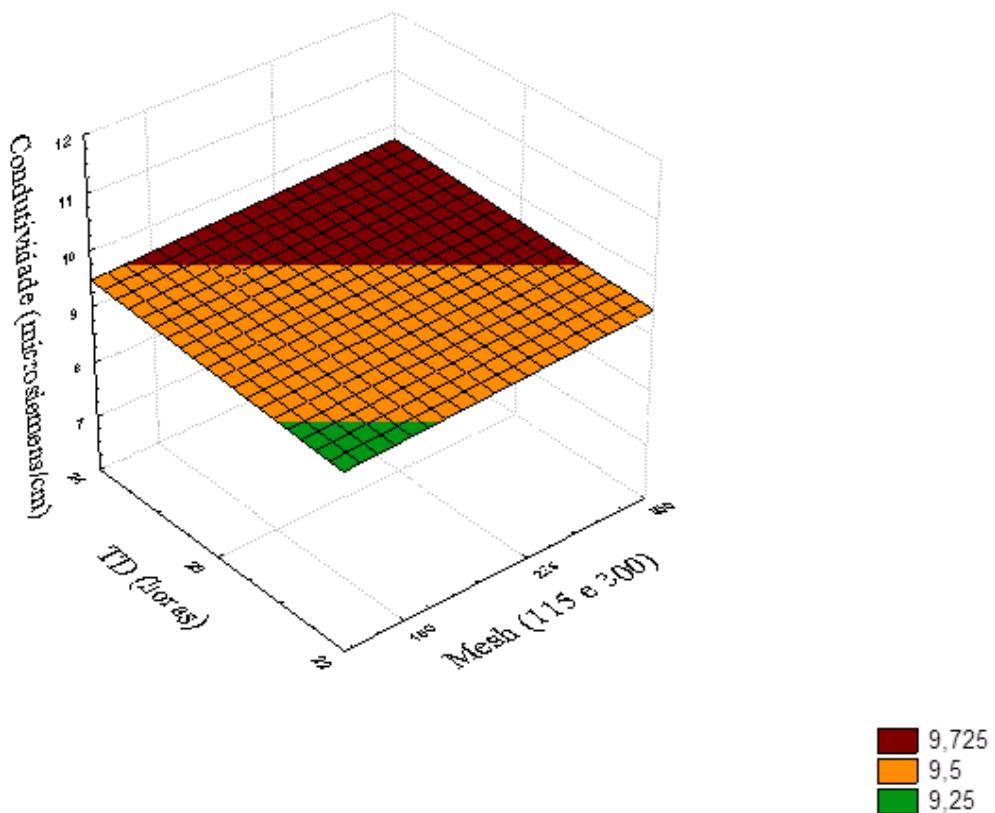


Figura 68: Superfície de resposta para Condutividade em função do mesh e do tempo de decantação para CA mesh's 115 e 300

4.7 - Resultados obtidos para testes em batelada, usando resinas aniónica, catiônica e mista como material adsorvente

A Tabela 22 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A), da rotação (B), do tempo de decantação (C) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) para testes em batelada.

Tabela 22 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando RA, RM e RC como adsorventes.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,276885337	2	0,138442668	35,09291	3,59
B	0,030868773	1	0,030868773	7,824719	4,45

C	0,025215795	2	0,012607897	3,195892	3,59
AB	0,066519946	2	0,033259973	8,430848	3,59
AC	0,05549473	4	0,013873682	3,516747	2,96
BC	0,010152675	2	0,005076337	1,286767	3,59
ABC	0,015780131	4	0,003945033		
TOTAL	0,480917386	17			

A = Resina (aniônica, catiônica e mista), B = Rotação (200, 400 e 600 rpm) e C = Tempo de decantação (8, 20 e 22 horas).

Analizando os resultados apresentados na Tabela 22, é possível verificar que houve efeito das variáveis resina (A) e rotação (B) com $\alpha = 5\%$. E ainda houve efeito combinado das interações (AB) resina e rotação e (AC) resina e tempo de decantação. E para $\alpha = 10\%$ ($F_0T = 2,64$) houve efeito da variável (C) tempo de decantação. As Figuras 69, 70 e 71 reafirmam o que foi encontrado na Tabela 22.

Rocha *et.al* (2016) usaram resinas comerciais na remoção de petróleo a partir de emulsões contendo ou não um tipo de agente tensoativo, os resultados obtidos nesse estudo demonstram propriedades físico-químicas das resinas, sua importância no que diz respeito à remoção de petróleo e a sua eficácia, utilizando diferentes concentrações iniciais de óleo no preparo do efluente sintético, juntamente com a sua interação com o aditivo de detergentes melhorou a eficiência de lavagem. Isto levou a concluir que futuramente, há possibilidade de sua aplicação a nível industrial como auxiliar de limpeza de águas residuais.

Ao analisar a Figura 69, observa-se que a variável rotação teve pouca influência na remoção de LAS da água residual, com uma leve tendência de que em rotações maiores (600 rpm) são encontrados valores menores de concentração. Fazendo a análise para a variável resina nota-se que o menor valor de concentração encontrado foi para a resina aniônica, seguida da mista e da catiônica, isso ocorreu para qualquer uma das 3 rotações. Este fato já era esperado, uma vez que o LAS é um surfactante aniónico, logo terá mais afinidade com a resina da mesma espécie.

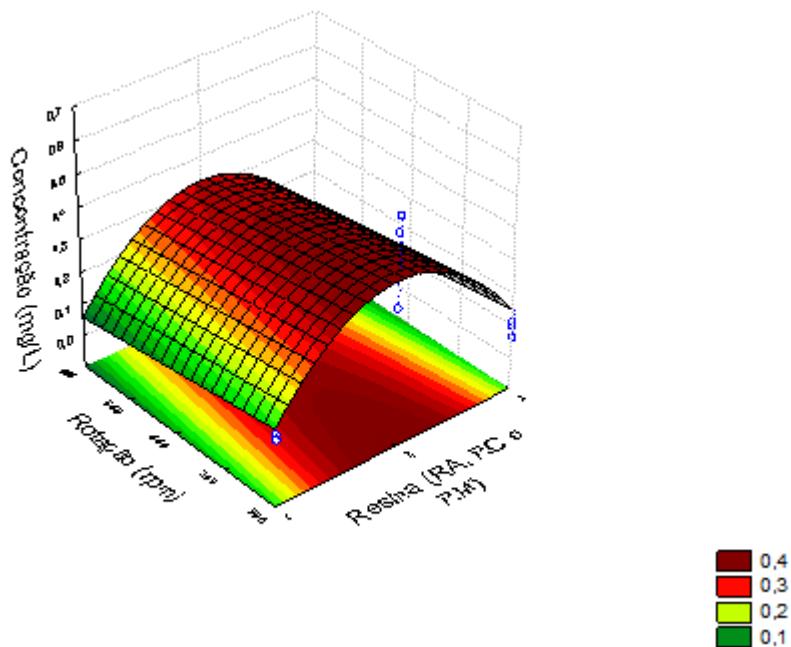


Figura 69: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da resina e da rotação para RA, RM e RC

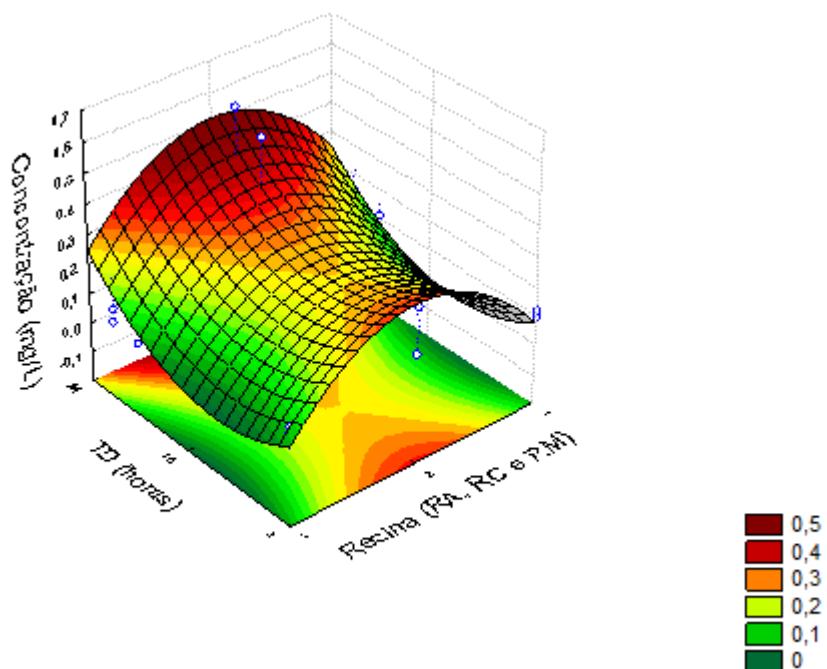


Figura 70: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC

Analizando a Figura 70, é possível perceber que a resina aniónica apresenta menores valores de concentração, seguida das resinas mista e catiônica. Esse fato pode ser observado para qualquer tempo de decantação, logo é possível compreender que a afinidade do surfactante com o material adsorvente influencia de forma significativa na remoção de LAS da água residual, auxiliando, assim, na escolha do melhor material adsorvente usado para este fim.

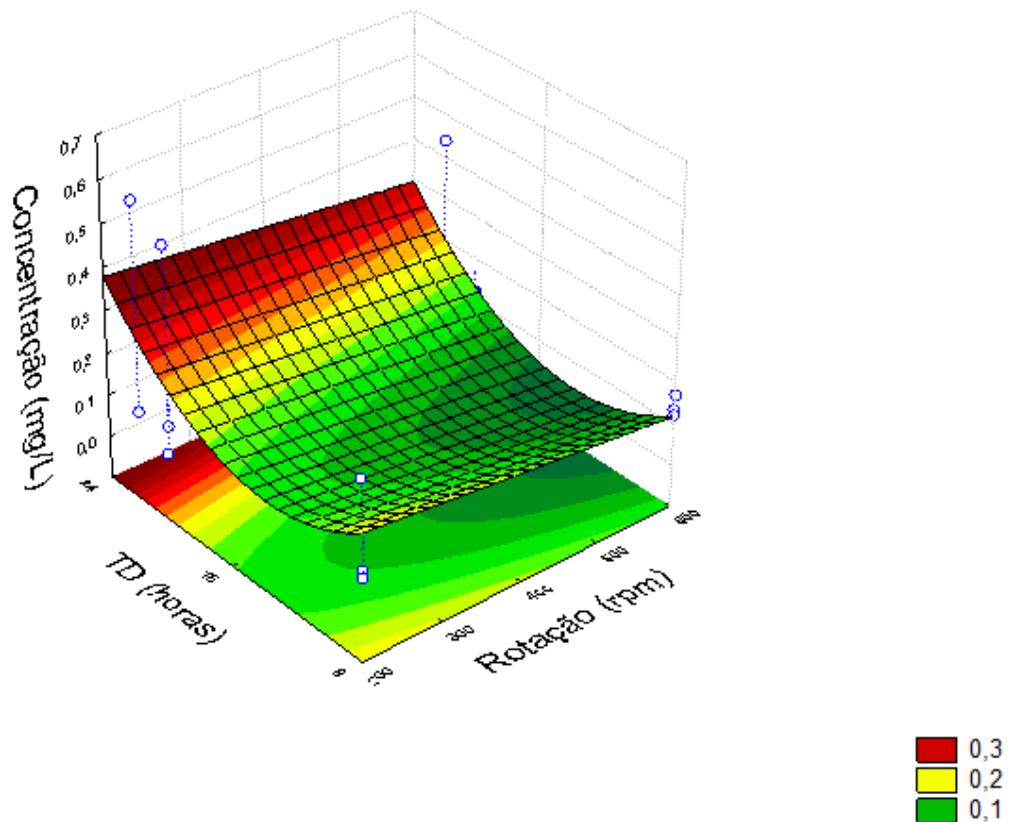


Figura 71: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC

A Figura 71 permite fazer uma análise das variáveis rotação e tempo de decantação em relação à remoção de LAS da água residual. Com relação à rotação, esta influenciou pouco nos valores encontrados para o parâmetro concentração, apresentando uma leve tendência de ter menor concentração em maior rotação (600 rpm). Isso pode ser observado para qualquer tempo de decantação. Já em relação ao tempo de decantação, nota-se que a concentração é menor próximo ao ponto de 20 horas, para qualquer uma das rotações avaliadas.

A Tabela 23 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A), da rotação (B), do tempo de decantação (C) sobre a turbidez da água residual para testes em batelada.

Tabela 23 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando RA, RM e RC como adsorventes.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,124844	2	0,062422	2,475708	3,59
B	0,029606	1	0,029606	1,174176	4,45
C	0,400044	2	0,200022	7,933018	3,59
AB	0,071644	2	0,035822	1,420734	3,59
AC	0,461389	4	0,115347	4,574749	2,96
BC	0,183244	2	0,091622	3,6338	3,59
ABC	0,100856	4	0,025214		
TOTAL	1,371628	17			

A = Resina (aniônica, catiônica e mista), B = Rotação (200, 400 e 600 rpm) e C= Tempo de decantação (8, 20 e 22 horas).

Ao verificar os resultados apresentados na Tabela 23, nota-se que houve efeito da variável tempo de decantação (C) na redução da turbidez da água residual, e ainda houve efeito combinado das interações entre resina e tempo de decantação (AC) e entre rotação e tempo de decantação (BC) para $\alpha = 5\%$. As Figuras 72, 73 e 74 comprovam o que foi observado na Tabela 23.

