

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Talita Ferreira de Rezende Costa

**INVESTIGAÇÃO DE DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO UTILIZANDO
COAGULANTES E AUXILIARES DE COAGULAÇÃO DE FONTES
RENOVÁVEIS**

Uberlândia
2013

Talita Ferreira de Rezende Costa

**INVESTIGAÇÃO DE DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO UTILIZANDO
COAGULANTES E AUXILIARES DE COAGULAÇÃO DE FONTES
RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada como exigência
para obtenção do grau de Mestrado em
Química da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Uberlândia
2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 172/COPGQ.

DATA: 29/04/2013

DISCENTE: Talita Ferreira de Rezende Costa

MATRÍCULA: 11112QMI015

TÍTULO DO TRABALHO: Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis.

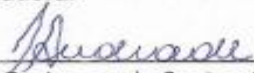
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

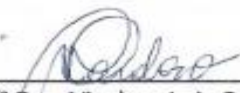
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

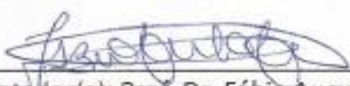
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Tratamento de efluente gerado em lavanderia industrial por flotação por ar dissolvido e de obtenção de nanocompósitos adsorventes de contaminantes de efluentes industriais.

Às quatorze horas e trinta minutos do dia vinte e nove de abril do ano dois mil e treze, no Auditório 50-A do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Leonardo Santos Andrade, da Universidade Federal de Goiás, Vicelma Luiz Cardoso, da Faculdade de Engenharia Química da UFU e Fábio Augusto do Amaral, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será INVESTIGAÇÃO DE DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO UTILIZANDO COAGULANTES E AUXILIARES DE COAGULAÇÃO DE FONTES RENOVÁVEIS.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade – UFG


Profª Dra. Vicelma Luiz Cardoso –
FEQU/UFU


Orientador(a): Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral – IQUFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tudo que tem feito em minha vida, me guiando e cuidando de todos os detalhes que me trazem a este momento tão especial.

Aos meus pais, Diva e João, por todo apoio carinho e dedicação que têm por mim; pelas palavras de incentivo nas horas difíceis e decisões importantes que tive de tomar ao longo desta trajetória.

Em especial, a meu marido Fabiano que acreditou em mim, incentivando e apoiando todas as decisões que tive de tomar ao longo do processo.

Ao meu querido orientador Fábio que me acolheu prontamente no grupo de pesquisa e por vezes fez mais que simplesmente orientar, se tornando um grande amigo. Obrigada por acreditar, incentivar, torcer e possibilitar que este momento se tornasse realidade em minha vida.

Aos companheiros de pesquisa do LAETE, agradeço por todos os momentos que tivemos juntos, dos mutirões nos laboratórios até as festas, nós nos mantivemos unidos e com espírito de cooperação vivo para crescermos juntos.

Ao Laboratório de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia, pela parceria firmada com o LAETE.

A FAPEMIG por possibilitar o desenvolvimento da pesquisa pelo apoio financeiro no projeto APQ 02279-10.

Bem aventurado o homem que suporta com perseverança a provação: porque depois de ter sido aprovado, receberá a coroa da vida, a qual o Senhor prometeu aos que o amam.

Tiago, 1:12

RESUMO

O presente trabalho investigou os diagramas de coagulação, utilizando o coagulante orgânico tanino, proveniente de fonte renovável, associado ou não, ao coagulante inorgânico sulfato de alumínio e aos auxiliares de coagulação aluminato de sódio (inorgânico) e hemicelulose catiônica (de fonte renovável) para o tratamento de efluente de lavanderia industrial. A metodologia consistiu na retirada de óleos e graxas, seguida de filtração e ajuste de pH e aplicação dos coagulantes e auxiliares em diversas concentrações. O coagulante tanino possui maior eficácia na remoção de turbidez em pHs ácidos (3 a 5) quando utilizado em concentrações superiores a 1000 ppm possivelmente, atuando sob os mecanismos de adsorção e formação de pontes e adsorção e neutralização de cargas. Quando associado ao aluminato de sódio em proporção 3:1 ((v/v) tanino/aluminato de sódio), permitiu maiores remoções de turbidez em regiões ácidas para duas faixas de concentração (menores que 1500 ppm e maiores que 3750 ppm), indicando que a interação entre o tanino e aluminato de sódio não é favorável para se desfazer e interagir com as partículas do efluente. A associação do tanino com o sulfato de alumínio apresentou as maiores remoções de turbidez em todas as faixas de pH e concentrações investigadas, possivelmente, por uma interação entre o cátion Al^{3+} e as hidroxilas ligadas ao anel benzênico do tanino formando um quelato com maior estabilidade e interação com as partículas suspensas, estabilizando os flocos formados por esta interação. A adição da hemicelulose catiônica oferece melhorias para remoção de turbidez na região de pHs básicos (pior atuação do tanino) proporcionado pelo tanino, porém sua ação está condicionada a eficácia do tanino no processo de coagulação. As possíveis interações entre a hemicelulose e o efluente sugerem interações do tipo pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo. O uso dos taninos associado à hemicelulose catiônica permite o tratamento do efluente de lavanderia industrial com a formação de um lodo de maior biodegradabilidade, sendo esta uma vantagem do ponto de vista da sustentabilidade.

Palavras-chave: tanino, diagramas de Coagulação, Hemicelulose Catiônica e Efluente de Lavanderia Industrial.

ABSTRACT

This study investigated the coagulation diagrams using tannin as organic coagulant, from renewable source, associated or not, to the inorganic coagulant aluminium sulphate and to coagulation auxiliaries sodium aluminate (inorganic) and cationic hemicellulose (from renewable source) for treatment of industrial laundry effluent. The methodology consisted of removing oils and greases, followed by filtration, pH adjustment, and application of the coagulants and auxiliaries at various concentrations. Coagulant tannin is mostly effective in removing turbidity in acid pH's (3 to 5) when used at concentrations higher than 1000 ppm, possibly acting under the adsorption mechanisms and formation of bridges, and adsorption, and charge neutrality. When associated to sodium aluminate at ratio 3:1 (v/v) tannin, sodium aluminium oxide), it permitted larger removals of turbidity on acid regions for two ranges of concentration (lower than 1500 ppm and higher than 3750 ppm), indicating that the tannin/sodium aluminium oxide interaction is not favourable to undo itself and interact with the effluent particles. The association of tannin with aluminium sulphate presented the largest removals of turbidity at all pH ranges and concentrations investigated, possibly by an interaction between cation Al^{3+} and the hydroxyls bonded to the tannin benzene ring forming a chelate with more stability and interaction with suspended particles, stabilizing the flocs formed by this interaction. The addition of cationic hemicellulose offers improvements to the removal of turbidity at the basic pH region (worst tannin performance) provided by tannin, however, its action is conditioned to the tannin efficiency in the coagulation process. The possible interactions between the hemicellulose and the effluent suggest interactions of the type hydrogen bridges and dipole-dipole interactions. The use of tannins associated to cationic hemicellulose allows treatment of industrial laundry effluent with formation of sludge of more biodegradability, which is an advantage from the sustainability point-of-view.

Keywords: tannin, coagulation diagrams, cationic hemicellulose and industrial laundry effluent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Adaptação esquemática da formação de um colóide pelo Modelo da Dupla Camada Elétrica.....	22
Figura 2 - Estrutura fundamental para os principais flavan-3-ol (flavonóides)	29
Figura 3 - Unidade de flavonóide presente na Mimosa (<i>Acacia</i>) e Pinhos..	30
Figura 4 - Mecanismo de formação do tanino catiônico – Reação de Mannich.....	31
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura básica dos taninos em solução aquosa e possíveis interações moleculares indicadas por P	32
Figura 6 - Estrutura do sal quaternário de amônio polimerizado (estrutura tânica polimerizada).....	33
Figura 7 - Estrutura representativa de uma das principais hemiceluloses encontradas em madeira coníferas	36
Figura 8 - Fluxograma com as etapas de trabalho para estabelecer uma metodologia para o uso de tanino no tratamento de lavanderia industrial.	45
Figura 9 - Fluxograma da cationização da hemicelulose natural	47
Figura 10 - Proposta de fluxograma das etapas investigadas nos ensaios de jarro (<i>Jar Test</i>) para determinação da metodologia de tratamento.....	49
Figura 11 - Foto ilustrativa do: a) efluente com a presença de óleos e graxas e b) efluente com a separação de óleos graxas.	54
Figura 12 - a) Volume de Lodo formado por classe de tanino, b) Índice de Turbidez por classe de taninos.....	56
Figura 13 - Valores de concentração (em ppm) utilizados em ensaios por classe de tanino.....	57
Figura 14 - Gráfico de superfície 3D relacionando pH de coagulação dosagem de coagulante e percentual de remoção de turbidez).	59
Figura 15 - Gráfico de superfície 2D relacionando pH de coagulação dosagem de coagulante e percentual de remoção.	59
Figura 16 - Fotos ilustrativas do efluente apenas com alcalinizante pré-coagulação (esquerda) e efluente após adição de tanino concentração 50 ppm (direita).	63
Figura 17 - Foto ilustrativa do efluente após a adição de alcalinizante e de tanino com a presença de flocos com duas colorações distintas.....	64
Figura 18 - Fotos ilustrativas do efluente de lavanderia industrial em todas as faixas de pH após a adição de coagulante tanino a) em concentração 50 ppm e b) em concentração 7500 ppm.	65

Figura 19 - Gráfico de superfície 3D relacionando pH de coagulação com a concentração de coagulante e percentual de remoção de turbidez do efluente tratado com Sulfato de Alumínio.....	67
Figura 20 - Gráfico de superfície 2D relacionando pH de coagulação com a concentração de coagulante e percentual de remoção de turbidez do efluente tratado com Sulfato de Alumínio.....	67
Figura 21 - Fotos ilustrativas do efluente de lavanderia industrial em todas as faixas de pH após a adição de 7500 ppm de: a) tanino e b) sulfato de alumínio.....	68
Figura 22 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 5000 ppm proporção 1:1 (v/v).....	72
Figura 23 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 2500 ppm proporção 3:1 (v/v).....	74
Figura 24 - Fotos ilustrativas de: a) ensaio do diagrama referência com adição tanino em 4000 ppm; e b) ensaio de diagrama com adição de tanino conjunto com aluminato de sódio na concentração 3750 ppm de tanino e aluminato de sódio 2500 ppm na proporção 3:1 (v/v)..	75
Figura 25 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 7500 ppm proporção 1:3 (v/v).....	77
Figura 26 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 5000 ppm proporção 1:1 (v/v).	81
Figura 27 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 2500 ppm proporção 3:1 (v/v).....	83
Figura 28 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 7500 ppm proporção 1:3 (v/v).)	84
Figura 29 - Fotos ilustrativas das etapas tratamento pelo uso associado do tanino (1500 ppm) e sulfato de alumínio (2500 ppm) representando o efluente: a) após ajuste de pH entre 3 e 10; b) após adição da mistura de coagulantes (tanino e sulfato de alumínio) e c) após filtração.	85
Figura 30 - Representação esquemática simplificada para formação do quelato entre a estrutura química do tanino e do cátion trivalente de alumínio I.	87
Figura 31 - Variação da remoção do índice de turbidez em função do pH para aplicação de tanino (coagulante) e poliacrilamida (auxiliar de coagulação) comparado ao tanino (coagulante) e a hemicelulose catiônica (auxiliar de coagulação) no tratamento de efluente de lavanderia industriall.	89

Figura 32 - Variação de índice de turbidez em função do pH conforme adição de coagulante a) aplicação de tanino em concentrações de 50 ppm a 8000 ppm; a) uso de tanino com concentrações variando de 50ppm a 8000 ppm e adição de hemicelulose catiônica 8 ppm no tratamento de efluente de lavanderia industrial.I. .91

Figura 33 - Variação de remoção de turbidez em função do pH para aplicação de tanino 6 (coagulante) e posterior adição de hemicelulose catiônica a) 200 ppm, b) 400 ppm, c) 800 ppm, d) 1600 ppm. 94

Figura 34 - Variação do índice de turbidez em função de a) pH e b) dosagem de coagulante; Condições de misturas: Alcalinização com Hidróxido de Cálcio ($Gm= 120\text{ s}^{-1}$ e $Tm= 2\text{ min}$), Coagulação ($Gm= 50\text{ s}^{-1}$ e $Tm= 2\text{ min}$) e Floculação com 2,0 ppm de Polieletrólito Aniônico ($Gf= 20\text{ s}^{-1}$ e $Tm= 10\text{ min}$); Tempo de sedimentação: 30 min; Turbidez inicial: 1101 NTU. 97

Figura 35 - Variação da dosagem de coagulante em função de a) Índice de Turbidez e b) eficiência de remoção do índice de turbidez. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de Efluentes Gerados em Lavanderias Industriais.....	17
Tabela 2 - Valores típicos do gradiente (G) e tempo de mistura de cada etapa do tratamento de efluentes.....	50
Tabela 3 - Horários de coleta do Efluente das Unidades da AlSCO Toalheiros do Brasil Ltda. das unidades de Belo Horizonte, MG e Arujá, SP).....	53
Tabela 4 - Percentual de remoção de turbidez relacionado com a concentração de tanino e com pH de aplicação do coagulante.....	58
Tabela 5 - Percentual de remoção de turbidez relacionado com a concentração de sulfato de alumínio e com pH de aplicação do coagulante	66
Tabela 6 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:1 (v/v) entre tanino e aluminato de sódio.. ..	71
Tabela 7 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para para proporção 3:1 (v/v) de tanino e aluminato de sódio	73
Tabela 8 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:3 (v/v) de tanino e aluminato de sódio.....	76
Tabela 9 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:1 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino.....	80
Tabela 10 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 3:1 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino.....	82
Tabela 11 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:3 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL	15
1.2 ETAPAS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL	18
1.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS NOS TRATAMENTOS DE EFLUENTES	19
1.3.1 SISTEMAS COLOIDAIIS.....	19
1.3.2 FENÔMENO COLOIDAL	20
1.3.3 DUPLA CAMADA ELÉTRICA	21
1.4 ELETROKINÉTICA COLOIDAL APLICADA PARA EFLUENTES DE LAVANDERIAS	22
1.5 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO.....	23
1.5.1 COMPRESSÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA	25
1.5.2 ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO DE CARGAS	25
1.5.3 ADSORÇÃO E FORMAÇÃO DE PONTES	26
1.5.4 VARREDURA.....	26
1.6 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS COMO COAGULANTES OU AUXILIARES DE COAGULAÇÃO	27
1.6.1 TANINOS	28
1.6.1.1 TANINOS UTILIZADOS COMO COAGULANTES	32
1.6.2 HEMICELULOSE CATIÔNICA.....	34
1.6.2.1 HEMICELULOSE CATIÔNICA UTILIZADA COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO.....	34
2 REFERENCIAL TEÓRICO	37
3 OBJETIVOS	40
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 COLETA DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL	41

4.2	REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS	41
4.3	INVESTIGAÇÃO DA CLASSE DE TANINOS COMO AGENTE COAGULANTE	41
4.3.1	METODOLOGIA PARA MEDIDA DE ÍNDICE DE TURBIDEZ	41
4.3.2	METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE VOLUME DE LODO PARA ESCOLHA DA CLASSE DE TANINO	42
4.4	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO	42
4.4.1	CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO (DIAGRAMAS DE REFERÊNCIA).....	43
4.4.2	CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO ALUMINATO DE SÓDIO.	43
4.4.3	CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO SULFATO DE ALUMÍNIO.	44
4.4.4	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA UTILIZAÇÃO DA HEMICELULOSE CATIÔNICA COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO	44
4.4.4.1	ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE.....	46
4.4.4.2	CATIONIZAÇÃO DA HEMICELULOSE	46
4.4.4.3	TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL.....	48
4.5	PROPOSIÇÃO DE TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR ENSAIOS DE JARROS (<i>Jar test</i>).....	49
4.5.1	DETERMINAÇÃO DE pH ÓTIMO DE COAGULAÇÃO	50
4.5.2	DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE COAGULANTE	51
4.5.3	INVESTIGAÇÃO DO EMPREGO DE COAGULANTE À BASE DE TANINO NA ETAPA DE COAGULAÇÃO	52
4.5.3	DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE ALCALINIZANTE	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	COLETA DO EFLUENTE	53
5.2	REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS	54
5.3	CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE BRUTO	55
5.4	INVESTIGAÇÃO DA CLASSE DE TANINOS COMO COAGULANTE	55

5.5 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO.....	57
5.5.1 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO(DIAGRAMAS REFERÊNCIA).....	57
5.5.1.1 DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO TANINO	58
5.5.1.2 DIAGRAMA DE COAGUALÃO SULFATO DE ALUMÍNIO	66
5.5.1.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	69
5.5.2 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO ALUMINATO DE SÓDIO	70
5.5.2.1 PROPORÇÃO 1:1 (V/V) ENTRE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO	71
5.5.2.2 PROPORÇÃO 3:1 (V/V) DE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO.....	73
5.5.2.3 PROPORÇÃO 1:3 (V/V) DE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO.....	75
5.5.2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	78
5.5.3 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO SULFATO DE ALUMÍNIO	79
5.5.3.1 PROPORÇÃO 1:1 (V/V) DE TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO	80
5.5.3.2 PROPORÇÃO 3:1 E 1:3 (V/V) DE TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO.....	82
5.5.3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	87
5.5.4 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA UTILIZAÇÃO DA HEMICELULOSE COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO.....	89
5.5.4.1 ENSAIOS DE REFERÊNCIA	89
5.5.4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TANINO	90
5.5.4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HEMICELULOSE CATIONICA	92
5.5.4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	96
 5.6 PROPOSIÇÃO DE TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR ENSAIOS DE JARROS (Jar test).....	 97
5.6.1 DETERMINAÇÃO DE pH ÓTIMO DE COAGULAÇÃO	97
5.6.2 DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE COAGULANTE	99
5.6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	102
 6 ETAPAS FUTURAS	 104
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
 REFERÊNCIAS.....	 106

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a nova organização do mercado, as indústrias, a cada dia, estão refinando o conhecimento a cerca de seu próprio negócio. Desta forma, todas as atividades secundárias tendem a ser destinadas a empresas específicas. A terceirização propõe um novo padrão para concepção de uma empresa moderna com excelência Giosa (1999), e dentro desta perspectiva, as lavanderias industriais vêm ganhando considerável parcela de mercado. Dentre os principais contratantes dos serviços de lavanderia, destacam-se os restaurantes, hotéis e indústrias metal mecânicas. De acordo com dados divulgados na imprensa (AGÊNCIA ESTADO, 2007), a estimativa é que as lavanderias industriais terão um crescimento de aproximadamente 8% até o final de 2016, pois as indústrias começam a transferir a responsabilidade de limpeza e tratamento dos possíveis efluentes, decorrentes de seus processos, para as lavanderias.

Estima-se que o setor de lavagens de roupas em grandes centros urbanos possa consumir cerca de 10% de toda a água disponível à população (MENEGAT, 1999). De acordo com Braile e Cavalcanti (1993), o consumo de água para se lavar um quilograma de material é, em média, 32 litros; e segundo os dados de Von Sperling (2005), esta quantidade de água pode variar entre 20-60 litros por quilograma de material.

Portanto, os efluentes provindos dessas lavanderias industriais são gerados em volumes significativos e contêm uma diversidade elevada de substâncias. Tais substâncias variam de acordo com o segmento de material a ser lavado. Entre os principais resíduos presentes neste tipo de água residuária, destacam-se os tensoativos, amaciantes, alvejantes, tinturas diversas, fibras de tecidos, enzimas, gomas, entre outros contaminantes diversos. Desta forma, o efluente gerado pode apresentar uma elevada carga orgânica, coloração intensa, baixa tensão superficial e uma quantidade significativa de sólidos suspensos (MENEZES, 2005).

Nas lavanderias que possuem um setor de tingimento e estamparia que, geralmente, são terceirizadas por indústrias têxteis, os efluentes líquidos podem apresentar altas cargas poluidoras quando comparadas a outras lavanderias. Tal aumento deve-se, especialmente, aos processos de desengomagem e tingimento,

nos quais os efluentes gerados despejam altas cargas orgânicas, corantes e produtos inorgânicos auxiliares que dificultam o tratamento por processos biológicos usuais.

A característica final do efluente depende em grande parte da origem do material a ser lavado, o que ocasiona uma grande variância na dosagem e eficiência na aplicação de produtos químicos em etapas do tratamento, já que ora o efluente poderá sair com grandes concentrações de óleos, ora poderá ter elevada coloração. Ainda de acordo com Menezes (2005), os despejos de lavanderias são, geralmente, alcalinos, possuem elevadas quantidades de sabões e detergentes, além de óleos e graxas.

O processo mais comum de lavagem em lavanderias industriais segue um padrão muito semelhante ao utilizado no cotidiano doméstico, conhecido como várias águas de sabão, no qual as roupas passam por vários processos de ensaboaduras e enxágues.

Com uma proposta de trabalho pioneira dentro deste grupo de pesquisa, o objetivo do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente é encontrar alternativas para o tratamento deste efluente, utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis. O desenvolvimento deste trabalho foi possível por meio da parceria firmada com o Laboratório de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia, que desenvolve projetos de obtenção de polímeros a partir de materiais destinados ao descarte em processos industriais ou atividades cotidianas.

1.1 EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL

As lavanderias industriais são empresas que geralmente prestam serviços a hotéis, fábricas, hospitais e até mesmo domicílios, terceirizando a lavagem de roupas e uniformes, realizando várias operações, tais como: amaciamentos, desbotamentos, lavagens, estonagens e desengomagens.

A Associação Nacional das Empresas de Lavanderia (ANEL, 2012) aponta que nos últimos anos, este segmento atingiu um crescimento econômico de até 5% ao ano. Segundo Menezes (2005), este quadro pode ser explicado pela maior procura

pelas terceirizações de lavagens de outros segmentos de indústrias, tais como: têxteis, hospitais, hotéis, indústria metal-mecânica, além de domicílios que preferem que a lavagem de seus uniformes e roupas seja feita por uma equipe especializada.

O processo industrial e os despejos líquidos gerados pelas lavanderias das indústrias têxteis variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos, novos maquinários, novas técnicas e, também de acordo com a demanda do consumo por outros tecidos e cores (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1991).

Braile e Cavalcanti (1993) citam que os despejos das lavanderias industriais, além das sujeiras removidas das roupas, contêm também resíduos de substâncias adicionadas nos processos de lavagens. O sabão e outros detergentes presentes na água produzem uma suspensão quase permanente de terra e pedaços finos de fibras de tecidos. Em virtude da prolongada estagnação de tais elementos, se processa considerável decomposição por bactérias. Neste estágio, observa-se apenas uma separação parcial de sólidos. A eficiência dos sabões e outros agentes de ativação de superfície aumentam com o emprego de álcalis, sendo os mais usados no processo de lavagem, a saber: carbonato de sódio, fosfato trissódico e silicatos alcalinos. A soda cáustica é utilizada em alguns casos, todavia, é mais empregada quando conjugada com álcalis menos ativos. Já os fosfatos complexos e os agentes de remoção têm seu emprego limitado como amolecedores da água e ajudam a desmanchar o sabão nos tecidos.

Entre as outras substâncias encontradas neste tipo de água residuária, têm-se os tensoativos, amaciantes, alvejantes, tinturas, fibras de tecidos, enzimas e gomas entre outros contaminantes diversos.

A Tabela 1 apresenta a composição típica dos efluentes gerados nas lavanderias Industriais.

Tabela 1: Composição Típica de Efluentes Gerados em Lavanderias Industriais.

Parâmetros	Resultados
pH	8 a 13
Sólidos Totais	>1.000 mg L ⁻¹
Sólidos Suspensos	30 a 300 mg L ⁻¹
Alcalinidade Total	30 a 300 mg L ⁻¹
DBO	300 a 900 mg L ⁻¹
DQO	500 a 2.000 mg L ⁻¹
Cromo Total	>3,0 mg L ⁻¹
Turbidez	Coloidal acinzentada
Cor Aparente	Depende do processo
Óleos e Graxas	>2.000 mg L ⁻¹

Fonte: Unisul (1998).

Como pode ser observado na Tabela 1, os efluentes de lavanderias industriais contêm elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Sua contribuição para a qualidade do corpo receptor é de suma importância pois, geralmente, atingem volumes e vazões elevados devido aos processos deste segmento.

Além das propriedades químicas e biológicas, considera-se a elevada concentração de Sólidos Totais deste efluente (2 - 4%) como fator referencial para a determinação do tipo e processos de tratamentos, principalmente, no planejamento da etapa de separação sólido-líquido.

1.2 ETAPAS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL

O processo tradicional de tratamento de efluentes consiste em:

- Pré Tratamento: Remoção de Sólidos Grosseiros ou areia, que possam danificar equipamentos posteriores no processo. Geralmente, são usadas peneiras ou grades.

- Tratamento Primário: Remoção de parte de sólidos suspensos e matéria orgânica utilizando agentes químicos (coagulação/floculação), seguida de um processo de separação sólido-líquido que pode ser feita por sedimentação, flotação ou filtração.

- Tratamento Secundário: Consiste na remoção da matéria orgânica restante por processos biológicos. Contempla a remoção de carga orgânica, fósforo, nitrogênio e outros poluentes.

- Tratamento Terciário: Remoção de Sólidos Suspensos ou solúveis que por ventura restaram do tratamento biológico. Usualmente feito por tratamento biológico complementar, por adsorção ou processos com membranas. A desinfecção e remoção de nutrientes também é comumente feita nessa etapa.

O tratamento físico-químico do efluente provindo de lavanderia industrial é usualmente feito por coagulação/floculação seguido de uma etapa de separação sólido-líquido, que pode ser feito por sedimentação, flotação ou filtração. O tratamento pode ser complementado por um processo de polimento por adsorção com carvão ativado ou adoção de lagoas de estabilização (MENEZES, 2005).

Neste trabalho, em específico, a proposta foi avaliar a etapa de coagulação buscando explicações com base nas interações químicas para os dados observados em cada um dos coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis.

1.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS APLICADOS NOS TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Baseado na proposta deste trabalho, algumas questões como a estabilidade e desestabilização de sistemas coloidais são estudados. Portanto, esta abordagem inclui os aspectos pertinentes à ocorrência da coagulação, floculação e possíveis etapas posteriores.

1.3.1 SISTEMAS COLOIDAIS

O termo colóide tem sua origem na Grécia e fazia menção à palavra cola. Até meados do século XIX, eram conhecidos dois termos para classificar os tipos de matéria: colóides e cristalóides. Enquanto as partículas coloidais formam uma dispersão ou suspensão, os cristalóides formam uma solução homogênea quando dissolvido em um solvente. As dispersões coloidais são diferentes das “soluções verdadeiras” (misturas homogêneas). Em soluções verdadeiras, o soluto supostamente perderia suas características iniciais, no exemplo da dissolução de um sal há a formação de íons que em sua natureza são diferentes do sal antes da dissolução. Por outro lado, as partículas coloidais retêm sua identidade quando em suspensão por se tratarem de porções muito pequenas da fase inicial que estão envolvidas pela fase contínua. Portanto, a suspensão coloidal é considerada um sistema heterogêneo (BHATTACHARJEE & MASLIYAH, 2006).

