

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental

Maritania Morgan Pavan

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INSTITUIÇÃO
DE ENSINO SUPERIOR POR ULTRAFILTRAÇÃO E
ADSORÇÃO PARA REÚSO

Passo Fundo

2016

Maritania Morgan Pavan

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INSTITUIÇÃO
DE ENSINO SUPERIOR POR ULTRAFILTRAÇÃO E
ADSORÇÃO PARA REÚSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin e coorientação do Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião.

Passo Fundo

2016

Maritania Morgan Pavan

PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INSTITUIÇÃO DE ENSINO
SUPERIOR POR ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO PARA REÚSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin e coorientação do Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião.

Data da aprova o: Passo Fundo, 28 de abril de 2016.

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin – Orientador

Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião – Coorientador

Profa. Dra. Mariliz Gutterres – UFRGS

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier – UPF

Profa. Dra. Luciane Maria Colla – PPGEng – UPF

Passo Fundo
2016

Dedico este trabalho à minha família, pelo carinho, compreensão, amor, e por, mesmo nos momentos de ausência, estarem presentes, para que esta etapa tão sonhada fosse concretizada.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Meu amado Deus, eu te sou muito grata por este presente maravilhoso que é a vida! Agradeço também pelas pessoas que o Senhor colocou em meu caminho. Algumas delas me inspiram, me ajudam, me desafiam e me encorajam a ser cada dia melhor, por todas as coisas boas e más que me aconteceram. Cada uma delas, ao seu modo, me fez chegar onde eu cheguei, pelos tropeços, pelas vitórias e pelas derrotas, que me fizeram enxergar o verdadeiro significado e a verdadeira beleza da vida.

Aos meus pais Francisco e Zelinda.

Pelo carinho, exemplo e apoio incondicional dedicados no decorrer de toda vida, vocês sempre nos ensinaram o caminho da perseverança, da dedicação, mostrando que para se conquistar algo na vida precisamos de muita luta e trabalho.

Às minhas filhas.

Queridas Joana e Alice, filhas, vocês são o meu tesouro. A cada dia que passa, vocês demonstram que são as filhas com as quais eu sempre sonhei: obedientes, carinhosas, compreensivas, lindas, educadas, batalhadoras, inteligentes, humildes, prestativas, conselheiras e sinceras. Enfim, vocês têm um perfil que todas as mães sonham para as suas filhas e eu só tenho que agradecer a Deus por tudo isso.

Ao meu esposo.

Agostinho, obrigada por ser este esposo e pai presente sempre presente, uma pessoa que nunca nos deixa só e dá o máximo para agradar a todos. Que continues assim, companheiro, amigo e ótimo pai. Que Deus te ilumine com muitas alegrias e amor.

Aos meus irmãos.

À minha irmã Marister e ao meu irmão Mauri, sou grata por vocês fazerem parte de minha vida. Amor de irmão nunca acaba. A gente pode até se desencontrar, às vezes, mas não tem como deixar de amar vocês.

Ao orientador professor Jefersor Stefanello Piccin.

Obrigada por ter sido um mestre na verdadeira concepção da palavra. Por ter sido professor, pela persistência, pela vontade de querer nos fazer pessoas melhores, pela transmissão do conhecimento, pela dedicação, pelo desempenho, pelo profissionalismo, pelo respeito e pela competência. Obrigada pelas tentativas incansáveis em contribuir para que este sonho se tornasse realidade, por ter sido realmente um excelente orientador e, antes de tudo, pelo ser humano que és.

Ao coorientador professor Vandr e Barbosa Brião.

Pelo profissional dedicado, competente, sábio que às e que está sempre pronto a ajudar na produ o de conhecimento, pela tua generosa amizade e pela preocupa o que sempre tivestes com a minha forma o.

Aos professores do PPGEng.

Ensinar   compartilhar de sua própria existência,   acreditar que se pode contribuir para a forma o de um caráter, da ciência, do ser humano e amigo, guia e companheiro. Pelo exemplo de dedica o, doa o, dignidade e amor. A vocês, grandes mestres e amigos, minha gratidão.

Aos colegas e bolsistas do laboratório de Opera es Unitárias.

Pela ajuda na realiza o deste trabalho, pelo carinho e pela dedica o que vocês demonstraram, eis que sempre estavam prontos para ajudar. Obrigada por tudo.

Aos colegas do Setor de Saneamento Ambiental.

Professor Alcione, Ant nio, Angela, Aline e Juciela, obrigado a vocês que compartilharam os prazeres e as dificuldades desta luta em dire o ao sonho que ora realizo. Pelo carinho, pela compreensão e pelo valor da nossa amizade, que não foi provado apenas nos momentos de alegria, mas principalmente nos momentos de dificuldades. Grata, principalmente pelos incentivos e pela compreensão quando da minha inevitável ausência.

  secretaria do PPGEng.

Querida Cris, obrigada pela sua preocupa o e dedica o constante. Agradeo por você fazer parte desta história, deste sonho.

  Universidade de Passo Fundo.

Pelo ensino e pesquisa de qualidade e pelo auxílio financeiro por meio da bolsa d ss dio.

Para se ter sucesso, é necessário amar de verdade o que se faz. Caso contrário, levando em conta apenas o lado racional, você simplesmente desiste. É o que acontece com a maioria das pessoas.