A Figura 72 mostra que a variável rotação não alterou o valor da turbidez do sistema, isso pode ser observado para qualquer uma das resinas usadas no experimento. Em relação ao material adsorvente percebe-se que a resina aniônica apresentou maior turbidez, seguida das resinas: mista e catiônica, para qualquer uma das rotações avaliadas. Este fato pode ser justificado graças aos íons que permanecem na solução. Outro fator que pode justificar este fato é o peso da RC é maior que as demais, logo a decantação é maior, gerando menos turbidez. Outro fator que pode justificar este fato é o peso da RC que é maior que os demais, logo a decantação é maior, gerando menos turbidez.

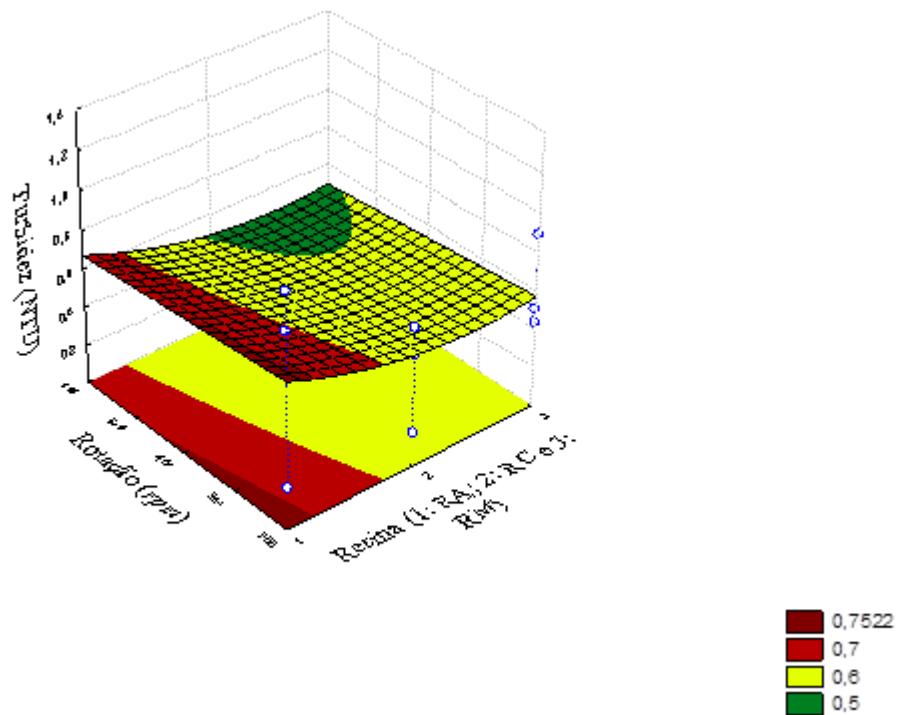


Figura 72: Superfície de resposta para Turbidez em função da resina e da rotação para RA, RM e RC

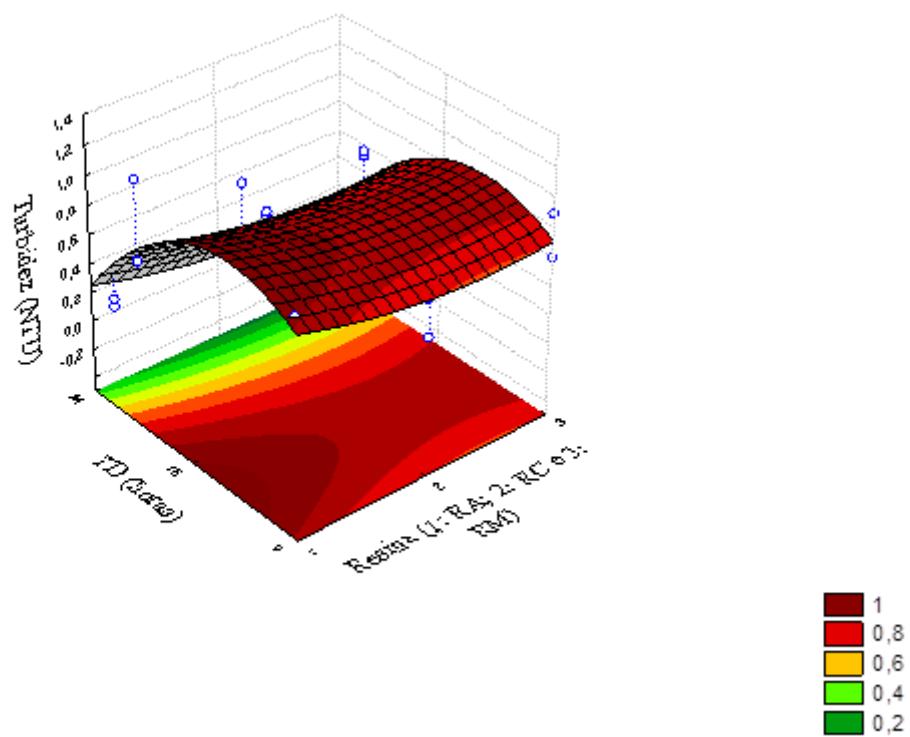


Figura 73: Superfície de resposta para Turbidez em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC

O gráfico apresentado na Figura 73 mostra que em relação ao tempo de decantação, os menores valores de turbidez foram obtidos em 22 horas de decantação, podendo ser considerado como melhor tempo para a redução da turbidez no sistema. O tempo de 20 horas apresentou a maior turbidez. Isso pode ser observado para qualquer uma das resinas utilizadas.

Em relação ao material adsorvente, os maiores valores de turbidez foram para a resina aniônica, seguida da mista e da catiônica, isso ocorreu para qualquer tempo de decantação. Este fato pode ser justificado pela afinidade do material adsorvente com o surfactante usado no preparo da água residual.

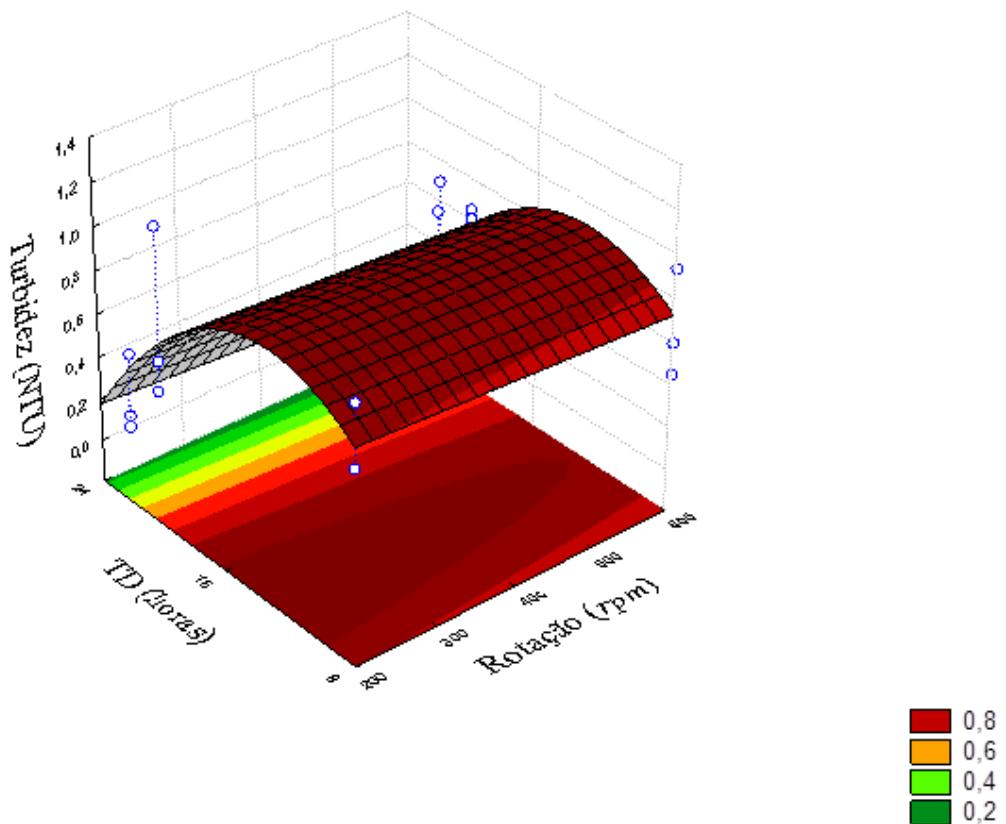


Figura 74: Superfície de resposta para Turbidez em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC

A Figura 74 demonstra que a turbidez é maior para os tempos de decantação de 8 e 20 horas, seguido pelo tempo de 22 horas respectivamente, isso ocorreu para qualquer rotação usada no sistema. Desta forma, é possível selecionar o tempo de 22 horas como sendo o melhor nestas condições. Com relação à rotação, quase não alterou os valores de turbidez encontrados, apresentando uma leve tendência de ter maior turbidez em baixas rotações.

A Tabela 24 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A), da rotação (B), do tempo de decantação (C) sobre a condutividade da água residual para testes em batelada.

Tabela 24 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando RA, RM e RC como adsorventes.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	134,1378	2	67,06889	918,0532	3,59
B	0,160556	1	0,160556	2,197719	4,45
C	0,241111	2	0,120556	1,65019	3,59
AB	0,351111	2	0,175556	2,403042	3,59
AC	0,105556	4	0,026389	0,361217	2,96
BC	0,021111	2	0,010556	0,144487	3,59
ABC	0,292222	4	0,073056		
TOTAL	135,3094	17			

A = Resina (aniônica, catiônica e mista), B = Rotação (200, 400 e 600 rpm) e C = Tempo de decantação (8, 20 e 22 horas).

Avaliando os resultados da Tabela 24, verifica-se que houve efeito significativo apenas da resina (A) na redução da condutividade da água residual, para $\alpha = 5\%$. As Figuras 75, 76 e 77 demonstram o que foi observado na Tabela 24.

A Figura 75 mostra que a variável rotação praticamente não apresentou influência sobre a condutividade. Em se tratando do material adsorvente os que apresentaram menores valores de condutividade foram as resinas mista e aniônica, respectivamente, sendo que os valores encontrados foram praticamente os mesmos para ambas. Por fim a resina catiônica foi a que apresentou maior condutividade no sistema, isso pode ter ocorrido pelo aumento dos íons presentes na solução.

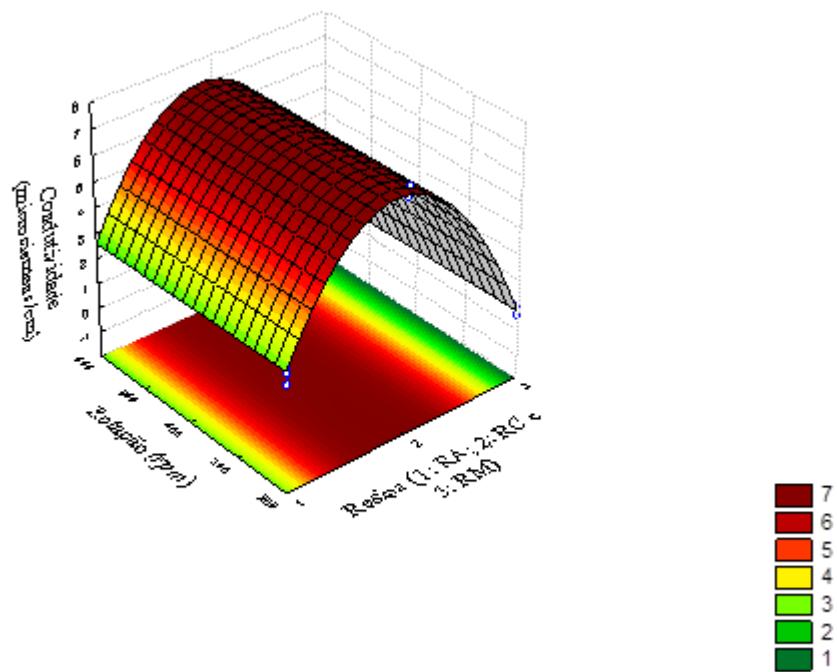


Figura 75: Superfície de resposta para Condutividade em função da resina e da rotação para RA, RM e RC

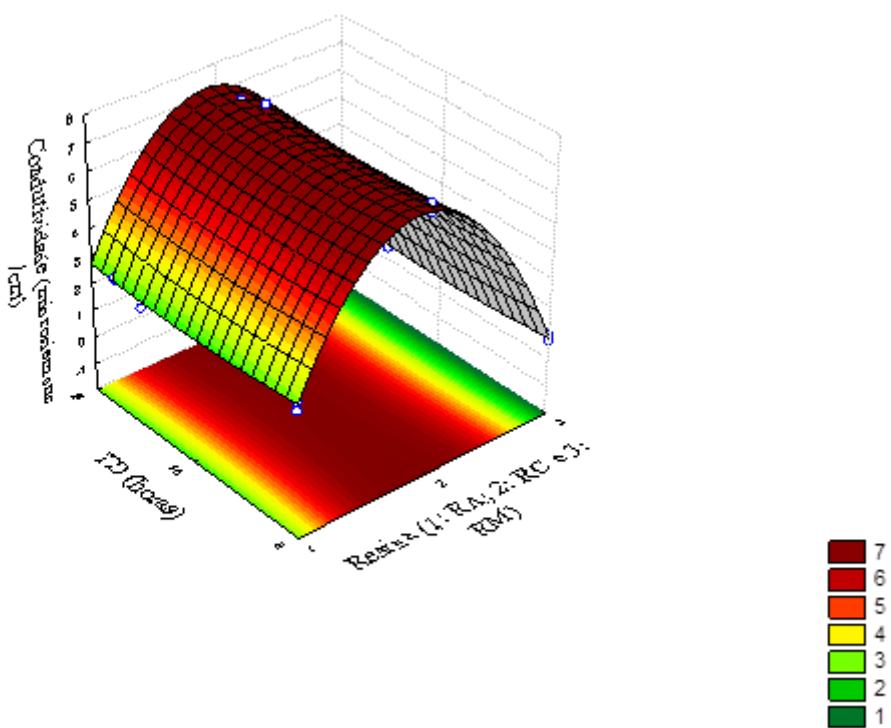


Figura 76: Superfície de resposta para Condutividade em função da resina e do tempo de decantação para RA, RM e RC

Analisando os dados do gráfico apresentado na Figura 76, nota-se que o tempo de decantação não influenciou significativamente o parâmetro condutividade.