Ainda de acordo com Bhattacharjee e Masliyah (2006), com o decorrer do tempo e com os avanços científicos, as definições a cerca do estado coloidal sofreram mudanças e, atualmente, uma definição sucinta o descreve como um sistema multifases, em que há uma fase discreta (fase dispersa) que está suspensa em um meio contínuo chamado de dispersante. Admitir uma fase discreta é crucial para fundamentar as explicações acerca deste sistema, pois as suspensões coloidais são definidas de acordo com o tamanho das partículas que formam o estado coloidal. Logo, para que exista uma suspensão coloidal, o meio suspenso ou disperso deve ter aproximadamente uma ordem de magnitude maior que as moléculas do solvente. Por conseguinte, as partículas coloidais são definidas como entidades que possuem um tamanho na faixa de 1nm até 10 μm .

1.3.2. FENÔMENO COLOIDAL

O fenômeno coloidal está relacionado com partículas pequenas, onde a relação entre a área superficial e o volume é muito grande devido à interface de uma fase contínua e uma fase dispersa inerente a este estado. Nestes sistemas, conforme as partículas se tornam menores, a área superficial por unidade de volume da partícula tende a aumentar. Por isso, em sistemas coloidais além das forças padrões que atuam em corpos (forças que atuam por todo volume de um corpo) e que são observadas em objetos macroscópicos, as forças superficiais são um ponto importante. As forças superficiais, por sua vez, são conduzidas por interações que ocorrem na interface entre a fase dispersa e o meio disperso. Essas forças superficiais são, frequentemente, dominantes no sistema coloidal, levando a comportamentos únicos característicos aos sistemas coloidais.

Em geral, os fatores que mais contribuem para a natureza geral de um sistema coloidal são:

- Tamanho e forma da partícula;
- Propriedades químicas e físicas da superfície da partícula;
- Propriedades químicas e físicas da fase contínua;
- Interações entre partícula – partícula;
- Interações entre partícula e fase contínua;

As forças atuantes nas interações descritas são:

- Forças de atração ou repulsão eletrostáticas;
- Forças de atração ou repulsão de London – van der Waals;
- Forças Brownianas;
- Viscosidade;
- Inércia;
- Força Gravitacional;

- Forças Estéricas;
- Tensão Superficial.

1.3.3 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Os íons livres em solução podem ser mutuamente atraídos ou repelidos da superfície carregada. De acordo com a carga que apresentam, a redistribuição dos íons livres em solução juntamente com os íons da superfície dão origem ao que é conhecido como dupla camada elétrica.

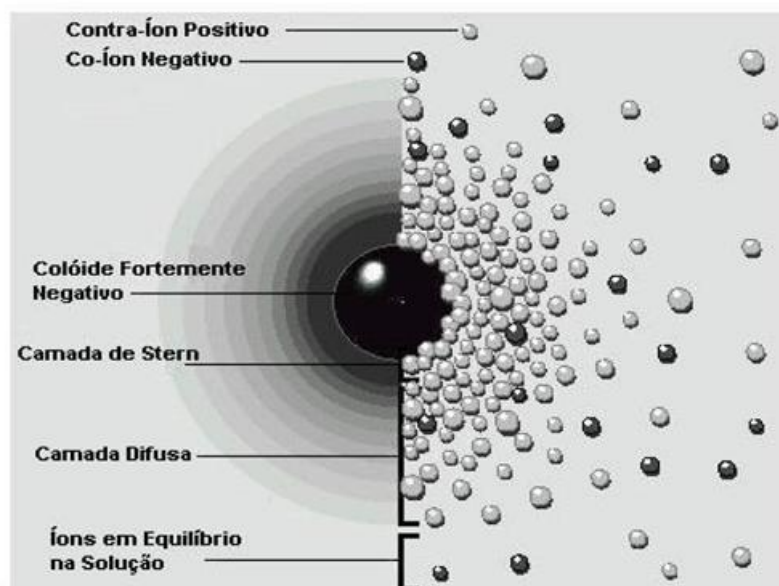
A maioria das substâncias adquire uma superfície elétrica carregada quando estão em contato com o meio aquoso. A evidência direta para existência de cargas em partículas vem do fenômeno do movimento da partícula sob a aplicação de um campo elétrico, conhecido como eletroforese.

As superfícies podem se tornar carregadas por uma variedade de mecanismos, como por exemplo, partículas que contenham grupos ácidos ou básicos (de acordo com modelo de Lewis) em que ocorre a ionização/dissociação desses grupos. Se a superfície contém grupos ácidos, sua ionização leva ao surgimento de cargas negativas na superfície. Da mesma forma, a superfície básica fica com a carga positiva. Em ambos os casos, a magnitude da carga superficial depende da força do ácido ou base na superfície e do pH da solução. A carga superficial pode ser reduzida a zero, por supressão da ionização superficial. Isso pode ser conseguido, diminuindo o pH para o caso de uma superfície básica. Outro exemplo são os óxidos metálicos que, em sua maioria, podem desenvolver superfícies positivas ou negativas dependendo do pH da solução.

A distribuição dos íons em equilíbrio na camada difusa é estabelecida devido a forças de atração e repulsão entre as cargas da superfície e os íons; e a difusão dos íons é devida ao gradiente de concentração.

A Figura 1 representa a formação da dupla camada elétrica em uma partícula por cargas dispersas em um meio.

Figura 1 - Adaptação esquemática da formação de um colóide pelo Modelo da Dupla Camada Elétrica



Fonte: Ravina e Moramarco, (1993).

A Figura 1 mostra a camada de Stern e a camada difusa, que juntas são denominadas dupla camada elétrica e são responsáveis pelo comportamento repulsivo de uma partícula coloidal em relação às outras.

1.4 ELETROCINÉTICA COLOIDAL APLICADA PARA EFLUENTES DE LAVANDERIAS

A formação de um efluente de lavanderia industrial está relacionada com adição dos surfactantes que, por sua vez, dão princípio a um processo espontâneo de autoconstrução, mais especificamente chamados de micelas. Segundo Evans e Wennerstrom (1999), nesse procedimento as moléculas do surfactante se autoarranjam para construir uma micro fase onde as cadeias de hidrocarboneto tendem a se recolher no interior do agregado dissolvendo nestas regiões as gorduras presentes e, em contra partida, as regiões polares se orientam para a fase aquosa.

Este tipo de comportamento observado nos surfactantes recebe o nome de anfifílico, pois possui afinidade “água e óleo”. A associação que ocorre neste processo autoconstrutivo é de natureza física e no caso da adição de surfactantes

em água a parte de hidrocarbonetos é responsável pela autoconstrução. Tal fenômeno ocorre devido à introdução de moléculas de interações fracas em um meio com alta energia coesiva. A parte insolúvel da molécula no meio observado desenvolve o processo físico-químico de autoconstrução.

De acordo Israelachvili (2000), as micelas formadas com a adição dos surfactantes têm a capacidade de interação com as gorduras e se arranjam de forma repulsiva de uma micela em relação à outra, evitando, desta forma, a sedimentação das gorduras e sujeiras dissolvidas e formando um estado coloidal de alta estabilidade, pois as micelas se reorganizam de acordo com o meio.

De acordo com Ciabattia e colaboradores (2008), diferentes métodos de pré-tratamento podem ser utilizados para remoção dos índices de turbidez e coloração em águas residuais de lavanderias industriais antes de serem descarregadas. As complexidades do pré-tratamento variam de local para local dependendo do tamanho da instalação. O volume de água e a quantidade de reagentes químicos consumidos dependem do tipo de produtos utilizados e da procedência do que será lavado. Um dos mais amplos pré-tratamentos de águas residuais de lavanderias consiste em coagulação e floculação, com uma etapa posterior que pode envolver um sistema de flotação por ar dissolvido ou mesmo um sistema de decantação.

A coagulação é um dos melhores tratamentos conhecidos em que, geralmente, são adicionados sais de ferro e alumínio ou ainda polímeros orgânicos que são responsáveis por desestabilizar as pequenas partículas em suspensão. Tais partículas após neutralização elétrica tendem a se reunir e formar flocos coagulados de tamanho variando entre 20-50 μm (CIABATTIA *et al.*, 2008).

1.5 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

A etapa de coagulação é imprescindível, sendo que se esta não alcançar uma boa eficiência, todas subsequentes estarão prejudicadas. Com o efluente em pH ideal para a coagulação, os coagulantes são adicionados com a finalidade de reduzir as forças eletrostáticas de repulsão, que mantêm separadas as partículas em suspensão, para que haja aglutinação das mesmas, facilitando sua remoção. A preocupação em se escolher um coagulante para determinado tratamento deve ser amplamente investigada, pois nele se concentra 40% dos custos totais

(FONTOURA, 2009).

De acordo com Ravina e Moramarco (1993), os termos coagulação e floculação vêm sendo empregados de maneira ambígua. Devem ser explicados, para que se compreenda melhor o que cada um representa.

No tratamento de águas, os termos coagulação e floculação são por vezes utilizados de forma inversa ou até mesmo com ambiguidade. A Coagulação acontece quando a barreira energética das forças atuantes em superfícies coloidais são eliminadas. Essa redução na barreira energética também pode ser chamada de desestabilização. Já a floculação refere-se a colisões de sucesso que ocorrem quando as partículas já desestabilizadas são movidas umas em direção as outras por ação de forças hidráulicas ou de agitação. A divisão entre coagulação e floculação não é bem definida, pois vários coagulantes podem desempenhar as duas funções, já que a primeira ação é a neutralização de cargas, mas frequentemente ocorre a adsorção por mais de um coloide ajudando a floculação. (RAVINA & Moramarco, 1993)

Segundo Ravina e Moramarco (1993), a coagulação e floculação podem ocorrer de acordo com quatro tipos de interações:

- Compressão da Dupla Camada;
- Neutralização de Cargas;
- Pontes e Aprisionamento Coloidal.

Tempos depois, Di Bernardo (2005) retomou a mesma ideia propondo que a coagulação ocorre por meio de quatro mecanismos:

- Compressão da Dupla Camada Elétrica,
- Adsorção e Neutralização de Cargas,
- Adsorção e Formação de Pontes e Varredura.

Considerando a complementaridade dos trabalhos de Ravina e Moramarco (1993) e Di Bernardo (2005), as definições a cerca dos tipos de interações possíveis para que ocorra a coagulação são baseados nestas duas obras.

1.5.1 COMPRESSÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A compressão da dupla camada elétrica está relacionada à adição de grandes quantidades de um eletrólito qualquer, pois a natureza do mesmo não irá interferir no processo, já que o eletrólito não atua diretamente na partícula coloidal, portanto não é adsorvido pela mesma. A adição de um eletrólito causará o aumento da densidade de cargas na camada difusa e diminuirá o diâmetro de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa.

A explicação para a ocorrência da coagulação está baseada no fato de que concentrações elevadas de íons positivos e negativos ocasionam um acréscimo do número de íons na camada difusa, então as forças de Van der Waals começam a prevalecer sob o sistema causando repulsão entre os contra-íons. Portanto para se manter eletricamente neutra, a dupla camada elétrica tem seu volume reduzido.

Neste tipo de mecanismo, a quantidade de eletrólitos para se conseguir a coagulação não se relaciona com a concentração de colóides no meio. Além disso, uma vez adicionada qualquer quantidade de eletrólitos não é possível restabelecer as condições iniciais. Portanto é um processo não reversível.

1.5.2 ADSORÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO DE CARGAS

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre o coagulante, a partícula coloidal e a fase contínua do sistema. Coagulantes inorgânicos e polímeros catiônicos, frequentemente, executam a neutralização de cargas. Esta é uma maneira prática de reduzir a barreira energética e formar flocos estáveis. Neste tipo de mecanismo, o coagulante possui uma carga contrária a partícula do colóide. Logo, a adsorção ocasiona a neutralização de cargas entre partícula e coagulante permitindo a aglutinação.

1.5.3 ADSORÇÃO E FORMAÇÃO DE PONTES

O mecanismo de adsorção e formação de pontes (*interparticle bridging*) caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar $> 10^6$ u), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas. Este tipo de mecanismo é característico quando o coagulante faz fios ou fibras que se ligam a várias partículas coloidais que são vinculadas em conjunto. Coagulantes inorgânicos primários e polieletrólitos orgânicos têm capacidade de formar pontes, mas os compostos de maior peso molecular formam ligações mais efetivas.

O mecanismo de pontes é, frequentemente, utilizado em conjunção com o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas para possibilitar uma sedimentação mais rápida. Um exemplo disto é a adição de alumínio ou um polímero catiônico de baixo peso molecular sob mistura rápida para redução de cargas e formar microflocos. Em seguida, adiciona-se um polímero de elevado peso molecular, geralmente, um aniônico que formará pontes com os microflocos.

1.5.4 VARREDURA

Este mecanismo envolve a adição de grandes doses de coagulantes, normalmente, sais de alumínio ou ferro. Em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. A quantidade de coagulante utilizada é muito superior a quantidade necessária para neutralizar a carga em um sistema coloidal. Embora possa ocorrer alguma neutralização de carga, a maior parte das partículas é totalmente varrida da fase contínua por tornar-se envolvidos no processo de sedimentação dos hidróxidos formados.

O Sulfato de Alumínio tem sua utilização no tratamento de águas datado desde os egípcios (2000 a.C.). Mas com base em registros históricos, foi por volta de 1881 que foi intensificado seu uso no tratamento de águas, e mais tarde se transformou no coagulante mais utilizado do mundo. Sua atuação como agente de coagulação em efluentes é característica por apresentar resultados com baixa incidência de

sólidos em suspensão ou dissolvidos. Sua aplicação, geralmente, está condicionada a pHs alcalinos, onde há a formação do hidróxido de alumínio, de baixa solubilidade e de aspecto gelatinoso, responsável pela formação de complexos que são arrastados para formação de pequenos coágulos.

Durante um longo período, a indústria e as estações de tratamento de água que envolviam processos de coagulação/floculação para o tratamento de águas de consumo ou residuais tinham o processo todo pautado no uso de agentes inorgânicos ou polímeros de origem sintética. Atualmente, devido à novas orientações em relação ao uso consciente dos recursos disponíveis, a proposta de se encontrar agentes que sejam menos ofensivos ao meio ambiente se tornou uma área de grande interesse para os centros de pesquisa.

Dentro desta perspectiva, o ideal é encontrar compostos passíveis de biodegradação de forma a causar menor impacto ambiental, lembrando que tais compostos devem ser de fontes renováveis buscando sustentabilidade para o processo.

1.6 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS COMO COAGULANTES OU AUXILIARES DE COAGULAÇÃO

O grande avanço da petroquímica, evidenciado na segunda metade do século passado, produziu uma grande diversificação nas estruturas disponíveis na indústria de compostos orgânicos. Algumas destas estruturas estão dentre os agentes químicos mais importantes em itens de produção mundial. Embora as previsões acerca dos recursos fósseis apontem uma disponibilidade por muito tempo ainda, um dos fatores que trazem preocupação é o fato que tais recursos são findáveis. Por isso, conforme a sua disponibilidade se torne menor, os valores tendem a aumentar significativamente. Além disso, a disponibilidade destes é restrita a algumas regiões do globo. Levando alguns países à total dependência no que se diz respeito a este recurso.

Em contra partida aos recursos fósseis, novos estudos voltados à monômeros e polímeros de fontes naturais, trazem como tema principal a sustentabilidade e, conforme descreve Belgacem e Gandini (2008), os recursos renováveis estão perfeitamente aptos a prover uma variedade de monômeros e polímeros assim como os disponíveis na petroquímica. Os recursos renováveis são intrinsecamente

valiosos neste campo de pesquisa devido ao seu caráter onipresente, o que confere a qualquer sociedade preciosos elementos de sustentabilidade.

Uma das principais fontes de obtenção de monômeros e polímeros encontra-se nos recursos vegetais dos quais podem ser destacados três grupos principais, a saber: madeira, plantas anuais e algas. A madeira representa o constituinte mais abundante do reino vegetal; além de constituir um paradigma de material compósito, pois sua composição engloba classes de estruturas promissoras para a obtenção de polímeros dentre elas destacam-se: celulose, lignina, hemicelulose, borracha natural, suberina, taninos, resinas de madeira, terpenos (BELGACEM & GANDINI, 2008).

Muitos destes compostos se destacam para a aplicação em tratamento de águas, tanto superficiais quanto residuais, devido à estrutura polimérica formada que favorece a transformação por meio de reações simples, facilitando a solubilidade no meio e desenvolvendo sítios de interação que se assemelham aos polieletrólitos sintéticos, mas com a vantagem de possuírem uma estrutura que posteriormente irá facilitar a biodegradação.

Os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação no tratamento de águas de superfície ou residuárias podem ser: sintéticos, (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), naturais extraídos da biomassa (BONGIOVANI *et al.*, 2010; ÖZACAR e ŞENGİL, 2003; SILVA, 1999) ou obtidos a partir da reciclagem química de polímeros descartados no meio ambiente (REN *et al.*, 2006; REN *et al.*, 2007(a); REN *et al.*, 2007 (b); REN *et al.*, 2008).

1.6.1 TANINOS

Os fenóis e polifenóis representam uma classe de compostos de ocorrência natural que é produzido pelo mecanismo secundário das plantas. Mecanismo este que está relacionado com o sistema de autodefesa das plantas por prevenir ações de organismos nocivos, amenizar os efeitos da radiação ultravioleta, além de auxiliar no processo de polinização, pois é o que confere coloração na planta. (MATTOS, 2009)

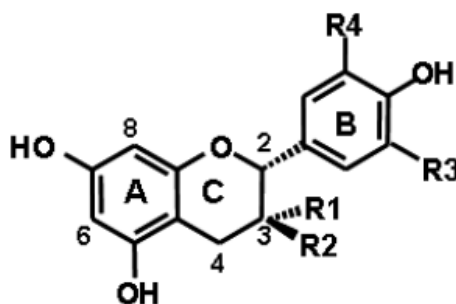
Os taninos são compostos polifenólicos encontrados em uma grande variedade de plantas superiores. Coentrão (2005) define taninos como compostos de peso molecular entre médio e alto, constituindo em unidades significativamente

hidroxiladas, e possuindo a característica de formar complexos insolúveis com carboidratos e proteínas. Os taninos nas plantas são responsáveis pela adstringência dos alimentos, por causa da precipitação das proteínas salivares. O termo “tanino” vem da capacidade destes compostos em tratar o couro de animais, a palavra deriva de um termo em inglês “*tanin*” relacionado com a cor amarronzada que as peles adquiriam pela formação de complexos estáveis tanino-proteína com o colágeno da pele.

Conforme descreve Carvalho (2007) os taninos se classificam em dois grandes grupos: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis conforme o próprio nome diz são passíveis de sofrer hidrólise químicas ou enzimáticas. Sua estrutura básica é formada por uma parte polialcólica e outra parte fenólica. Os taninos condensados, também conhecidos como proantocianidinas, são constituídos por duas ou mais unidades de flavan-3-ol.

A Figura 2 propõe uma estrutura para os principais flavonoides no qual a unidade básica é composta por 3 anéis que seria, portanto, a unidade monomérica que se repete na formação do tanino condensado.

Figura 2 - Estrutura fundamental para os principais flavan-3-ol (flavonóides)



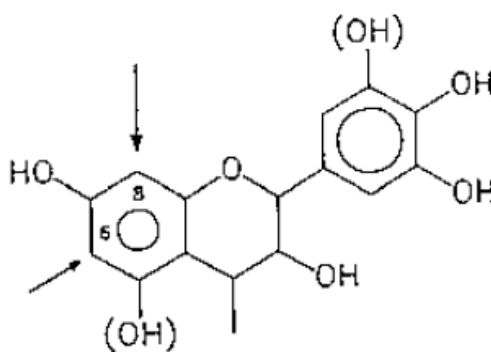
Fonte: Carvalho (2007)

A Figura 2 ilustra uma estrutura básica para os principais flavonóides possíveis que estruturam os taninos condensados, em que as propriedades variam de acordo com os radicais que ocupam as posições R1, R2 e R3, além da estereoquímica do carbono 3 no ciclo C. As unidades dos taninos condensados se ligam entre si por ligações entre carbono-carbono entre o C4 de um flavonol e o C8 ou C6 do flavonol subsequente (CARVALHO, 2007).

Conforme o trabalho de Mittal e Pizzi (2003), os taninos condensados representam mais de 90% da produção mundial de tanino, sendo facilmente encontrados na natureza por estarem presentes em uma concentração substancial na madeira e casca de várias árvores. No caso do tanino da mimosa (Acácia), a estrutura de um mesmo flavonóide pode repetir entre 2 e 11 vezes, e para os taninos de Pinhos este valor pode chegar a 30 repetições da mesma unidade.

A Figura 3 mostra a estrutura da unidade principal que compõe o tanino da Mimosa, que foi utilizado neste trabalho.

Figura 3 - Unidade de flavonóide presente na Mimosa (*Acácia*) e Pinhos.

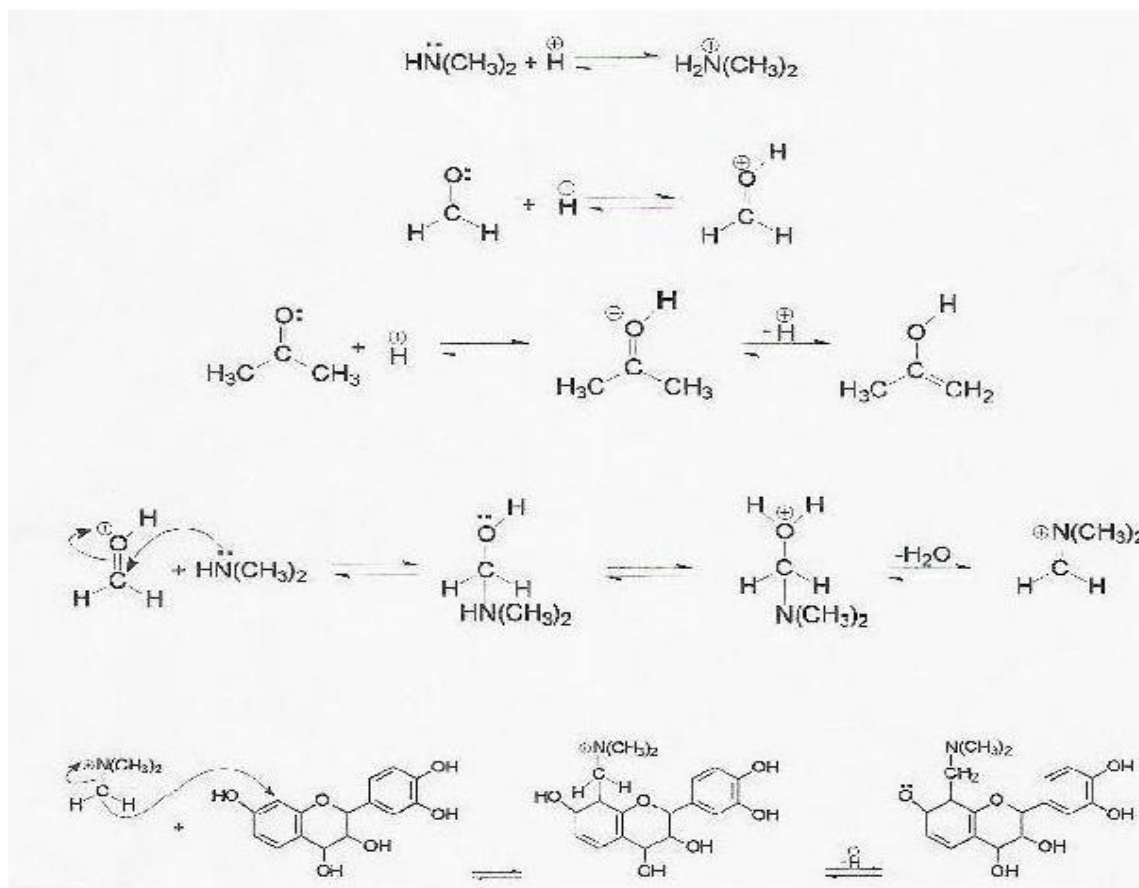


Fonte: Mittal e Pizzi (2003)

A aplicação dos extratos destes taninos pode encontrar aplicações em diversos setores das indústrias químicas e farmacêuticas. Uma das aplicações é que uma vez feita a extração da casca, o tanino passa por um processo de cationização por meio da reação de Manich onde são adicionadas aminas na estrutura do tanino da Acácia formando o tanino catiônico.

A Figura 4 mostra o mecanismo de reação para o processo de cationização do tanino da Acácia utilizando como mecanismo intermediário a formação de uma amina de Mannich..

Figura 4 - Mecanismo de formação do tanino catiônico – Reação de Mannich.



Fonte: Tanac (2003 *apud* CRUZ, 2004)

A reação de Mannich consiste basicamente na condensação de um substrato contendo hidrogênio ativo (alquil-cetonas, fenóis, heterocíclonitrogenados, entre outros) com formaldeído ou outros aldeídos, e uma amina primária ou secundária, eventualmente a amônia. As bases de Mannich são compostos muito reativos, que podem ser transformadas em outros compostos, portanto são intermediários muito úteis. Além disso, devido à inserção de uma função básica, os derivados se tornam mais solúveis em solventes aquosos quando transformados em sais de amina. (NAVÁEZ e FERREIRA,1985)

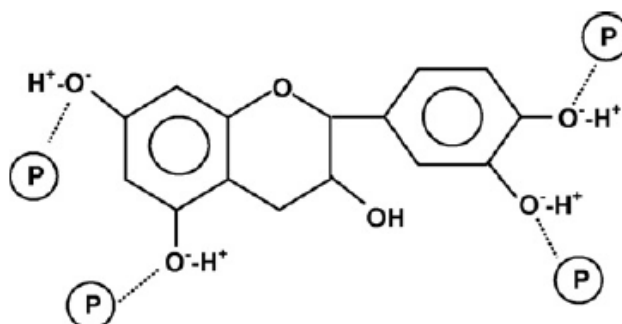
A Figura 2 que mostra os anéis A, B e C, demonstra o centro nucleófilo do anel A da unidade flavonóide e explica que este tende a ser mais reativo que os encontrados no anel B. Tal fato se deve às hidroxilas vicinais substituídas que, geralmente, causam uma ativação no anel A. Desta forma, o processo de cationização irá ocorrer no anel A das unidades monoméricas do tanino conforme é

demonstrado na Figura 4.

1.6.1.1 TANINOS UTILIZADOS COMO COAGULANTES

A coagulação é um processo essencial para tratamento tanto para águas superficiais quanto para efluente industrial, pois, por meio desta, são removidos sólidos dissolvidos e turbidez. A presença de grupos fenólicos indica a forte natureza aniônica indicando que o tanino é um bom doador de prótons. É de conhecimento geral que os grupos fenólicos podem ser facilmente desprotonados e apresentam grande estabilidade devido às estruturas de ressonância. Portanto, quanto maior é a disponibilidade de grupos fenólicos na estrutura tânica, mais efetiva é a capacidade de coagulação (YIN, 2010). A Figura 5 ilustra as possibilidades de interações que podem ocorrer em cada unidade monomérica do tanino.