Steve Jobs

RESUMO

O crescimento populacional, os avanços tecnológicos e as industriais ocasionam um aumento do consumo de água, de forma que ao longo dos anos, vem-se estudando alternativas que visem ao seu uso sustentável, minimizando perdas e desperdícios para que as próximas gerações possam usufruir desse recurso. Nesse sentido, pode-se considerar o reúso de efluentes domésticos como uma alternativa eficiente, com vista à sua sustentabilidade, reaproveitando o efluente tratado para finalidades menos nobres que o consumo humano. Os esgotos sanitários oriundos das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), em geral, apresentam uma concentração residual de carga orgânica, exigindo etapas complementares para se obter efluentes com qualidade passível de reúso. O objetivo deste trabalho foi utilizar o processo de Ultrafiltração (UF) seguido por adsorção em coluna de carvão ativado granular, atuando como uma etapa de polimento para fins de reúso. O efluente sanitário utilizado foi o da ETE/FUPF, que passa por tratamento biológico seguido por um sistema de desinfecção por hipoclorito de sódio, necessitando de uma etapa terciária de tratamento com vistas a atingir os padrões de reúso em bacias sanitárias. O Efluente passou por processo de UF em condições pré-otimizadas, sendo submetido em seguida ao processo de adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado. Durante esse processo, avaliou-se o efeito do pH, temperatura, altura do leito e taxa de aplicação em relação à cor do efluente, obtendo-se remoção de 95 % da DQO, 90 % da cor, 100 % da turbidez e 74 % da matéria orgânica presente no efluente tratado pela ETE/FUPF. Ao final, ensaios de longa duração foram realizados para obtenção das curvas de ruptura, comparando-se os parâmetros do efluente tratado com normas para reúso. Observou-se que o processo de UF associada à adsorção em leitos de carvão ativado entre 15 e 20 cm de altura, usando vazões de 5 ml/min, conseguiu remover até 95% da cor residual, atingindo os padrões para reúso em bacias sanitárias.

Palavras-chave: Bacia sanitária. Carvão ativado. Efluente doméstico. Processo de separação por membranas. Reúso de água.

ABSTRACT

The population growth, the technological and industrial advances cause an increase of the water consumption, in what way over the years, it has been studied alternatives that aim to the sustainable use, minimizing losses and waste so that future generations can enjoy this feature . In this way, it can be considered the reuse of domestic sewage as an efficient alternative, with an intention to its sustainability, reusing the treated effluent for less noble purposes than human consumption. The sewage coming from the Effluent Treatment Station (ETS), generally have a residual concentration of organic load, requiring additional steps to obtain effluent quality capable of reuse. The aim of this study was to use the process of Ultrafiltration (UF) followed by adsorption in column of granular activated carbon, acting as a polishing step for reuse purposes. The sanitary effluent used was the ETE / FUPF which undergoes by a biological treatment followed by a disinfection system by sodium hypochlorite, requiring a tertiary treatment step in order to achieve the reuse patterns in toilets. The effluent passed through UF pre-optimized process conditions, and it has been subjected to the adsorption process in a fixed bed column with activated coal. During this process, it was evaluated the effect of pH, temperature, bed height and rate of application in relation to the color of the effluent, resulting in removal of 95% DQO, 90% of color, 100% turbidity and 74% the organic matter present in the effluent treated by ETE / FUPF. Finally, long term trials were conducted to obtain the breakthrough curves comparing the parameters of the treated effluent standards for reuse. It was observed that the UF process associated with adsorption on beds of coal enabled between 15 and 20 cm, using flow rates of 5 ml / min, it was able to remove up to 95% of residual color, reaching the standards for reuse in toilets.

Keywords: Toilet. Active carbon. Domestic effluent. Membrane separation technic. Water reuse.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade para águas de reúso Classe 1.....	18
Tabela 2 - Parâmetros de caracterização do efluente	37
Tabela 3 - Caracterização do efluente tratado coletado na saída da ETE/FUPF.....	42
Tabela 4 - Caracterização do permeado obtido após a ultrafiltração	43
Tabela 5 – Parâmetros dinâmicos de ajuste do modelo de Thomas para as curvas de ruptura em diferentes condições de pH temperaturas	46
Tabela 6 - Parâmetros dinâmicos de ajuste do modelo de Thomas para as curvas de ruptura para diferentes condições de alimentação do efluente (C_0).....	48
Tabela 7 – Efeito da vazão de alimentação (Q) sobre os parâmetros do modelo de Thomas ajustados as curvas de ruptura	50
Tabela 8- Parâmetros do modelo de Thomas ajustado as curvas de ruptura para diferentes comprimentos de leito (L)	51
Tabela 9- Parâmetros do modelo de Thomas ajustado as curvas de ruptura para diferentes comprimentos de leito (h).....	53
Tabela 10 – Parâmetros de dimensionamento de uma coluna de adsorção, em função dos testes de longo período com leitos de 15 e 20 cm	54
Tabela 11 – Comparativo de qualidade do efluente após cada processo aplicado	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemática do processo de separação por membrana.....	21
Figura 2 - Modelo de curva de retenção estreita e curva de retenção espalhada da membrana de ultrafiltração.....	26
Figura 3 - Modelo de curva de ruptura.....	33
Figura 4 - Fluxograma da metodologia	36
Figura 5 - Equipamento piloto de ultrafiltração submersa	38
Figura 6 - Sistema de adsorção por carvão ativado.....	39
Figura 7 – Fluxo de permeado para ciclos longo de Ultrafiltração do efluente tratado da ETE/FUPF	44
Figura 8 – Fluxo de permeado para ciclos curto de Ultrafiltração do efluente tratado da ETE/FUPF	44
Figura 9 - Curvas de remoção em diferentes condições de pH a 15°C	45
Figura 9 - Curvas de remoção em diferentes condições de pH a 35°C	45
Figura 11 - Efeito da cor residual do permeado sobre a curva de adsorção em coluna de carvão ativado	48
Figura 12 - Efeito da vazão sobre a remoção de cor	49
Figura 13 - Efeito do comprimento do leito sobre a remoção de cor	51
Figura 14 - Curva de ruptura a longo período: a) remoção de cor (Hz); b) remoção de turbidez (NTU)	52
Figura 15 - Variação da cor do efluente tratado da ETE/FUPF ao longo do processo	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Água de reúso	16
2.2. Efluentes domésticos.....	19
2.2.1 Efluente da ETE/FUPF.....	20
2.3 Processos de Separação por Membranas (PSM).....	20
2.3.1 Operação de Sistemas de Membranas (OSM).....	22
2.3.2 Sistemas de Membranas Filtrantes (SMF)	22
2.3.3 Remoção de solutos por membranas	23
2.3.4 Colmatação das membranas	23
2.3.5 Seletividade	24
2.3.6 Vantagens e desvantagens dos processos de separação por membranas	24
2.4 Ultrafiltração (UF)	25
2.5 Adsorção	26
2.6 Carvão ativado	29
2.7 Adsorção em leito fixo	32
2.8 Curva de ruptura ou saturação	32
3 METODOLOGIA.....	36
3.1 Caracterização do efluente.....	37
3.2 Tratamento por ultrafiltração	38
3.3 Tratamento por adsorção.....	39
3.3.1 Modelagem das curvas de ruptura.....	39
3.3.2 Dimensionamento de coluna de adsorção	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Caracterização do efluente da ETE da FUPF	42
4.2 Tratamento do efluente por UF	42
4.3 Remoção de cor por adsorção em coluna de leito fixo.....	45
4.3.1 Efeito do pH e da Temperatura sobre a remoção de cor	45
4.3.2 Efeito da cor do efluente após a UF sobre o processo de adsorção	47
4.3.3 Efeito da vazão	49
4.3.4 Efeito do comprimento do leito.....	50