Já em relação ao material adsorvente, os que apresentaram valores mais baixos de condutividade foram as resinas mista e aniônica, respectivamente. Sendo que os valores encontrados para ambas foram praticamente os mesmos. A resina catiônica foi a que apresentou os maiores valores para o parâmetro condutividade, o que permite dizer que é o pior material adsorvente usado com a finalidade de remover LAS do sistema em questão.

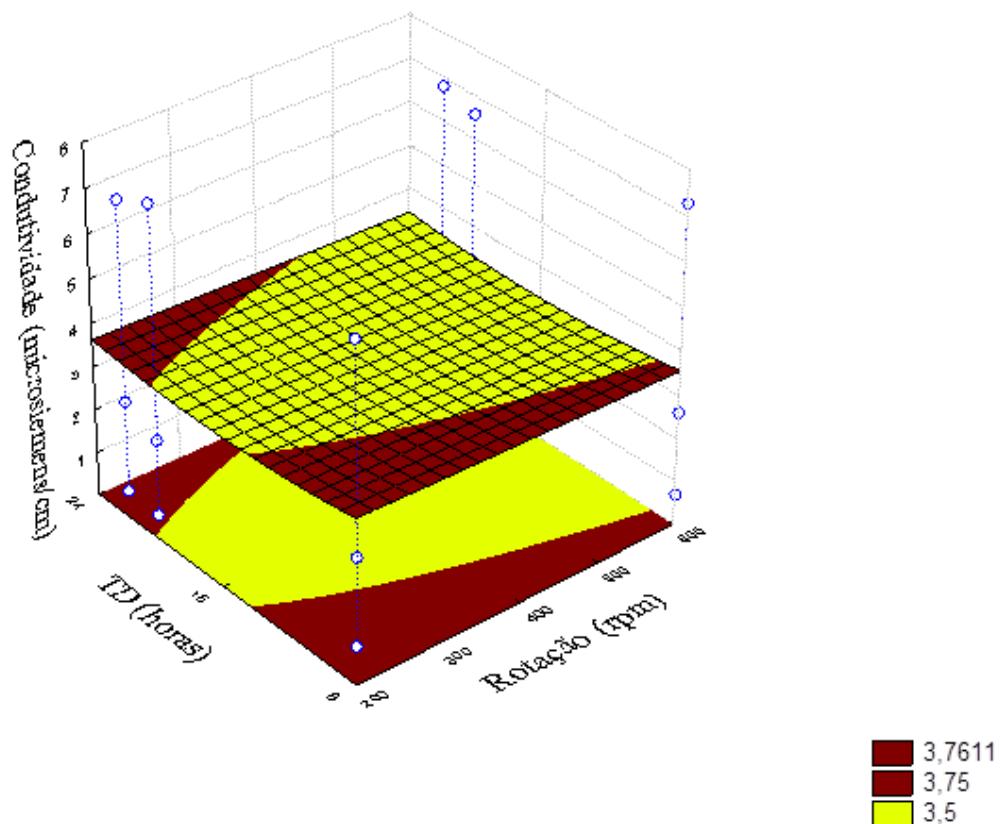


Figura 77: Superfície de resposta para Condutividade em função da rotação e do tempo de decantação para RA, RM e RC

Ao avaliar o gráfico da Figura 77, é possível identificar que ambas as variáveis (rotação e tempo de decantação) influenciaram pouco nos valores obtidos para o parâmetro condutividade. Sendo que a condutividade foi mais baixa (melhor) em alta rotação (600 rpm) e os menores valores de condutividade em relação aos tempos de decantação do sistema foram 20 e 22 horas. Isso ocorreu para qualquer uma das três rotações avaliadas.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: a melhor espécie de resina foi aniônica, a rotação mais favorável foi 600 rpm e em relação ao tempo de decantação, o melhor foi 20 horas.

4.8 - Resultados obtidos para testes em leito fixo, usando carvão ativado mesh's 48, 60, 100 e 300 como material adsorvente

A Tabela 25 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de filtração (B) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) para testes em leito fixo.

Tabela 25 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,01407695	3	0,004692317	3,193022	3,07
B	0,100144689	7	0,014306384	9,73519	2,49
AB	0,030860627	21	0,001469554		
TOTAL	0,145082266				

A = Mesh (48, 60, 100 e 300) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

Avaliando os resultados obtidos na Tabela 25, nota-se que houve efeito significativo de ambas as variáveis, mesh (A) e tempo de filtração (B) na remoção de LAS da água residual, esse comportamento é válido para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$, onde $F_0T_A = 3,82$ e $F_0T_B = 2,97$. A Figura 78 monstra o que foi observado na Tabela 25.

A Figura 78 mostra que a concentração é menor em mesh e tempo de filtração intermediário. O comportamento do tempo de filtração pode ser explicado da seguinte forma: na primeira fase do tratamento (entre 1 e 6 horas), conforme o tempo passa o filtro retém mais partículas, reduzindo a concentração. A partir de 6 horas pode-se haver saturação do filtro permitindo que o LAS passe pelo direto pelo elemento filtrante, aumentando a concentração. Já em relação ao mesh pode-se dizer que conforme diminui a granulometria, a maior quantidade de elementos filtrantes reduz a concentração, em mesh's entre 60 e 100. Conforme diminui mais a granulometria (mesh 300), observou-se que a concentração voltou a aumentar. Isso pode ser explicado devido à maior compactação do grão muito fino, reduzindo a capacidade do elemento filtrante, fazendo com que o fluido com LAS possa ser desviado para a parede do filtro e escorra por esta sem que haja filtragem.

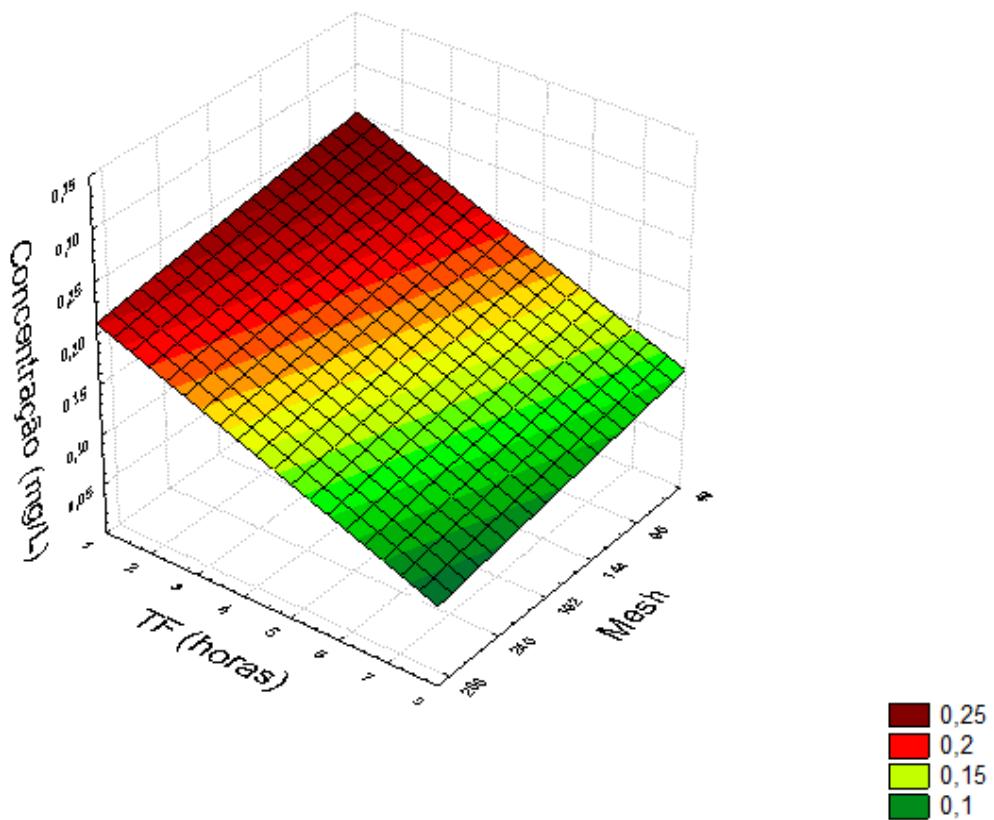


Figura 78: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300

A Tabela 26 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de filtração (B) sobre a turbidez da água residual para testes em leito fixo.

Tabela 26 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,429209	3	0,14307	13,56935	3,07
B	0,326722	7	0,046675	4,426813	2,49
AB	0,221416	21	0,010544		
TOTAL	0,977347				

A = Mesh (48, 60, 100 e 300) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

Ao analisar os dados da Tabela 26, percebe-se que houve efeito significativo de ambas as variáveis, mesh (A) e tempo de filtração (B) na redução dos valores encontrados para o

parâmetro turbidez, esse comportamento é válido para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$, onde $F_0 T_A = 3,82$ e $F_0 T_B = 2,97$. A Figura 79 mostra o que foi observado na Tabela 26.

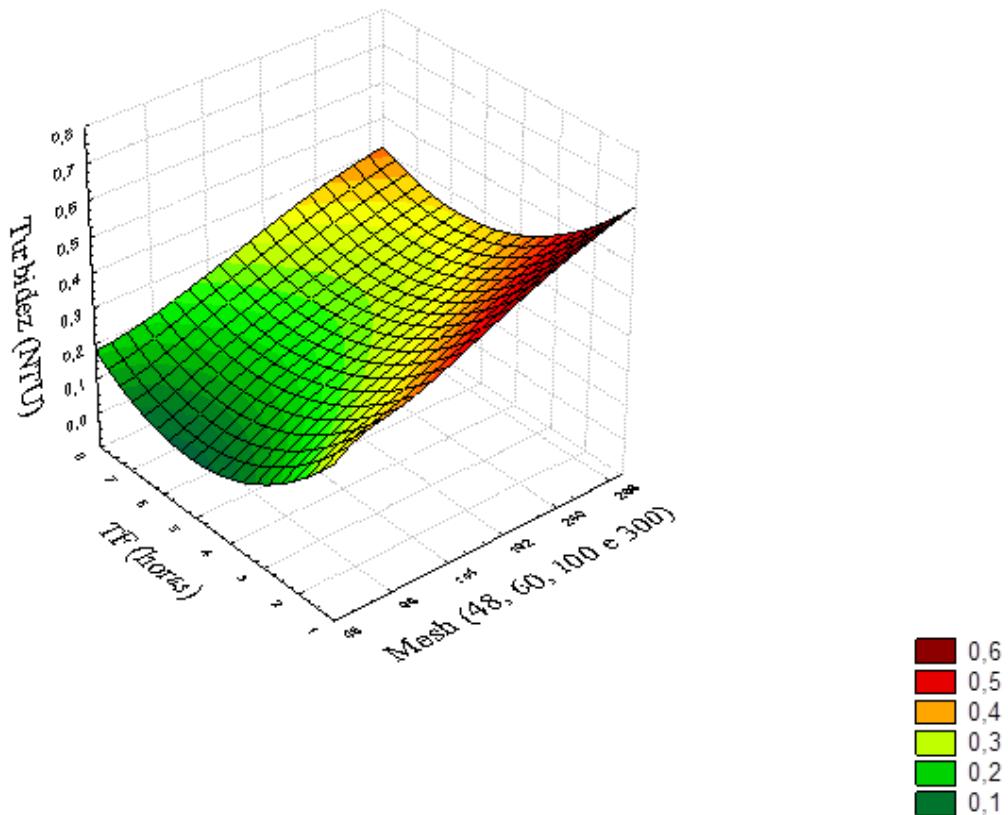


Figura 79: Superfície de resposta para Turbidez em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300

A Figura 79 aponta que o mesh é diretamente proporcional à turbidez. Isso pode ser explicado porque com o grão menor de CA pode haver passagem deste junto com o LAS, aumentando a turbidez da mistura filtrada. O comportamento do tempo de filtração foi explicado na Figura 78.

A Tabela 27 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do mesh (A) e do tempo de filtração (B) sobre a condutividade da água residual para testes em leito fixo.

Tabela 27 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando CA mesh's 48, 60, 100 e 300.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	409,9909	3	136,6636	5,767134	3,07
B	592,7647	7	84,68067	3,57348	2,49
AB	497,6366	21	23,69698		
TOTAL	1500,392				

A = Mesh (48, 60, 100 e 300) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

A Tabela 27 aponta que houve efeito significativo de ambas as variáveis, mesh (A) e tempo de filtração (B) na redução dos valores encontrados para o parâmetro condutividade, esse comportamento é válido para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$, onde $F_0T_A = 3,82$ e $F_0T_B = 2,97$. A Figura 80 monstra o que foi observado na Tabela 27.