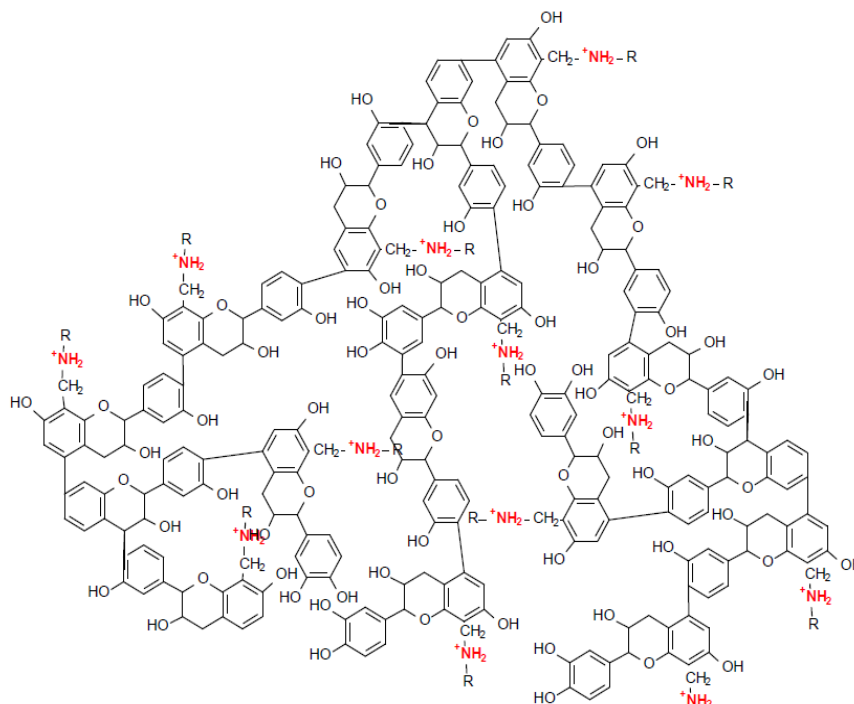
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura básica dos taninos em solução aquosa e possíveis interações moleculares indicadas por P.



Fonte: Yin, (2010)

O tanino, após o processo de cationização, apresenta características que possibilitam sua aplicação à processos de tratamento primário (como coagulação e floculação). Dentre estas características destacam-se a solubilidade em água, propriedades eletrolíticas e peso molecular adequado (SILVA, 1999). A Figura 6 é uma representação da estrutura do tanino após o processo de cationização.

Figura: 6 - Estrutura do sal quaternário de amônio polimerizado (estrutura tânica polymerizada).



Fonte: Sánchez-Martín e colaboradores, 2010.

Além disso, no trabalho de Cruz e colaboradores (2005), a proposta de utilizar o tanino como coagulante representa uma redução de sulfatos ao lodo final, além de que este lodo terá maiores propriedades orgânicas, sendo mais propenso à posterior degradação.

A utilização de tanino também foi avaliada por Özacar e Sengil (2003); Bongiovani e colaboradores (2010) e Silva (1999), onde concluíram que o polímero a base de estruturas tânicas podem ser utilizados como auxiliares de coagulação em processos de tratamento de esgoto. No entanto, relatam como uma desvantagem o alto do custo do polímero.

Spinacé e De Paoli (2005) afirmam que a reciclagem de polímeros, dentre elas a reciclagem química, é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição destes materiais em aterros sanitários.

Segundo Bolto (1995), existem poucos estudos que relacionam a estrutura do polímero e seu desempenho no tratamento de água ou efluente. A existência de mais estudos poderiam facilitar o entendimento sistêmico que envolve a aplicação

destes polímeros e, por sua vez, tal conhecimento poderia ser orientado de forma a se obter melhor eficiência nas etapas de coagulação e floculação que, por sua vez, irão ocasionar melhores taxas de sedimentação e flotação.

Dessa forma, este estudo visa contribuir com as escassas pesquisas em se tratando de polímeros e sua eficiência na etapa de coagulação do tratamento de efluentes industriais, destacando a modificação química de materiais, geralmente, descartados na natureza, como a hemicelulose de palha de milho.

1.6.2 HEMICELULOSE CATIÔNICA

A nova diretriz de gerenciamento dos recursos naturais tem como pilar de seus ideais a sustentabilidade. Os centros de pesquisa estão se reorganizando para encontrar aplicações de produtos naturais ou seus derivados, com a finalidade do aproveitamento de recursos renováveis. Neste contexto, resíduos agroindustriais como a palha de milho têm sido estudados para produzir energia através da sua queima, na produção de etanol e obtenção de produtos químicos derivados (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2009).

1.6.2.1 HEMICELULOSE CATIÔNICA UTILIZADA COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO

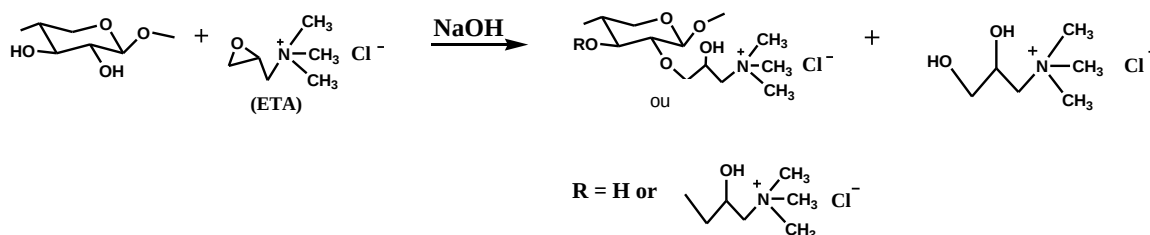
O uso de derivados lignocelulósicos, tal como os derivados catiônicos das hemiceluloses, tem ganhado interesse de extensas pesquisas, pois estes materiais, devido a estrutura rica em hidroxilas, podem apresentar bom desempenho no tratamento de efluentes e agregar valor aos resíduos da agroindústria, como a palha de milho, que atualmente é destinada para queima e geração de energia. A modificação química das hemiceluloses extraídas da palha de milho além de se constituir compostos biodegradáveis, a princípio, aponta a possibilidade de aplicação em diferentes tipos de efluentes.

Os polímeros naturais, tais como as hemiceluloses, possuem hidroxilas que podem sofrer reações de esterificação, esterificação, oxidação e outras reações como hidrólise e reduções (REN *et al.*, 2007a).

De acordo com Banks, Lawther e Sun (1996), as hemiceluloses, devido à

estrutura de suas cadeias de hidrocarbonetos, apresentam um grande potencial químico reacional devido a conformação espacial que se apresenta menos impedida, quando comparada com a estrutura da celulose, para reações químicas nas hidroxilas das unidades de β -D-xilose. A característica amorfa e a baixa massa molecular das hemiceluloses (entre 25.000 e 35.000 g mol⁻¹) fornecem uma melhor acessibilidade à cadeia polimérica por apresentar menor impedimento estérico, o que por sua vez ocasiona melhora na reatividade quando comparada a outros compostos lignocelulósicos, tal como a celulose (REN *et al.*, 2006).

Sousa (2012) realizou a síntese da hemicelulose catiônica a partir da palha de milho utilizando o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) em meio básico. A carga positiva na cadeia polimérica do derivado hemicelulósico produzido é devido à presença do grupo trimetil amônio. Um esquema representando a produção da hemicelulose catiônica de palha de milho é mostrado na Equação 1.



(1) Equação Química de cationização da hemicelulose.

De acordo com Ren e colaboradores (2006), os derivados hemicelulósicos, geralmente, são mais solúveis quando comparados aos derivados da celulose, e este é um ponto crucial para o tratamento de águas residuárias. Para a utilização do derivado catiônico das hemiceluloses ainda não há relatos de aplicação para o tratamento de efluentes industriais.

Hemiceluloses são consideradas a fração de produtos extraíveis da madeira por álcali; podem ser removidas tanto do tecido original ou já deslignificado. Elas são polissacarídeos da parede celular, associadas com a lignina e a celulose. Em sua constituição incluem-se vários açúcares e ácidos, o que explica o fato de que algumas das hemiceluloses serem solúveis em água, onde estes açúcares e ácidos

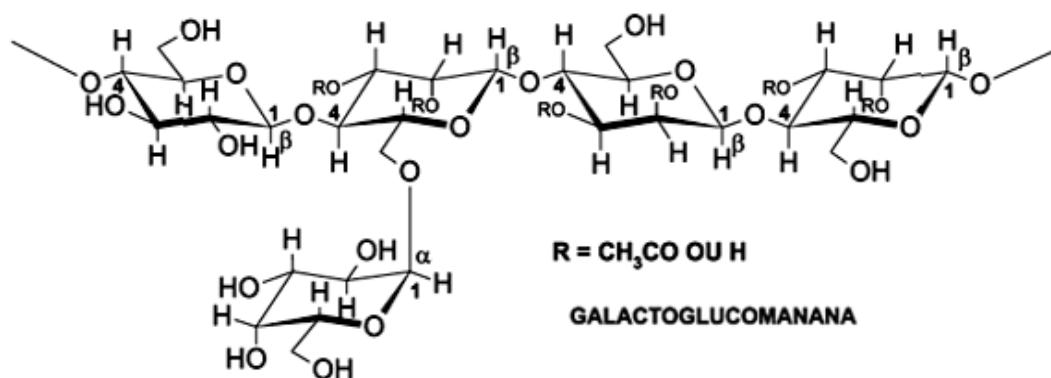
formam diferentes tipos de ligações entre si, levando à formação de estruturas ramificadas e amorfas.

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, depois da celulose. Sua ocorrência está associada à celulose e lignina e contribui para a rigidez da parede celular da planta. A hemicelulose constitui em torno de 20-30 por cento da massa total das plantas, possuindo uma composição variada de unidades glicosídicas, dependendo do tipo de planta e do processo de extração, podendo ser classificadas em xilanos e galactanos (POPA e SPIRIDON, 2008).

As hemiceluloses, devido às inúmeras possibilidades de combinações dos monossacarídeos, são numerosas e variam muito em estrutura. Descrições detalhadas da constituição das principais hemiceluloses são recentes e passaram a ocorrer depois que foram introduzidos os modernos métodos de separação cromatográfica de carboidratos e os métodos de estudo de estrutura como metilação, oxidação com periodato e hidrólise parcial com análise dos oligossacarídeos formados, entre outros. (POPA & SPIRIDON, 2008).

A Figura 7 representa parte de uma estrutura que forma a hemicelulose de um caso específico de planta.

Figura 7 - Estrutura representativa de uma das principais hemiceluloses encontradas em madeira coníferas.



Fonte: Sjöström (1993 *apud* MORAES, 2005)

Pode-se notar que na Figura 7 a hemicelulose é formada por unidades glicosídicas em que as ligações não seguem um padrão linear, fazendo com que

apareçam ramificações na estrutura, sendo estas responsáveis pelas interações e reatividade da estrutura.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Coral, Bergamasco e Bassetti (2009) analisaram a viabilidade técnica de utilização do tanino como polímero natural em substituição ao sulfato de alumínio como agente de coagulação e floculação no tratamento de águas para consumo. Os resultados foram analisados de forma comparativa utilizando como parâmetros, pH, turbidez, alcalinidade, sólidos sedimentáveis e matéria orgânica. As dosagens dos coagulantes foram avaliadas entre 10 ppm e 60 ppm em que a variação da mesma foi feita em intervalos de 10 ppm. Os resultados obtidos tanto para o sulfato de alumínio quanto para o tanino demonstraram equivalência, apresentando variações apenas nos parâmetros de pH e alcalinidade. A vantagem que o tanino traz é a inexistência de metais remanescentes no final do processo o que facilita a disposição final do lodo. Portanto, o tanino como coagulante foi considerado um potencial substituto para o sulfato de alumínio.

Beltrán-Heredia, Sánchez-Martín, e Gómez-Muñoz (2012) utilizaram o tanino em sua forma catiônica para remoção de surfactante e corante azoico. Em suas análises, os autores utilizam dosagens de 100 ppm que garantiram uma remoção de 70% do surfactante e 85% do corante inicial, sem sofrer alterações de temperatura em uma faixa relativamente larga de pH. Para estas análises, os autores utilizaram tanino extraído da acácia-negra produzido pela TANAC.

Yin (2010) expõe uma revisão sobre coagulantes naturais, suas fontes, processos, efetividade e os mecanismos mais relevantes no tratamento de água e efluentes. Os coagulantes observados foram das fontes de semente de nirmali (*Strychnos potatorum*), Moringa Oleifera, taninos e cacto. Estes coagulantes são utilizados em comunidades menos desenvolvidas e quando utilizados em águas com taxa de turbidez entre (50 – 500 NTU) demonstraram efetividade semelhante aos produtos químicos. O uso destes coagulantes representa um progresso importante para as tecnologias de sustentabilidade ambiental, pois eles são de fontes renováveis e a aplicação deles é diretamente proposta para a melhora de qualidade de vida das comunidades, segundo o autor, pouco desenvolvidas.

Bongiovani e colaboradores (2010) avaliou as vantagens em utilizar coagulantes naturais (mais especificamente o tanino em sua forma catiônica) no tratamento de águas superficiais para obtenção de água potável. Para tanto analisou os parâmetros de cor, turbidez e compostos de absorção em UV-254 nm (faixa de absorção de alguns compostos orgânicos), Os ensaios foram realizados em *Jar Test* sob um faixa pré-definida de pH e com concentração do tanino variando entre 10 a 60 ppm. Os resultados foram expressos em diagramas que representam os percentuais de remoção para cada parâmetro estudado. Os melhores resultados foram obtidos entre os pHs 6,0 e 9,0 para todas as concentrações avaliadas em que o tanino mostrou-se uma boa alternativa para o tratamento de águas superficiais.

Fontoura (2009) analisou o desempenho do sulfato de alumínio em comparação ao tanino vegetal extraído da acácia negra. Os testes foram realizados em ensaios de *Jar Test*. Ambos coagulantes foram testados em várias concentrações para o tratamento de uma água bruta de baixa qualidade para o consumo humano. Os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho dos coagulantes foram os mesmos exigidos na portaria 518 do Ministério da Saúde de 2009. Em suas conclusões, o autor aponta que os dois coagulantes apresentaram bons resultados para os parâmetros analisados, no entanto o valor para se aplicar apenas o tanino como coagulante representa um acréscimo de até 180% em relação ao emprego do sulfato de alumínio.

Cruz (2004) avaliou a aplicabilidade e eficiência do uso de tanino modificado por reação de Mannich como coagulante no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial. A metodologia foi estabelecida por análise comparativa entre os reagentes tradicionais como sulfato de alumínio e poliacrilamida catiônica e o tanino catiônico, analisando as etapas de coagulação e floculação. Os ensaios foram realizados por meio de teste de jarros e a eficiência dos reagentes empregados foi medida em termos de remoção de sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, turbidez, DQO (demanda química de oxigênio) e surfactantes. Além desses, foram realizadas análises de cloretos e sulfatos residuais e toxicidade. Em suas conclusões, o trabalho aponta resultados muito parecidos para a aplicação tanto do sulfato de alumínio quanto para o tanino catiônico, onde o emprego do tanino apresenta como principais vantagens o fato de ser um reagente de fonte renovável, com menor contribuição de ânions sulfatos e menor geração de massa de lodo, além de seu lodo ser mais suscetível a degradação.

Apesar de haver diversos trabalhos utilizando estes polímeros de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de águas, não há na literatura um estudo sistemático sobre as interações possíveis nos mecanismos de coagulação destes polímeros em efluentes industriais. Particularmente, o efluente proveniente de lavanderia industrial apresenta coloração acentuada (aparência coloidal e acinzentada), além da elevada concentração de sólidos suspensos ($> 1.500 \text{ mg. L}^{-1}$), já que é composto por inúmeras substâncias adicionadas nos processos de lavagens.

Desta forma, o entendimento dos possíveis mecanismos de coagulação para este tipo de efluente pode contribuir para redução de etapas no processo de tratamento físico químico (pelo entendimento das melhores faixas de pH e de concentração de coagulantes/auxiliares de coagulação), bem como abrir caminhos para aplicabilidade de polímeros de fontes renováveis para o tratamento de efluente industriais.

Neste sentido, o presente trabalho busca investigar os mecanismos de coagulação de polímeros de fontes renováveis para posterior emprego da FAD (Flotação por Ar Dissolvido) como método de separação sólido-líquido para o tratamento deste tipo de efluente, com testes efetuados com amostras de efluentes de duas lavanderias industriais, localizadas no interior do estado São Paulo e na capital mineira, Belo Horizonte, como objetos de estudos.

Cabe ressaltar que tal trabalho é pioneiro no grupo de Pesquisa LAETE-UFU (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes). Os estudos com este tipo de efluente foram iniciados no ano de 2012, partindo de diversos lotes de efluentes com características variadas, determinadas pelos processos de lavagens de ambas as lavanderias industriais.

3. OBJETIVOS

Diante do exposto, o presente trabalho teve por finalidade investigar a etapa de coagulação do tratamento físico químico do efluente de uma lavanderia industrial propondo-se a:

1. Construir de diagramas de coagulação para o uso de Tanino cationizado;
2. Construir de diagramas de coagulação para o uso de Tanino associado ao Sulfato de Alumínio;
3. Construir de diagramas de coagulação para o uso de Tanino associado ao Aluminato de Sódio;
4. Construir diagramas de coagulação para o uso de Tanino associado à hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação;
5. Sugerir uma metodologia alternativa para o tratamento do efluente de uma lavanderia industrial, utilizando tais polímeros de fontes renováveis como coagulante (tanino) e auxiliar de coagulação (hemicelulose catiônica).

Como objetivos secundários, buscou-se:

- Conhecer as faixas de pHs e de concentração de coagulantes que propiciavam maiores remoções de turbidez e de cor;
- Investigar as proporções entre o coagulante orgânico e o inorgânico que forneciam maiores reduções de turbidez;

4. METODOLOGIA

4.1 COLETA DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL

Inicialmente foi proposta uma amostragem que se aproximasse ao máximo da realidade do efluente gerado ao longo do processo na lavanderia. Para tanto as coletas foram realizadas em dias e horários variados em volumes pré-definidos de efluente, acompanhando a linha de trabalho da lavanderia industrial. As coletas foram feitas ao longo de um ano, com recolhimento do efluente de sete dias seguidos a cada dois meses.

4.2 REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

O efluente em questão possuía altos teores de óleos e graxas em emulsão, e a presença de elevadas concentrações de óleos que podem prejudicar a eficiência de atuação dos coagulantes. Por isso, o primeiro tratamento efetuado foi a realização de quebra de óleos e graxas pela adição de ácido H_2SO_4 10% (v/v) até pH próximo a 2,0.

Portanto, o ponto de partida para construção dos diagramas de coagulação foi na região de pH ácido, após o efluente ter passado pela etapa de retirada de óleos e graxas.

4.3 INVESTIGAÇÃO DA CLASSE DE TANINOS COMO AGENTE COAGULANTE

Investigou-se, o desempenho de cada uma das classes disponíveis de tanino em relação ao percentual de remoção de turbidez e geração de lodo, para a escolha da categoria que apresentou os melhores resultados.

4.3.1 METODOLOGIA PARA MEDIDA DE ÍNDICE DE TURBIDEZ

Para análise do parâmetro remoção de turbidez, foi utilizado um turbidímetro AP 2000 PoliControl para realização de tais medidas. Ao se utilizar tal aparelho, fez-se necessário a calibração do mesmo com padrões fornecidos pelo fabricante: 0,01

NTU, 8,0 NTU, 80,0 NTU e 1000,0 NTU. O turbidímetro em questão contava com um software que a partir dos padrões traçava uma curva de calibração na qual as amostradas subsequentes são comparadas. Desta forma, o percentual de remoção foi obtido realizando as leituras do efluente bruto e após o tratamento.

4.3.2 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE VOLUME DE LODO PARA ESCOLHA DA CLASSE DE TANINO

A fim de se escolher a classe de tanino mais adequada para o trabalho com o efluente de lavanderia industrial, foi necessário adotar um critério de desempenho (além do índice de turbidez) que foi a quantidade de lodo gerado durante o tratamento físico-químico. Para avaliar a quantidade de lodo gerado, a norma NBR 10561 foi adotada como metodologia. Desta forma, após a etapa de coagulação o efluente tratado foi transferido para um cone de Imhoff® e permaneceu em repouso por 60 minutos.

4.4 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Nesta etapa foram realizados os ensaios para construção dos diagramas de coagulação. Os primeiros a serem construídos foram um diagrama utilizando apenas o tanino como coagulante, e outro utilizando apenas o sulfato de alumínio como coagulante. Com base nos resultados obtidos, posteriormente realizou-se a construção de outros diagramas, utilizando-se o tanino em ação conjunta com um auxiliar de coagulação (aluminato de sódio) e também com outro coagulante (sulfato de alumínio), e finalmente, o tanino associado a outro auxiliar de coagulação proveniente de fonte renovável (hemicelulose catiônica).

A ordem da investigação segue esquematizada a seguir:

- Diagrama de Coagulação para o Tanino; Diagrama de Coagulação para o Sulfato de Alumínio (Diagramas de Referência);
- Diagrama de Coagulação para o Tanino associado ao Aluminato de Sódio;
- Diagrama de Coagulação para o Tanino associado ao Sulfato de Alumínio;

- Avaliação de desempenho da utilização da Hemicelulose Catiônica como auxiliar de coagulação, neste caso, associada ao tanino.

4.4.1 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO E PARA O SULFATO DE ALUMÍNIO (DIAGRAMAS DE REFERÊNCIA)

- Estabelecimento da quantidade de efluente a ser analisado e fixação do tempo de agitação após adição do coagulante;
- Definição da faixa de pH investigada;
- Definição da faixa de concentração investigada;
- Definição da velocidade de agitação.
- Definição do tempo máximo de agitação após a adição do coagulante;
- Caracterização inicial do efluente bruto, conforme descrito em 4.3.1;
- Caracterização final do efluente tratado, conforme descrito em 4.3.1.

4.4.2 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO ALUMINATO DE SÓDIO

A metodologia para a construção deste diagrama foi feita após os resultados obtidos com o item 4.4.1. Portanto, seguem parâmetros já selecionados na construção do primeiro diagrama.

- Volume do efluente igual a 200 mL.
- Faixa de pH investigada: de 3 a 10.
- Adição do coagulante em três dosagens diferentes (volume fixo de coagulantes igual 20 mL):
 - Proporção 1:1 (v/v);
 - Proporção 1:3 (v/v) (1 parte de tanino para 3 partes de aluminato de sódio);
 - Proporção 3:1 (v/v) (3 partes de tanino para 1 parte de aluminato de sódio).
- Gradiente de velocidade: 100 s^{-1}
- Tempo de agitação: 1 minuto.

- Caracterização inicial do efluente bruto, conforme descrito em 4.3.1.
- Caracterização final do efluente tratado, conforme descrito em 4.3.1.

4.4.3 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO SULFATO DE ALUMÍNIO

A metodologia para a construção deste diagrama foi feita após os resultados obtidos com o item 4.4.2. Portanto seguem parâmetros já estabelecidos na construção do diagrama para análise de eficiência conjunta com outros agentes de coagulação.

- Volume do efluente igual a 200 mL.
- Faixa de pH investigada: 3 a 10.
- Adição do coagulante em três dosagens diferentes considerando o volume fixo de coagulantes igual 20 mL:
 - Proporção 1:1 (v/v);
 - Proporção 1:3 (v/v) (1 Parte de tanino para 3 partes de sulfato de alumínio);
 - Proporção 3:1 (v/v) (3 partes de tanino para 1 parte de sulfato de alumínio);
- Gradiente de velocidade: 100 s^{-1}
- Tempo de agitação igual a um minuto.
- Caracterização inicial do efluente bruto, conforme descrito em 4.3.1.
- Caracterização final do efluente tratado, conforme descrito em 4.3.1.

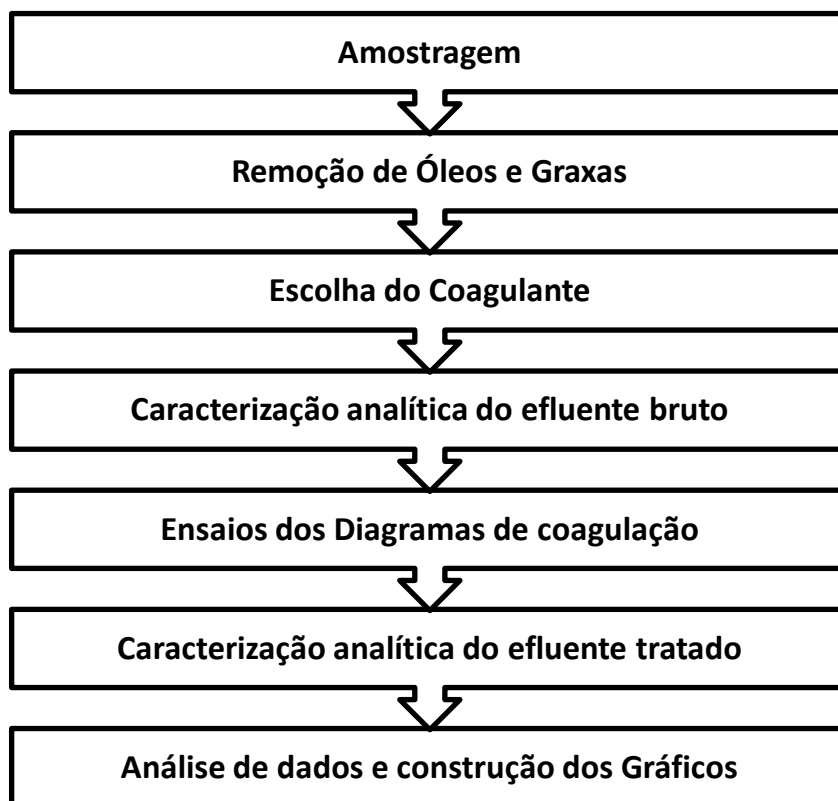
4.4.4 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA UTILIZAÇÃO DA HEMICELULOSE CATIÔNICA COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO

A metodologia para a construção deste diagrama foi feita após os resultados obtidos com o item 4.4.3. Portanto, seguem parâmetros já estabelecidos na construção do diagrama para análise de eficiência conjunta com outros agentes de coagulação, no qual o desempenho da hemicelulose catiônica foi avaliado após o uso do tanino. Logo nos ensaios de coagulação utilizando a hemicelulose catiônica o uso dos reagentes não foi concomitante.

- Volume do efluente igual a 200 mL.
- Faixa de pH investigada: 3 a 10.
- Caracterização inicial do efluente bruto, conforme descrito em 4.3.1;
- Adição do coagulante de tanino em diferentes concentrações.
- Gradiente de velocidade: 100 s^{-1}
- Tempo de agitação igual a um minuto.
- Caracterização intermediária do efluente bruto, conforme descrito em 4.3.1;
- Adição da hemicelulose catiônica em diversas concentrações.
- Tempo de agitação igual a um minuto.
- Caracterização final do efluente tratado, conforme descrito em 4.3.1.