4.3.5 Curvas de ruptura em longo período: dimensionamento de um protótipo de adsorção.....	51
4.4 Efeito das tecnologias de pós-tratamento aplicadas na purificação da água	54
5 CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Buscando melhorar a qualidade dos recursos hídricos e solucionar os problemas de escassez de água, há o interesse pelo tratamento de efluentes que atinjam padrões de qualidade compatíveis com o reúso. A partir do momento em que o efluente passa a ser reutilizado, as águas de maior qualidade, ou seja, aquelas provenientes de poços artesianos ou tubulares profundos, poderão ser utilizadas para fins mais nobres, como consumo humano. O uso de efluentes tratados na agricultura e nas áreas urbanas para fins não potáveis, entre eles as bacias sanitárias, constitui um instrumento poderoso para restaurar o equilíbrio entre oferta e demanda de água em diversas regiões brasileiras (HESPANHOL, 2003).

Diversos trabalhos foram realizados na Universidade de Passo Fundo (UPF) com o objetivo de estudar um pós-tratamento para o efluente sanitário gerado na Instituição, visando atingir os padrões de qualidade exigidos pela legislação para seu reúso.

Rottava (2012) realizou a análise do desempenho da Estação de Tratamento de Efluentes do *Campus* I da Universidade de Passo Fundo, concluindo que o efluente da Instituição apresenta grande variabilidade nas concentrações dos parâmetros, principalmente pela baixa presença de sólidos. Esse fator compromete o desempenho do sistema de lodo ativado, não apresentando relação entre a carga orgânica aplicada e a eficiência no desempenho e gerando resultados variáveis.

Baccarin (2011) desenvolveu um estudo para aplicação de um sistema físico-químico para o pós-tratamento do efluente da ETE/FUPF, contemplando os processos de coagulação, floculação e sedimentação. A autora destacou que, após o tratamento, todos os parâmetros analisados mantiveram-se dentro do exigido pela Licença de Operação da Instituição. No entanto, para atingir aos parâmetros de qualidade para água de reúso, torna-se necessário o estudo de outros sistemas de tratamento complementares.

Do mesmo modo, Bonamigo (2013) empregou os Processos de Separação por Membranas (PSM) para o pós-tratamento desse efluente, visando ao seu reúso. As membranas utilizadas foram de microfiltração e ultrafiltração, variando a pressão e o tempo de filtração. Analisando os resultados obtidos pelo autor, observou-se que os parâmetros de óleos e graxas, cor e turbidez não atingiram as exigências para águas de reúso, necessitando, desse modo, de uma etapa complementar ao sistema de tratamento.

O emprego da eletrocoagulação seguida de ultrafiltração foi o estudo desenvolvido por Brião (2015) como pós-tratamento do efluente da ETE/FUPF, a fim de reutilizá-lo para fins

não potáveis. Os resultados obtidos pelo autor mostraram que a combinação desses dois processos pode produzir água com qualidade para reuso, desde que o efluente sanitário tenha boa qualidade.

Destacam-se outras técnicas que podem ser aplicadas ao pós-tratamento de efluentes domésticos, analisando-se a de melhor resultado para as características do efluente em estudo, como: desinfecção por ozônio, processos oxidativos, filtros de areia, filtração por membranas e adsorção. Os processos oxidativos avançados, como o fenton e fotofenton, estão sendo amplamente estudados e empregados no pós-tratamento de efluentes. Esses processos provêm da reação química de diversos reagentes, que conseqüentemente, após o tratamento, serão liberados para o corpo hídrico, ou reuso junto com o efluente, comprometendo a qualidade deste. Assim, como as diversas formas de desinfecção com produtos químicos podem agredir o meio ambiente, necessita-se de alternativas que não façam uso desses reagentes.

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma tecnologia utilizada para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI et al., 2006).

Os processos de adsorção são utilizados no tratamento e na purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos. Os principais adsorventes comerciais são: carvão ativado, aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos. O carvão ativado é um material adsorvente amplamente utilizado tanto no tratamento de águas de abastecimento doméstico e industrial, como no tratamento de efluentes, geralmente em etapas de polimento final (FLORIDO, 2011).

Conforme Mucciato (2006), a adsorção em carvão ativado promove a remoção da matéria orgânica solúvel e é utilizada quando se necessita de tratamento com qualidade mais elevada, após o tratamento biológico ou após o tratamento físico-químico. O carvão ativado elimina cor, odor, mau gosto e remove substâncias orgânicas dissolvidas por meio do mecanismo de adsorção (IBID, 2006).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, o que se justifica em razão da existência de forças atrativas, tais quais ligações de

hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (CAMARGO et al., 2005).

Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo realizar o pós-tratamento do efluente gerado na ETE/FUPF para fins de reúso, através da combinação do processo de Ultrafiltração (UF) com a adsorção em coluna de carvão ativado. Para tanto, foi avaliada a influência de diversos fatores, como pH, temperatura, altura do leito e vazão sobre a remoção da cor do efluente, parâmetro este utilizado como referência, uma vez que estudos anteriores demonstraram que o processo de ultrafiltração, de forma isolada, não é capaz de produzir água adequada para reúso, contribuindo substancialmente para o avanço científico das técnicas de tratamento e purificação de efluentes para sua reutilização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água de reúso

A necessidade de reduzir o desperdício e de minimizar o consumo de água na indústria, aliada às Leis como a 9.433, de 9 de janeiro de 1997, que institui a cobrança pela captação de água e o lançamento de efluentes, vem forçando o setor a mudar costumes e processos relacionados ao consumo de água, abrindo, assim, caminho ao uso de efluente e de águas de qualidade inferior em suas instalações. Um dos conceitos mais antigos sobre reúso de água foi dado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1973), que o define como reúso direto, indireto e reciclagem (JUNIOR, 2007).