Analizando a Figura 80, nota-se que a condutividade em mesh até 100 reduz com o tempo de filtração até aproximadamente 6 horas, voltando a aumentar a partir deste ponto. Esse comportamento se deve, provavelmente, à saturação que ocorre no filtro a partir desse tempo, conforme já explicado anteriormente. Em mesh 300 o filtro consegue reduzir um pouco a presença dos elementos condutores do sistema, reduzindo, consequentemente, a condutividade. Já em relação ao mesh pode-se dizer que conforme diminui a granulometria, a maior quantidade de elementos filtrantes reduz a condutividade, em mesh's entre 60 e 100. Conforme diminui mais a granulometria (mesh 300), observou-se que a condutividade voltou a aumentar. Isso pode ser explicado devido à maior compactação do grão muito fino, reduzindo a capacidade do elemento filtrante. Fazendo com que o fluido com LAS possa ser desviado para a parede do filtro e escorra por esta sem que haja filtração, aumentando os íons dissolvidos no sistema.

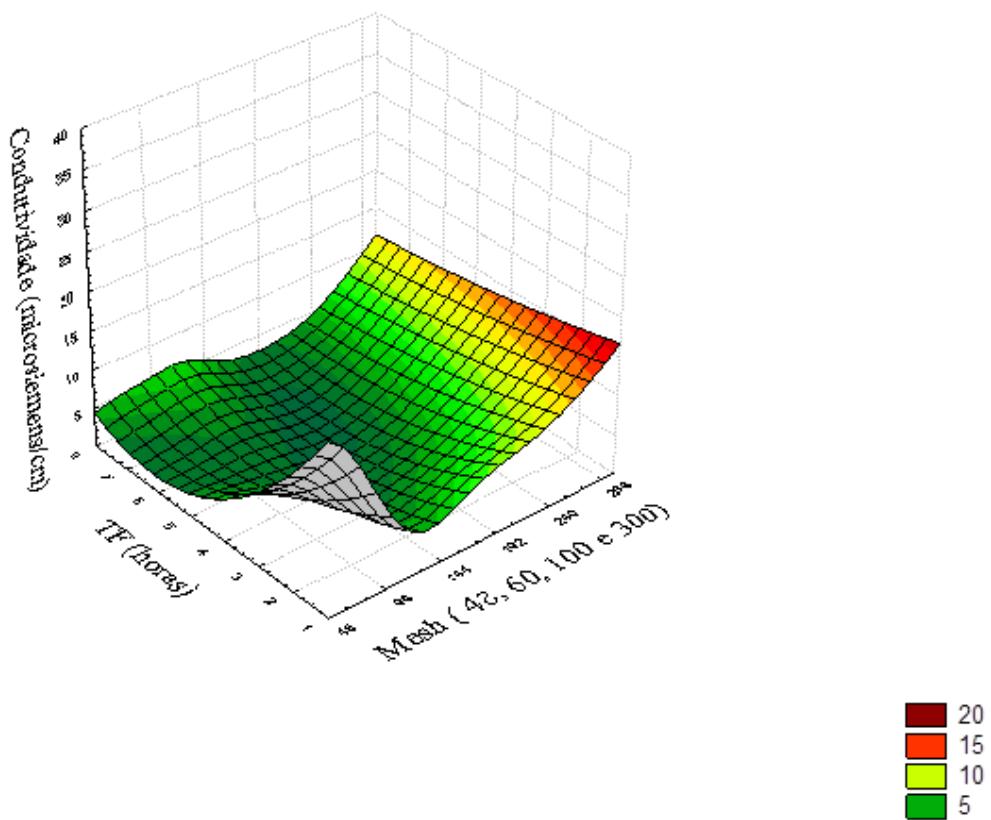


Figura 80: Superfície de resposta para Condutividade em função do mesh e do tempo de filtração para CA mesh's 48, 60, 100 e 300

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de filtração mais adequado foi entre 1 e 6 horas e os melhores mesh's de CA foram 60 e 100.

4.9 - Resultados obtidos para testes em leito fixo, usando resinas aniônica, catiônica e mista como material adsorvente.

A Tabela 28 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A) e do tempo de filtração (B) sobre a remoção de surfactante da água residual (concentração) para testes em leito fixo.

Tabela 28 - Análise de variância para o parâmetro concentração (mg/L) usando como adsorventes RA, RM e RC.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,267688627	2	0,133844313	47,74252	3,74
B	0,00629324	7	0,000899034	0,320687	2,76

AB	0,039248457	14	0,002803461
TOTAL	0,313230323		

A = Resina (aniônica, catiônica e mista) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

A Tabela 28 mostra que ao comparar os três tipos de resina, é possível perceber que a espécie do material é altamente significativa na remoção de LAS da água residual, pois os valores encontrados para o parâmetro concentração diminuem consideravelmente. Isso ocorre para $\alpha = 5\%$ e até para $\alpha = 1\%$, onde $F_0 T_A = 6,51$. A Figura 81 mostra graficamente o que foi observado na Tabela 28.

Pode-se observar, tanto pela Tabela de Análise de Variância quanto pela Figura 81, que o tempo de filtração não influenciou de forma significativa a concentração. Em relação às resinas, observa-se que RA e RM tiveram comportamento parecido e foram as que promoveram menores valores para o parâmetro concentração, sendo que RM reduziu um pouco mais. Esse comportamento já era esperado, pois o surfactante utilizado neste trabalho é aniónico, o que pode ter promovido maior retenção do LAS pela RA. Entretanto, a RM por ter características intermediárias, pode estar retendo partículas com os dois tipos de carga, o que favoreceu na redução da concentração. E por último a espécie catiônica, que possui pouca ou nenhuma afinidade com o adsorvato.

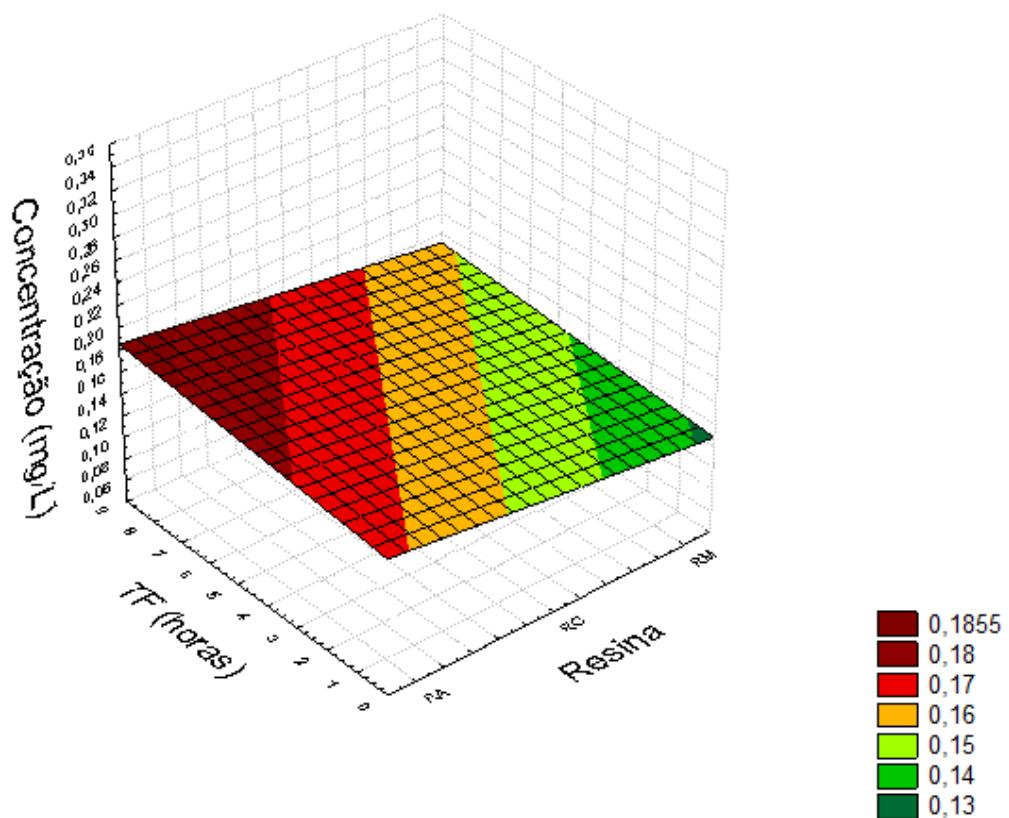


Figura 81: Superfície de resposta para concentração (mg/L) em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM

A Tabela 29 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A) e do tempo de filtração (B) sobre a turbidez da água residual para testes em leito fixo.

Tabela 29 - Análise de variância para o parâmetro Turbidez usando como adsorventes RA, RM e RC.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	0,033475	2	0,016738	1,98763	3,74
B	0,123083	7	0,017583	2,088075	2,76
AB	0,117892	14	0,008421		
TOTAL	0,27445				

A = Resina (aniônica, catiônica e mista) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

Ao analisar os dados da Tabela 29, percebe-se que não houve efeito significativo de nenhuma das variáveis analisadas, resina (A) e tempo de filtração (B), esse comportamento é válido para $\alpha = 5\%$. A Figura 82 monstra o que foi observado na Tabela 29.

A Figura 82 mostra que o tempo de filtração elevou a turbidez até 6 horas, voltando a reduzi-la a partir deste tempo. Como as partículas dos elementos filtrantes são grandes, nas primeiras horas há uma passagem contínua e cumulativa do LAS, o que justifica a elevação da turbidez nas primeiras horas. A partir desse ponto pode haver saturação do filtro com o próprio LAS retido nas primeiras horas, reduzindo a passagem deste e consequentemente a turbidez. Com a redução da passagem do LAS e com a provável decantação deste no erlenmeyer com o tempo pode justificar a redução da turbidez após as 6 horas. Esse comportamento foi semelhante para as três resinas testadas, sendo que para a RA que tem maior afinidade com o adsorvato o efeito do tempo foi menor nas primeiras horas.

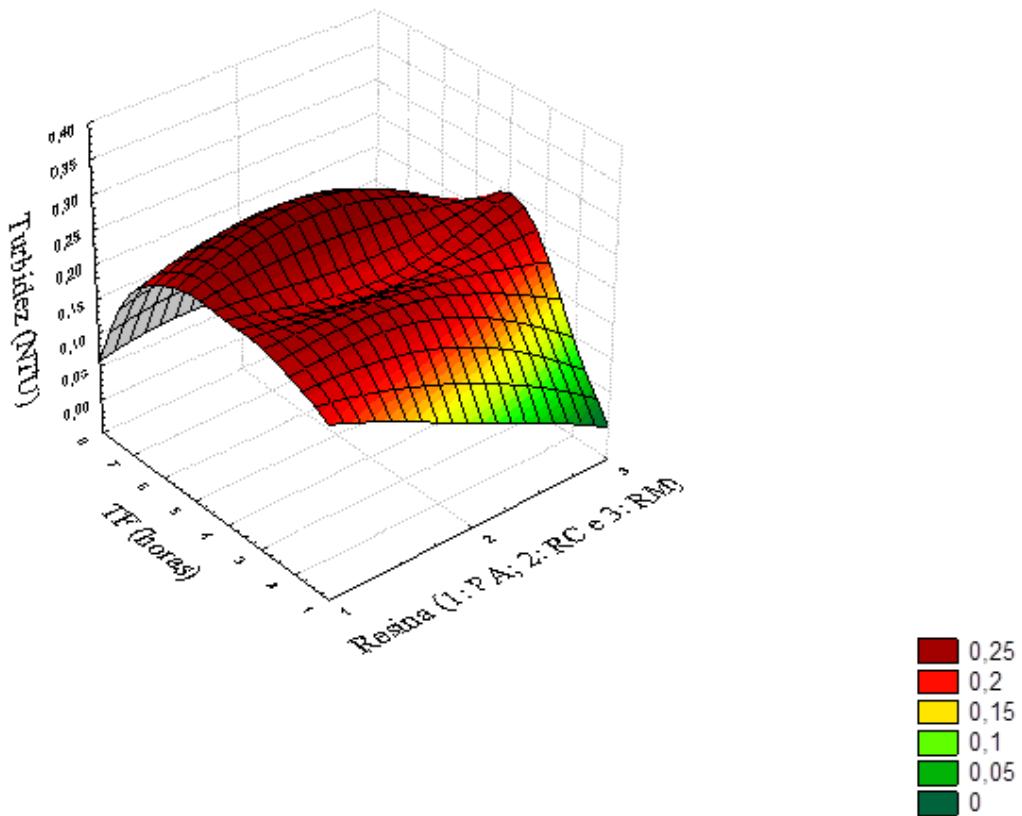


Figura 82: Superfície de resposta para Turbidez em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM

A Tabela 30 apresenta a análise de variância realizada para verificar o efeito do tipo de resina (A) e do tempo de filtração (B) sobre a condutividade da água residual para testes em leito fixo.

Tabela 30 - Análise de variância para o parâmetro Condutividade usando como adsorventes RA, RM e RC.

Parâmetro	SQ	GL	MQ	F_0C	F_0T
A	76,82062	2	38,41031	7,983413	3,74
B	180,6307	7	25,80439	5,363328	2,76
AB	67,35771	14	4,811265		
TOTAL	324,8091				

A = Resina (aniônica, catiônica e mista) e B = Tempo de filtração (1 a 8 horas).

Avaliando os resultados da Tabela 30, observa-se que houve efeito significativo de ambas as variáveis, resina (A) e tempo de filtração (B), esse comportamento é válido para $\alpha = 5\%$ em B e até para $\alpha = 1\%$ em A, onde $F_0T_A = 6,51$. A Figura 83 mostra o que foi observado na Tabela 30.