A Figura 8 demonstra um fluxograma das etapas de trabalho que compõe a metodologia desenvolvida para estudo do efluente de lavanderia

Figura 8 - Fluxograma com as etapas de trabalho para estabelecer uma metodologia para o uso de tanino no tratamento de lavanderia industrial.



Fonte: a autora

4.4.4.1 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE

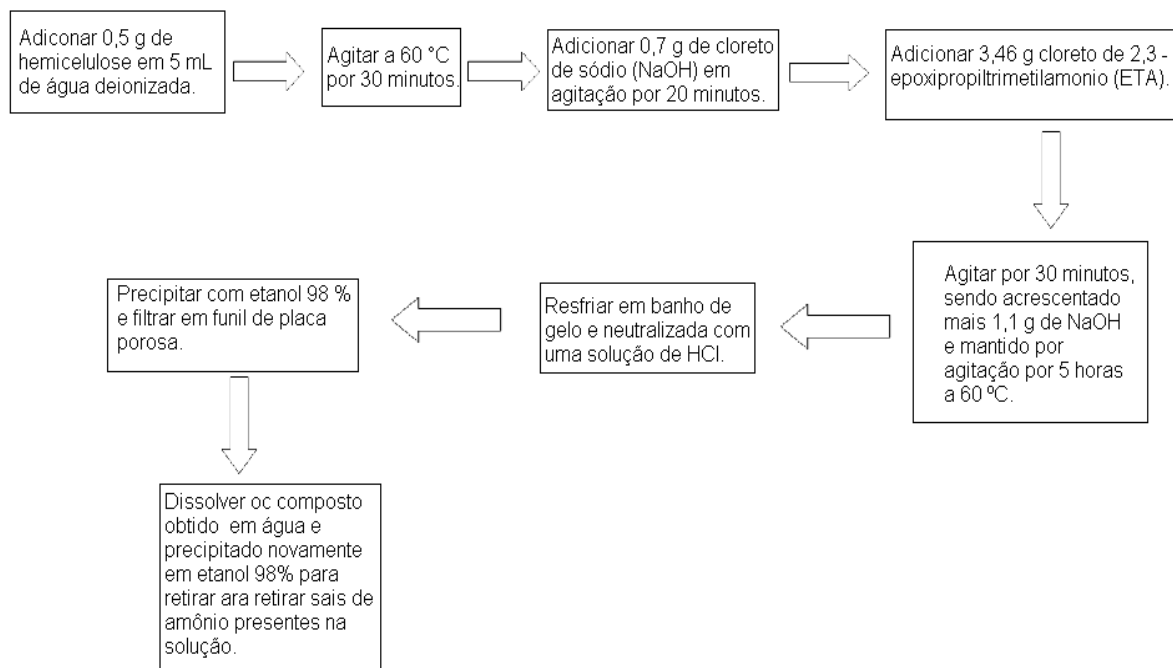
A metodologia seguida para o isolamento da hemicelulose da palha de milho foi a de Vieira e colaboradores (2007) e Ren e colaboradores (2007a) e (2007b), como segue:

Inicialmente, a hemicelulose foi isolada a partir da holocelulose obtida da palha do milho, utilizando-se uma solução de hidróxido de potássio a 10% a 25 °C durante 10 h numa proporção de 1/20 (m/v). A holocelulose foi obtida por deslignificação da palha de milho com cloreto de sódio em solução ácida (pH 3,7- 4,0 ajustado com ácido acético a 10%) a 75 °C durante 2 h.

4.4.4.2 CATIONIZAÇÃO DA HEMICELULOSE

Para o tratamento do efluente de lavanderia industrial, o uso da hemicelulose natural (como coagulante) não é satisfatório, e por isso, a hemicelulose foi cationizada de acordo com o procedimento descrito por Ren e colaboradores (2008), mostrado no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma da cationização da hemicelulose natural.

Fonte: Ren e colaboradores (2008)ⁱ

4.4.4.3 TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO DO EFLUENTE DE LAVANDERIA INDUSTRIAL

A fim de estudar a viabilidade de aliar o uso de tanino SL com a hemicelulose catiônica, para o tratamento físico químico de efluente de lavanderia industrial, uma metodologia de construção de um diagrama de coagulação foi realizada, cujo objetivo principal era encontrar meios de reduzir a quantidade necessária de tanino para obtenção de boas remoções no índice de turbidez.

Para realizar este trabalho, várias dosagens de tanino foram utilizadas (50 ppm; 250 ppm; 1000 ppm ; 1750 ppm ; 3000 ppm e 4000 ppm) e uma concentração fixa de 8 ppm de hemicelulose.

O efluente proveniente de uma lavanderia industrial foi inicialmente acidificado com ácido sulfúrico para retirada de óleos e graxas (pH 2-3) e, em seguida, filtrado. Nesta etapa, foram separados 8 béqueres com uma quantidade padrão de efluente igual a 200 mL, variando-se o pH de cada um em uma faixa de 3 a 10.

Para cada béquer foi adicionado 10 mL tanino 50 ppm sob agitação (gradiente de velocidade igual a 100 s^{-1} , por um minuto). Após a agitação, esperou-se cerca de 20 min para que houvesse a decantação do lodo.

Posteriormente, foi adicionado 2 mL de hemicelulose catiônica 8 ppm sob agitação (gradiente de velocidade igual a 100 s^{-1} , por um minuto), novamente esperando-se cerca de 20 min para decantação do lodo.

As medidas do índice de turbidez do efluente foram realizadas em 3 momentos distintos:

1. Leitura inicial feita antes da adição do tanino.
2. Leitura após a adição de tanino e agitação por 1 minuto.
3. Leitura após a adição da hemicelulose catiônica e agitação por 1 minuto.

O mesmo procedimento foi realizado para as diferentes concentrações de tanino, mantendo-se a concentração de hemicelulose catiônica fixa, a fim de comparar o melhor percentual de remoção de turbidez.

Além disso, o mesmo procedimento foi realizado, porém substituindo a hemicelulose catiônica por polieletrólitos a base de poliacrilamida, em tratamento realizado com tanino SL 250 ppm.

4.5. PROPOSIÇÃO DE TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR ENSAIOS DE JARRO (*Jar Test*)

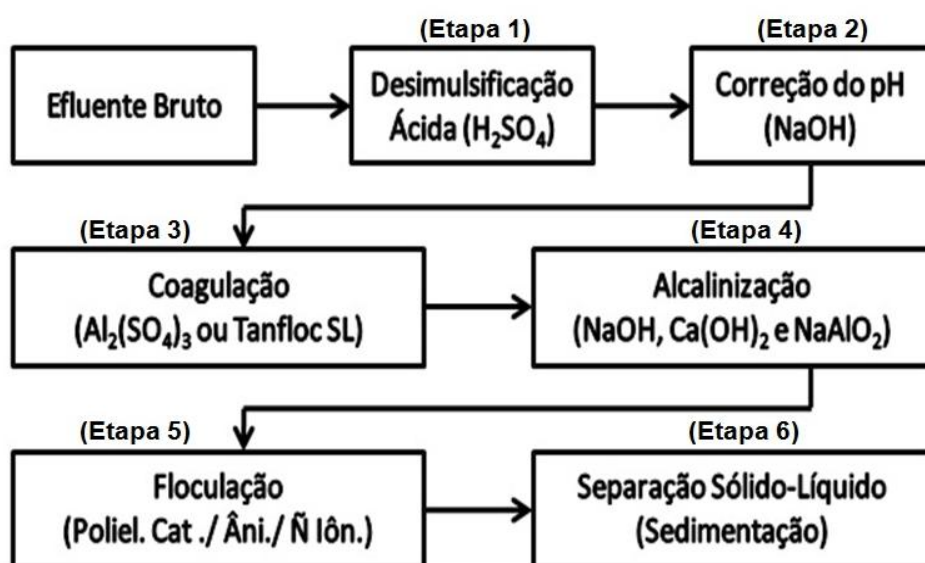
As dosagens necessárias de coagulante e auxiliar de coagulação para o tratamento de um efluente são de difícil determinação de forma analítica, pois existem complexas inter-relações entre o coagulante químico e os diversos componentes presentes nos efluentes a serem tratados. Para tanto, nesta etapa o equipamento “*Jar Test*” (marca Nova Ética, modelo 218), contendo 6 jarros de 2 L cada e providos de sistemas independentes de agitação, foi utilizado para simular os mecanismos de uma planta real em escala laboratorial.

Basicamente, as etapas investigadas nos testes de jarros correspondem na prática, às seis etapas do processo de tratamento.

- Dispersão rápida do coagulante (coagulação);
- Floculação;
- Separação dos sólidos (flocos gerados) via sedimentação.

A quantidade exata de coagulante a ser determinada e o pH ótimo para que ocorra esta sedimentação foram determinadas pela adição de quantidades crescentes do coagulante num pH pré-determinado. A Figura 10 demonstra um fluxograma com as etapas propostas para os testes de jarro.

Figura 10 - Proposta de fluxograma das etapas investigadas nos ensaios de jarro (*Jar Test*) para determinação da metodologia de tratamento.



4.5.1. DETERMINAÇÃO DO pH ÓTIMO DE COAGULAÇÃO

As primeiras baterias de ensaios foram realizadas objetivando encontrar o pH ótimo de coagulação para o efluente em estudo. Diferentes valores de pH foram fixados nos jarros, pela dosagem de solução de hidróxido de sódio, necessário para o ajuste do pH do efluente bruto, inicialmente com pH ácido (2 – 2,5) para a faixa de 8,0 – 8,5.

Posteriormente à fixação dos valores de pH, um determinado volume de solução coagulante foi adicionado simultaneamente em todos os jarros.

Os gradientes de mistura e respectivos tempos foram ajustados para faixas inferiores aos propostos por Metcalf e Eddy (2003), apresentados na Tabela 2, visto a característica deste efluente (elevada concentração de sólidos). A adição do coagulante e do alcalinizante foi realizada com o gradiente de velocidade médio (G) dos agitadores ajustado em 150 s^{-1} e o tempo de mistura fixado em 2 minutos.

Tabela 2 - Valores típicos do gradiente (G) e tempo de mistura de cada etapa do tratamento de efluentes.

Etapas	Gradiente de Mistura s^{-1}	Tipo e Tempo de Mistura
Alcalinização	500 - 1500	Rápida / 5 – 30 s
Coagulação	500 - 1500	Rápida / 5 – 30 s
Floculação	50 - 100	Lenta / 30 – 60 min.

Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003.

Posteriormente, a velocidade de agitação dos agitadores foi reduzida a 20 s^{-1} por 3 min, correspondendo ao período de floculação (mistura lenta). Ao final, os agitadores foram desligados, passando-se para a fase de sedimentação onde os flocos formados sedimentavam por um período de 30 min. Ao término do período de sedimentação, as amostras de efluente tratado foram retiradas a 3 cm abaixo da lâmina d'água, para a determinação do índice de turbidez do efluente tratado. O ensaio que apresentou o menor valor de turbidez e cor residual (aparente) foi identificado como o de pH ótimo de coagulação.

4.5.2. DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE COAGULANTE

Com objetivo de determinar o ponto ótimo de coagulação do coagulante Sulfato de Alumínio, foram conduzidos testes de jarros aplicando diversas dosagens do mesmo. Após a determinação do melhor pH de coagulação, foram realizados novos ensaios de coagulação-floculação, fixando-se o valor de pH ótimo e utilizando-se a mesma dosagem de alcalinizante em todos os jarros, variando-se apenas as dosagens de coagulante.

O coagulante foi adicionado com o gradiente de velocidade médio dos agitadores ajustados a 50 s^{-1} , durante 2 min. A formação de flocos ocorreu com os agitadores a 20 s^{-1} , durante 3 min, e a sedimentação (ocorrendo com os agitadores desligados) foi acompanhada por 30 min.

Novamente, as amostras foram retiradas a 3 cm abaixo da lâmina d'água e analisadas conforme a turbidez residual. O reator de menor valor de turbidez e coloração residual (aparente) foi adotado como o de dosagem ótima de coagulante.

4.5.3. INVESTIGAÇÃO DO EMPREGO DE COAGULANTE À BASE DE TANINO NA ETAPA DE COAGULAÇÃO

Na etapa de coagulação, o Sulfato de Alumínio foi utilizado como coagulante de referência.

O reagente Tanfloc SL é um polímero natural de caráter catiônico derivado da modificação do extrato aquoso vegetal da casca da Acácia Negra que apresenta ação fortemente coagulante atuante em sistema de partículas coloidais. Embora o fabricante tenha apresentado a faixa de pH ideal e dosagem ótima deste coagulante, neste estudo, foram adotados os mesmos critérios utilizados para a determinação da dosagem do sulfato de alumínio, ou seja, quantidade mínima e o pH ótimo para ocorrência da coagulação, floculação e sedimentação. Este produto foi cedido na forma líquida (em suspensão), pela empresa TANAC S/A.

4.5.4. DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE ALCALINIZANTE

Nesta etapa, foram realizados testes de aplicação e dosagens dos reagentes Aluminato de Sódio (NaAlO_2), Hidróxido de Sódio (NaOH) e Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2).

Após a obtenção dos valores de pH e dosagem ótima de coagulante, novos ensaios de coagulação-floculação foram realizados, fixando-se em todos os jarros o valor de pH e volume do coagulante selecionados determinados na etapa anterior, variando-se somente as dosagens de alcalinizante, em valores próximos, acima e abaixo da dosagem constante utilizada nos ensaios anteriores.

O alcalinizante foi adicionado simultaneamente ao coagulante, com o gradiente de velocidade médio dos agitadores ajustadas em 50 s^{-1} por 2 min; a mistura lenta foi realizada com o gradiente de velocidade 20 s^{-1} , por 2 min, e a sedimentação, com os agitadores desligados por 30 min.

As amostras foram retiradas a 3 cm abaixo da lâmina d'água e analisadas conforme a turbidez residual. A dosagem selecionada de alcalinizante foi considerada aquela em que o efluente tratado apresentou o menor índice de turbidez e cor residual (aparente).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. COLETA DO EFLUENTE

A coleta foi realizada de forma a se obter maior homogeneidade do efluente visando um criterioso estudo a respeito do efluente provindo da Lavanderia Industrial. A coleta dos despejos foi realizada seguindo um cronograma de amostragem composta de forma mais representativa possível, visto que a variação das características do efluente é um fator constante. A Tabela 3 mostra os horários de coleta do efluente nas duas unidades da lavanderia, um total de 49 L de efluente foram coletados semanalmente.

Tabela 3 - Horários de coleta do Efluente das Unidades da AlSCO Toalheiros do Brasil Ltda. das unidades de Belo Horizonte, MG e Arujá, SP

Horário das coletas / h	Unidade Arujá, SP Volume diário (mL /dia)	Unidade Belo Horizonte, MG Volume diário (mL /dia)
06	875	875
09	875	875
12	875	875
15	875	875
18	875	875
21	875	875
00	875	875
03	875	875
Somatória	7.000	7.000

Fonte: a autora

5.2. REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

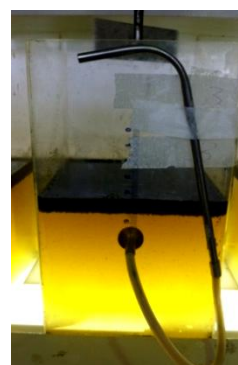
Devido à elevada presença de óleos e graxas no efluente foi necessário implantar uma etapa de remoção destes, pois a presença elevada de óleos e graxas dificulta o processo de coagulação. Além disso, altas concentrações de óleos e graxas ocasiona um consumo maior dos reagentes e apresenta resultados muito inferiores para o final do processo quando comparado com efluentes que foram submetidos ao mesmo tratamento com a remoção de óleos e graxas.

A Figura 11 ilustra a etapa de remoção de óleos e graxas, onde é possível observar o aspecto do efluente antes e após a remoção de óleos e graxas.

Figura 11 - Foto ilustrativa do: a) efluente com a presença de óleos e graxas e b) efluente com a separação de óleos graxas.



a)



b)

Fonte: a autora

A presença de óleos e graxas neste efluente ocorre em forma de emulsões; embora existam outros meios, a metodologia adotada para quebra dessas emulsões foi a adição de ácido. Foi observado que a separação máxima ocorre quando o pH é reduzido até 2, onde ocorre a quebra de óleos e graxas na forma de emulsões e eles flutam espontaneamente, devido a diferença de densidade. Portanto, o tratamento foi realizado com a adição de H_2SO_4 10% (v/v) até pH próximo a 2,0.

A etapa de remoção de óleos e graxas foi adotada como procedimento padrão, sendo necessária para prosseguir com as etapas subsequentes e para a construção dos diagramas de coagulação.

5.3. CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE BRUTO

O efluente provindo de lavanderia industrial apresentava inicialmente altos índices de turbidez (acima de 1500 NTU) e coloração variável (sendo mais comum a ocorrência das cores amarela e vermelha). O pH inicial de tal efluente estava aproximadamente em 2,0, pois este já havia passado pela etapa de retirada de óleos e graxas.

5.4. INVESTIGAÇÃO DA CLASSE DE TANINOS COMO COAGULANTE

Conforme descrito antes, considerando que cerca de 40% dos custos de todo o tratamento são empregados na etapa de coagulação, a escolha do coagulante é de suma importância.

Ao se iniciar o trabalho foram testadas três classes de taninos fornecidas pela empresa TANAC S.A, sendo elas: Tanfloc SG, SL e SS. Tais classes de taninos são caracterizadas pelo fabricante apresentando viscosidade média acima de 50 s medidos em copo Ford número 4, pH do xarope variando entre 1,3 - 2,5, sólidos totais entre 23%-37%¹.

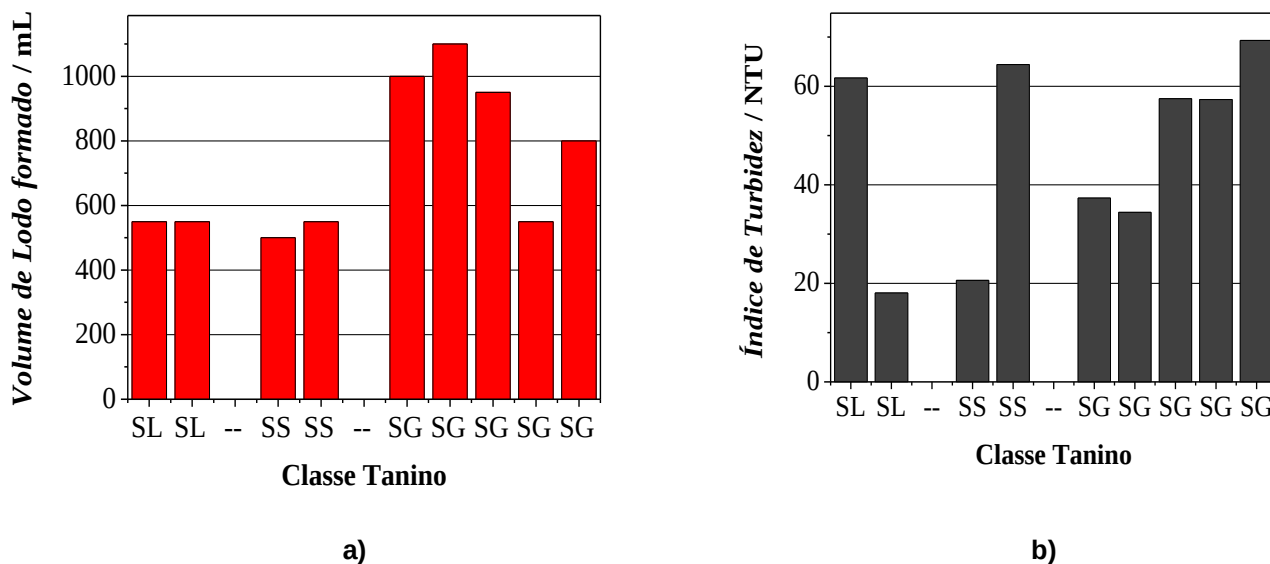
Para escolha do tanino mais adequado para aplicação no efluente foram feitos três avaliações que estão detalhadas a seguir.

Os primeiros testes tiveram por finalidade comparar a relação entre o volume de lodo gerado e o índice de turbidez obtidos após a aplicação das classes de taninos no efluente.

A Figura 12 demonstra, por meio de gráficos de barras, a quantidade de lodo formado e o Índice de turbidez apresentado para cada uma das classes de tanino utilizada.

¹ Informações retiradas da ficha de identificação do produto publicada pelo fabricante em sua Home Page disponível em: http://www.tanac.com.br/PT/detCategoria.php?codcategoria_de_produtos=4 (acesso em 26/12/2012)

Figura 12 - a) Volume de Lodo formado por classe de tanino, b) Índice de Turbidez por classe de taninos.

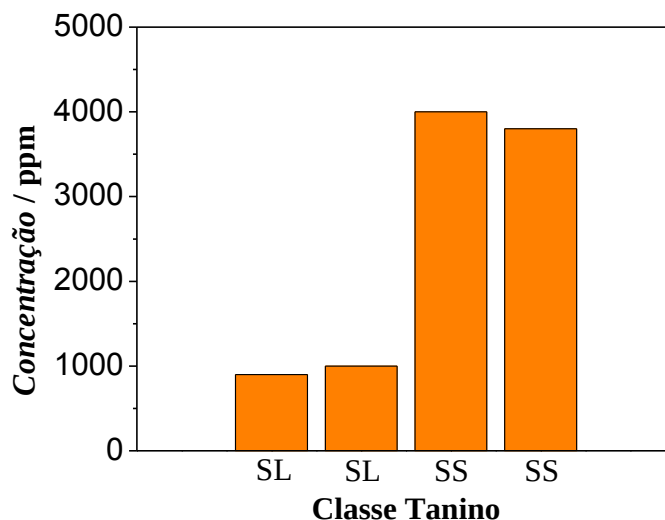


Fonte: a autora

Como pode ser observado nos gráficos da Figura 12, as classes de Tanino *Tanfloc* SL e SS apresentaram menores volumes de lodo formado em aproximadamente 550 mL e quanto ao Índice de Turbidez final estas duas classes também alcançaram os melhores resultados frente à classe *Tanfloc* SG, sendo que nos melhores testes na faixa de 16-21 NTU.

Observado o bom desempenho obtido com as classes SL e SS nos testes iniciais, foi necessária a avaliação da concentração utilizada nos ensaios, para que se fizesse a escolha pelo coagulante que obtivesse os melhores resultados com o menor gasto de coagulante. A Figura 13 mostra tais resultados.

Figura 13 - Valores de concentração (em ppm) utilizados em ensaios por classe de tanino.



Fonte: a autora

Os gráficos da Figura 13 indicam que a concentração usada da classe de Tanino SL por ensaio é cerca de 4 vezes menor do que usando a classe SS para se obter o mesmo valor em remoção de turbidez. Com base nestes resultados, a classe de Tanino *Tanfloc* SL foi escolhida como o melhor coagulante para o sistema, sendo utilizado nos demais testes desse trabalho.

Após a escolha do Tanino *Tanfloc* SL, foi necessário estudar os mecanismos de atuação do coagulante sobre determinadas condições. Para tanto, foram construídos diagramas de coagulação para avaliar as características de tal coagulante, de forma isolada, concomitante e comparativa, adotando como parâmetros de análise as concentrações de tanino e o pH de aplicação.

5.5. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

5.5.1. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO E PARA O SULFATO DE ALUMÍNIO (DIAGRAMAS DE REFERÊNCIA)

5.5.1.1 DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO TANINO

Foi observado que para certa amostra de efluente, o índice de turbidez inicialmente para o **efluente bruto** foi em torno de 1010 NTU; e propondo-se uma simples etapa de filtração, no **efluente bruto filtrado** o índice de turbidez reduziu para aproximadamente 258 NTU, para esta amostra em específico. Embora as características do efluente pudessem variar muito, para todos os ensaios seguintes efetuou-se a filtração após a remoção de óleos e graxas antes de se adicionar o coagulante. A filtragem ajudou a remover partículas grosseiras que poderiam interferir no processo de coagulação, reduzindo a eficiência da ação dos coagulantes e suas associações.

Os resultados do diagrama foram expressos em percentual de remoção de turbidez, considerando para este cálculo, a leitura inicial de turbidez do efluente bruto após a filtragem e a leitura final do efluente após a adição do coagulante, agitação por 1 min e filtragem.

O diagrama de coagulação referência constitui um mapeamento da efetividade de remoção de turbidez considerando a faixa de pH entre 3 e 10. As concentrações de tanino utilizadas foram propostas conforme o avanço do trabalho, onde se encontrou as regiões com máximo de remoção que foram extrapoladas até regiões de baixa eficiência. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Percentual de remoção de turbidez relacionado com a concentração de tanino e com pH de aplicação do coagulante.