O tratamento de esgoto com vistas à produção de efluentes a serem utilizados como água de reúso é uma alternativa para minimizar a escassez hídrica. O reúso da água corresponde ao uso de efluentes, tratados ou não, para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não potáveis. A expressão “uso de efluentes” pressupõe o uso de uma água de menor qualidade que a água potável e, por isso, constitui uma alternativa mais plausível para que sejam satisfeitas demandas de água menos restritivas. A racionalização do uso da água e o reúso poderão permitir uma solução mais sustentável. Hoje é possível reduzir os poluentes a níveis aceitáveis, tornando a água apropriada para usos específicos através de operações e processos de tratamento.

O reúso pode ser classificado conforme é realizado, ou seja, considerando-se haver ou não o descarte das águas nos corpos hídricos, antes do próximo uso. Também pode ser classificado de acordo com a prática, podendo ser implantado de duas maneiras distintas:

a) *Reúso direto de efluentes*: o efluente originado por um determinado processo é diretamente utilizado em um processo subsequente, pois suas características são compatíveis com os padrões de qualidade de água utilizada.

b) *Reúso de efluentes tratados*: tipo de uso mais discutido atualmente e consiste na utilização de efluentes já submetidos a um processo de tratamento (MIERZWA, 2002).

A Agência Ambiental Americana (EPA, 2012) sugere os padrões não restritivo e restritivo para reúso urbano de água não potável, conforme demonstrado no Quadro 1.

Quadro 1 – Padrões estabelecidos pela EPA para reúso urbano não potável

Tipo de Reuso Urbano	Tratamento Requerido	Parâmetros de Qualidade	Comentários
<p align="center">Não Restrito</p> <p>Utilização de água de reúso em aplicações não potáveis em ambientes urbanos, onde o acesso público não é restrito.</p>	<p align="center">Secundário Filtração Desinfecção</p>	<p align="center">pH: 6,9 – 9,0 DBO: ≤ 10 mg/L Turbidez: ≤ 2 NTU Coliformes Fecais: não detectáveis em 100 mL Cloro residual: ≥ 1 mg/L</p>	<p>Locais de acesso controlado e medidas operacionais podem reduzir significativamente o potencial de contato do público com água recuperada, um menor nível de tratamento, por exemplo, o tratamento secundário e desinfecção para alcançar Coliformes fecais < 14 / 100 ml pode ser apropriado.</p> <p>Adição de coagulantes químicos (coagulante e ou polímero) antes da filtração pode ser necessária para satisfazer a qualidade da água recomendada.</p> <p>A água recuperada não deve conter níveis mensuráveis de patógenos. Água recuperada deve ser clara e inodora.</p> <p>Cloro residual superior e/ou tempo de contato mais longo pode ser necessário para assegurar que os vírus e parasitas são inativados ou destruídos.</p> <p>Cloro residual > 0,5 mg / L no sistema de distribuição é recomendado para reduzir odores, limo e crescimento bacteriano.</p>
<p align="center">Restrito</p> <p>A utilização de água de reúso em aplicações não potáveis em ambientes urbanos, onde o acesso do público é controlado ou limitado por barreiras físicas ou institucionais, tais como cercas, sinalização ou restrição de acesso temporal.</p>	<p align="center">Secundário Desinfecção</p>	<p align="center">pH: 6,0 – 9,0 DBO: ≤ 30 mg/L Coliformes Fecais: ≤ 200 /100 mL Cloro residual: ≥ 1 mg/L</p>	<p>Se irrigação por aspersão, SST inferior a 30 mg/L pode ser necessário para evitar o entupimento dos pulverizadores.</p> <p>Para uso em atividades de construção, incluindo a compactação do solo, controle de poeira, fazer concreto, o contato do trabalhador com água recuperada deve ser minimizado e um maior nível de desinfecção (por exemplo, coli fecais <14 / 100 ml) deve ser feito.</p>

Fonte: Brião, 2015.

Em 2005, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) publicou a Resolução nº 54, a qual dispõe, em seu Artigo 3º, que o reúso direto não potável de água abrange as seguintes modalidades:

I - Reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

II - Reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;

III - Reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;

IV - Reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais; e,

V - Reúso na aquicultura: utilização de água de reúso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

Nesse mesmo ano, diversas entidades (FIESP, SESI, SENAI, IRS, SINDUSCON), com o apoio da Agência Nacional de Águas (ANA), publicaram o Manual de Conservação e Reúso de Água na Construção Civil, definindo as classes de água para o reúso, conforme sua finalidade e parâmetros de qualidade. O Manual descreve como usos preponderantes para as águas de reúso Classe 1: descarga em bacias sanitárias, lavagem de pisos e fins ornamentais (chafarizes, espelhos de água, etc.), além da lavagem de roupas e de veículos. Para isso, há a necessidade de se proceder à análise de diversos parâmetros, como cor, turbidez, condutividade, pH, matéria orgânica, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e fósforo.

Seguem descritos na Tabela 1 os parâmetros de qualidade para as águas de reúso Classe 1, ou seja, para a utilização em bacias sanitárias, foco do referido trabalho, indicados no Manual da FIESP.

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade para águas de reúso Classe 1

Parâmetros	Concentrações
Coliformes fecais	Não detectáveis
pH	Entre 6,0 e 9,0
Cor (UH)	≤ 10 UH
Turbidez (UT)	≤ 2UT
Odor e aparência	Não detectáveis
Óleos e graxas (mg/L)	≤ 1mg/L
DQO (mg/L)	≤ 10mg/L
Compostos orgânicos Voláteis	Ausentes
Nitrato (mg/L)	< 10 mg/L
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	≤ 20 mg/L
Nitrito (mg/L)	≤ 1 mg/L
Fósforo total (mg/L)	≤ 0,1 mg/L
Sólidos suspensos total (SST) (mg/L)	≤ 5 mg/L
Sólidos dissolvidos total (SDT) (mg/L)	≤ 50 mg/L

Fonte: FIESP, 2005.