A Figura 83 aponta que a RM foi a que apresentou menor condutividade, seguida pela RA e pela RC. Isso pode ser explicado porque o surfactante utilizado neste trabalho é aniónico, o que pode ter promovido a retenção do LAS pela RA. Entretanto, a RM por ter características intermediárias, pode estar retendo partículas com os dois tipos de carga, o que favoreceu na maior redução da condutividade. E por último a espécie catiônica, que possui pouca ou nenhuma afinidade com o adsorvato.

Após o término deste experimento, fixaram-se as seguintes condições: o tempo de filtração mais adequado foi acima de 6 horas para o parâmetro turbidez e não influenciou para outros parâmetros avaliados e as melhores espécies de resinas foram aniónica e mista.

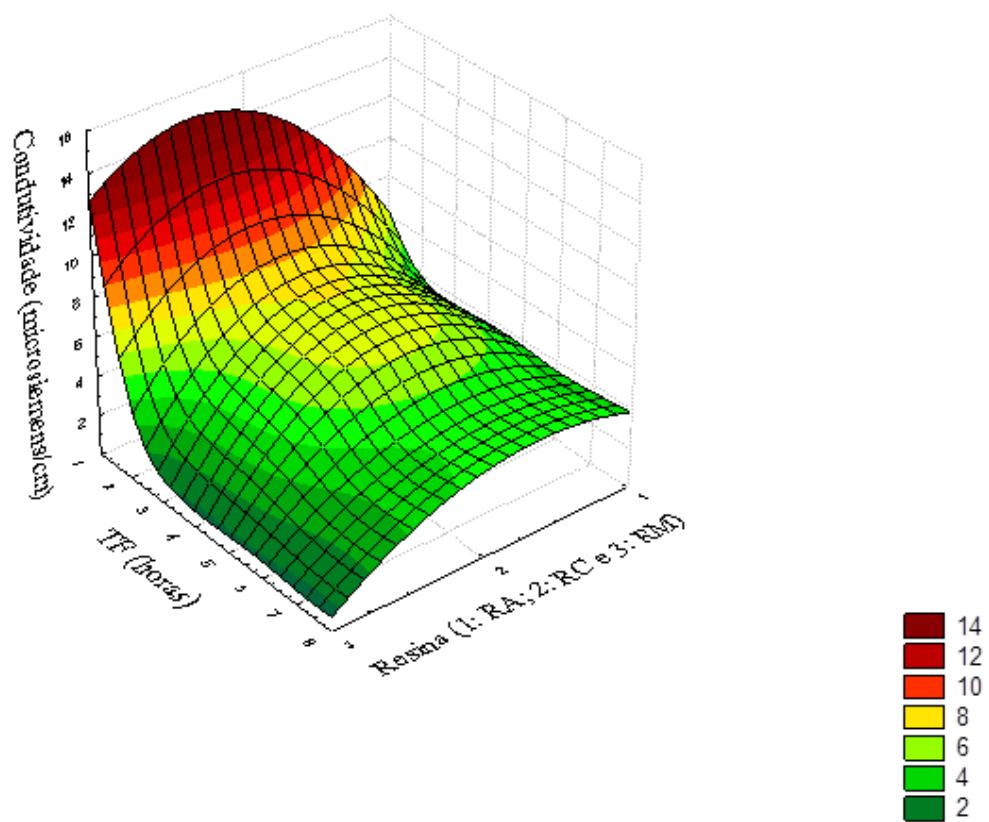


Figura 83: Superfície de resposta para Condutividade em função da espécie de resina e do tempo de filtração para RA, RC e RM

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O estudo experimental para tentativa de substituição de uma ETE de empresa de materiais de limpeza, por um processo de adsorção contínuo ou descontínuo, conduziu a observações interessantes. Do ponto e vista de uma redução nos valores das grandezas físico-químicas pode-se dirimir algumas conclusões que são a base para um desfecho bem sucedido do estudo, a saber:

- Processos em batelada empregando o carvão ativado como material adsorvente:
 - ✓ O tempo de agitação do sistema deve ser no mínimo 1 hora para todos os mesh's de carvão ativado testados. Sendo 2 horas o melhor tempo de agitação ao comparar os mesh's 60, 100 e 115. Mostrando menores valores de todos os parâmetros avaliados.
 - ✓ Em relação à rotação do sistema, as melhores foram: 600, 200 e 400 rpm respectivamente.
 - ✓ O tempo de decantação mínimo de 22 horas para qualquer mesh.
 - ✓ Em relação à massa de material adsorvente usado na remoção de LAS, a melhor foi 0,15 g, ao dobrar a massa não houve melhora na redução de turbidez e condutividade e nem maior remoção de LAS do sistema.
- Para o reator batelada e os materiais adsorventes resinas de troca iônica:
 - ✓ A melhor espécie de resina usada na remoção de LAS foi aniônica e mista, isso ocorre porque essas espécies possuem maior afinidade com o LAS que é um surfactante aniónico, pois a interação ocorre pelas forças intermoleculares.
 - ✓ O tempo de decantação mínimo deve ser de 20 horas para todas as espécies de resina.
 - ✓ A melhor rotação do sistema foi de 600 rpm.
- Para o reator leito fixo e material adsorvente carvão ativado:
 - ✓ Para a granulometria, os melhores foram 60 e 100, ao comparar com o mesh 48, devido a maior quantidade de elementos filtrantes reduzindo assim os valores do parâmetro concentração.
 - ✓ Para o mesh 300, a concentração voltou a aumentar, provavelmente a maior compactação do carvão de reduzido diâmetro de partícula, reduz a capacidade

do elemento filtrante (fazendo com que o fluido com LAS possa ser desviado para a parede do filtro e escorra por esta sem que haja filtragem).

- ✓ O tempo de filtração mais adequado foi entre 1 e 6 horas, após 6 horas pode haver saturação do filtro permitindo passagem de LAS pelo elemento filtrante.
- Para o reator leito fixo e materiais adsorventes resinas de troca iônica:
 - ✓ As melhores espécies de resina foram: aniônica e mista, por apresentarem maior afinidade com o LAS;
 - ✓ Em relação ao tempo de filtração da água residual conclui-se que o mesmo não influenciou de forma significativa a condutividade, para a concentração foi melhor entre 3 e 4 horas de filtração e acima de 6 horas para o parâmetro turbidez.

Em relação à legislação aplicável para descarte de efluente em corpos d’água, todos os parâmetros avaliados: turbidez, condutividade e pH, estão dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 e Resolução CONAMA 430/11.

De maneira geral, os resultados obtidos neste estudo foram satisfatórios, pois demonstram caminhos promissores para a remoção de LAS de água residual contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais causados por indústrias de produção de materiais de limpeza e higiene.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios idênticos visando discutir a reprodutibilidade das medidas.
- Obter o desvio padrão das medidas experimentais: turbidez, absorbância e concentração do surfactante.
- Levantar a curva de calibração absorbância em função da concentração no sentido de obter o valor quantitativo de surfactante ao final do tratamento e comparar com o publicado na legislação.
- Estudar o efeito da temperatura na adsorção descontínua bem como da pressão na adsorção contínua.
- Testar a remoção de LAS com os adsorventes comerciais em um reator de fluxo contínuo, monitorando, além dos parâmetros físico-químicos testados neste trabalho, o parâmetro oxigênio dissolvido.
- Realizar ensaios de microanálise usando porosímetro de mercúrio com intuito de verificar o que ocorre na estrutura do adsorvente quando o surfactante é adsorvido.
- Realizar experimentos com maiores concentrações de LAS (concentrações de efluentes de indústria de produtos de limpeza e/ou esgoto doméstico).

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOULHASSAN, M. A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. **Removal of Surfactant from Industrial Wastewaters by Coagulation Flocculation Process.** International Journal of Environmental Science Technology, v. 3, n. 4, p. 327-332, 2006.

ALMEIDA, I.L.S., **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa oleífera para BTEX em amostras aquosas.** 2010, p. 70.

BINDES, M.M.M, FRANCO JÚNIOR, M.R. **Adsorptive removal of surfactant from aqueous solutions onto activated carbon using UV –Spectroscopy.** Anais: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá-SP. 2014

BIZUKOJC, E. L.; BIZUKOJC, M. **Effect of Selected Anionic Surfactants on Activated Sludge Flocs.** Enzyme and Microbial Technology, n. 39, p. 660-668, 2006.

BONEBERG, D. G. **Remoção de compostos orgânicos de água do Rio Uberabinha por filtração em carvão ativado reciclado.** Uberlândia-MG. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.

BRANCO, Samuel Murgel. **Água origem, uso e preservação.** 2^a ed. São Paulo, SP: Moderna. 2003. 96.p

BRASIL- Resolução CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 357, 2005.

CAMPOS, F., PIVELI, R.P. **Poluição das águas por efluentes urbanos, industriais e agrícolas.** In: Ciclo Ambiental da Água da chuva à gestão. (Org. Dirceu D'Alkimin Telles). São Paulo: Blucher. 1^a Ed. 2013.p. 501.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Norma Técnica: Risco de Acidente de Origem Tecnológica - Método para decisão e termos de referência.** Maio/2003, homologada pela Decisão de Diretoria – D.D. n. 011/03/E, de 13/08/03. Publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo – Caderno Executivo I, v.113, n. 157, de 21/08/2003, Poder Executivo, Seção I, p. 33.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias.** Florianópolis, SC. 2012. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

CORDEIRO, W.S. **Alternativas de tratamento de água para comunidades rurais.** Campos dos Goytacazes. RJ, 2008, p.97.

COSTA, P.B.A. **Síntese e propriedades de surfactantes di-aniónicos interacção com iões trivalentes.** Coimbra - Portugal 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Química, Universidade de Coimbra.

COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; MIRASOL, J. R.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T. **Lignin-Based Activated Carbons for Adsorption of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate: Equilibrium and Kinetic Studies.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 332, p. 39-45, 2009.

CROSS, J. **Anionic Surfactants Chemical Analysis.** Surfactant science series. New York: Marcel Dekker, v. 8, 1977.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. **Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants.** Environment International, n. 28, p. 337-348, 2002.

DOMINGOS, S. Água. Instituto Carbono Brasil, Desenvolvimento Sustentável, Ecossistemas. Disponível em: <http://www.institutocarbonobrasil.org.br/ecossistemas/agua>, acesso em 07 Nov. 2013.

FIRJAN- FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO – FIRJAN. **Manual de Conservação e Reúso de Água na Indústria.** 1^a Edição. Rio de Janeiro: DIM, 2006.

FRANCO JÚNIOR, M.R. **Monitoramento de um sistema de filtração para tratamento de águas residuais de pequenas indústrias.** Projeto de Pesquisa PIBIC 2013.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewater: A review.** Journal of Environmental Management, v. 92, p. 407-418, 2011.

FULAZZAKY, M. A. **Determining the Resistance of Mass Transfer for Adsorption of the Surfactants onto Granular Activated Carbons from Hydrodynamic Column.** Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 832-840, 2011.

GEORGE, A.L.; WHITE, G.F. **Optimization of the methylene blue assay for anionic surfactants added to estuarine and marine water.** Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 10. 1999, p. 2232-2236.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. **“Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino”.** Quim. Nova, Vol. 29, No. 6, 1226-1232, 2006.

HAMEED, B.H. **Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue.** Journal of Hazardous Materials, 162, 939-944 (2009).[

HENNING, E. *et. al.* **Um estudo para a aplicação de gráfico de controle estatístico de processo em indicadores de qualidade da água potável.** In: Congresso Nacional de excelência em Gestão, 7. Rio de Janeiro. Anais, 2011.

KALDERIS, D., KOUTOULAKIS, D., PARASKEVA, P., DIAMADOPoulos, E., OTAL, E., VALLE, J.O., PEREIRA, C.F. **Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse.** *Chemical Engineering Journal*, 144, 42-50 (2008).

LEUSCH, A.; VOLESKY, B. **The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass.** *Journal of biotechnology*. v.43. p. 1-10, 1995.

LIMA, R. B. **Processo para a Produção de Carvão Ativo a partir do Subproduto Resultante da Lixívia Alcalina da Cinza da Casca do Arroz.** Florianópolis-SC. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010. 111 p.

LIMA, N.M. **Aplicação de *moringa oleifera* no tratamento de água com turbidez.** Recife. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, 2015. 57 p.

MORENO, C. et al, “**Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**”. Vol. 42, p.83-94, 2004.

MULQUEEN, P. **Recent advances in agrochemical formulation.** Advances in Colloid and Interface Science. 2003.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Anionic Surfactants in Treated Sewage and Sludges: Risk Assessment to Aquatic and Terrestrial Environments.** *Bioresource Technology*, nº 99, p. 2919-2929, 2008.

OLIVEIRA, V.M.F. “**Melhoria das condições da água através do uso de filtro de areia modificado com biomassa**”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2014.

OLIVEIRA, L.R. “**Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção e coluna de leito fixo com carvão ativado.**” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2014.

OLIVEIRA, L.R., BARROS, M.A., FRANCO JÚNIOR, M.R. **Processo contínuo de adsorção de alumínio em coluna de carvão ativado.** X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá-SP. 2014.

OLIVEIRA, M.M. **Enriquecimento nutricional por bioconversão de resíduos agroindustriais para utilização na alimentação animal.** Tese (Doutorado em engenharia de Processos)- Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2004.

OU, Z. **Separate and combined environmental behaviour of surfactants and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs).** Ou, Z.; Tese de Doutorado, Technische Universität München Institut für Chemie, Germany, 2000.