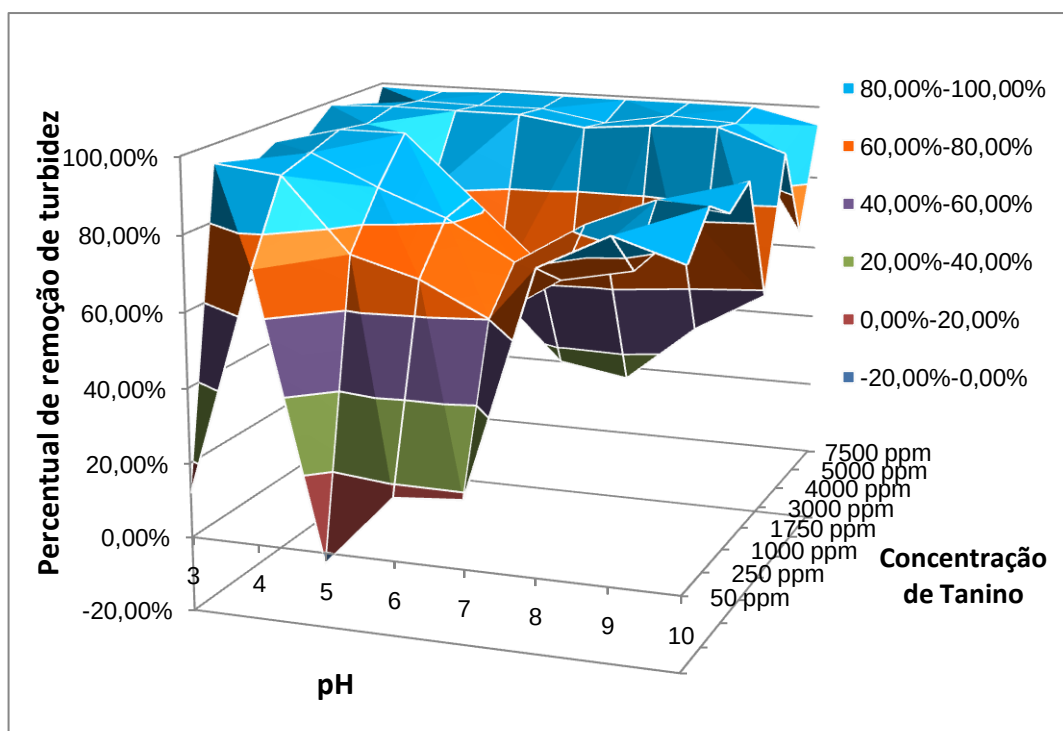
	Concentração de Tanino SL / ppm							
	50	250	1000	1750	3000	4000	5000	7500
pH	Percentual de remoção de turbidez / %							
3	11,97	95,00	90,04	94,46	92,12	98,94	76,21	98,91
4	72,40	93,07	95,84	98,90	97,58	99,56	98,41	98,40
5	0,00	73,90	87,77	99,03	80,54	99,42	98,10	99,24
6	16,78	68,88	81,05	82,99	53,49	99,40	98,23	99,04
7	18,24	60,12	70,79	66,97	35,56	96,83	95,18	98,98
8	78,54	71,63	81,89	70,36	32,52	98,44	98,20	99,05
9	87,77	75,36	89,49	85,56	47,72	99,12	97,19	99,03
10	82,04	92,65	87,39	92,11	58,35	93,08	68,29	94,80

Fonte: a autora

As Figuras 14 e 15 mostram as representações gráficas de superfície dos

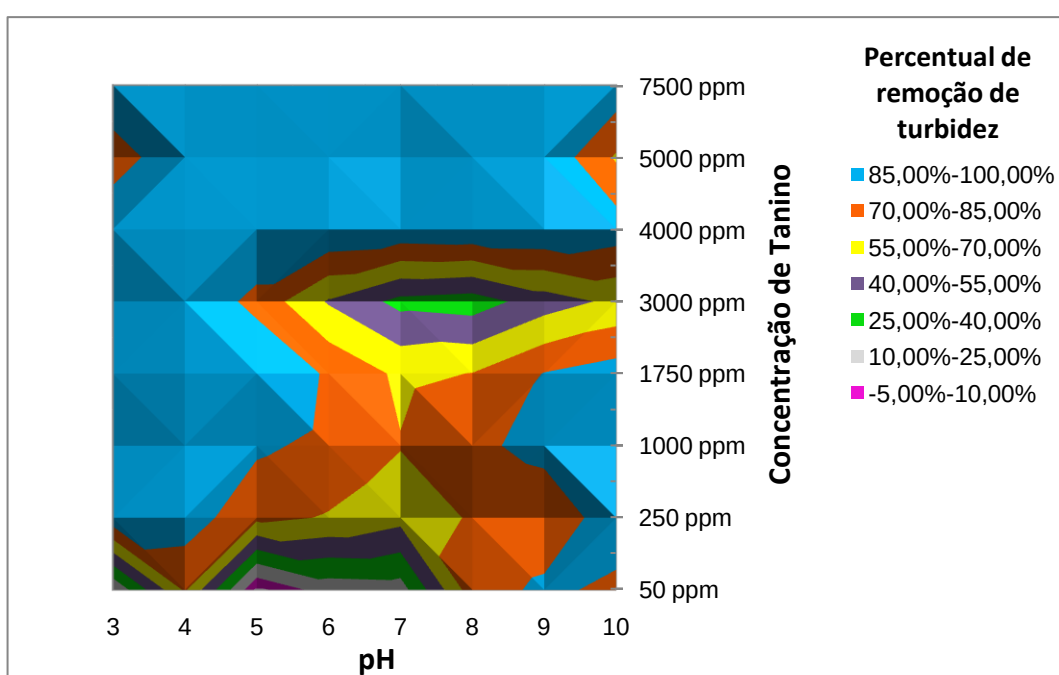
resultados expressos da Tabela 4.

Figura 14 - Gráfico de superfície 3D relacionando pH de coagulação dosagem de coagulante e percentual de remoção de turbidez.



Fonte: a autora

Figura 15 - Gráfico de superfície 2D relacionando pH de coagulação dosagem de coagulante e percentual de remoção.



Fonte: a autora

Para compreender os resultados obtidos com a construção destes diagramas, é necessário analisar as duas variáveis presentes no processo que são o pH e a concentração de taninos.

INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ

O efluente recebido possuía um pH em torno de 9, devido a alta concentração de surfactantes. Após uma primeira etapa de acidificação para remoção de óleos e graxas este efluente passou a ter uma característica fortemente ácida variando entre pH 1 e 3.

Para este estudo, a faixa de pH analisada foi escolhida com base nas características do efluente após esta etapa de acidificação, ou seja, com pH próximo de 2. Portanto, a escolha de iniciar no pH 3 deve-se a proximidade com a característica do efluente após a acidificação. A opção de não ultrapassar os pHs acima de 10 deve-se ao fato de que em regiões muito alcalinas ocorre uma coagulação parcial branda que influencia na real efetividade do uso de taninos, conforme observado nos resultados experimentais.

Verifica-se na Figura 14, que na região de pH 3 e 4 há a predominância da coloração azul com exceção de 50 ppm, para todas as outras concentrações de tanino investigadas, conforme as legendas das Figuras 14 e 15. Isto demonstra um percentual de remoção entre 80 e 100 por cento, sendo possível afirmar que nestes pHs é efetivo na remoção do índice de turbidez do efluente tratado, para concentrações a partir de 250 ppm de taninos. Este dado constitui uma possibilidade muito favorável para aplicação do tanino neste tipo de efluente, justamente por excluir a necessidade de grandes equalizações de pH.

É possível se obter bons resultados de remoção de turbidez para baixas concentrações de tanino, embora os percentuais de remoção de turbidez para todos os casos analisados estejam em sua maioria acima de 80%. No entanto, na aplicação de baixas concentrações de tanino, os flocos formados eram leves e

pequenos e logo, demoravam a sedimentar e suspendiam facilmente com qualquer perturbação sofrida pelo sistema.

Constata-se que na região de pH 5 há regiões de quedas e melhoras na remoção de turbidez caracterizadas pela presença de várias cores (cinza claro, verde, cinza escuro e amarelo), onde ainda é possível observar uma região azul indicando percentuais acima de 80%, além de regiões de coloração laranja, com remoções entre 60% e 80%. Apenas para as regiões com as duas concentrações mais baixas é que foram observadas remoções inferiores a 50% indicadas pelas demais colorações.

Pode-se concluir que o pH 5, por sua vez, representa um estado intermediário em que a efetividade está relacionada com a concentração, representando regiões de queda e regiões com boas remoções. Então é mais oportuno que seja melhor comentado nas discussões da influência da concentração.

Desta forma, é possível inferir que os pHs 6, 7 e 8 são as regiões onde a ocorrência das variações nos percentuais de remoção são bem caracterizadas pela presença de várias cores (amarelo, roxo e verde, Figura 15) que, em sua maioria, representam índices de remoções abaixo de 80%. Esta faixa de pH pode ser descrita como a região onde se observou a menor efetividade na remoção de turbidez onde só foi possível verificar melhoras quando as concentrações de Tanino estão em valores elevados.

Finalmente, os pHs 9 e 10 são as regiões que apresentam a predominância de coloração azul e laranja que representam remoções entre 80% e 100% e entre 60% e 80%, respectivamente. Estes pHs em relação aos da faixa anterior, podem ser considerados como uma região de melhora constante. Pois sempre que os pHs 6, 7 e 8 apresentavam resultados com baixa remoção para os pHs 9 e 10 sempre se observou valores melhores que estes.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TANINO NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ

As observações a cerca da influência da concentração do tanino no percentual de remoção do índice de turbidez seguem questões que permitem aprofundar melhor sobre os fundamentos dos diferentes mecanismos de coagulação. De acordo com a teoria apresentada no trabalho de (PAVANELLI, 2005), deve-se considerar que as possibilidades de mecanismos observáveis para Taninos são três: Varredura, Compressão da Dupla Camada, e Adsorção e Formação de Pontes. Neste caso, exclui-se o mecanismo de Adsorção e neutralização de cargas justamente pela natureza orgânica do coagulante, pois o mesmo apresenta fortes características de polieletrólito e, portanto, não há a formação de hidróxidos insolúveis como no caso do sulfato de alumínio e cloreto de ferro e, conseqüentemente, o efeito de complexação característico deste mecanismo.

Considerando como regiões de baixas concentrações as faixas de 50 ppm e 250 ppm de tanino, este intervalo apresentou uma grande variação na eficiência para remoção de turbidez, onde foi possível observar todas as faixas em que se reduzem os percentuais de remoção que são representados pela presença de todas as cores conforme as Figuras 14 e 15.

Para baixas concentrações de tanino, os melhores resultados de remoção estão nos pHs 3 e 4 ou nos pHs 9 e 10. A possível explicação para estes dados está relacionada com os mecanismos que são desenvolvidos para cada um desses pHs. Quando consideramos os pHs ácidos, o tanino irá desempenhar todo o processo de coagulação primeiro desestabilizando e posteriormente adsorvendo as partículas coloidais. No entanto, para os pHs 9 e 10, certa quantidade de cargas já foram adicionadas no momento da alcalinização, e de certo modo facilitam a atuação do tanino. Desta forma, para a menor concentração (50 ppm) os maiores valores de remoção foram observados nos pHs mais alcalinos e os aspectos do efluentes após a alcalinização e após a adição do coagulante apresentam características muito semelhantes.

A Figura 16 retrata as condições inicial e final do efluente para aplicação do tanino em 50 ppm.

Figura 16 - Fotos ilustrativas do efluente apenas com alcalinizante pré-coagulação (esquerda) e efluente após adição de tanino concentração 50 ppm (direita).



Fonte: a autora

Com base na imagem da Figura 16, é possível observar que o efluente possui um aspecto escuro que permanece praticamente inalterado após a adição do tanino. .

Conforme a concentração de taninos aumenta, os mecanismos passam a ter uma ação conjunta. Observa-se que as concentrações 1000 ppm e 1750 ppm já apresentam regiões mais definidas onde os níveis de remoção estão melhores delimitados com a presença das colorações azul e laranja que indicam altos índices de remoção além de uma pequena região de queda nos pHs próximos ao neutro. Nos pHs mais ácidos, as remoções são maiores que 80% e o mesmo é observado nas regiões de pH 9 e 10.

Uma explicação para esta observação deve-se ao aumento de cargas que são adicionadas no efluente com o aumento da concentração do tanino. Para a região ácida, a quantidade de coagulante é suficiente para compressão da dupla camada e inicia o processo de formação de pontes gerando flocos maiores. As regiões nas vizinhanças do pH neutro são um estágio intermediário, pois a quantidade de cargas (íons) lançadas não é o suficiente para permitir um bom desempenho do mecanismo de compressão da dupla camada, o que atrapalha o desempenho do Tanino. Já em pHs mais alcalinos, neste caso 9 e 10, a quantidade de alcalinizante aplicada é suficiente para dar início ao processo de coagulação.

Observa-se que a região correspondente a concentração 3000 ppm de tanino para os pHs acima de 5 representa uma grande queda na remoção de turbidez, possivelmente relacionado a uma mudança na conformação da estrutura tânica que, após esta concentração, começa a ter resultados melhores tanto e remoção de turbidez quanto em remoção de cor. Tal região pode ser observada mais claramente

na Figura 15 com a presença das cores amarelas, roxa e verde que podem representar resultados que estão na faixa de 25% e 40% de efetividade de remoção de turbidez.

Já na Figura 14 esta mesma concentração (3000 ppm) representa uma segunda área de queda, visto que a primeira está associada a baixas concentrações. A justificativa para esta segunda região de queda é o que chamamos falso positivo que está relacionado com a segunda região de aumento na efetividade de remoção de turbidez.

Desta forma, para as concentrações investigadas, os melhores resultados estão condicionados aos pHs ácidos onde a atuação tem início principalmente por iniciativa do Tanino. A região de queda observado nos pHs próximos ao neutro e nas concentrações próximas as 3000 ppm, representam uma área de transição em relação ao mecanismo. Logo, o comportamento observado nessa fase é muito peculiar, pois é possível observar interações diferenciadas nos flocos.

A Figura 17 mostra que parte dos flocos formados durante o processo de alcalinização não são englobados em um mesmo precipitado na adição de taninos, formando duas fases com flocos de cores diferentes, um de coloração escura e outro claro. Como o processo de alcalinização é capaz de gerar uma alteração branda na estabilidade dos sólidos suspensos, os flocos tendem a ser mais leves. Em contra partida, os flocos originários das interações com o tanino possuem uma coloração mais escura e, devido ao peso molecular do próprio tanino, os flocos são mais densos.

Figura 17 - Foto ilustrativa do efluente após a adição de alcalinizante e de tanino com a presença de flocos com duas colorações distintas.



Fonte: a autora

Observa-se que para as concentrações de 4000 ppm, 5000 ppm e 7500 ppm os resultados são expressos por grandes regiões praticamente contínuas na coloração azul.

Para as concentrações que estão acima de 3000 ppm, pode-se dizer que o mecanismo começa a ser de varredura, já que este mecanismo em específico está relacionado com grandes quantidades de coagulante e formação flocos grandes. Além disso, para estas concentrações os percentuais de remoção permaneceram elevados para toda a faixa de pH investigada, sugerindo mais uma vez que a quantidade de coagulante adicionada era suficiente para superar a barreira encontrada em pHs de baixas remoções de turbidez e promover altas remoções de turbidez e cor.

A Figura 18 representa a diferença visual relacionada com o aumento da concentração de tanino utilizada, onde representa o efluente após o tratamento para a menor e maior concentração investigada, a) e b) respectivamente. Em a) nota-se o efluente com muita coloração e baixa remoção de turbidez. Em b) o efluente adquiriu alta remoção de turbidez e coloração.

Figura 18 - Fotos ilustrativas do efluente de lavanderia industrial em todas as faixas de pH após a adição de coagulante tanino a) em concentração 50 ppm e b) em concentração 7500 ppm.



a)



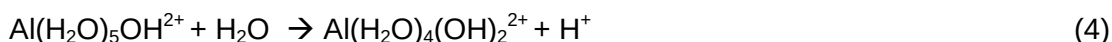
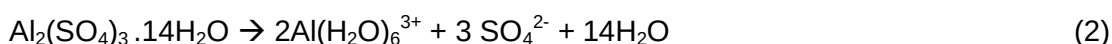
b)

Fonte: a autora

5.5.1.2 DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO SULFATO DE ALUMÍNIO

A atuação do sulfato de alumínio como agente de coagulação é bastante conhecida, sendo caracterizada por apresentar resultados com baixa incidência de sólidos em suspensão ou dissolvidos, sendo sua aplicação geralmente condicionada aos pHs entre 5 e 7, pela formação do hidróxido de alumínio (de baixa solubilidade e de aspecto gelatinoso), que se hidrolisa formando complexos e promovendo a coagulação (RICHTER, 2009).

Em relação ao sulfato de alumínio, sua hidrólise leva a formação de complexos polinucleares, entre os quais, $(Al_6(OH)_{13})^{3+}$; $Al_7(OH)_{17}^{4+}$; $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, responsáveis por promover a desestabilização de cargas e, conseqüentemente, a coagulação conforme as reações descritas nas Equações 1 a 3 (RICHTER, 2009):

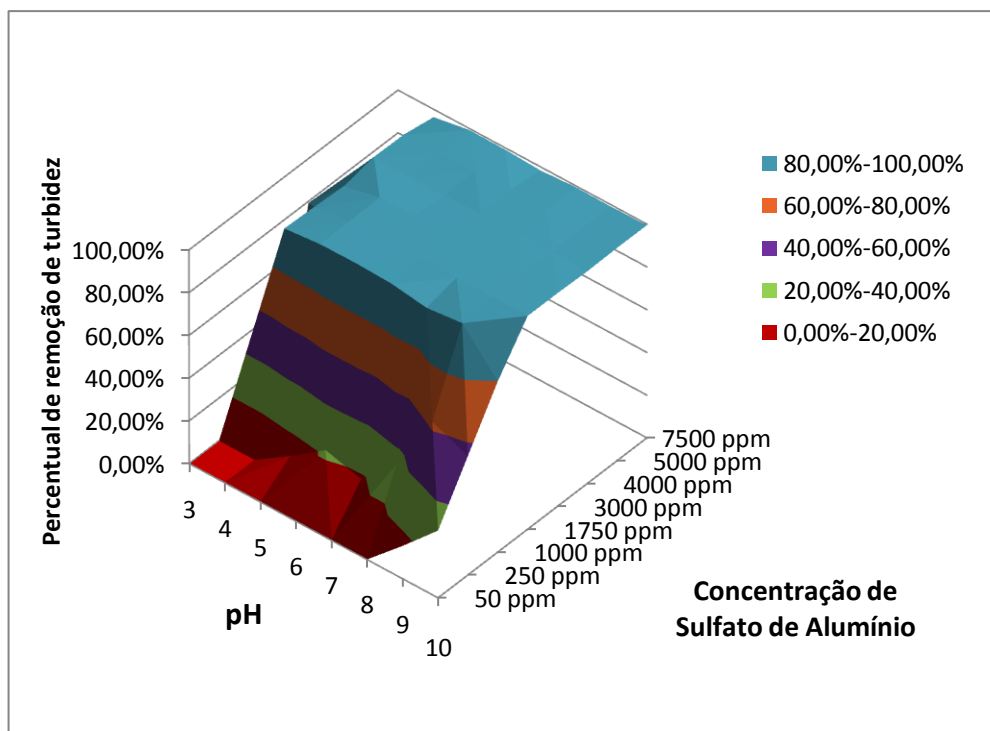


O sulfato de alumínio foi investigado de forma semelhante ao tanino, nas mesmas concentrações (50 a 7500 ppm) e faixa de pH (3 a 10). A Tabela 5 representa os resultados obtidos para o percentual de remoção do índice de turbidez obtido para aplicação do sulfato de alumínio no efluente de lavanderia industrial.

Tabela 5 - Percentual de remoção de turbidez relacionado com a concentração de sulfato de alumínio e com pH de aplicação do coagulante.

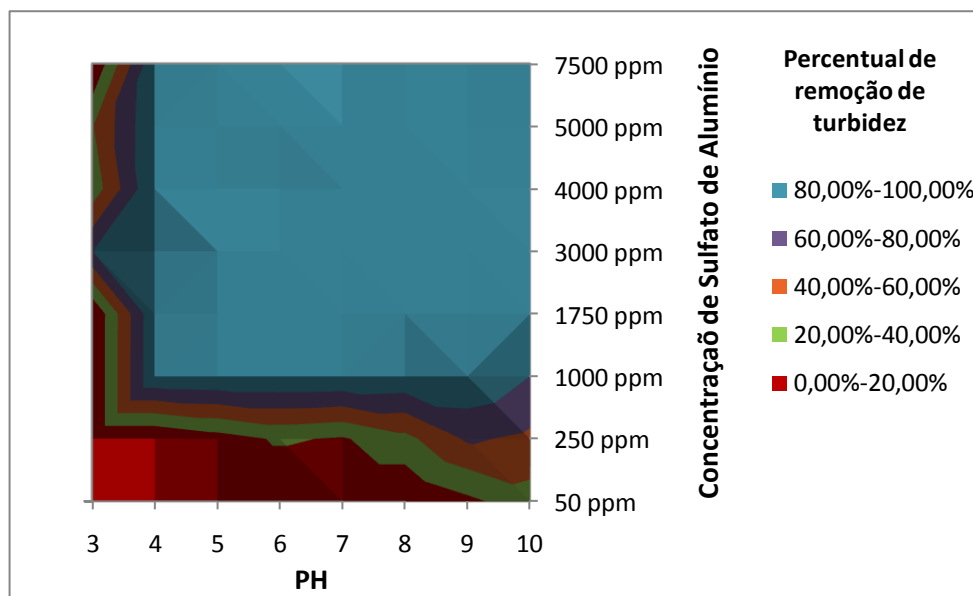
Concentração de Sulfato de Alumínio l ppm								
	50	250	1000	1750	3000	4000	5000	7500
pH	Percentual de remoção de turbidez l %							
3	0,00	0,00	0,00	0,00	79,21	27,35	37,95	0,00
4	0,00	0,00	97,62	97,01	96,16	99,05	98,80	96,33
5	0,00	10,84	99,25	99,50	99,82	99,00	99,47	99,30
6	0,00	22,59	99,41	99,56	99,80	98,96	99,66	99,19
7	0,00	17,92	98,84	99,64	99,70	99,64	99,55	98,31
8	0,00	33,88	96,34	99,69	99,69	99,64	99,66	99,39
9	15,30	62,80	98,18	99,63	99,69	99,54	99,31	99,11
10	31,50	55,72	79,94	99,80	99,78	99,31	99,62	99,55

Figura 19 - Gráfico de superfície 3D relacionando pH de coagulação com a concentração de coagulante e percentual de remoção de turbidez do efluente tratado com Sulfato de Alumínio.



Fonte: A autora

Figura 20 - Gráfico de superfície 2D relacionando pH de coagulação com a concentração de coagulante e percentual de remoção de turbidez do efluente tratado com Sulfato de Alumínio.



Fonte: A autora

As Figuras 19 e 20 mostram a evolução do sulfato de alumínio em função do pH e das concentrações analisadas. Em relação ao pH, pode-se dizer que os menores percentuais de remoção de turbidez foram observados no pH 3 para todas as concentrações, e em pH 4 para as concentrações menores que 1000 ppm. Já em relação às concentrações, nota-se que a partir de 1000 ppm os valores de remoção estão acima de 90% excetuando-se as regiões de pH ácido (3 e 4).

Os resultados apontam que o sulfato de alumínio é um bom coagulante para remoção de turbidez do efluente estudado. Os resultados obtidos se mantiveram constantes para remoção de turbidez (90% de remoção a partir de 1750 ppm entre os pHs 4 e 10). Em comparação com os resultados obtidos com o tanino, observa-se um comportamento diferenciado por parte do sulfato de alumínio, já que os resultados partem de baixas remoções e vão aumentando em forma de rampa, até atingirem um ponto em que os resultados ficam constantes.

Comparando-se os resultados finais do efluente tratado com o tanino e do efluente tratado com o sulfato de alumínio, observa-se uma diferença muito grande nos resultados. Enquanto o efluente tratado apenas com tanino vai gradualmente apresentando remoção de cor, o efluente tratado apenas com o sulfato de alumínio não apresenta remoção de cor em nenhum dos ensaios realizados, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 - Fotos ilustrativas do efluente de lavanderia industrial em todas as faixas de pH após a adição de 7500 ppm de: a) tanino e b) sulfato de alumínio.



Na Figura 21 em a) observa-se que ao utilizar o tanino na concentração máxima aplicada, o resultado final apresentou um efluente com ausência de cor em todos os pHs investigados. Já o efluente tratado com o sulfato de alumínio na Figura 21 b) também para a concentração máxima investigada, o efluente apresentou forte

presença de coloração que possivelmente exigirá um pós-tratamento para remoção de cor.

5.5.1.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com base nos resultados obtidos neste diagrama de coagulação, pode-se concluir inicialmente que o tanino tem uma boa atuação como agente coagulante na região de pH ácido (3 a 5), o que facilita uma aplicação direta do produto após a etapa de remoção de óleos e graxas em que o efluente ficava com pH ácido.

Em relação às concentrações de taninos, conclui-se que em baixas concentrações, mais em geral para concentrações 50 ppm e 250 ppm, as remoções de turbidez ficam abaixo de 80. Para médias concentrações de 1000, 1750 e 3000 ppm, as remoções de turbidez têm uma queda na eficiência de remoção em regiões próximas ao pH neutro (6,7,8), mas apresentam remoções acima de 85 para os outros pHs. Em altas concentrações 4000, 5000, 7500 ppm, a atuação do tanino não fica limitada ao pH, onde os percentuais de remoção no índice de turbidez seguem com valores superiores a 85 para toda a faixa de pH analisado.

O efluente após o tratamento com altas concentrações de tanino adquiriu um aspecto mais límpido, indicando visualmente a remoção de coloração. A explicação para esta melhora no aspecto deve-se ao fato que, inicialmente, o tanino irá atuar nos agentes causadores de turbidez que são os sólidos suspensos, mas em altas dosagens o tanino remanescente irá interagir com os agentes causadores de coloração conhecidos como sólidos dissolvidos.

De acordo com as estruturas químicas do tanino condensado, em sua atuação isolada é sugerido um mecanismo de compressão da dupla camada elétrica em conjunto ao de neutralização de cargas e o de pontes e aprisionamento coloidal, segundo a teoria proposta por Ravina & Monamarco,(1993).

Já para o sulfato de alumínio, os resultados apresentados nos diagramas de coagulação demonstraram boas remoções de turbidez (acima de 90%) para uma faixa ampla de concentrações e pH (acima de 1750 ppm e pH acima de 4 respectivamente). Sua atuação segue o mecanismo de Adsorção e Neutralização de Cargas (Di BERNARDO, 2005). Apesar do alto percentual em remoção de turbidez, o sulfato de alumínio não apresentou remoção de coloração do efluente.

Considerando que os melhores resultados obtidos para a remoção de turbidez do efluente da lavanderia industrial foram obtidos quando a concentração de tanino foi elevada, os estudos que se seguiram buscaram encontrar alternativas de melhora em que fosse possível obter resultados semelhantes com menores concentrações de tanino. Para tanto, foram investigados o uso concomitante do tanino com outros agentes de coagulação.

5.5.2 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO ALUMINATO DE SÓDIO

Levando-se em consideração os resultados obtidos no diagrama de referência, em que os melhores índices de remoção de turbidez foram obtidos com a adição de altas dosagens de tanino, o objetivo da construção deste diagrama foi avaliar a ação conjunta do tanino com um auxiliar de coagulação. Para estes testes, foi selecionado o Aluminado de Sódio devido à larga aplicabilidade na indústria e baixo custo. A proposta de associar o tanino com um auxiliar de coagulação partiu da concepção de que a adição de um composto coadjuvante poderia reduzir a dosagem de tanino necessária para remoções de turbidez superior a 85%.

A análise da adição concomitante do tanino e aluminato de sódio foi feita por meio de três proporções de associação:

A primeira foi feita com a adição equivalente em volume de 1:1. Neste estudo variou-se a concentração de tanino em 250, 1000, 2500, 5000 ppm e o aluminato de sódio manteve sua concentração fixa de 5000 ppm.

Em seguida, foi feita a adição em que o tanino foi colocado em excesso na proporção de 3:1 em volume, onde 3 volumes de taninos eram adicionados para cada volume de aluminato de sódio. Assim, as concentrações do tanino variaram em 375, 1500, 3750 e 7500 ppm, enquanto a do aluminato de sódio foi fixada em 2500 ppm.

E finalmente, o último parâmetro para análise de adição concomitante foi feito para proporção em que o aluminato de sódio está em excesso na proporção 1:3; sendo, portanto, adicionados 1 volume de tanino para 3 volumes de aluminato de

sódio, com as concentrações de tanino variando em 125, 500, 1250 e 2500 ppm, e o aluminato de sódio fixada em 7500 ppm.

5.5.2.1 PROPORÇÃO 1:1 (V/V) ENTRE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO

Os primeiros resultados a serem discutidos são os de proporção 1:1 (v/v) entre tanino e aluminato de sódio.

Na Tabela 6 estão os valores obtidos em percentual de remoção de turbidez em função do pH (3 a 10) e variação de concentrações do tanino entre 250 e 5000 ppm e o aluminato de sódio com a concentração fixa em 5000 ppm .