Além de contribuir para a conservação da quantidade de água presente nos recursos hídricos naturais, o reúso de águas residuárias contribui fortemente para a redução da emissão de poluentes ao meio ambiente. Por outro lado, essa redução de cargas também pode ocasionar impactos negativos sobre os processos de tratamento de efluentes. Quando a água de reúso não sai do sistema, ou seja, quando ele é fechado, os poluentes têm sua concentração aumentada a cada ciclo de reúso. Desse modo, os processos de tratamento podem ser sobrecarregados e ter sua eficiência comprometida (TCHOBANOGLIOUS; BURTON, 2003).

Dentre os inúmeros aspectos a serem observados na qualidade dos efluentes para reúso, estão os aspectos microbiológicos (presença de organismos patogênicos ou fecais) e químicos (concentração de macro e micronutrientes, pH, alcalinidade, sólidos e suas frações, salinidade, taxa de infiltração de água no solo, à relação sódio-cálcio e cálcio-magnésio, toxicidade de íons específicos (sódio, cloro e boro), DBO, turbidez e elementos traços. O não atendimento aos parâmetros de qualidade sanitária poderão comprometer essa prática, refletindo negativamente no desenvolvimento da planta, do solo e causando problemas de saúde pública (HESPANHOL, 2003).

2.2. Efluentes domésticos

Os esgotos domésticos provêm principalmente de residências, edifícios comerciais, instituição ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias, cozinhas, ou qualquer dispositivo de utilização da água para fins domésticos. Compõem-se essencialmente da água de banho, urina, fezes, papel, restos de alimentos, sabão, detergente, águas de lavagem (JORDÃO; PESSOA, 2005).

A característica dos esgotos se dá em função dos usos para os quais a água foi submetida. Esses usos e a forma como são exercidos variam com clima, situação social e econômica e com hábitos da população (SPERLING, 2005).

Existem diversas tecnologias que podem ser utilizadas para alcançar uma melhor qualidade nos parâmetros para o reúso de águas residuárias. Essas técnicas podem ser físicas, químicas e eventualmente biológicas. Tratamentos como a adsorção em carvão ativado, oxidação com ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa), eletrólise reversa, troca iônica, destilação e precipitação química são o estado da arte no que se refere ao tratamento das águas residuárias para reúso (JUNIOR, 2007).

Segundo Bertazzoli e Pelegrini (2002), o tratamento de efluentes com base em processos biológicos é o mais utilizado devido às características de baixo custo e à possibilidade de tratamento de grandes volumes. Entretanto, a capacidade de certos microrganismos de degradar determinados compostos orgânicos é limitada e os tratamentos biológicos convencionais são comprovadamente pouco eficientes na redução do parâmetro cor, variável de resposta utilizada neste trabalho, de alguns efluentes. Dessa forma, outras tecnologias estão sendo utilizadas para contemplar esse parâmetro.

2.2.1 Efluente da ETE/FUPF

Segundo os resultados obtidos em seu estudo, Rottava (2012) destaca que a concentração de sólidos suspensos totais do efluente bruto da ETE/FUPF pode ser considerada concentração tipicamente média para esgotos domésticos. No entanto, quando analisada a concentração de sólidos suspensos voláteis, indicou a presença de outros efluentes que não os domésticos. As concentrações de DQO do efluente que chega à estação considera concentração forte para esgotos domésticos. Quanto ao parâmetro nitrogênio, as concentrações encontradas no efluente bruto apresentaram-se acima do que pode ser considerado efluente tipicamente fraco. As concentrações de fósforo encontradas mostram a existência de variações significativas, de forma tais concentrações são influenciadas por outros tipos de efluentes que não os sanitários.

2.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)

As membranas filtrantes constituem a primeira e principal inovação tecnológica nos processos de tratamento de água e de esgoto, desde o desenvolvimento das tecnologias convencionais de tratamento de água no início do século passado. O grande avanço da tecnologia de membranas em saneamento básico começou no início dos anos de 1990, quando foram lançadas no mercado membranas de separação de partículas (microfiltração e ultrafiltração), derivadas de processos de membranas utilizadas na hemodiálise (CORAL et al., 2011).

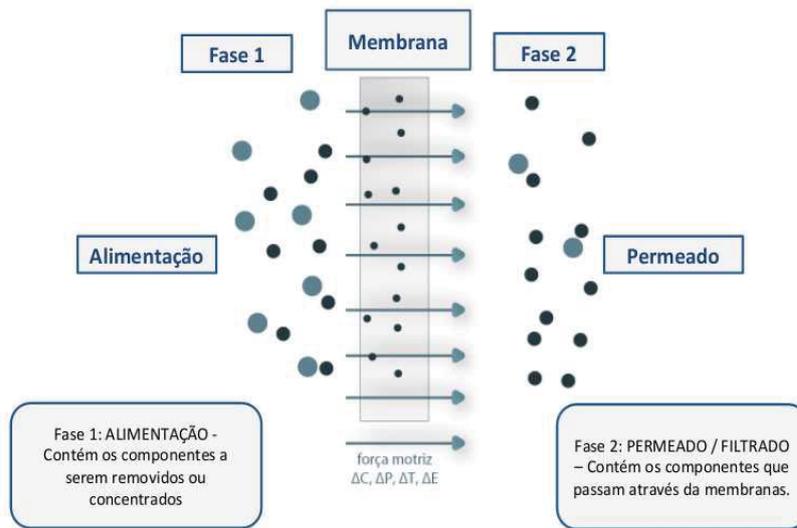
Esses processos podem ser definidos como sendo a separação parcial de uma mistura com dois ou mais componentes por meio de uma barreira semipermeável (membrana). A corrente de alimentação é separada em duas novas correntes: o permeado que é parte do efluente de alimentação que passou através da membrana e o concentrado que é parte da alimentação que não passou pela membrana. A corrente de alimentação de um PSM, bem como as respectivas correntes de permeado e concentrado podem ser encontradas no estado líquido, como no estado gasoso e inclusive no estado sólido (YOSHIDA, 2005).