PARINET, B., LHOTE, A. e LEGUB,B. **Principal component analysis: na appropriate tool for water quality evaluation and management- application to a tropical lake system.** 2004

PAULINO, A.T. “**Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas de efluentes industriais**”. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química, p.17, 2008.

PAVAN, F.A., MAZZOCATO, A.C., GUSHIKEM, Y. **Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent.** *Bioresource Technology*, **99**, 3162-3165 (2008).

PENHA, F.G.. *et.al.* **Aplicação de zeólitas sintéticas como coadjuvante em formulação detergente.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 4, 879-883, 2009.

PENTEADO, J.C.P. **Desenvolvimento e aplicação do método analítico para determinação de LAB em detergentes por SPME-GC/MS.** Tese de doutorado- Universidade de São Paulo. Programa de Pós graduação em, Química. 2005.

PENTEADO, J. C. P., OMAR , A. El S. e CARVALHO, L. R. F. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica.** Química Nova, Vol. 29, nº 5, p. 1038-1046, 2006.

PIVELI, R.P., KATO, T.M., **Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos.** 2006, p.285.

RAMACHANDRAN, S.D., HODSON, P.V., KHAN, C.W., LEE, K. **Oil dispersant increases PAH uptake by fish exposed to crude oil.** Ecotoxicology and Environmental Safety. 2004. V. 59. P.300.

RAMOS, P.H.; GUERREIRO, M.C.; RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. “**Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café**”. Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009.

RAND, G.M. **Fundamental Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment.**, 2^a Ed. Taylor & Francis: USA, cap 31, 1995.

RASTOGI, K., Sahu, J.N., Meikap, B.C., Biswas, M.N. **Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hidrocyclone.** *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 531-540 (2008).

REVOLTA, B.S., ALMEIDA, J. S. M.,FRANCO JÚNIOR, M.R. **Tratamento de águas residuárias domésticas como auxiliar da descontaminação de águas subterrâneas.** III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo. São Paulo. 2013.

ROCHA, N. R. A. F., RIBEIRO, R. L., MERLO, N. P. e FRANCO JUNIOR, M. R. **Oil removing from emulsions using commercial resins.** *J. Chem. Chem. Eng.* **10** (2016) 161-166 doi: 10.17265/1934-7375/2016.04.002.

ROCHA, N.R.A.F., MOURA, A.A.O., FRANCO JUNIOR, M.R. Influência do campo magnético no processo inicial do tratamento de água. *Revista Analytica*. Ano 14. Ed. 84. Ago/set 2016. p.16-19.

RUNGER, G.C., MONTGOMERY, D.C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. LTC. 4^a Ed. 2009.

SALEHIZADEH, H., SHOJAOSADATI, S. A. “**Recursos Hídricos**”. v.37, p.4231, 2003.

SAOUTER, E., PITTINGER, C., FEIJTEL, T. **Aquatic Environmental impact of detergents: From simple to more sophisticated models**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2001. V. 50, p.153-159.

SCOTT, J.M., JONES, M.N. The **biodegradation of surfactants in the environment**. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Biomenbranes*. 2000.v. 1508.p.235-251.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial**. Toledo- PR. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. 99 p.

SINGER, M. M.; TJERDEMA, R. S.; **Fate and effects of the surfactante sodium dodecyl sulfate**. *Reviews of Environmental Contaminations & Toxicology*. 1993, p.133, 185.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GÁRCIA, J. **Removal of Caffeine and Diclofenac on Activated Carbon in Fixed Bed Column**. *Chemical Engineering Research and Design*, In: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>, 2011.

STOLL, A.J., GIGER, W. **Determination of detergent- derived fluorescent whitening agent isomers in lake sediments and surface waters by liquid chromatography**. *Analytical Chemistry*. 1997. V. 69. P. 2594-2599.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. **Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using a Modified Natural Zeolite with CTAB**. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 771-779, 2010.

TRAJANO, G. **Detergente em pó**. *Revista Química e Derivados*. São Paulo, nº 516, p. 24-31, 2011.

UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND – UNICEF. Water, Sanitation and Hygiene. Disponível em: <http://www.unicef.org/wash/>, acesso em: 28 Nov. 2013.

VAN DE PLASSCHE, E.. BRUIJN, J., FEIJTEL, T. **Risk assessment of four major surfactant groups in the Netherlands: application of monitoring data**. *Tenside, surfactants, detergents*. 1997. v. 34. p. 242-249.

VICENTE, J. **Determinação de surfactantes aniônicos em efluentes de postos revendedores de combustíveis da região da Grande Florianópolis**. Santa Catarina (SC).

Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Química Universidade Federal de Santa Catarina. 2004. 27p.

VOGT, C., HEINIG, K. **Trace analyses of surfactants using chromatographic and electrophoretic techniques.** Fersenius Journal of Analytical Chemistry. 1999. v. 363. p. 612.

WARNE, M. S. J., SCHIFKO, A.D. **Toxicity of laundry detergente components to a freshwater cladoceran and their contribution to detergent toxicity.** Ecotoxicology and Environmental Safety. 1999. v. 44. p.196-206.

ZAID, T.A., BENMAZA, K., CHITOUR, C.E. **Sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor.** Chemical Engineerign Journal. v. 76. 2000. p. 99-102.

ZUIN, V.G., LORIATTI, M.C.S., MATHEUS, C.E. **O emprego de parâmetros físicos e químicos para avaliação da qualidade de águas naturais: Uma proposta para a educação química e ambiental na perspectiva CTSA.** Revista Química Nova na Escola, v. 31, n. 1, Fevereiro, 2009.

CAPÍTULO 8

ANEXOS E APÊNDICES

ANEXO (1): DESCRIÇÃO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA (RUNGER & MONTGOMER, 2009)

2.2. EXPERIMENTOS FATORIAIS DE DOIS FATORES

O tipo mais simples de experimento fatorial envolve apenas dois fatores, digamos A e B . Há a níveis do fator A e b níveis do fator B . A Tabela 2.3 mostra o experimento fatorial de dois fatores. Note que há n replicações do experimento e que cada replicação contém todas as ab combinações de tratamento. A observação na ij -ésima célula na k -ésima replicação é denotada por y_{ijk} . Na coleta de dados, as abn observações devem ser obtidas em ordem aleatória. Assim como o experimento de fator único, o fatorial de dois fatores é um planejamento completamente aleatorizado.

As observações podem ser descritas pelo modelo estatístico linear

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a, \\ j = 1, 2, \dots, b, \\ k = 1, 2, \dots, n, \end{cases} \quad (2.1)$$

onde μ é o efeito médio global, τ_i é o efeito do i -ésimo nível do fator A , β_j é o efeito do j -ésimo nível do fator B , $(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito da interação entre A e B e ε_{ijk} é um componente do erro aleatório $NID(0, \sigma^2)$ (distribuído normal e independentemente). Estamos interessados no teste da hipótese de nenhuma significância do efeito do fator A , nenhuma significância do efeito do fator B e nenhuma significância da interação AB . Assim como nos experimentos de fator único, a análise de variância será usada para testar essas hipóteses. Como há dois fatores em estudo, o procedimento usado é chamado de análise de variância de dois critérios.

Tabela 2.3 – Arranjo dos dados para um planejamento fatorial de dois fatores.

Fator A	Fator B			
	1	2	...	b
1	$y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$		$y_{1b1}, y_{1b2}, \dots, y_{1bn}$
2	$y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$		$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots, y_{2bn}$
.				
.				
.				
a	$y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$		$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

2.2.1. Análise Estatística do Modelo de Efeitos Fixos

Suponha que os fatores A e B estejam fixados. Isto é, os a níveis do fator A e os b níveis do fator B são especificamente escolhidos pelo experimentador, e as inferências se referem a

esses níveis, apenas. Nesse modelo, é costume definir os efeitos τ_i , β_j e $(\tau\beta)_{ij}$ como desvios em relação à média, de modo que

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0, \quad \sum_{j=1}^b \beta_j = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = 0 \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij} = 0.$$

Sejam $y_{i..}$ o total das observações sob o i -ésimo nível do fator A, $y_{.j..}$ o total das observações sob o j -ésimo nível do fator B, $y_{ij..}$ o total das observações na ij -ésima célula da Tabela 2.3 e $y_{...}$ o total geral de todas as observações. Defina $\bar{y}_{i..}$, $\bar{y}_{.j..}$, $\bar{y}_{ij..}$ e $\bar{y}_{...}$ como as médias totais de linhas, colunas e células correspondentes. Isto é

$$(2.2) \quad \begin{aligned} y_{i..} &= \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}, & \bar{y}_{i..} &= \frac{y_{i..}}{bn}, & i &= 1, 2, \dots, a, \\ y_{.j..} &= \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}, & \bar{y}_{.j..} &= \frac{y_{.j..}}{an}, & j &= 1, 2, \dots, b, \\ y_{ij..} &= \sum_{k=1}^n y_{ijk}, & \bar{y}_{ij..} &= \frac{y_{ij..}}{n} & i &= 1, 2, \dots, a, \\ & & & & j &= 1, 2, \dots, b \\ y_{...} &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}, & \bar{y}_{...} &= \frac{y_{...}}{abn}. \end{aligned}$$

A soma de quadrados total corrigida pode ser escrita como

$$(2.3) \quad \begin{aligned} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2 &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n [(\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...}) + (\bar{y}_{.j..} - \bar{y}_{...}) + (\bar{y}_{ij..} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j..} + \bar{y}_{...}) + (y_{ijk} - \bar{y}_{ij..})]^2 \\ &= bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2 + an \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{.j..} - \bar{y}_{...})^2 + n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij..} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j..} + \bar{y}_{...})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij..})^2. \end{aligned}$$

Assim, a soma de quadrados total é partitionada em uma soma de quadrados devida às “linhas”, ou fator A (SQ_A), uma soma de quadrados devida às “colunas”, ou fator B (SQ_B), uma soma de quadrados devida à interação entre A e B (SQ_{AB}) e uma soma de quadrados devida ao erro (SQ_E). Note que deve haver, no mínimo, duas replicações para se obter uma soma de quadrados do erro diferente de zero.

A identidade das somas dos quadrados na Equação 2.3 pode ser escrita, simbolicamente, como

$$SQ_T = SQ_A + SQ_B + SQ_{AB} + SQ_E \quad (2.4)$$

Há um total de $abn - 1$ graus de liberdade. Os efeitos principais A e B têm $a - 1$ e $b - 1$ graus de liberdade, enquanto o efeito da interação AB tem $(a - 1)(b - 1)$ graus de liberdade. Dentro de cada uma das ab células na Tabela 2.3 há $n - 1$ graus de liberdade entre as n replicações, e as observações na mesma célula podem diferir apenas devido ao erro aleatório.

Portanto, há $ab(n - 1)$ graus de liberdade para o erro. A razão de cada soma de quadrados no membro direito da Equação 2.4 para seus graus de liberdade é uma *média quadrática*.

Supondo que os fatores A e B estejam fixados, os valores esperados das médias quadráticas são

$$E(MQ_A) = E\left(\frac{SQ_A}{a-1}\right) = \sigma^2 + \frac{bn \sum_{i=1}^a \tau_i^2}{a-1},$$

$$E(MQ_B) = E\left(\frac{SQ_B}{b-1}\right) = \sigma^2 + \frac{an \sum_{j=1}^b \beta_j^2}{b-1},$$

$$E(MQ_{AB}) = E\left(\frac{SQ_{AB}}{(a-1)(b-1)}\right) = \sigma^2 + \frac{n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)},$$

e

$$E(MQ_E) = E\left(\frac{SQ_E}{ab(n-1)}\right) = \sigma^2.$$

Assim, para testar $H_0: \tau_i = 0$ (nenhum efeito do fator linha), $H_0: \beta_j = 0$ (nenhum efeito do fator coluna) e $H_0: (\tau\beta)_{ij} = 0$ (nenhum efeito da interação) devemos dividir a média quadrática correspondente pela média quadrática do erro. Cada uma dessas razões seguirá uma distribuição F , com o número de graus de liberdade do numerador igual ao número de graus de liberdade da média quadrática do numerador e $ab(n - 1)$ graus de liberdade para o denominador, e a região crítica se localizará na cauda superior. O procedimento de teste é arranjado em uma tabela de análise de variância, tal como mostrado na Tabela 2.4.