Tabela 6 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:1 (v/v) entre tanino e aluminato de sódio.

<i>Variação da Concentração de Tanino / ppm.</i>				
	250	1000	2500	4000
pH	Percentual de remoção de turbidez / %			
3	83,95	70,10	93,95	89,32
4	93,87	78,60	91,12	82,84
5	40,59	77,00	82,99	83,36
6	23,43	80,33	79,01	56,51
7	41,63	79,10	11,23	60,42
8	52,02	90,80	44,11	38,54
9	53,97	74,16	47,40	47,14
10	53,97	93,30	56,44	75,78

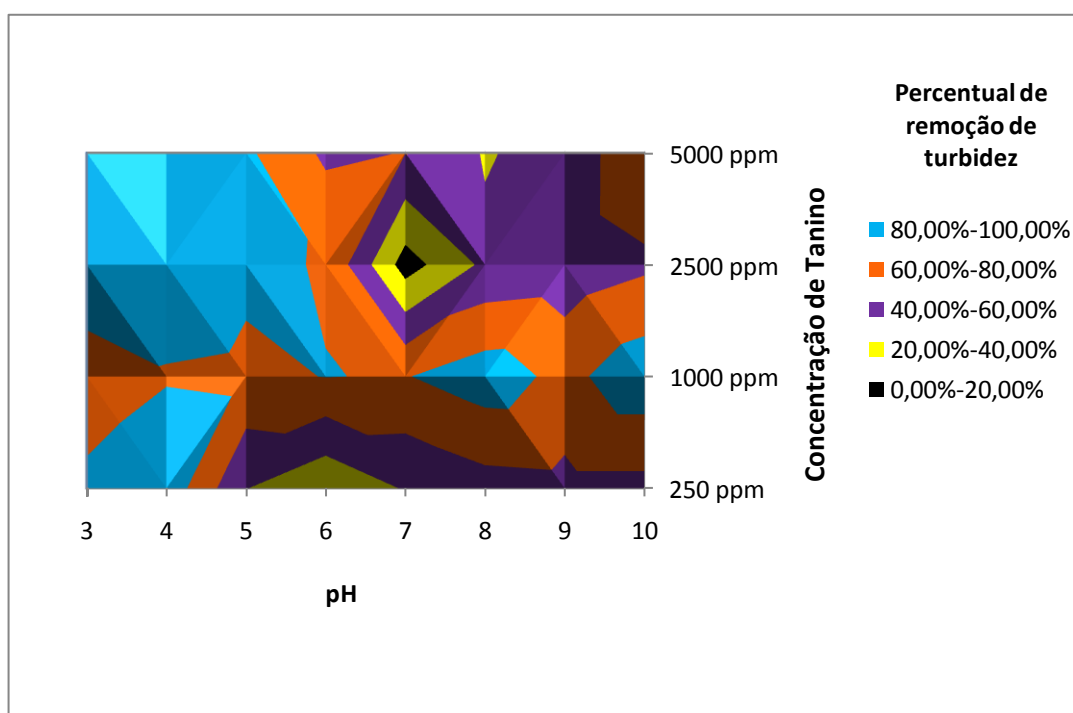
Fonte: a autora

A partir dos dados da Tabela 6 montou-se o gráfico de superfície, relacionando pH as dosagens do coagulante e auxiliar de coagulação, e percentual de remoção de turbidez. As regiões de coloração azul correspondem aos percentuais de remoção de turbidez, que ficaram acima de 80% nas áreas entre os pHs 3 e 4 para as concentrações de 250 ppm de taninos e, posteriormente, nas concentrações de 2500 ppm e 5000 ppm de tanino. Há também a ocorrência de pequenas regiões entre pH 7 e 10 na concentração de 1000 ppm do tanino, conforme mostrado na Figura 22.

Em comparação com o gráfico de referência, há uma redução muito grande das áreas com altas remoções de turbidez, pois quando se observa o diagrama referência para o tanino, a coloração azul (indicativa de boas remoções de turbidez) aparece ao longo de todo o eixo dos pHs 3 e 4 e nas altas concentrações que são os valores de 4000, 5000, 7500 ppm.

Com base na ocorrência das regiões de boas remoções de turbidez (regiões azuis), ficou evidente que a associação destes coagulantes na proporção 1:1 não oferece ações efetivas na remoção de turbidez sendo que o percentual de remoção predominante está representado pela cor roxa que apareceu em maior quantidade e que, por sua vez, está relacionada com a faixa de remoção entre 60% e 80% de turbidez em relação aos valores de turbidez iniciais.

Figura 22 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 5000 ppm proporção 1:1 (v/v).



Fonte: a autora

5.5.2.2 PROPORÇÃO 3:1 (V/V) DE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO

Na Tabela 7 estão mostrados os percentuais de remoção de turbidez obtidos do uso dos coagulantes tanino e aluminato de sódio na proporção 3:1 (v/v), ou seja, foram adicionados 15 mL de tanino SL em concentrações 375, 1500, 3750, 7500 ppm e 5 mL de aluminato de sódio, mantendo-se a concentração em 2500 ppm.

Tabela 7 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 3:1 (v/v) de tanino e aluminato de sódio.

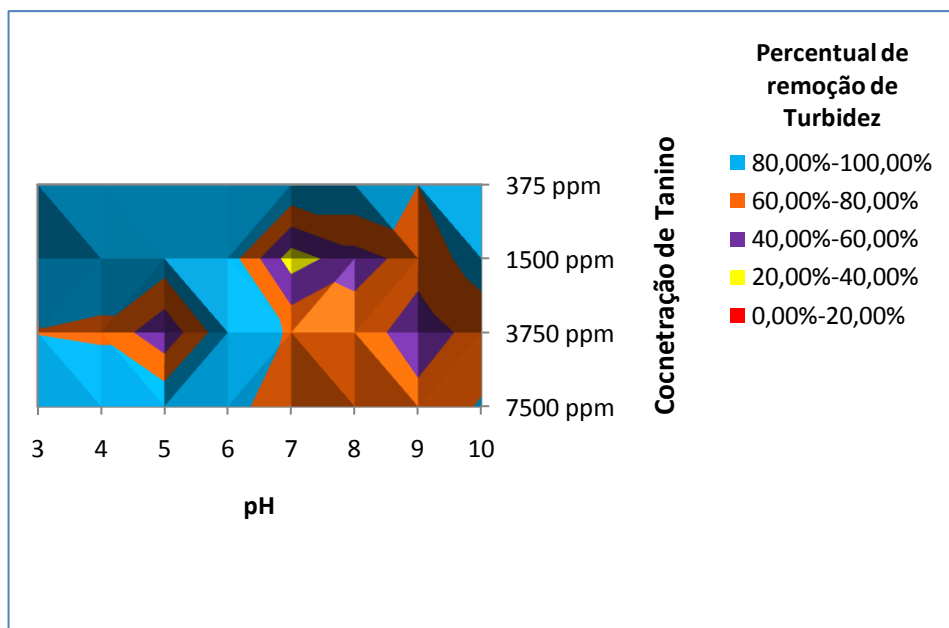
<i>Variação da concentração de Tanino l ppm</i>				
	375	1500	3750	7500
pH	Percentual de remoção de turbidez / %			
3	99,49	83,85	79,34	94,70
4	99,47	91,96	76,37	97,61
5	99,60	92,39	44,80	97,86
6	99,49	90,95	95,65	90,41
7	99,30	29,98	77,60	61,54
8	99,40	51,80	70,20	62,13
9	80,12	67,74	50,00	66,27
10	80,65	90,11	67,55	81,92

Fonte: a autora

A Figura 23 representa o gráfico com os dados da tabela 7. Observa-se que para as proporções 3:1, o gráfico de superfície adquiriu regiões diferentes em relação à proporção 1:1. Seguindo a mesma linha de análise, as regiões com cor azul representam as melhores remoções no índice de turbidez e, portanto, é possível observar maiores regiões com boas remoções na faixa dos pHs 3, 4 e 5 que são os mais ácidos.

A Figura 24 mostra imagens comparativas do ensaio de referência para a aplicação do tanino em comparação com associação do tanino e aluminato de sódio.

Figura 23 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 2500 ppm, proporção 3:1 (v/v).



Fonte: a autora

As fotos ilustrativas da Figura 24 a) e 24 b) demonstram alguns dos ensaios praticados para a construção dos diagramas de referência e do tanino associado com o aluminato de sódio, respectivamente. A Figura 24 a) trata-se do ensaio realizado para o diagrama de coagulação de referência obtido pelo uso de tanino em concentração de 4000 ppm. Observa-se que o sobrenadante, independente do pH do efluente tratado, apresentou uma coloração marrom. Em contrapartida, a Figura 24 b) apresenta o ensaio realizado pela associação de tanino 3750 ppm e aluminato de sódio 2500 ppm, utilizados na proporção 3:1 (v/v).

Tal observação traz um resultado positivo para esta investigação, pois a obtenção de remoção de coloração conjuntamente à de turbidez só foi possível para o diagrama de coagulação de referência quando foi utilizada uma elevada concentração de tanino.

Figura 24: Fotos ilustrativas de: a) ensaio do diagrama referência com adição tanino em 4000 ppm; e b) ensaio de diagrama com adição de tanino em conjunto com aluminato de sódio na concentração 3750 ppm de tanino e aluminato de sódio 2500 ppm na proporção 3:1 (v/v).



a)



b)

Fonte: a autora

A Figura 24 ilustra a semelhança entre os resultados obtidos com o uso do tanino em proporção 3:1 com 15 mL de tanino 3750 ppm e 5 mL de aluminato de sódio 2500 ppm com o ensaio do diagrama de referência em 4000 ppm de tanino. Neste caso, a imagem a) demonstra que a concentração de tanino em 4000 ppm não remove coloração do efluente e em b) observa-se que com a associação a quantidade de 3750 ppm do tanino com aluminato de sódio já alcança remoções de coloração nos pHs ácidos.

Pode-se dizer que o efluente nos pHs ácidos adquiriu uma aparência similar àquela obtida para o ensaio onde foi utilizado tanino em concentração 7500 ppm (concentração máxima investigada).

5.5.2.3 PROPORÇÃO 1:3 (V/V) DE TANINO E ALUMINATO DE SÓDIO

A fim de diminuir ainda mais a concentração de tanino na associação, investigou-se a proporção 1:3. Desta forma, a quantidade de aluminato de sódio foi adicionada em excesso em relação ao tanino. A Tabela 8 mostra os resultados de percentual de remoção de turbidez das amostras contendo uma proporção 1:3 (v/v) de tanino e aluminato de sódio a qual está relacionada com a adição de 15 mL de aluminato de sódio com concentração fixa de 7500 ppm e 5 mL de tanino com concentrações

variando entre 125 e 2500 ppm.

Tabela 8 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:3 (v/v) de tanino e aluminato de sódio.

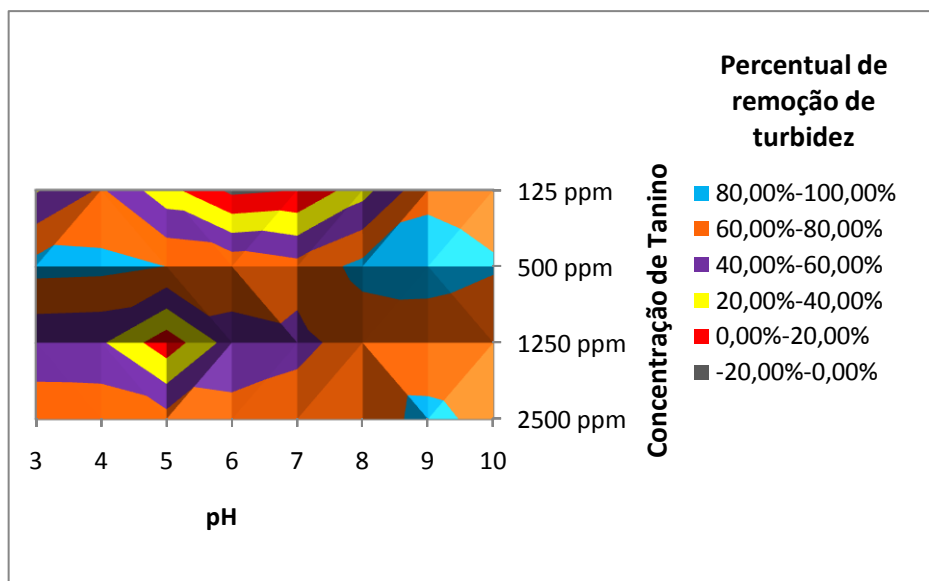
<i>Variação da concentração de Tanino l ppm</i>				
	125	500	1250	2500
pH	Percentual de remoção de turbidez/ %			
3	38,00	86,88	43,87	75,40
4	62,40	85,55	42,60	75,00
5	27,00	79,88	7,65	67,60
6	0,00	75,22	49,48	65,63
7	0,00	66,88	54,84	69,70
8	32,10	85,88	68,11	70,68
9	75,64	89,22	67,34	85,41
10	70,55	82,11	63,01	73,77

Fonte: a autora

Observa-se pelos dados da Tabela 8 que, ao manter-se a quantidade de aluminato de sódio em torno de 7500 ppm, a percentagem de remoção de turbidez não é proporcional, apresentando resultados de altas e baixas ao longo das concentrações analisadas. Os maiores valores de remoção de turbidez são observados nos pHs 3 e 4.

A Figura 25 representa o gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, demonstrados na Tabela 8, para a associação de tanino e aluminato de sódio na proporção 1:3 (v/v).

Figura 25 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e aluminato de sódio 7500 ppm proporção 1:3 (v/v).



Fonte: a autora

Os resultados obtidos para as associações em proporção 1:3 apresentaram pequenas regiões em que aparece a cor azul, sendo esta proporção a de menor efetividade em comparação as demais. Na Figura 25 os valores de remoções de maior ocorrência estão na faixa de 60 a 80% (cor laranja).

Uma possível explicação para os resultados apresentados é que quando a proporção de aluminato de sódio é muito maior que a de tanino, como ocorre para proporção 3:1, o aluminato de sódio passaria a ter uma participação mais efetiva no processo de coagulação, inibindo assim a ação do tanino como coagulante principal e resultando na inversão das melhores faixas de remoção em relação aos demais gráficos.

Desta forma, é possível afirmar que as proporções 1:1 e 1:3 (v/v), Figuras 22 e 25, respectivamente, apresentam baixa efetividade para remoção de turbidez, pois a coloração azul é restrita e de baixa ocorrência nos gráficos dessas associações, portanto, a maior parte dos resultados de remoção de turbidez obtidos para estes diagramas foi menor que 80% de remoção de turbidez.

Por outro lado, os experimentos em que as proporções foram 3:1 (v/v) Figura 23, observa-se que quando o volume de tanino foi maior que o de aluminato de sódio, a coloração azul teve ocorrência em todas as faixas de pH com uma pequena queda apenas na região dos pH 9 e 10.

Além disso, a proporção 3:1 entre tanino e aluminato de sódio, foi o único ensaio em que foi possível fazer comparações sobre a remoção de cor. Logo, dentre as relações observadas, à proporção 3:1 se sobressai em relação às outras duas devido às maiores áreas em que as remoções foram superiores a 80%, além da aparência límpida obtida para o efluente no final do processo.

5.5.2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após as análises de associação para o tanino e o aluminato de sódio as conclusões parciais a cerca destes diagramas apontam que o uso concomitante do tanino com o aluminato de sódio tem limitações para atuar na remoção de turbidez para o efluente de lavanderia industrial.

Ao analisar o primeiro conjunto de ensaios em proporções equivalentes (1:1 em volume de tanino e aluminato de sódio), os resultados com maiores remoções de turbidez ficaram restritos a pequenas áreas onde a concentração de tanino estava entre 2500 e 5000 ppm. Portanto, nas regiões com concentrações menores que 2500 ppm a remoção de turbidez foi inferior a 85%. Já para associação em proporção 3:1 (3 volumes de tanino para 1 de aluminato de sódio), embora as regiões com altas remoções de turbidez tenham ocupado poucas áreas no gráfico, a associação teve melhores resultados se comparada com a proporção 1:1, ou 1:3, pois nos pontos de alta remoção houve remoção de coloração no efluente e esta característica só foi observada no diagrama de referência em altas concentrações do tanino. E, finalmente, para associação (1:3) os resultados apontam poucas faixas no gráfico em que a remoção foi superior a 80%.

O tipo de interação que pode ocorrer entre o tanino e o aluminato de sódio, quando aplicados de forma concomitante, pode apresentar características construtivas e destrutivas. Existem casos em que o desempenho do tanino ao se associar com o aluminato de sódio apresentou remoções de turbidez menor quando

comparado à sua ação isolada como foi observado na maioria das regiões do diagrama 1:1 e do 1:3, devido à baixas regiões com coloração azul que representam remoções acima de 80%. No entanto, existem casos em que a ação conjunta do tanino e aluminato de sódio ficaram melhores quando comparadas à ação do tanino como único agente de coagulação, como por exemplo, o caso do ensaio a 5 em que nas regiões ácidas (pH 3-5) o aspecto do efluente tratado se assemelha com o tratamento de altas dosagens no diagrama de referência.

Pode-se dizer que os ensaios com o uso concomitante do tanino e aluminato de sódio atenderam parcialmente as expectativas, pois em alguns ensaios foi possível observar a remoção de turbidez e cor, mas esses valores ficaram restritos a certas concentrações e pHs, diferente do tanino em que em determinadas concentrações tinha um desempenho que varria todas as faixas de pH.

5.5.3 CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO PARA O TANINO ASSOCIADO AO SULFATO DE ALUMÍNIO

Considerando os resultados obtidos com a ação concomitante do tanino e aluminato de sódio, o objetivo destes ensaios foi sistematizar as interações que ocorrem durante o processo de coagulação. De forma mais específica, a proposta foi analisar o comportamento e efetividade de aplicação do tanino ao associá-lo a outro coagulante. Neste caso, o sulfato de alumínio foi escolhido como coagulante devido à larga aplicação no tratamento de águas em vários setores da indústria que fazem tratamento de efluentes.

A análise da adição concomitante do tanino e do sulfato de alumínio seguiu o mesmo plano do que foi executado em 5.5.2. Portanto, foram feitas três proporções de associação.

A primeira foi feita com a adição equivalente em volume de 1:1, em que a concentração do tanino variou em 250, 1000, 2500, 4000 e 5000 ppm, e o sulfato de alumínio manteve concentração fixa em 5000 ppm.

Em seguida, foi feita a adição com excesso de tanino com a proporção de 3:1 em

volume. Onde 3 volumes de taninos foram adicionados para cada volume de sulfato de alumínio, assim as concentrações do tanino variaram em 375, 1500, 3750, 6000, 7500 ppm e o sulfato de alumínio manteve concentração fixa em 2500 ppm.

E, finalmente, o último parâmetro para análise de adição concomitante foi feito para proporção em que o sulfato de alumínio está em excesso na proporção 1:3. Logo, foram adicionados 1 volume de tanino para 3 volumes de sulfato de alumínio, com as concentrações de tanino variando em 125, 500, 1250, 2000, 2500 ppm, o sulfato de alumínio manteve concentração fixa em 7500 ppm.

5.5.3.1 PROPORÇÃO 1:1 (V/V) DE TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO

Os primeiros resultados a serem discutidos são os de proporção 1:1 (v/v) entre tanino e sulfato de alumínio.

Na Tabela 9 estão mostrados os resultados de percentual de remoção de turbidez para o efluente de lavanderia industrial. A proporção 1:1 refere-se a 10 mL de tanino com variação de concentrações de 250 a 5000 ppm e 10 mL de sulfato de alumínio com a concentração fixa em 5000 ppm em uma faixa de pH de 3 a 10.

Observa-se pelos dados da Tabela 9 que os percentuais de remoção de turbidez ficaram, em sua maioria, acima de 90%. Além disso, o menor valor de remoção obtido em todos os testes realizados foi 67,7%.

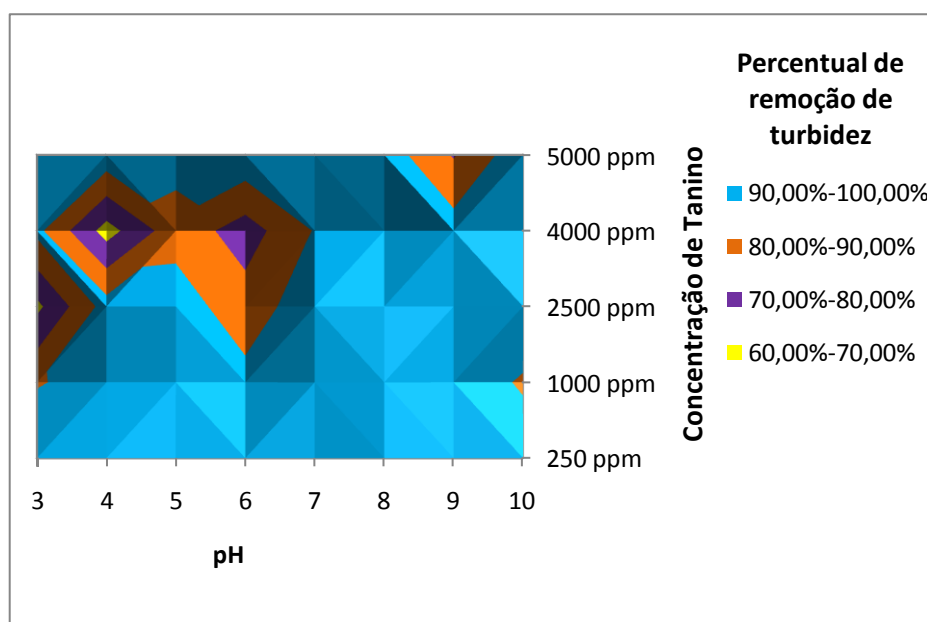
Tabela 9 - Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:1 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino.

	250	1000	2500	4000	5000
pH	<i>Percentual de remoção de turbidez/ %</i>				
3	97,50	89,30	67,76	92,60	95,20
4	98,50	93,80	94,20	66,00	96,60
5	98,20	94,60	95,00	86,20	93,30
6	98,50	93,10	84,29	75,30	97,60
7	97,20	96,90	96,60	90,60	95,70
8	97,50	96,90	95,80	91,10	95,70
9	94,70	93,80	94,20	94,50	79,20
10	93,30	89,30	95,00	93,10	97,10

Fonte: a autora

Com base nos dados obtidos na Tabela 9, foi traçado um gráfico de superfície tridimensional para uma análise dimensional da eficiência em remoção de turbidez alcançada pela adição concomitante do tanino e sulfato de alumínio, conforme mostra a Figura 26.

Figura 26 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 5000 ppm proporção 1:1 (v/v).



Fonte: a autora

Na Figura 26, a coloração azul clara representa remoção de turbidez entre 90% e 100% e esta faixa de remoção pode ser observada em pequenas dosagens de tanino (250 e 1000 ppm) para todas as faixas de pH. Na concentração de 2500 ppm em que há uma queda na efetividade de remoção onde podem ser observadas as colorações laranja representando o percentual de remoção entre 80% e 90%. A coloração roxa correspondente ao percentual de remoção entre 70% e 80%; e em pequenas regiões a coloração amarela que corresponde a percentuais de remoção de turbidez entre 60% e 70%. No entanto, o aparecimento dessas colorações indicativas de menores remoções de turbidez está restrita a faixa de pH entre 3 e 6, haja vista que acima do pH 6, os valores percentuais de remoção do índice de turbidez ficaram todos acima de 90% para todas as concentrações investigadas.

Em comparação aos resultados obtidos no item 5.5.2, onde o tanino foi associado ao aluminato de sódio em proporção 1:1 (v/v), a ação conjunta do tanino e sulfato de alumínio mostrou-se mais eficiente ao se comparar pela predominância da coloração azul que para este último. Além disso, a associação do tanino com aluminato de sódio trouxe resultados para remoção de turbidez menores que 40% em determinados pontos, e para associação 1:1 do tanino com sulfato de alumínio, conforme foi descrito anteriormente, teve sua menor porcentagem acima de 60%.

5.5.3.2 PROPORÇÃO 3:1 E 1:3 (V/V) DE TANINO E SULFATO DE ALUMÍNIO

As associações concomitantes do tanino com aluminato de sódio tiveram suas discussões segmentadas devido a grande diferença nos resultados que foram ocorrendo ao longo dos ensaios. Para o sulfato de alumínio, as discussões para associação 1:3 e 3:1 (v/v) serão melhores tratadas analisando o conjunto de dados que foram obtidos nestas duas etapas de associação.

As Tabelas 10 e 11 representam os dados numéricos obtidos para os percentuais de remoção no índice de turbidez para as associações 3:1 e 1:3, onde é possível observar que os valores obtidos para os dois ensaios não houve nenhum ensaio em que a remoção de turbidez ficou menor que 90%.

Tabela 10 – Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 3:1 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino.

<i>Variação da concentração de Tanino l ppm.</i>					
	375	1500	3750	6000	7500
pH	<i>Percentual de remoção de turbidezl %</i>				
3	97,97	97,60	98,78	98,50	87,67
4	97,20	98,08	98,40	92,60	96,48
5	99,60	98,70	97,90	93,13	91,46
6	99,40	98,40	94,20	97,10	88,23
7	98,70	98,79	98,00	95,80	96,50
8	98,80	99,06	96,12	91,26	96,50
9	99,10	96,58	98,97	97,30	97,14
10	99,30	95,34	98,70	90,30	96,40

Fonte: a autora

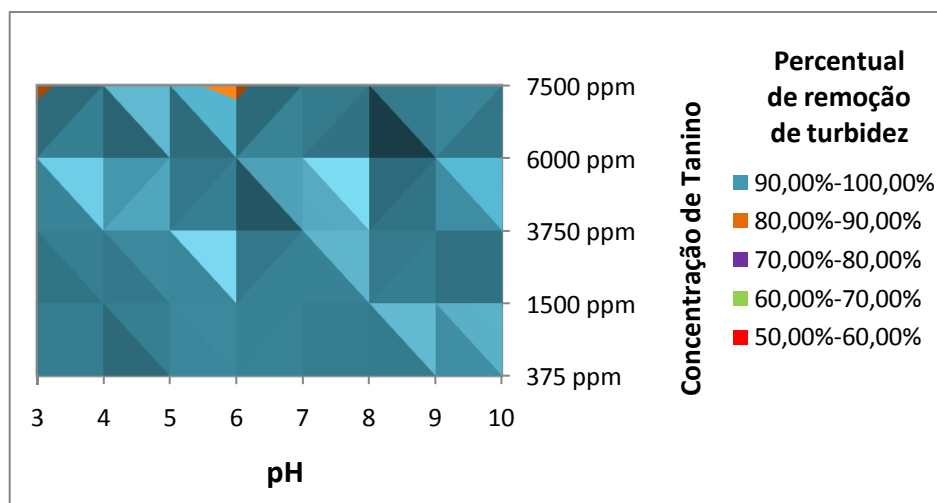
Tabela 11 – Variação do percentual de remoção de turbidez em função do pH para proporção 1:3 (v/v) de sulfato de alumínio e tanino.