A tecnologia de filtração por membranas vem sendo cada vez mais aplicada, com grande sucesso, em tratamentos avançados de águas e efluentes líquidos, permitindo inclusive a reciclagem para finalidades nobres (CAVALCANTI, 2012).

Segundo Peisino (2009), os processos de separação por membranas (PSM) utilizam diferentes modos de operação, empregam diversas forças motrizes para o transporte dos

permeantes, com características em comum que os tornam atrativos, além de serem, em muitos casos, mais rápidos, eficientes e econômicos quando comparados a processos convencionais de separação. No PSM, esquematizado na Figura 1, a fração da corrente de alimentação que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida de concentrado.

Figura 1 - Esquematização do processo de separação por membrana



Fonte: Bonamigo, apud Mulder, 1996.

No que concerne à terminologia de membranas, Bonamigo (2013, p. 17) destaca que “o módulo é definido com unidade que contempla as membranas, as estruturas de suporte de pressão, do vácuo ou da corrente elétrica, bem como os canais de alimentação e remoção do permeado e concentrado”.

Segundo Schneider e Tsutiya (2001), os módulos são projetados com os seguintes objetivos:

- a) limitar o acúmulo de material retido nas membranas pela otimização do fluido a ser tratado;
- b) maximizar a superfície das membranas por volume de módulo;
- c) evitar a contaminação do permeado com constituintes de concentrado.

Os módulos devem apresentar simplicidade no manuseio e facilidade de limpeza. “Os principais módulos comercializados apresentam configurações em forma de placas, tubulares, espirais, fibras ocas e discos rotatórios” (BONAMIGO, 2013, p. 19).

2.3.1 Operação de Sistemas de Membranas (OSM)

De acordo com Vidal (2006), na Operação de Sistemas de Membranas (OSM), é utilizada uma bomba para pressurizar o efluente, direcionando-o ao canal de alimentação do módulo, sendo usada uma válvula no canal do concentrado com o intuito de regular a pressão no canal de alimentação. Já para a remoção dos sólidos que se acumulam na superfície da membrana, são implementadas diferentes tecnologias de acordo com o tipo de módulo e limpeza requerida.

Segundo Bonamigo (2013, p. 19), “em sistemas de microfiltração e ultrafiltração por sucção, uma bomba centrífuga cria pressão negativa no canal de permeado e a filtração é impulsionada pelo diferencial de pressão do líquido no canal de alimentação e a pressão negativa no interior do canal permeado”. Ainda de acordo com esse autor:

O efluente pode ser bombeado através do módulo em direção paralela (filtração tangencial) ou perpendicular (filtração frontal) a superfície da membrana. Quando o sistema de microfiltração é operado em escoamento tangencial, a formação do fouling é limitada, ou quase completamente suprimida devido ao efeito de arraste gerado pela velocidade tangencial (2013, p. 19).

Esse processo de filtração com escoamento tangencial é considerado vantajoso em comparação ao sistema de filtração convencional (filtração frontal), cuja colmatação ocorre em curto período de tempo.

2.3.2 Sistemas de Membranas Filtrantes (SMF)

Quanto a forma de operação dos SMF (Sistemas de Membranas Filtrantes), Metcalf e Eddy (2003) descrevem que tais sistemas podem ser operados de acordo com o fluxo de permeado e pressão da transmembrana aplicada, ou seja, utilizando fluxo constante e pressão variável (aumento durante o período de operação); pressão constante com variação do fluxo (diminuição ao longo do período de operação) e variação tanto do fluxo, como da pressão.

Bonamigo (2013), em estudo, descreve que geralmente ocorre uma elevação do fluxo do permeado com o aumento da velocidade tangencial e da frequência de retrolavagem, devido ao efeito de controle da formação do depósito fouling na superfície da membrana. Quando utilizadas maiores pressões de operação, a vazão produzida pelo permeado também aumenta, no entanto, é sempre importante investigar essa variável operacional para o tipo de

efluente que deseja tratar, pois o aumento de pressão pode resultar na compactação do fouling, levando à diminuição da permeabilidade da membrana.

2.3.3 Remoção de solutos por membranas

Conforme Schneider e Tsutiya (2001), a remoção de solutos por membranas pode sofrer influência de diversos fatores, dentre eles:

- a) dimensão e morfologia dos solutos;
- b) tamanho dos poros da membrana;
- c) carga elétrica da membrana e do soluto;
- d) rugosidade e propriedades químicas da superfície da membrana;
- e) propriedades químicas da água de alimentação;
- f) fatores hidrodinâmicos (tensão de arraste e forças de cisalhamento na superfície da membrana);
- g) grau da compactação do filtro (fouling).

De acordo com Bonamigo (2013), a retenção física de material particulado é o principal mecanismo de rejeição em membranas de microfiltração e ultrafiltração, devido ao fato de os materiais se depositarem tanto na superfície quanto no interior das membranas, ou ao fato de os constituintes químicos que compõem a estrutura da membrana sofrerem compactação ou degradação química. “O mais comum é a diminuição do tamanho dos poros causada pela deposição de partículas em sua superfície ou em suas paredes laterais, diminuindo o seu tamanho efetivo, de modo a contribuir em geral para maior rejeição de componentes da água de alimentação” (BONAMIGO, 2013, p. 21).

2.3.4 Colmatação das membranas

A colmatação é utilizada para descrever o potencial de deposição de constituintes nas membranas provenientes dos efluentes, interferindo em diversos aspectos relativos ao desempenho do sistema, como: permeabilidade da membrana (taxa de aplicação), vida útil das mesmas, necessidade de pré-tratamento, métodos de limpeza, dentre outros (BONAMIGO, 2013).

Conforme estudo, Bonamigo (2013) também destaca que as partículas se depositam nas referidas membranas, segundo três mecanismos principais:

- a) estreitamento dos poros;

- b) obstrução dos poros;
- c) formatação do depósito (fouling).