Obtém-se facilmente as fórmulas computacionais para as somas de quadrados na Equação 2.4. A soma de quadrados total é calculada como

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}. \quad (2.5)$$

Tabela 2.4 – Tabela da Análise de Variância para o Modelo de Efeitos Fixos com dois critérios de classificação.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_0
Tratamentos A	SQ_A	$a - 1$	$MQ_A = \frac{SQ_A}{a-1}$	$\frac{MQ_A}{MQ_E}$
Tratamentos B	SQ_B	$b - 1$	$MQ_B = \frac{SQ_B}{b-1}$	$\frac{MQ_B}{MQ_E}$
Interação	SQ_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	$MQ_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_E}$
Erro	SQ_E	$ab(n - 1)$	$MQ_E = \frac{SQ_E}{ab(n-1)}$	
Total	SQ_T	$abn - 1$		

As somas de quadrados para os efeitos principais são

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{bn} - \frac{y_{...}^2}{abn} \quad (2.6)$$

e

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{an} - \frac{y_{...}^2}{abn} \quad (2.7)$$

Usualmente, calculamos SQ_{AB} em dois passos. Primeiro, calculamos a soma de quadrados entre os totais de celas, a chamada soma de quadrados devida aos “subtotais”:

$$SQ_{subtotais} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{n} - \frac{y_{...}^2}{abn}$$

Essa soma de quadrados contém, também, SQ_A e SQ_B . Portanto, o segundo passo é calcular SQ_{AB} como

$$SQ_{AB} = SQ_{subtotais} - SQ_A - SQ_B \quad (2.8)$$

A soma de quadros do erro é encontrada por subtração como

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{AB} - SQ_A - SQ_B \quad (2.9a)$$

ou

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{subtotais} \quad (2.9b)$$

2.2.3. Uma Observação por Célula

Em alguns casos que envolvem um experimento fatorial de dois fatores podemos ter apenas uma replicação, isto é, apenas uma observação por célula. Nessa situação, há exatamente tantos parâmetros no modelo de análise de variância quantas são as observações, e o número de graus de liberdade do erro é zero. Assim, não é possível testar a hipótese sobre os efeitos principais e interações, a menos que sejam feitas hipóteses adicionais. A hipótese usual é ignorar o efeito de interação e usar a média quadrática da interação como uma média quadrática do erro. Assim, a análise é equivalente à análise usada no planejamento de blocos aleatorizado. Essa hipótese de nenhuma interação pode ser perigosa, e o experimentador deve examinar os dados e os resíduos cuidadosamente em busca de indicação de que há, realmente, interação presente.

2.3. EXPERIMENTOS FATORIAIS GERAIS

Muitos experimentos envolvem mais de dois fatores. Nesta seção, introduzimos o caso em que há a níveis do fator A , b níveis do fator B , c níveis do fator C e assim por diante, arranjados em um experimento fatorial. Em geral, haverá um total de $abc \dots n$ observações se houver n replicações do experimento completo.

Por exemplo, considere o experimento de três fatores como modelo subjacente

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (2.22)$$

$\begin{cases} i = 1, 2, \dots, a, \\ j = 1, 2, \dots, b, \\ k = 1, 2, \dots, c \\ l = 1, 2, \dots, n \end{cases}$

Supondo que A, B e C sejam fixados, a Tabela 2.10 mostra a análise de variância. Note que deve haver, no mínimo, duas replicações ($n \geq 2$) para se calcular a soma de quadrados do erro. Os testes F para efeitos principais e interações seguem diretamente das médias quadráticas esperadas.

Obtém-se facilmente fórmulas de cálculo para as somas de quadrados da Tabela 2.10. A soma de quadrados total é, usando a notação “ponto”,

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{\bar{y}^2}{abcn} \quad (2.23)$$

A soma de quadrados para os efeitos principais se calcula a partir dos totais para fatores $A(y_{i...})$, $B(y_{j...})$ e $C(y_{..k})$ como segue:

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i...}^2}{bcn} - \frac{\bar{y}^2}{abcn} \quad (2.24)$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{..j}^2}{acn} - \frac{\bar{y}^2}{abcn} \quad (2.25)$$

$$SQ_C = \sum_{k=1}^c \frac{y_{..k}^2}{abn} - \frac{\bar{y}^2}{abcn} \quad (2.26)$$

Tabela 2.10 - Análise de Variância para o Modelo de Efeitos Fixos de Três Fatores.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Média Quadrática Esperada	F_0
A	SQ_A	$a - 1$	MQ_A	$\sigma^2 + \frac{bcn \sum \tau_i^2}{a-1}$	$\frac{MQ_A}{MQ_E}$
B	SQ_B	$b - 1$	MQ_B	$\sigma^2 + \frac{acn \sum \beta_j^2}{b-1}$	$\frac{MQ_B}{MQ_E}$
C	SQ_C	$c - 1$	MQ_C	$\sigma^2 + \frac{abn \sum \gamma_k^2}{c-1}$	$\frac{MQ_C}{MQ_E}$
AB	SQ_{AB}	$(a-1)(b-1)$	MQ_{AB}	$\sigma^2 + \frac{cn \sum \sum (\tau\beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)}$	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_E}$
AC	SQ_{AC}	$(a-1)(c-1)$	MQ_{AC}	$\sigma^2 + \frac{bn \sum \sum (\tau\gamma)_{ik}^2}{(a-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{AC}}{MQ_E}$
BC	SQ_{BC}	$(b-1)(c-1)$	MQ_{BC}	$\sigma^2 + \frac{an \sum \sum (\beta\gamma)_{ik}^2}{(b-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{BC}}{MQ_E}$
ABC	SQ_{ABC}	$(a-1)(b-1)(c-1)$	MQ_{ABC}	$\sigma^2 + \frac{n \sum \sum \sum (\tau\beta\gamma)_{ijk}^2}{(a-1)(b-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{ABC}}{MQ_E}$
Erro	SQ_E	$abc(n-1)$	MQ_E	σ^2	
Total	SQ_T	$abcn - 1$			

Para calcular as somas de quadrados da interação de dois fatores são necessários os totais para as células $A \times B$, $A \times C$ e $B \times C$. Pode ser útil transformar a tabela de dados original em três tabelas de duas entradas para os cálculos desses totais. As somas de quadrados são

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij..}^2}{cn} - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SQ_A - SQ_B = SQ_{subtotais(AB)} - SQ_A - SQ_B \quad (2.27)$$

$$SQ_{AC} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{y_{i..k.}^2}{bn} - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SQ_A - SQ_C = SQ_{subtotais(AC)} - SQ_A - SQ_C \quad (2.28)$$

$$SQ_{BC} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{.jk.}^2}{an} - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SQ_B - SQ_C = SQ_{subtotais(BC)} - SQ_B - SQ_C \quad (2.29)$$

A soma de quadrados da interação de três fatores é calculada a partir dos totais de células de três entradas $y_{ij.}$ como

$$SQ_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk.}^2}{n} - \frac{y_{...}^2}{abcn} - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC} \quad (2.30a)$$

$$= SQ_{subtotais(ABC)} - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC} \quad (2.30b)$$

A soma de quadrados do erro pode ser encontrada subtraindo-se a soma de quadrados para cada efeito e interação principais da soma total de quadrados, ou por

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{Subtotais(ABC)} \quad (2.31)$$

APÊNDICE (A1): TABELAS DE DADOS EXPERIMENTAIS USADOS NA ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tabela A1.1- Dados experimentais do parâmetro concentração, CA mesh 48, reator batelada.

TEMPO DE DECANTAÇÃO						
ROTAÇÃO	15 min			30 min		
	TEMPO AGITAÇÃO			TEMPO AGITAÇÃO		
	30 min	45 min	60 min	30 min	45 min	60 min
200 rpm	1,136052	0,45089	0,233712	1,435897	0,373827	0,284153
	0,953902	0,408855	0,344402	0,930083	0,889449	0,438279
400 rpm	1,150063	0,321984	0,303769	1,117837	0,29256	0,303769
	1,263556	0,445285	0,555976	0,988931	0,397646	0,404652
600 rpm	1,075802	0,059969	0,123021	1,277568	0,29256	0,145439
	0,920275	0,446686	0,488721	0,895054	0,462099	0,06137

Tabela A1.2- Dados experimentais do parâmetro turbidez, CA mesh 48, reator batelada.

TEMPO DE DECANTAÇÃO						
ROTAÇÃO	15 min			30 min		
	TEMPO AGITAÇÃO			TEMPO AGITAÇÃO		
	30 min	45 min	60 min	30 min	45 min	60 min
200 rpm	1,04	2,6	1,07	0,85	2,08	1,06
	1,36	2,71	0,98	0,93	2,03	0,97

400 rpm	2,04	1,49	1,09	2,24	1,72	0,24
	1,38	0,23	0,43	1,56	0,84	0,79
600 rpm	1,82	2,37	1,5	2,25	1,98	1,34
	1,48	1,28	0,27	1,29	1,02	0,92

Tabela A1.3- Dados experimentais do parâmetro condutividade, CA mesh 48, reator batelada.

		TEMPO DE DECANTAÇÃO					
		15 min			30 min		
ROTAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO			TEMPO AGITAÇÃO		
		30 min	45 min	60 min	30 min	45 min	60 min
200 rpm	3,1	2,1	2,1	2,2	2	1,6	
	2	2,2	1,7	1,3	2,2	1,7	
400 rpm	2,8	2,5	6,7	1,9	2,3	6,6	
	2,1	2,1	1,5	0,9	2,1	2,2	
600 rpm	2,7	2,2	1,8	2	2,1	1,7	
	2,2	2	1,4	0,8	1,9	1,5	

Tabela A1.4- Dados experimentais do parâmetro concentração, CA mesh 60, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	0,26336	0,14837	0,48913	0,17782	0,40359	0,18483	0,52559	0,16099
	0,25494	0,08666	0,38256	0,07545	0,31104	0,1708	0,3475	0,59571
400 rpm	0,39097	0,14696	0,43865	0,21147	0,36432	0,13294	0,50035	0,20586
	0,25354	0,07264	0,35451	0,14276	0,38396	0,12593	0,42182	0,1105
600 rpm	0,34049	0,14276	0,31384	0,2283	0,36432	0,12032	0,4078	0,17922
	0,25354	0,15818	0,37835	0,15257	0,32927	0,18342	0,34469	0,16519

Tabela A1.5- Dados experimentais do parâmetro turbidez, CA mesh 60, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	0,71	0,65	0,65	0,55	0,89	0,48	0,59	0,61
	0,77	0,37	0,65	0,33	0,71	0,07	1,15	0,16

400 rpm	0,55	0,44	0,57	0,55	0,95	0,48	0,38	0,48
	0,89	0,51	0,93	0,38	1,14	0,24	0,02	0,36
600 rpm	0,9	0,56	1,03	0,68	1,1	0,58	1,01	0,37
	0,68	0,45	0,62	0,21	0,49	0,2	0,92	0,1

Tabela A1.6- Dados experimentais do parâmetro condutividade, CA mesh 60, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	2,2	1,8	1,2	1,5	1,7	1,7	1,5	1,7
	2,8	1	2,4	2,9	2,5	1,1	2,4	1,7
400 rpm	3,1	1,7	3,3	2,1	1,8	2	2,9	2
	2,2	2,7	1,9	2,3	2,2	2,3	1,8	2,3
600 rpm	3,4	1,3	2,1	1,9	2,2	1,7	1,2	1,9
	1,9	1	2,8	1	1,7	2,6	2,6	1,2

Tabela A1.7- Dados experimentais do parâmetro concentração, CA mesh 100, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	0,069777	0,120219	0,075382	0,257531	0,160852	0,135631	0,166456	0,169259
	0,177666	0,187474	0,132829	0,052963	0,176265	0,138434	0,198683	0,069777
400 rpm	0,166456	0,107608	0,18327	0,106207	0,12162	0,104806	0,08519	0,110411
	0,079585	0,151044	0,104806	0,113213	0,08519	0,045958	0,138434	0,050161
600 rpm	0,102004	0,12162	0,08519	0,080986	0,057167	0,038952	0,054365	0,040353
	0,071178	0,054365	0,148242	0,080986	0,068376	0,071178	0,086591	0,137032

Tabela A1.8- Dados experimentais do parâmetro turbidez, CA mesh 100, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h

200 rpm	0,35	0,67	0,44	0,48	0,17	0,65	0,33	0,26
	0,63	1,01	0,6	0,67	0,21	0,54	0,02	0,32
400 rpm	0,38	0,93	0,24	0,85	0,16	0,69	0,08	0,89
	0,53	1,06	0,02	0,75	0,75	1,07	0,02	0,36
600 rpm	0,34	1,04	0,02	1,13	0,15	0,71	0,02	0,55
	0,6	0,93	0,02	1,29	0,11	0,44	0,16	0,58

Tabela A1.9- Dados experimentais do parâmetro condutividade, CA mesh 100, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	2	3,4	2,4	2,8	2,6	2,6	2,4	3,6
	2,3	3,6	2,7	3,8	2,5	3,2	2,3	3,4
400 rpm	2,2	3,9	2,5	3,8	2,3	3,8	2,4	3,7
	2,5	3,8	2,6	3,5	2,4	3,7	2,5	3,5
600 rpm	2	3,1	1,8	2,6	2,2	3,1	2,2	3,6
	2,5	3,8	2,5	3,2	2,4	3,6	2,4	3,5

Tabela A1.10- Dados experimentais do parâmetro concentração, CA mesh 115, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	0,043155	0,045958	0,044557	0,045958	0,038952	0,037551	0,051562	0,062771
	0,051562	0,076783	0,054365	0,062771	0,037551	0,040353	0,037551	0,038952
400 rpm	0,051562	0,062771	0,086591	0,041754	0,040353	0,132829	0,123021	0,160852
	0,094998	0,132829	0,044557	0,160852	0,08519	0,132829	0,043155	0,132829
600 rpm	0,044557	0,160852	0,041754	0,160852	0,038952	0,104806	0,103405	0,132829
	0,075382	0,118817	0,079585	0,125823	0,054365	0,104806	0,043155	0,160852

Tabela A1.11- Dados experimentais do parâmetro turbidez, CA mesh 115, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO			
	21 h	22 h	23 h	24h

TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	1,58	1,25	1,52	2,67	1,25	1,37	1,46	1,65
	1,78	1,37	1,44	1,49	1,27	1,41	1,33	1,49
400 rpm	0,77	1,17	0,66	1,5	0,77	1	0,26	0,97
	2,14	2	2,02	2,3	1,55	1,3	1,88	1,65
600 rpm	0,76	0,81	0,4	1,2	0,61	1,4	0,02	1,1
	2,69	2,2	2,46	2,7	1,84	2,5	2,87	2,5

Tabela A1.12- Dados experimentais do parâmetro condutividade, CA mesh 115, reator batelada.