Variação da concentração de Tanino / ppm					
	125	500	1250	2000	2500
pH	Percentual de remoção de turbidez / %				
3	91,80	95,40	98,10	98,10	97,12
4	93,90	97,10	98,60	96,62	93,27
5	98,30	96,60	99,07	96,64	92,75
6	99,40	98,50	99,40	95,38	97,01
7	99,30	98,50	98,80	98,64	98,32
8	99,30	97,50	99,25	76,48	98,74
9	99,30	98,50	99,25	96,00	96,37
10	99,30	98,50	99,25	95,98	97,12

Fonte: a autora

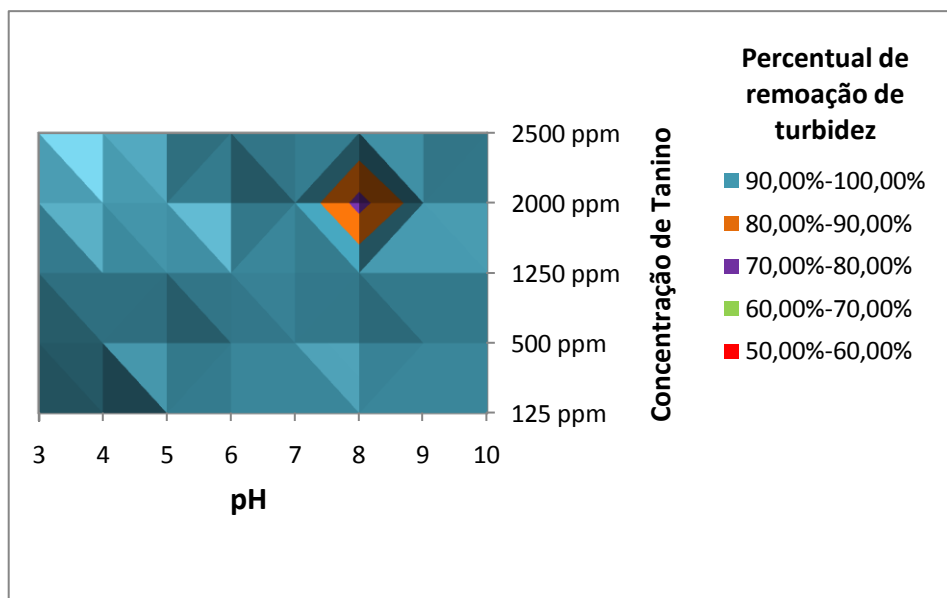
Com base nos dados obtidos na Tabela 10 e 11 foram construídos gráficos de superfície onde a Figura 27 representa os dados obtidos para a associação 3:1 e a Figura 28 representa os dados obtidos para associação 1:3.

Figura 27 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 2500 ppm proporção 3:1 (v/v).



Fonte: a autora

Figura 28 - Gráfico de superfície relacionando pH, dosagens do coagulante e percentual de remoção, pelo uso de tanino em concentrações variadas e sulfato de alumínio 7500 ppm proporção 1:3 (v/v).



Fonte: a autora

Nas Figuras 27 e 28 correspondentes às associações entre sulfato de alumínio e tanino 1:3 e 3:1 (v/v), respectivamente, observa-se a predominância de valores de remoção de turbidez entre 90% e 100% para toda faixa de pH, independentes das concentrações investigadas. Particularmente, para a proporção 3:1 (v/v) entre sulfato de alumínio e tanino há um aumento significativo da remoção de turbidez quando comparado às ações isoladas, sendo que tal associação contendo maior proporção de tanino representa uma vantagem no processo quanto à remoção de cor, pois com base em análise comparativa, esta proporção de associação apresentou um efluente final com menor incidência de coloração em comparação as associações 1:3 e 1:1.

Quando foram efetuadas as adições isoladas, tanto do tanino quanto do sulfato de alumínio no efluente de lavanderia, a remoção de turbidez do efluente tratado aumentava proporcionalmente à dosagem aplicada e, no caso da adição de tanino, na maior concentração investigada (7500 ppm) sendo verificado também a remoção de cor.

Nas associações (3:1) e (1:3), independente se o reagente em excesso foi o tanino ou o sulfato de alumínio, os percentuais de remoção de turbidez foram superiores a 90% para todas as concentrações investigadas.

As Figuras 29 a), b) e c) mostram as etapas do tratamento pelo uso associado de tanino e sulfato alumínio.

Figura 29 – Fotos ilustrativas das etapas tratamento pelo uso associado do tanino (1500 ppm) e sulfato de alumínio (2500 ppm) representando o efluente: a) após ajuste de pH entre 3 e 10; b) após adição da mistura de coagulantes (tanino e sulfato de alumínio) e c) após filtração.



a)



b)



c)

De acordo com a Figura 29 c) referente ao efluente tratado pela associação tanino (1500 ppm) e sulfato de alumínio (2500 ppm), após processo de filtração, foram verificados maiores remoções de turbidez e de coloração para toda faixa de pH investigada. Quando comparada à ação isolada do tanino, isto representa uma redução de 5 vezes da concentração necessária de coagulante.

A proposta de associação do tanino e sulfato de alumínio teve a premissa de

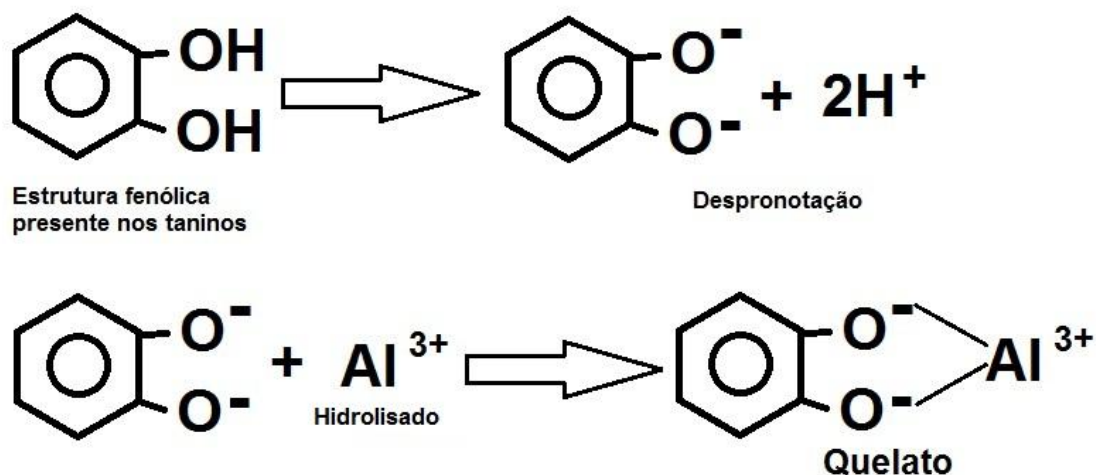
que as estruturas químicas formadas por hidrólise durante o processo de dissolução de ambos os coagulantes possam reagir como ácidos e bases de Lewis antes da atuação como coagulante no efluente.

Nos taninos a presença de grupos fenólicos indica, em princípio, uma natureza aniônica do coagulante de fonte renovável. Os grupos fenólicos podem ser facilmente desprotonados e sua base conjugada apresenta estabilidade química devido às várias estruturas de ressonância possíveis. Quanto maior for a disponibilidade de grupos fenólicos na estrutura tânica, maior será a geração de cargas, fator importante para o processo de coagulação (YIN, 2010).

As duas estruturas químicas formadas por hidrólise possibilitam a formação de um quelato, onde o cátion Al^{3+} se coordenará à estrutura tânica desprotonada ou outra região da estrutura tânica que possua a presença de pares de elétrons não compartilhados.

Os quelatos são compostos formados por íons metálicos ligados às estruturas orgânicas, cuja associação interfere diretamente na estabilidade e solubilidade que o metal apresenta após a ligação química formada (ver Fig. 30). Desta forma, o quelato é um complexo metálico em que o metal faz mais ligações que a sua valência, ao se ligar a um doador de elétrons denominado ligante (compostos orgânicos que possuem carga negativa ou pares de elétrons livres). Quando um ligante possui mais de um átomo doador de elétrons para o metal, o complexo formado pela interação de ambos se torna um anel heterocíclico denominado quelato (KEIFER, 2005).

Figura 30 – Representação esquemática simplificada para formação do quelato entre a estrutura química do tanino e do cátion trivalente de alumínio.



A formação de quelatos entre o cátion alumínio trivalente (proveniente do sulfato de alumínio) e a estrutura fenólica desprotonada do tanino pode gerar um composto de maior estabilidade e com interações diferenciadas do que os constituintes individuais, já que estará afetando tanto a solubilidade quando a valência do alumínio, fornecendo um aumento na quantidade de cargas disponíveis para o processo de coagulação. Além disto, a formação deste quelato favorece o processo de coagulação por apresentar maior densidade mássica e disponibilidade para a complexação quando comparado ao uso isolado do tanino.

5.5.3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A associação do tanino com o sulfato de alumínio nas proporções 3:1 e 1:3 (v/v) proporcionou maiores remoções de cor e turbidez (acima de 90%) que os obtidos pela ação isolada do sulfato de alumínio, ou obtidos apenas para as maiores concentrações do tanino investigadas (7500 ppm). Estes experimentos evidenciaram que, seja o tanino ou sulfato de alumínio em excesso, a remoção de turbidez permanece acima de 90% para todas as concentrações e pHs investigados. No

entanto, a associação 3:1 (v/v) entre tanino e sulfato de alumínio apresentou maiores valores de remoções de cor, sendo esta uma outra vantagem apresentada pelo uso concomitante dos coagulantes.

A melhora apresentada pela associação dos coagulantes pode ser explicada pelo fato do tanino possuir hidroxilas vicinais ao longo da estrutura aromática, que ao se dissociar, formam quelatos com o alumínio na forma hidrolisada. Disponibilizando assim maior número de cargas e favorecendo a coagulação, essencialmente devido à expansão da valência do alumínio (formação de anéis de quelato), e conseguinte ao aumento da densidade mássica dos coagulantes (agora associados na mesma estrutura) facilitando a sedimentação do lodo.

O aumento do número de cargas favorecido pela formação do quelato entre a estrutura de tanino e do cátion de alumínio é de suma importância para remoção de cor. A princípio, a remoção de cor estava relacionada com as altas concentrações de tanino (7500 ppm) e a explicação, com base em observações experimentais, seria que preferencialmente o tanino reagia com os sólidos suspensos (causadores da turbidez), em baixas concentrações o tanino preferencialmente efetuava remoção de turbidez, conforme as concentrações de tanino aumentaram para o mesmo efluente, a disponibilidade de cargas aumentava também e, além da remoção de turbidez, o aumento na dosagem possibilitou a remoção de cor.

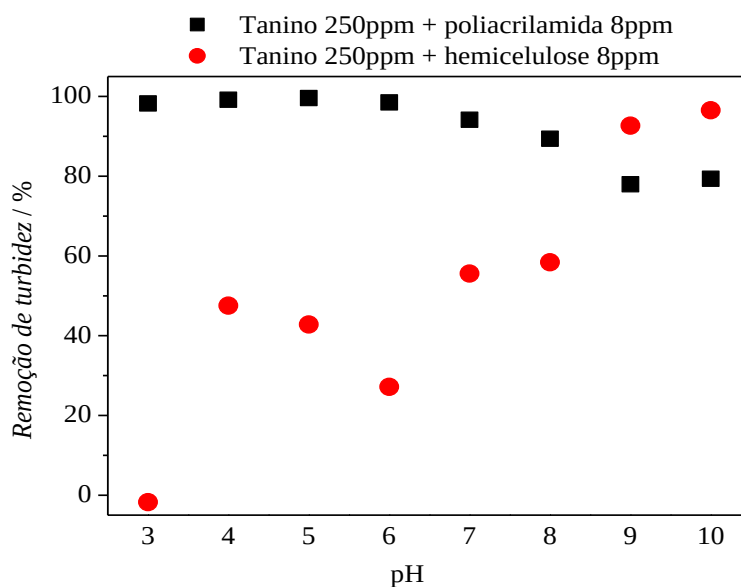
Ao mesmo tempo, os experimentos apontaram que a remoção de cor é uma propriedade que o tanino possui, portanto, mesmo em altas concentrações do sulfato de alumínio (7500 ppm) não foi observada remoção de cor, mas as remoções de turbidez se mantiveram acima de 90%, indicando que o sulfato de alumínio, no efluente de lavanderia analisado, tem boa atuação apenas para remoção de turbidez. A associação entre os dois coagulantes permitiu ao tanino juntar em sua estrutura um agente que tem boas remoções de turbidez (sulfato de alumínio) deixando livres sítios de atuação que permitiam a remoção de cor sem requerer altas dosagens do tanino.

5.5.4 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA UTILIZAÇÃO DA HEMICELULOSE COMO AUXILIAR DE COAGULAÇÃO

5.5.4.1 ENSAIOS DE REFERÊNCIA

Inicialmente, o uso da hemicelulose catiônica foi comparado a outro auxiliar de coagulação (a base de poliacrilamida), o PAC. Este floculante é um polímero sintético de larga aplicação para o tratamento de efluentes industriais (GIORDANI *et al*, 2009). Ambos foram utilizados na mesma concentração de 8 ppm (concentração comumente utilizada para o tratamento de efluente industrial), como mostra a Figura 31.

Figura 31 - Variação da remoção do índice de turbidez em função do pH para aplicação de tanino (coagulante) e poliacrilamida (auxiliar de coagulação) comparado ao tanino (coagulante) e a hemicelulose catiônica (auxiliar de coagulação) no tratamento de efluente de lavanderia industrial.



Fonte: a autora

Considerando-se a baixa concentração de tanino utilizada, quando este foi associado à poliacrilamida, verificou-se altos valores de remoção de turbidez para pHs ácidos e neutro. Já para os pHs alcalinos houve uma queda na remoção de turbidez (pHs 8,9 e 10, como esperado). No entanto, o comportamento de queda na atuação do tanino em pHs básicos já foi discutido anteriormente.

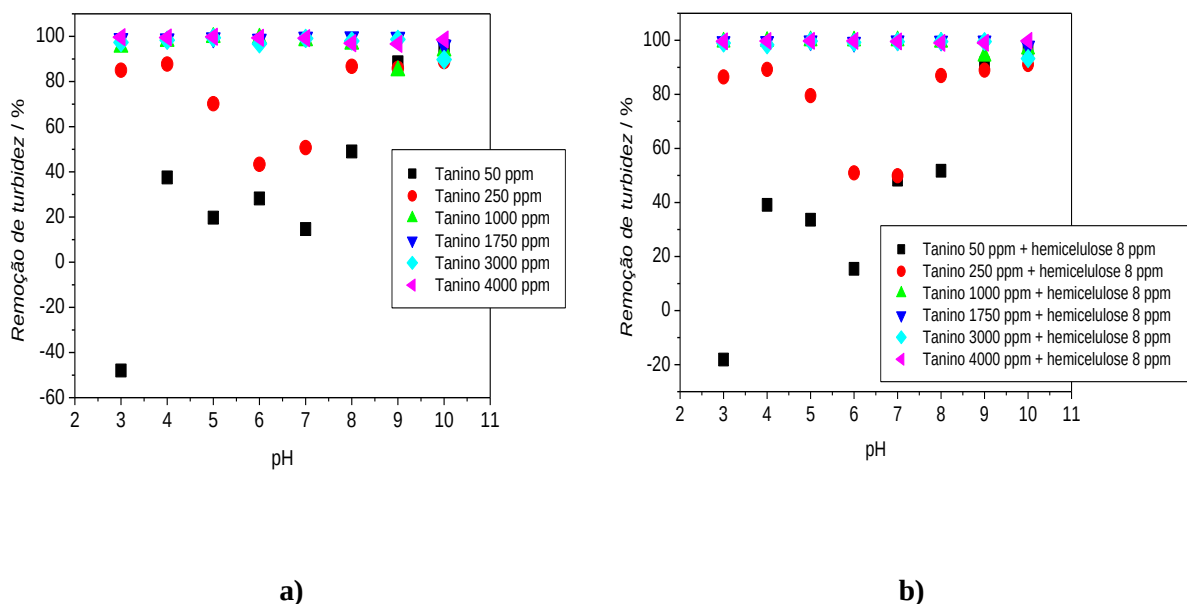
Já em relação ao uso do tanino associado à hemicelulose catiônica foi observado baixos valores de remoção de turbidez para os pHs ácidos e neutro, possivelmente pelas baixas concentrações do coagulante e do auxiliar de coagulação utilizadas, considerando a natureza do efluente com elevada concentração de sólidos.

Porém, uma melhora significativa da remoção de turbidez em pHs básicos foi observada, indicando uma boa atuação destes nos pHs 8, 9 e 10. Tal resultado mostra-se muito oportuno, devido à nova possibilidade que se abre para o uso de um auxiliar de coagulação de fonte renovável que mostra melhora na remoção exatamente na faixa de menor atuação do coagulante tanino.

5.5.4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TANINO

Os ensaios seguintes objetivaram a análise do efeito da concentração de tanino aplicado como coagulante sozinho (Figura 32 a), ou associado à hemicelulose catiônica (Figura 32 b), mantendo-se a concentração desta fixa em 8 ppm, ou seja, a mesma concentração utilizada no ensaio de referência.

Figura 32 - Variação de índice de turbidez em função do pH conforme adição de coagulante a) aplicação de tanino em concentrações de 50 ppm a 8000 ppm; a) uso de tanino com concentrações variando de 50ppm a 8000 ppm e adição de hemicelulose catiônica 8 ppm no tratamento de efluente de lavanderia industrial.



Fonte: a autora

A Figura 32 a) ilustra as remoções do índice de turbidez obtidos para várias concentrações de tanino aplicado sozinho. Verifica-se que para maiores concentrações (1000 ppm, 1750 ppm, 3000 ppm e 4000 ppm) há um aumento significativo nas remoções.

Ao se observar a Figura 32 b), referente à aplicação de tanino associado à hemicelulose catiônica, os resultados não apontam melhora significativa dos valores de remoção de turbidez (em comparação ao gráfico em 32 a), indicando que a concentração de 8 ppm de hemicelulose catiônica seria insuficiente no processo de coagulação deste tipo de efluente.

Portanto, a partir destes resultados, para melhor avaliação de desempenho da hemicelulose catiônica fixou-se concentração de tanino em 3000 ppm (elevada concentração de coagulante), variando-se as concentrações de hemicelulose catiônica gradativamente ao longo das análises mostradas a seguir.

5.5.4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HEMICELULOSE CATIÔNICA

Os ensaios efetuados com a aplicação da hemicelulose catiônica foram realizados de forma a se avaliar a capacidade desta na melhora na remoção de turbidez associada ao tanino, sendo os resultados sempre expressos de forma comparativa ao tratamento aplicado sozinho.

A proposta inicial era construir diagramas comparativos, efetuando-se a coagulação com o uso de tanino isolado e outro diagrama com a adição da hemicelulose catiônica no mesmo sistema em que foi utilizado o tanino. No entanto, em virtude da elevada concentração de óleos/graxas/sólidos do efluente procedente da última remessa recebida da lavanderia (índice de turbidez superior a 1000 NTU) com turbidez persistente, mesmo após o processo de filtração implementado nos primeiros ensaios.

A característica da última amostragem recebida do efluente (turbidez superior a 1000 NTU) dificultou as análises para aplicação de baixas concentrações de tanino (250, 1000 e 1750 ppm), já que nestas concentrações, a adição de tanino não apresentou redução no índice de turbidez após o processo de coagulação, e o mesmo foi observado na adição de hemicelulose catiônica realizada após a primeira coagulação com o tanino, não havendo remoção percentual de turbidez observada nestas concentrações de tanino.

Considerando-se a grande variação na natureza do efluente da lavanderia industrial (devido aos diferentes processos de lavagens), cabe ressaltar que as amostras de efluente utilizadas para os testes de aplicação da hemicelulose como auxiliar de coagulação, apresentavam-se com uma quantidade superior de sólidos suspensos que nos ensaios anteriores. Fato observado nas medições iniciais do índice de turbidez do efluente bruto (valor máximo medido pelo equipamento, próximo de 1000 NTU). Portanto, os resultados obtidos nesta etapa para remoção do índice de turbidez podem ser classificados como excelentes devido aos valores alcançados frente à dificuldade encontrada no efluente recebido para estudo.

Posteriormente, a concentração analisada foi 3000 ppm de tanino, onde o efluente apresentou variações nas remoções do índice de turbidez e foi possível

avaliar o desempenho da hemicelulose catiônica na melhora do processo de coagulação do efluente da lavanderia industrial.

Conforme foi descrito no item 4.4.4, os ensaios de aplicação da hemicelulose catiônica foram realizados adicionando-se inicialmente o coagulante tanino (3000 ppm) e após a agitação de 1 min, o sobrenadante foi filtrado para leitura do índice de turbidez. Em seguida, quando o sistema era agitado novamente a solução de hemicelulose catiônica era então adicionada e, novamente, após agitação por 1 min, nova leitura do índice de turbidez era realizada. Desta forma, os resultados serão expressos em percentuais de remoção de turbidez, considerando-se a diferença percentual das turbidez iniciais e finais de cada uma destas etapas.

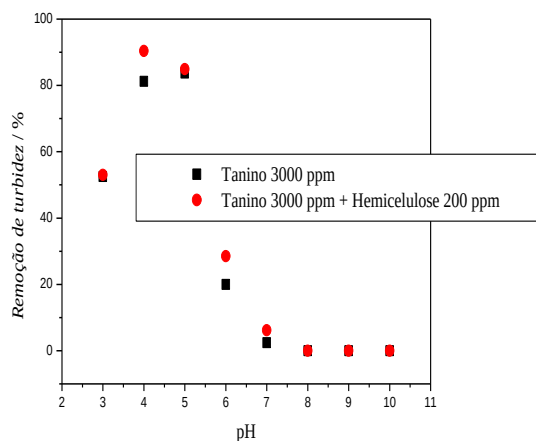
A dosagem de tanino igual a 3000 ppm, no diagrama de referência representou uma região de queda, mas devido a alterações do efluente que nesta fase do testes estava com o índice de turbidez mais elevado do que o normal, a dosagem que melhor se adequou foi a de 3000 ppm, pois concentrações menores não foram suficientes para promover remoção de turbidez necessária nas análises comparativas com a aplicação da hemicelulose.

Para os ensaios de aplicação da hemicelulose catiônica foram selecionadas as mesmas condições iniciais utilizadas para o uso concomitante do tanino com aluminato de sódio ou tanino com sulfato de alumínio, condições estas em que se buscou melhoras para o desempenho do tanino em baixas concentrações (menores que 4000 ppm do tanino).

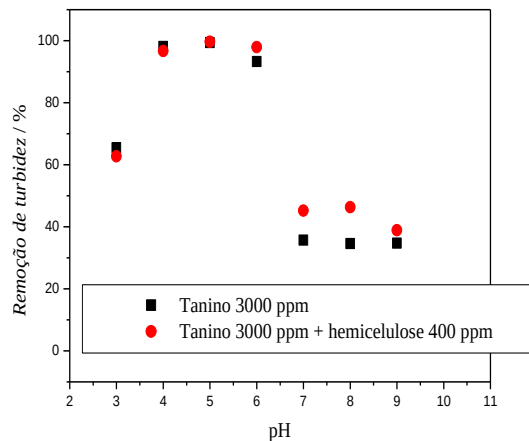
Considerando-se a concentração de tanino fixa em 3000 ppm, as dosagens de hemicelulose catiônica foram aumentadas gradativamente (200 ppm, 400 ppm, 800ppm e 1600 ppm). Os resultados estarão expressos em gráficos individuais para cada uma das associações destas diferentes concentrações de hemicelulose catiônica (Figuras 33 a), b), c) e d) respectivamente).

No diagrama de referência, os dados obtidos pela adição de tanino na concentração 3000 ppm foram os maiores percentuais de remoção de turbidez e ocorreram no intervalo de pH de 3 a 6. Já a região entre os pHs 7 e 10 (pHs básicos) representou uma queda nos percentuais de remoção.

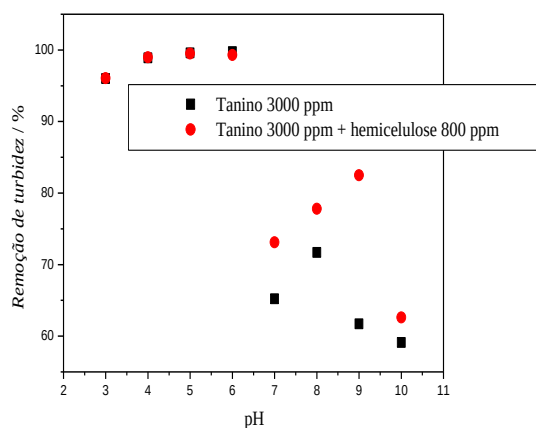
Figura 33 - Variação de remoção de turbidez em função do pH para aplicação de tanino 6 (coagulante) e posterior adição de hemicelulose catiônica a) 200 ppm, b) 400 ppm, c) 800 ppm, d) 1600 ppm.



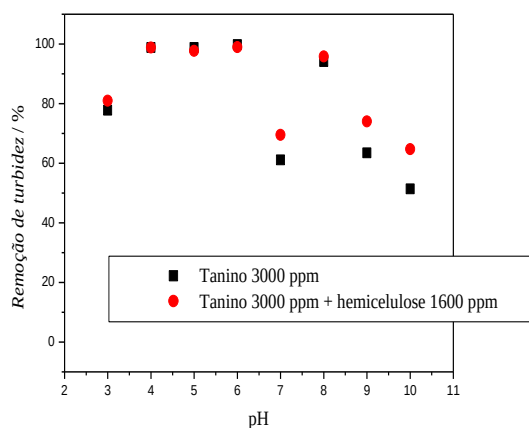
a)



b)



c)



d)

Fonte: a autora

Na Figura 33, os percentuais de remoção do índice de turbidez estão representados em função do pH, sendo os valores obtidos pela adição do tanino em concentração 3000 ppm representados pelos pontos pretos, enquanto os pontos de cor vermelha indicam os valores obtidos para o mesmo sistema após a adição de hemicelulose catiônica.

Observando os gráficos da Figura 33 percebe-se que as linhas de atuação do tanino (preta) e da hemicelulose catiônica (vermelha) têm contornos muito semelhantes para determinados pHs, sendo caracterizado por uma queda na remoção de turbidez para o tanino, mesmo comportamento observado para a adição

de hemicelulose catiônica. A possibilidade desta conexão de resultados deve-se ao fato da hemicelulose não apresentar características para uma atuação isolada, Logo, o desempenho que ela irá apresentar depende fortemente do que já foi realizado na primeira coagulação com o tanino.

Nos gráficos da Figura 33, os locais onde os pontos vermelhos estão acima dos quadrados pretos indicam que houve um aumento na remoção do índice de turbidez após a adição da hemicelulose catiônica.