No mecanismo de estreitamento de poros, os sólidos se acumulam na parede interna desses, denominado adsorção, já a obstrução ocorre quando as partículas se alojam ao longo de toda área do poro. Por outro lado, quando as partículas do efluente apresentam tamanho superior aos poros da membrana, ocorre a formatação do depósito, caracterizado pelo acúmulo de sólidos na superfície da referida membrana (VIDAL, 2006).

2.3.5 Seletividade

Segundo Bonamigo (2013), a seletividade pode ser expressa pela retenção (R) ou pelo fator de separação (a), sendo representada pela retenção para misturas líquidas aquosas em que o soluto é retido parcialmente ou completamente pela membrana. O fator de separação é usualmente utilizado para misturas gasosas e de líquidos orgânicos, onde o soluto passa preferencialmente pela membrana (BARBOSA, 2009). O resultado da retenção pode ser obtido através da utilização da Equação 1, sendo C_a a concentração de soluto na alimentação e C_p a concentração de soluto no permeado.

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

2.3.6 Vantagens e desvantagens dos processos de separação por membranas

Habert e seus colaboradores (2006) destacam entre as vantagens dos Processos de Separação por Membranas (PSM):

a) em sua grande maioria, estes processos promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, sendo considerados energeticamente favoráveis (ocasionando economia de energia), razão pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética da década de 1970, devido ao grande aumento do preço do petróleo;

b) a seletividade é uma das características importantes, pois, em determinadas aplicações, esses processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação;

c) como via de regra, os PSM são operados à temperatura ambiente, podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis. Por esse motivo, eles têm sido amplamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e,

mais recentemente, como uma alternativa na purificação de produtos ou recuperação de células em biotecnologia, devido à separação de compostos termolábeis;

d) ao contrário da maioria dos processos de separação, os PSM são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento ("scale up"), pois são sistemas modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos piloto, operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

Além das inerentes vantagens, Viana apud Barbosa (2009) estabelece duas desvantagens do PSM:

a) é uma tecnologia com custo elevado. No entanto, os custos associados à sua aplicação vêm sendo consideravelmente reduzidos, uma vez que as membranas estão sendo produzidas em maior escala. Mais empresas estão entrando no mercado e, se bem operadas, as membranas vêm apresentando maior vida útil e fluxo permeado mais estável e elevado;

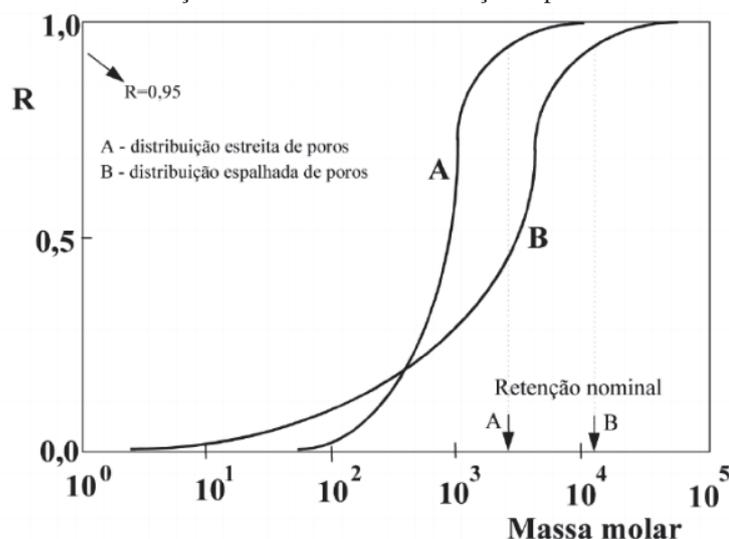
b) há necessidade de troca periódica dos módulos, porém, com as pesquisas na área de desenvolvimento de membranas, a frequência de substituição dos módulos vem diminuindo.

2.4 Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas apresentam poros na faixa entre 1 nm e 100 nm, portanto, são mais fechadas do que as membranas de microfiltração (MF). Soluções contendo solutos em uma ampla faixa de massa molar (10^3 - 10^6 Dalton) podem ser tratadas por esse processo. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado. Por esse motivo, as diferenças de pressão por meio da membrana variam na faixa de 2 bar a 10 bar (HABERT et al., 2006).

Tendo em vista que apresentam uma distribuição de tamanho de poros, as membranas são caracterizadas através da chamada curva de retenção nominal, que relaciona o coeficiente de rejeição em função da massa molar do soluto. A Figura 2 apresenta curvas de retenção típicas de membranas de ultrafiltração.

Figura 2 - Modelo de curva de retenção estreita e curva de retenção espalhada da membrana de ultrafiltração



Fonte: Habert et. al., 2006.

As membranas normalmente são especificadas através da retenção nominal (cut off). A retenção nominal é definida como sendo o valor da massa molar para a qual membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95% (BONAMIGO, 2013, p. 27). Ainda de acordo com esse autor, os fluxos permeados geralmente estão na faixa de 150 l/h.m² a 250 l/h.m², porém, podem ser obtidos fluxos bem menores em função: da polarização de concentração e da incrustação, da natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema.

2.5 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Os primeiros usos da adsorção são bastante antigos, remetendo a observações de que a água quando tratada com carvão vegetal apresentava melhor sabor. A habilidade de certos materiais de remover coloração de soluções foi conhecida no século XV e o carvão de osso foi usado comercialmente para a descoloração de soluções de açúcares no século XVIII. No meio do século XIX, o carvão vegetal foi usado em respiradores em hospitais para a purificação do ar e a primeira operação em larga escala aconteceu em 1920 (BRINQUES, 2005).

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorvato, e o material com o qual se faz a remoção é chamado de adsorvente (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Os principais termos geralmente utilizados nos processos de adsorção são:

a) *adsorvente*: material sólido empregado para a separação de uma ou mais substâncias da fase fluída;

b) *Adsorvato*: substâncias a serem adsorvidas (DABROWSKI, 2004).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluído no qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % do peso do sólido adsorvente, podendo chegar, em certos casos, até 50%. Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for essa superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1980).