ROTAÇÃO	TEMPO DECANTAÇÃO							
	21 h		22 h		23 h		24h	
	TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO		TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h	1h	2h	1h	2h	1h	2h
200 rpm	10,4	9,7	9,6	11,7	8,9	7,6	10,6	7,7
	5,2	6,1	6	6,7	5,7	7,4	5,2	7,3
400 rpm	11,8	7,4	11,7	7,5	11,4	8,4	10,8	7,4
	6,4	7	6,7	7,2	6,9	8,2	6,5	7,1
600 rpm	10,7	7,7	7,2	8,5	9,6	9,4	11	11,4
	6,1	7,6	6,4	8,1	6,5	8,1	6,4	10,1

Tabela A1.13- Dados experimentais do parâmetro concentração, comparação dos mesh's: 60, 100 e 115 em reator batelada.

MESH	TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h
60	0,438279	0,211293
	0,35421	0,142637
100	0,18327	0,106207
	0,104806	0,113213
115	0,086591	0,041754
	0,044557	0,160852

Tabela A1.14- Dados experimentais do parâmetro turbidez, comparação dos mesh's: 60, 100 e 115 em reator batelada.

MESH	TEMPO AGITAÇÃO
------	----------------

	1h	2h
60	0,57	0,55
	0,93	0,38
100	0,24	0,85
	0,02	0,75
115	0,66	1,5
	2,02	2,3

Tabela A1.15- Dados experimentais do parâmetro condutividade, comparação dos mesh's: 60, 100 e 115 em reator batelada.

MESH	TEMPO AGITAÇÃO	
	1h	2h
60	3,3	2,1
	1,9	2,3
100	2,5	3,8
	2,6	3,5
115	11,7	7,5
	6,7	7,2

Tabela A1.16- Dados experimentais do parâmetro concentração, resinas: ANI, CAT e MIST em reator batelada.

RESINA	ROTAÇÃO					
	200 rpm			600 rpm		
	TEMPO DECANTAÇÃO					
	8h	20h	22h	8h	20h	22h
ANI	0,114614	0,125823	0,110411	0,131428	0,050161	0,059969
CAT	0,324786	0,54897	0,600813	0,166456	0,123021	0,436878
MIST	0,0978	0,062771	0,110411	0,120219	0,117416	0,145439

Tabela A1.17- Dados experimentais do parâmetro turbidez, resinas: ANI, CAT e MIST em reator batelada.

RESINA	ROTAÇÃO					
	200 rpm			600 rpm		
	TEMPO DECANTAÇÃO					
	8h	20h	22h	8h	20h	22h
ANI	1	1,19	0,22	0,94	0,65	0,27
CAT	0,71	0,58	0,17	0,45	0,61	0,69
MIST	0,89	0,44	0,51	0,6	0,22	0,55

Tabela A1.18- Dados experimentais do parâmetro condutividade, resinas: ANI, CAT e MIST em reator batelada.

RESINA	ROTAÇÃO					
	200 rpm			600 rpm		
	TEMPO DECANTAÇÃO					
	8h	20h	22h	8h	20h	22h
ANI	2,9	2,3	2,7	2,6	2,8	2,8
CAT	7,6	7,6	7,2	7,3	6,6	6,8
MIST	0,9	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6

Tabela A1.19- Dados experimentais do parâmetro concentração, comparação da massa de CA mesh's 115 e 300 em reator batelada.

MESH	MASSA CA			
	0,15 g		0,30 g	
	TEMPO DECANTAÇÃO			
	22h	24h	22h	24h
115	0,061370324	0,073980664	0,073980664	0,066974919
300	0,075381813	0,078184111	0,125823175	0,057166877

Tabela A1.20- Dados experimentais do parâmetro turbidez, comparação da massa de CA mesh's 115 e 300 em reator batelada.

MESH	MASSA CA			
	0,15 g		0,30 g	
	TEMPO DECANTAÇÃO			
	22h	24h	22h	24h
115	1,43	1,45	4,14	3,95
300	5,65	5,57	6,7	6,3

Tabela A1.21- Dados experimentais do parâmetro condutividade, comparação da massa de CA mesh's 115 e 300 em reator batelada.

MESH	MASSA CA			
	0,15 g		0,30 g	
	TEMPO DECANTAÇÃO			
	22h	24h	22h	24h
115	6,8	8,7	10,8	11
300	7,9	7,8	11,7	10,9

Tabela A1.22- Dados experimentais do parâmetro concentração, CA mesh's: 48,60,100 e 300 em reator leito fixo.

MESH	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
48	0,263136	0,249124	0,201485	0,152445	0,153846	0,117416	0,180468	0,24352
60	0,249124	0,2197	0,194479	0,166456	0,152445	0,166456	0,187474	0,214096
100	0,298164	0,230909	0,190276	0,120219	0,15805	0,062771	0,075382	0,117416
300	0,335996	0,221101	0,148242	0,156648	0,089393	0,059969	0,075382	0,106207

Tabela A1.23- Dados experimentais do parâmetro turbidez, CA mesh's: 48,60,100 e 300 em reator leito fixo.

MESH	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
48	0,36	0,14	0,02	0,15	0,02	0,29	0,02	0,22
60	0,45	0,16	0,4	0,02	0,02	0,02	0,12	0,16
100	0,41	0,33	0,2	0,02	0,23	0,26	0,31	0,06
300	0,69	0,52	0,44	0,35	0,31	0,47	0,41	0,35

Tabela A1.24- Dados experimentais do parâmetro condutividade, CA mesh's: 48,60,100 e 300 em reator leito fixo.

MESH	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
48	18,6	7,5	6,1	4,5	3,9	3,5	3,1	2,9
60	36,6	13,2	8,4	5,8	5	4,4	4,4	3,2
100	5,2	4,5	4,3	4,3	5,1	4,1	4,1	3,9
300	17,1	15,5	14	13,7	13,7	12,4	12,2	11,1

Tabela A1.25- Dados experimentais do parâmetro concentração, resinas: ANI, CAT e MIST em reator leito fixo.

RESINA	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
ANI	0,1265	0,141	0,08	0,064	0,1195	0,156	0,1205	0,139
CAT	0,213	0,226	0,331	0,263	0,206	0,296	0,299	0,262
MIST	0,107	0,103	0,064	0,082	0,116	0,072	0,085	0,089

Tabela A1.26- Dados experimentais do parâmetro turbidez, resinas: ANI, CAT e MIST em reator leito fixo.

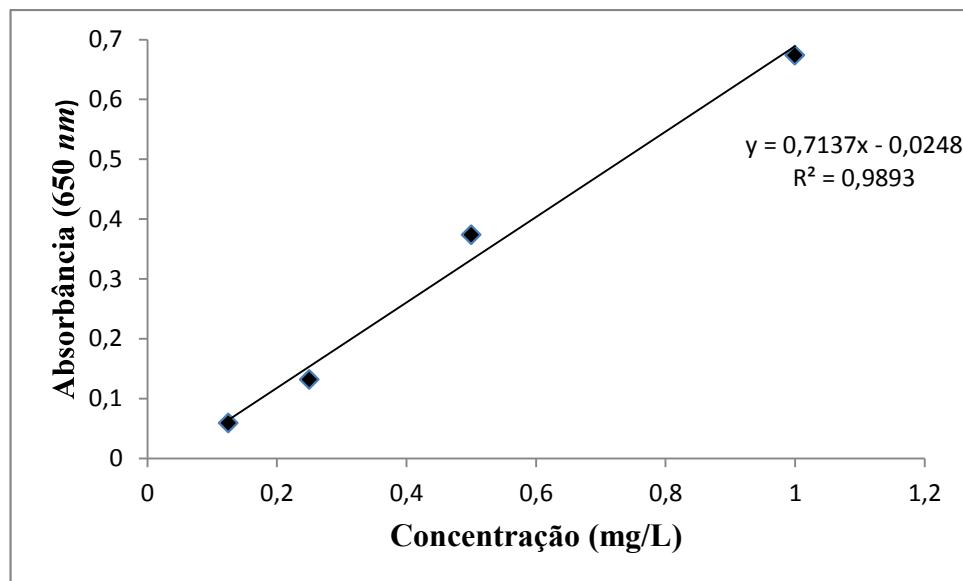
RESINA	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
ANI	0,211994	0,23231	0,14684	0,124422	0,202186	0,253328	0,203587	0,229508
CAT	0,333193	0,351408	0,498529	0,403251	0,323385	0,449489	0,453692	0,40185

MIST	0,184671	0,179067	0,124422	0,149643	0,197282	0,135631	0,153846	0,159451
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Tabela A1.27- Dados experimentais do parâmetro condutividade, resinas: ANI, CAT e MIST em reator leito fixo.

RESINA	TEMPO DE FILTRAÇÃO							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
ANI	5,8	3,4	3,75	3,9	3,85	3,4	3,9	3,75
CAT	14,9	6,3	7,3	7,1	7,1	3,3	4	4,4
MIST	14	0,8	0,7	0,8	0,8	1,3	0,8	0,7

APÊNDICE (A2): CURVA DE CALIBRAÇÃO: CONCENTRAÇÃO DE LAS EM FUNÇÃO DA ABSORBÂNCIA



APÊNDICE (A3): PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS REGIONAIS, NACIONAIS, INTERNACIONAIS E REVISTAS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

✓ Congressos Regionais:

IX CICURV: Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde (2015)

Título: Seleção do melhor mesh de carvão ativo utilizado na remoção de surfactante de água residual. **(Apresentação Oral)**

Autores: Nadine Pereira Merlo, Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha, Moilton Ribeiro Franco Junior.

X CICURV: Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde (2016)

Título: Triagem do melhor mesh de carvão ativo utilizado na remoção de tensoativos de água residual.

Autores: Nadine Pereira Merlo, Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha, Moilton Ribeiro Franco Junior, Alex Anderson de Oliveira Moura.

X CICURV: Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde (2016)

Título: Identificação da melhor massa de resina aniónica utilizada na remoção de surfactante.

Autores: Nadine Pereira Merlo, Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha, Moilton Ribeiro Franco Junior.

✓ **Congressos Nacionais:**

XIX COBEQ: Congresso Brasileiro de Engenharia Química 09 a 12 de setembro 2012- Búzios-RJ

Título: Redução do teor de chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente.

Autores: Juliano S. ALMEIDA, Nattácia R. A. F ROCHA, Arley. S. ROSSI e Moilton. R. FRANCO Jr

28 Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária 04 a 08 de outubro 2015- Rio de Janeiro-RJ

TÍTULO: Avaliação da velocidade e do tempo de agitação de água residual proveniente de indústrias de produtos de limpeza na adsorção de surfactantes. **(Apresentação Oral)**

Autores: Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha, Moilton Ribeiro Franco Júnior, Nadine Pereira Merlo, Alex Anderson de Oliveira Moura e Weliton Eduardo Lima de Araujo.

XIII Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas, 21 a 23 de setembro de 2016.

Título: Efeito do campo magnético no processo de coagulação para tratamento de água contaminada com LAS.

Autores: Nattácia R. A. Felipe Rocha, Alex Anderson O. Moura, Nadine Pereira Merlo e Moilton R. Franco Junior.

XIII Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas, 21 a 23 de setembro de 2016.

Título: Influência do campo magnético no processo inicial do tratamento de água.

Autores: Nattácia R. A. Felipe Rocha, Alex Anderson O. Moura, Nadine P. Merlo e Moilton R. Franco Junior.

✓ **Congressos Internacionais:**

2º Iberoamericano de Adsorción, 27 a 30 de abril de 2015, Cartagena- Colombia

Título: Effects of stirring and time decanting in the surfactant removal from aqueous solutions onto activated carbon. **(submetido)**

Autores: Nadine Pereira Merlo, Nattácia R. de A. Felipe Rocha, Moilton R. Franco Junior

IV Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo 5 e 6 de outubro de 2015, São Paulo- Brasil

Título: Estudo da remoção de surfactante de água residuária através da adição de agentes químicos. **(submetido)**

Autores: Nadine Pereira Merlo, Nattácia R. de A. Felipe Rocha, Moilton R. Franco Junior

✓ **Revista Nacional:**

Revista: Analytica; Edição: 84; Ano: 2016; Páginas: 16-19;

Título: Influência do campo magnético no processo inicial de tratamento de água

Autores: Nattácia R. de Araujo F. Rocha, Alex Anderson de O. Moura e Moilton R. Franco Júnior

Revista: Analytica; Edição: 59; Ano: 2012; Páginas: 73-75;

Título: Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente.

Autores: Juliano da Silva M. de Almeida, Moilton R. Franco Júnior, Nattácia R. de Araujo F. Rocha e Arley S. Rossi.

✓ **Revista Internacional:**

Revista: Jurnal Chemistry and Chemical Engineering; Volume: 10; Ano: 2016; Qualis: B2; Páginas: 161-166; doi: 10.17265/1934-7375/2016.04.002

Título: Oil Removing from Emulsions Using Commercial Resins

Autores: Nattácia Rodrigues de Araujo Felipe Rocha, Renyston Lima Ribeiro, Nadine Pereira Merlo and Moilton Ribeiro Franco Junior.

Revista: American Journal of Environmental Engineering, Ano: 2013; Volume: 3(4); Páginas: 195-198; DOI: 10.5923/j.ajee.20130304.05

Título: Treating Domestic Greywater and Expectations to be Reused

Autores: Juliano S. Almeida, Nattácia. R. A. F Rocha, Moilton. R. Franco Junior