Embora os gráficos apontem uma melhora após a adição da hemicelulose catiônica, a expectativa era que, conforme as concentrações de hemicelulose catiônica fossem aumentando, a separação entre as linhas pretas e vermelhas pudessem aumentar também, indicando a relação da contração de hemicelulose para melhora no tratamento do efluente com tanino, sendo proporcional à adição da mesma. Ou seja, quanto maior a concentração de hemicelulose catiônica aplicada, maior seria o distanciamento das linhas em relação à melhora de remoção de turbidez no efluente. No entanto, tal distanciamento foi observado em poucas regiões nos gráficos em que a adição de hemicelulose ocorreu em concentrações maiores, especificamente, o distanciamento nas linhas de contorno foi mais visível para as concentrações de 800 ppm e 1600 ppm de hemicelulose catiônica nos pHs 9 e 10.

Ainda é importante destacar que as pontos de atuação da hemicelulose catiônica (círculos vermelhos) estão acima dos quadrados do tanino em várias regiões dos gráficos exibidos que, para este estudo representa um indício positivo, já que a adição da hemicelulose catiônica oferece melhoras para o tratamento em pHs básicos (pior atuação do tanino).

5.5.4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Observando-se os resultados obtidos para o desempenho da hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação, pode-se supor algumas premissas para os dados obtidos. Em relação à sua estrutura, a hemicelulose possui grandes quantidades de hidroxilas de forma semelhante ao tanino que por ser tratar de estruturas fenólicas também possui uma grande quantidade de hidroxilas responsáveis por desempenhar todo o processo de coagulação quando em contato com as partículas em suspensão do efluente.

A ideia inicial de atuação da hemicelulose catiônica poderia sugerir uma forma de interação semelhante ao tanino, capazes de formar estruturas estáveis durante o processo de coagulação. No entanto, quando a associação da hemicelulose é feita após a adição de tanino, o tanino aparentemente tem uma vantagem muito grande em relação à hemicelulose catiônica, pois as estruturas formadas durante o processo de coagulação são mais estáveis devido às estruturas de ressonância presentes no anel benzênico do tanino.

O efeito quelante observado em outras etapas do uso do tanino com outros compostos provavelmente não se repete quando é feita uma combinação de tanino com hemicelulose catiônica. Portanto, a explicação mais razoável é que o tipo de interações da hemicelulose com o efluente esteja pautada em interações do tipo pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo. Desta forma, seu comportamento fica orientado de forma semelhante à atuação do tanino, no qual não se observam pontos de divergência onde há alternâncias entre o comportamento de ambos, assim o desempenho da hemicelulose é melhor para regiões onde o tanino tem melhor atuação, da mesma forma que em regiões onde tanino apresenta queda na remoção de turbidez, a hemicelulose também irá apresentar queda.

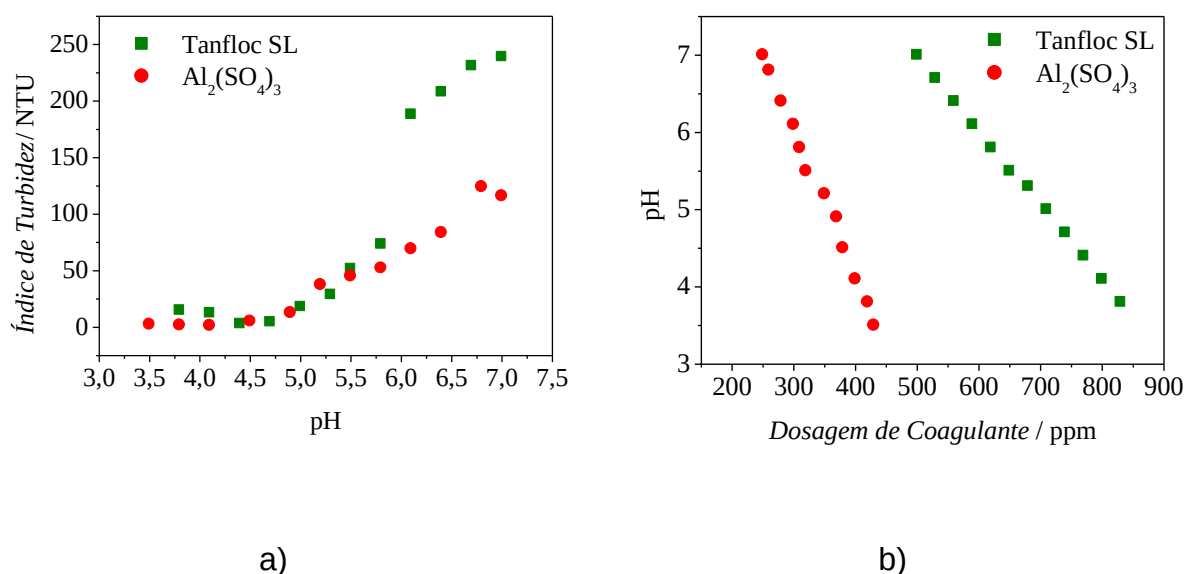
5.6 PROPOSIÇÃO DE TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR ENSAIO DE JARRO (*Jar test*)

5.6.1 DETERMINAÇÃO DO PH ÓTIMO DA COAGULAÇÃO

A redução do índice de turbidez do efluente, foi utilizado como parâmetro de controle do efluente (antes e após tratamento) para a determinação do pH ideal da etapa de coagulação. Inicialmente, o efluente apresentava um índice de turbidez de 1101 NTU. Partindo-se de uma solução 10% (referência) de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, aplicada numa ampla faixa de pH (3,5 – 7,0), variando-se as concentrações do coagulante desde 240 até 440 ppm. Nesta etapa, os índices de turbidez das amostras tratadas foram medidos, (após 30 minutos de sedimentação), sendo os resultados de índices de turbidez em função do pH de aplicação dos coagulantes mostrados na Figura 14.

As dosagens do coagulante catiônico a base de tanino (em suspensão comercializada como Tanfloc SL) foram variadas de 500 a 830 ppm, fixando-se uma ampla faixa de pH (3,5 – 7,0), classificado como tanino catiônico, o tanfloc SL possui pH ácido (de 1,8 a 2,7), baixa viscosidade e alta solubilidade em água (TANAC, 2008) e segundo informado pelo fabricante, este reagente é efetivo em ampla faixa de pH.

Figura 34 - Variação do índice de turbidez em função de a) pH e b) dosagem de coagulante; Condições de misturas: Alcalinização com Hidróxido de Cálcio ($Gm= 120 \text{ s}^{-1}$ e $Tm= 2 \text{ min}$), Coagulação ($Gm= 50 \text{ s}^{-1}$ e $Tm= 2 \text{ min}$) e Floculação com 2,0 ppm de Polieletrólito Aniônico ($Gf= 20 \text{ s}^{-1}$ e $Tm= 10 \text{ min}$); Tempo de sedimentação: 30 min; Turbidez inicial: 1101 NTU.



Na Figura 34 a), é possível observar inicialmente que, para ambos os coagulantes, os índices de remoção de turbidez do efluente tratado foram influenciados pelo ajuste de pH.

Para determinação do pH ideal para o emprego do sulfato de alumínio como coagulante os maiores valores de remoção de turbidez foram obtidos em uma faixa ácida de pH 3,8 - 4,1, sendo que a máxima remoção de turbidez atingida foi de 99,9% com pH 4,1.

Este valor de pH pode ser considerado abaixo da faixa propícia para o processo de desestabilização de colóides (6,0 – 6,5), pela adsorção-neutralização de cargas (VIANNA, 1997). Porém, nestes ensaios, devido à elevada concentração de partículas coloidais nas amostras de efluente da lavanderia, foram exigidas maiores dosagens de sulfato de alumínio, proporcionando o aumento das cargas positivas nesta região, onde a coagulação tornou-se mais efetiva na remoção de cargas negativas das partículas coloidais, havendo então uma neutralização de cargas na solução. Entretanto, observando a Figura 34 a, sugere-se que, com o aumento do pH, a liberação de cargas positivas do coagulante é diminuída resultando em uma menor remoção dos sólidos suspensos e turbidez.

A redução do pH para a faixa ácida quando o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) é adicionado à água, pode ser compreendida pelas reações de hidrólise intermediárias, que ocorrem antes da formação do precipitado amorfo. Essas reações liberam prótons (H^+), consumindo substâncias que conferem alcalinidade natural ou inserida à água, como apresentadas nas seguintes reações:

Reação de hidrólise do sulfato de alumínio, quando adicionado em águas com alcalinidade natural, formando hidróxido de alumínio:



Reação de hidrólise do sulfato de alumínio, quando adicionado em águas com alcalinidade



Sugere-se nesse caso, que houve uma desestabilização da dispersão coloidal devido à adição de um eletrólito hidrolisável.

Resultados semelhantes foram encontrados por Menezes (2005), onde utilizando o mesmo coagulante, realizou-se um tratamento por coagulação química com remoção de turbidez de 99,6% (de 138 NTU para 0,5 NTU) em pH 5,0 para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial, aplicando sulfato de alumínio.

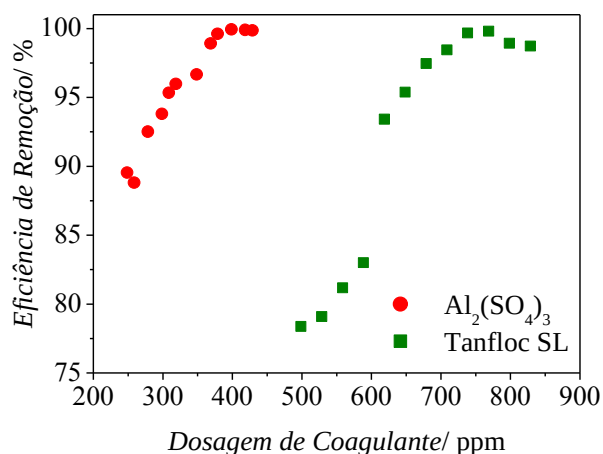
Quanto ao Tanfloc SL, os valores foram apresentados na Figura 35 b), e permitem a observar inicialmente que, na faixa de pH 7,0 – 8,0 a eficiência na remoção de turbidez residual foi praticamente nula ou inferior a 1%. Porém, a partir do pH 6,8, menores índices de turbidez foram obtidos, com 76,1% a 81,2% na faixa de pH 6,8 – 6,1, respectivamente. Somente na faixa de pH 4,0 – 4,5, foram obtidos as maiores eficiências na remoção de turbidez, com valores superiores a 99%.

5.6.2 DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DE COAGULANTE

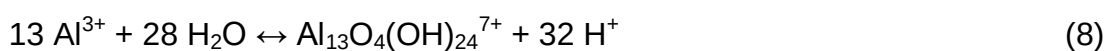
A fim de determinar a concentração ideal de cada coagulante, o objetivo desta etapa foi avaliar o coagulante a base de tanino catiônico em comparação ao sulfato de alumínio quanto à efetividade na remoção de turbidez do efluente.

Segundo Simonet (1982), as dosagens típicas de coagulantes a base de sais metálicos para o tratamento dos efluentes de lavanderias industriais e têxteis, podem variar de 50 a 1500 ppm. Diante dessa grande faixa de dosagens, que depende das características do efluente a ser tratado, optou-se por uma faixa de concentração de 350 a 450 ppm e, para o Tanfloc SL, as dosagens foram ajustadas na faixa de 400 a 850 ppm, considerando principalmente a efetividade na obtenção de coágulos observados durante a execução dos ensaios. A eficiência na remoção de turbidez em função da dosagem dos coagulantes é mostrada na Figura 15.

Figura 35 - Variação da dosagem de coagulante em função da eficiência de remoção do índice de turbidez.



Diante dos resultados obtidos nesta etapa e apresentados nas Figuras 14 e 15, é possível sugerir que para dosagens elevadas de sulfato de alumínio (geralmente superiores a 300 ppm) e de pH entre, aproximadamente, 6 e 8, há formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolúvel, porém, quando o pH é inferior a cerca de 5,7; pode haver formação e predominância de espécies poliméricas do tipo $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{27}^{4+}$, sendo estas solúveis. (DI BERNARDO, 2005).



Como a dosagem de coagulante altera a quantidade de flocos formados e sua tendência de decantação, a eficiência de remoção de turbidez foi reduzida na medida em que as dosagens foram excedendo o valor considerado ideal (400 ppm). A partir do aumento das dosagens do sulfato de alumínio para 420 ppm e 430 ppm, a turbidez também foi aumentando, resultando em residuais de 1,8 NTU e 2,4 NTU respectivamente. Segundo Gregor *et al.*, (1997), existe uma relação estequiométrica entre a carga negativa da dispersão coloidal e a quantidade de coagulante necessária para a coagulação.

A liberação de prótons (H^+) dessas reações, além de proporcionar o decaimento do pH, ocasionam também o consumo de substâncias que conferem alcalinidade a água (se existente) da ordem de 1 ppm de sulfato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}]$ para cada 0,5 ppm de CaCO_3 (DI BERNARDO & DANTAS,

2005).

Por outro lado, diante dos resultados apresentados pelo Tanfloc SL é possível observar que com o aumento nas concentrações de coagulante, os valores de turbidez foram reduzidos gradativamente, sendo que os valores ilustrados neste gráfico podem ser divididos em três faixas de concentrações com distintas eficiências de remoção de turbidez.

A primeira faixa de concentração variando de 500 a 590 ppm, resultando em valores de índices de turbidez de 239 até 188 NTU, respectivamente. A segunda faixa de concentração de Tanfloc SL, foi de 620 a 770 ppm, resultando em valores de índices de turbidez de 73,3 até 2,9 NTU, respectivamente. Nesta faixa, foram obtidos resultados superiores com o emprego deste coagulante, especificamente com as concentrações de 740 e 770 ppm, atingindo patamares de eficiências da ordem de 99,6 e 99,7% de remoção de turbidez, com 4,4 e 2,9 NTU, respectivamente.

A terceira faixa indica queda na eficiência de remoção de turbidez diante do aumento da concentração do coagulante, pois, com 800 e 830 ppm, os resultados dos índices de turbidez foram superiores as dosagens da etapa anterior, sendo 12,6 e 14,9 NTU, respectivamente.

O pH do efluente após a adição do coagulante ficou em uma faixa de 4,5 – 5,5 (para ambos os coagulantes).

Segundo Martinez (1996) *apud* Coral *et al.* (2009), o tanino (Tanfloc SL) atua como coagulante em sistema coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos e, dentre suas principais propriedades, o tanino não altera o pH da água tratada, uma vez que não consome a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0.

Guedes (2004), em estudos realizados sobre a coagulação de suspensões ricas em óxido de ferro, utilizou o sulfato de alumínio como agente coagulante em proporções de 10, 100 e 1000 ppm para um valor de turbidez igual a 2.300 NTU. A partir dos resultados obtidos, os autores verificaram que os valores de turbidez final permaneceram aproximadamente constantes para concentrações superiores a 100 ppm. Segundo os mesmos autores, estes resultados sugerem que concentrações mais elevadas de coagulante não trazem nenhum benefício em termos de redução efetiva de turbidez.

Diferente dos resultados obtidos por Guedes (2004), diante dos resultados apresentados na Figura 35b observou-se nesta etapa a efetividade na remoção da turbidez diante do aumento da concentração de Tanfloc SL.

Embora a Figura 34b apresente resultados que comprovem a efetividade do tanino numa ampla faixa de pH (4,5 – 8,0), a partir da investigação da dosagem ideal “ótima” do Tanfloc SL (Figura 35b), foram observados resultados contraditórios a Martinez (1996) *apud* Coral *et al.* (2009), quanto a alteração do pH pois, como pode ser observado na Figura 34b, com o aumento das concentrações do coagulante Tanfloc SL, o comportamento dos valores de pH foram notoriamente alterados sentido a faixa ácida.

Sendo assim, diante dos resultados de coagulação apresentados com o ambos coagulantes, sugere-se que a melhor dosagem para o sulfato de alumínio foi de 400 ppm e sua faixa de pH em 3,8 a 4,1. Já o Tanfloc SL, apresentou sua melhor efetividade quando aplicado em concentração de 750 ppm e, faixa de pH entre 4,0 e 4,5.

5.6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

De acordo com os resultados apresentados nesta etapa (determinação do pH e dosagem ótima do coagulante Tanfloc SL), mostrados nas Figuras 34 e 35 sugerem que, para este tipo de efluente, o coagulante Tanfloc SL seja adicionado em faixa de pH entre 3,5 e 4,0, e concentrações ajustadas na faixa de 740 a 770 ppm considerada superior quando comparada ao sulfato de alumínio (400 ppm) e, quanto a efetividades de remoção de turbidez, com 400 ppm de sulfato de alumínio e 770 ppm de Tanfloc SL, foram obtidos resultados na ordem de 1,5 e 2,9 NTU, respectivamente.

Apesar da diferença de mecanismos de coagulação entre o sulfato de alumínio (varredura ou aprisionamento, onde os colóides são aprisionados no floco de precipitado metálico sendo literalmente “varridos” do meio) e o Tanfloc SL (formação de pontes, ligando os flocos formados pela quelação dos colóides e posterior formação de uma “malha” entrelaçada), o coagulante de fonte natural a base de tanino catiônico (Tanfloc SL), apresentou eficiência de remoção de turbidez na ordem de 99%, mesmo sendo dosado em concentrações superiores ao sulfato de alumínio.

Comparado ao Sulfato de Alumínio, coagulante convencionalmente empregado pela maioria das indústrias, o tanino catiônico (Tanfloc SL) apresentou resultados em relação à qualidade do efluente final muito parecido, entretanto, podemos citar algumas evidentes vantagens como, ser elaborado a base de um material de fonte renovável, reduz consideravelmente a concentração de ânions sulfatos ao efluente final e possibilita a obtenção de um lodo mais orgânico, facilitando à disposição final do mesmo ou a sua utilização para fins mais específicos.

6 ETAPAS FUTURAS

- Investigação da variação da concentração de hemicelulose catiônica para baixas concentrações de tanino;
- Investigação da variação da concentração de hemicelulose catiônica aplicada como coagulante para o processo de tratamento do efluente de lavanderia industrial;
- Investigação do poder calorífico dos lodos gerados no tratamento, utilizando-se tanino e hemicelulose catiônica como coagulante e auxiliar de coagulação, respectivamente, de fontes renováveis.
- Estabelecimento de um tratamento físico-químico em escala real nas unidades da Lavanderia Industrial.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do entendimento dos diagramas de coagulação do uso de taninos como para o tratamento de efluentes provenientes de lavanderias industriais, foi possível estabelecer a melhor atuação destes em regiões de pHs ácidos, sendo tais pHs, o ponto de partida para aplicação dos taninos em menores dosagens. Seu uso associado ao sulfato de alumínio ou ao aluminato de sódio representa uma diminuição de custos para o tratamento de efluente de lavanderia industrial, bem como a formação de um lodo misto (orgânico e inorgânico), com maior potencial de biodegradabilidade quando comparado ao uso dos coagulantes inorgânicos convencionais.

Quanto aos diagramas de coagulação do tanino associado ao aluminato de sódio, as maiores remoções de turbidez ficaram restritas a algumas regiões de pHs e concentrações, indicando que a interação entre o tanino e aluminato de sódio não é favorável para se desfazer e interagir com as partículas do efluente.

Em contra partida, a eficiência da associação do sulfato de alumínio com o tanino deve-se a facilidade que os flocos formados por esta interação têm em continuarem com as interações de cargas que se estendem ao efluente quando a mistura é adicionada a ele.

O uso dos taninos associado à hemicelulose catiônica permite o tratamento do efluente de lavanderia industrial com a formação de um lodo de maior biodegradabilidade, sendo esta uma vantagem do ponto de vista da sustentabilidade.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu o estabelecimento de uma rota sustentável de tratamento de efluente de lavanderia industrial, que conjuntamente com o processo de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD) representam um avanço científico e tecnológico necessários aos processos industriais.

REFERÊNCIAS

- AGENCIA ESTADO. **Lavanderias preveem crescimento de 8 ao ano até 2016.** <http://www.sebraesc.com.br/novos_destaquos/oportunidade/default.asp?materia=20072> acesso em 25 abr 2012
- ANEL, **Associação Nacional das Empresas de Lavanderia**, em www.anel.com.br, consultado em 20/11/2011
- BANKS, W. B. ; LAWThER, J. M.;SUN, R.; ***Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses***. Carbohydrate Polymers, 29, p. 325 - 331, 1996.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **The state of the Art. in Monomer, Polymers and Composites from Renewable Resources**, Elsevier, 2008.
- BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J., & GÓMEZ-MUÑOZ, C. **Performance and characterization of a new tannin-based coagulant**. Applied Water Science, p. 199-208.. Springer. 2012.
- BHATTACHARJEE, S.; MASLIYAH, J. H. **Electrokinetic and colloid transport phenomena**. Hoboken, Nova Jersey JohnWiley & Sons, Inc. 2006.
- BOLTO, B. A. **Soluble polymers in water - purification**. Polymer Science, v. 20, n. 6, p. 987-1041, 1995.
- BONGIOVANI, M. C., et al. **Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável**. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 32, n. 2. p. 167-170, 2010.
- BRAILE,P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuária**. São Paulo: CETESB, ed.2. São Paulo. 1993.
- CARVALHO, E.B.de. **Estudos da interação entre proteínas e taninos: Influência da presença de Polissacarídeos**.2007. 193 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. 2007.
- CIABATTIA; C et al.. **Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater**. conference Engineering with Membranes 2008, p 25–28,, Vale do Lobo, Algarve, Portugal. 2008.
- COENTRÃO, P.A. M.; **Avaliação de três técnicas de isolamento de polifenóis: aplicação em amostras de chocolate meio amargo**. Dissertação, UFF, Niterói. 2005.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. NT-22 Sobre Tecnologia de Controle. Indústria Têxtil. CETESB. 1991. p. 31
- CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R; BASSETTI, F. J. **Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo**. 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo. 2009.
- COSTA, T.F.R, et al. **Diagramas de coagulação de classes de taninos usados como coagulantes no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial**. Belo Horizonte, Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012.
- COSTA, T.F.R, et al.**Diagramas de coagulação de classes de taninos usados como coagulantes no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial**. Belo Horizonte, Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012.

- CRUZ, J. G. H.. **Alternativa para aplicação de coagulante vegetal à base de Tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial.**2004. 76f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio grande do Sul. Porto Alegre 2004.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS DI BERNARDO, A. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** v 1. 2 ed. São Carlos, 2005.
- EVANS, D. F. WENNERSTROM, H. **The Colloidal DOMAIN Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.** WILEY-VCH. 2ed. Nova York.1999.
- FONTOURA, D. A. **Avaliação da eficiência: Tanino X Sulfato de Alumínio, como coagulantes no tratamento de água para consumo humano.** Centro Universitário Fuvale Novo Hamburgo, 2009.
- GIORDANI, S.; GONZÁLES, L.; MORALES, A.; QUIJANO, J.; TEJADA, A.. **Factibilidad del uso de polímeros para la clarificación del agua potable en la ciudad de Mérida.** Creando Revista Científica Juvenil. v. 7-8.p.97-108. Mérida.2009
- GIOSA, L. A. **Terceirização uma abordagem estratégica.** Pioneira Thomson Learning, 5 Ed.1999.
- GREGOR, J. E.; NOKES, C. J.; FENTON, E. **Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation.** Water Research, 3 (12), p. 2949-2958, 1997.
- GUEDES, C. D. **Coagulação/Floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada.**Tese de doutorado em Geoquímica Ambiental. Universidade Federal de Ouro Petro. Ouro Pedro, 2004.
- ISRAELACHVILI, J. N. **Short-range and long-range forces between hydrophilic surfaces and biopolymers in aqueous solutions.** HYDROCOLLOIDS - Elsevier.2000.
- KEIFER, C. **Minerais Quelatados na Nutrição de Aves e Suínos.** Revista Eletrônica Nutritime, v.2, n.3, p.206 –220, 2005
- MATTOS, T. C. G.; **Mecanismos da Ação Antioxidante dos ácidos caféico e tânico em sistemas contendo íons ferro.** Dissertação. UNB, Brasília,2009.
- MENEGAT, R;*et.al.* **Atlas Ambiental de Porto Alegre.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul; p. 228. Porto Alegre; 1999.
- MENEZES, J. C. S. S. **Tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial.**2005 118f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.
- MITTAL, K. L.; PIZZI , A.; **Handbook of Adhesive Technology,** 2 ed.Marcel Deker. CRC Press Nova York, 2003.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C.. **Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.** Rev. Árvore, Viçosa, v. 29, n. 3, Junho 2005 .
- NAVÁEZ, A. J. R.; FERREIRA, E. I.. **Aplicação das Bases de Mannich no Campo de Desenvolvimento de Fármacos.** Química Nova, v.08 n.01, p.38-46.1985
- ÖZACAR, M., ŞENGİL, I. A., *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles.* **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,** v.229, p. 85–96, 2003.
- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** Dissertação. USP. São Carlos. 2001.

POPA, V. I.; SPIRIDON L.. Hemicelluloses: Major Sources, Properties and Applications, in **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, Elsevier, 2008.

RAVINA, L; MORAMARCO,N.. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation.**" Zeta-Meter, Inc. Stanunton, Virginia. 1993

REN, J. L., *et al.* **Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse.** *Polym. Degrad. Stabil.*,v. 91, p. 2579-2587, 2006.

REN, J.L., *et al.* **Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media, e-Polymers** , v. 061, p. 1-9, 2007(a).

REN, J. L., *et al.* **Synthesis and characterization of novel cationic SBC hemicelluloses with a low degree of substitution.** *Carbohyd. Polym.* v.67, p.347-357, 2007(b).

REN, J.L. *et al.***Synthesis of cationic hemicellulosic derivatives with a low degree of substitution in dimethyl sulfoxide media.** *J. Appl. Polym. Sci.*, v.109. p. 2711–2717, 2008.

RICHTER, C.A.. **Água-métodos e tecnologia de tratamento.** São Paulo-SP: Blucher, p. 340. 2009.

RODRIGUES FILHO, G. *et al.* **Membranes of cellulose triacetate produced from sugarcane bagasse cellulose as alternative matrices for doxycycline incorporation.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 3544 - 3549, 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., GONZÁLEZ-VELASCO, M., BELTRÁN-HEREDIA, J. (2010). **Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*).** *Chemical Engineering Journal*,v.165 n.3, p.851-858. 2010

SILVA, S. S. T. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto.**1999. 87f. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 1999.

SIMONET, G. **Guide des Techniques de l'Enoblissement textile** Cap. V – l'Eau dans l'Enoblissement. SPIET, p. 110, 1982.

SOUZA, F.R.B. **Síntese e caracterização das hemiceluloses catiônicas, a partir do reaproveitamento da palha de milho.** 2012. 42 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2012.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** *Quémica. Nova*, v. 28, n.1, p. 65 - 72, 2005.

TANAC S.A. - Ficha Fabricante Tanino SL 2008 em, www.tanac.com.br, acessado em 18/03/2012.

VIEIRA, R. G. P *et al.* **Synthesis and characterization of methylcelulose from sugar cane bagasse cellulose.** *Carbohyd. Polym.* v. 67, n. 2, p.182-189, 2007.

VIANNA, M. R. **Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água.** São Paulo, 3ª Edição, 1997.

Von SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.**V.1. ed 3. p. 452. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte: 2005.

YIN, C. Y. **Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment.** *Process Biochemistry*. V.45. p. 1437 – 1444. Elsevier. 2010.