Segundo Ruthven (1984), o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluído, originando a transferência de massa da fase fluída para a superfície do sólido. Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluída são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

De acordo com Kouyoumdjiev (1992), existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química. A adsorção depende da existência de um campo de força para a superfície de um sólido, o que reduz o potencial de energia de uma molécula adsorvida abaixo da fase fluída ambiente. É necessário distinguir duas grandes classes de adsorção (adsorção física e química), que dependem da natureza das forças de superfície. As forças de adsorção física consistem em forças intermoleculares (forças de van der Waals), que são uma propriedade fundamental de toda a matéria, complementadas por diversas contribuições eletrostáticas, que pode ser importante ou mesmo dominante para adsorventes polares. As forças envolvidas na adsorção química são muito mais fortes e envolvem uma substância de grau de transferência ou partilha de elétrons, tal como na formação de uma ligação química.

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido, devido à dispersão de seus sítios ativos e da adsorvidade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada

modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação ou incorporação de novas funções orgânicas), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (NUNES, 2009).

No caso da adsorção química, ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos, a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

O processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e pode ocorrer em monocamada, com uma única camada de moléculas, ou em multicamadas com formação de várias camadas de moléculas sobrepostas (CIOLA, 1981). A adsorção pode ocorrer entre duas fases, a saber, líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido sendo mantidos na superfície do adsorvente pela ação de forças físicas e químicas (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

A adsorção é utilizada na indústria, principalmente, para a purificação de água potável, tratamento de efluentes contaminados com baixas concentrações de contaminantes orgânicos, recuperação de solventes, entre outras aplicações. Essa operação vem sendo cada vez mais usada como uma técnica de separação, principalmente para a separação de misturas como N_2/O_2 e O_2/N_2 por meio de zeólitas e peneiras moleculares de carvão, e de misturas de hidrocarbonetos por meio de zeólitas (BRINQUES, 2005).

A cinética de adsorção é representada pela taxa com que os adsorvatos são adsorvidos pelo carvão ativado até atingir o equilíbrio. O equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato não acontece instantaneamente devido ao fato de a taxa de adsorção ser limitada pelo mecanismo de transporte de massa e dependente tanto das propriedades do adsorvente quanto do adsorvato (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

O processo de adsorção das moléculas da fase líquida para o interior do adsorvente necessita de um entendimento melhor sobre o comportamento de equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa (PERUZZO, 2003). De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a cinética de adsorção normalmente é direcionada por quatro diferentes processos:

- a) transporte de massa da solução;

- b) transporte de difusão através do filme superficial;
- c) transporte entre os poros;
- d) de adsorção.

Conforme Fernandes (2008), o processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. A capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície.

Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (SOAREZ, 1998).

2.6 Carvão ativado

O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, capacidade e longa vida. Esse deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (FIGUEIREDO; BOAVENTURA; LOUREIRO, 2000).

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície. A maior parte dos adsorventes são materiais altamente porosos, porém com poros muito pequenos, que garantem áreas totais muitas vezes superiores à área externa da partícula. Em alguns casos, a área superficial pode alcançar $2000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ de material sorvente (McCABE et al., 1993). Os principais adsorventes são o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada e as zeólitas.

Existe um grande número de adsorventes comerciais, entre os quais se incluem adsorventes tradicionais como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado e, também, como recentes desenvolvimentos, citam-se aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. No entanto, há diferenças fundamentais entre esses materiais, levando a diferenças nas propriedades de adsorção que são de fundamental importância na escolha do adsorvente. Entre as propriedades que afetam as características de adsorção, se pode citar: tamanho e distribuição dos poros e afinidade química.

O uso do carvão ativado foi limitado durante anos ao tratamento de água potável, principalmente devido à necessidade de fornecer água sem os contaminantes orgânicos que

são altamente prejudiciais à saúde humana. Em meados de 1960, Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha iniciaram o uso do carvão no tratamento de águas residuárias (RIZZO, 1980).

O carvão ativado (CA) é um material de carbono com uma porosidade bastante desenvolvida, com capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando, portanto, um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases. Esse tipo de carvão é obtido a partir da queima controlada com baixo teor de oxigênio de certas madeiras, a uma temperatura de 800 °C a 1000 °C, tomando-se o cuidado de evitar que ocorra a queima total do material de forma a manter sua porosidade.

O carvão ativo é produzido a partir de madeira ou vegetais, sendo uma forma quase gráfica de carbono de partículas de tamanho pequeno e apresenta diversas funções tais como clareador, desodorizador, decolorizador e filtrador (PAIVA; MENEZES, 2003). Tem uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho e volume dos poros e área superficial (SOARES, 1998).

Os usos mais comuns para o carvão ativado são a elaboração de filtros para adsorção de gases e no tratamento de águas, onde o carvão se destaca por reter nos seus poros impurezas e elementos poluentes. É utilizado em diversos ramos das indústrias química, alimentícia e farmacêutica, da medicina e em sistemas de filtragem, bem como no tratamento de efluentes e gases tóxicos resultantes de processos industriais. O carvão ativado é o adsorvente muito utilizado na atualidade (KOUYOUMDJIEV, 1992). Ele é utilizado para adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alto peso molecular, principalmente as que contêm iodo e mercúrio. É um dos adsorventes mais utilizados pelas indústrias em processos de adsorção devido à sua alta porosidade e área superficial (AL-QODAH; SHAWABKAH, 2009).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base gráfica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais quais, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. A estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (COUTO, 2009)

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado (CA) é uma das tecnologias mais importantes utilizada para tratamento de efluentes industriais. É um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo

madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais (SNOEYINK; WEBER, 1967).

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (CLAUDINO, 2003).

As principais etapas de produção do carvão ativado são a pirólise e a ativação. A pirólise consiste na decomposição térmica de parte da matéria prima, eliminando material volátil e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixa e uma estrutura porosa passível de ativação. A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando ao aumento de sua área superficial interna. O processo de ativação pode ser realizado por meio de reação química ou por ação física. A ativação química pode ser realizada com FeCl_3 , ZnCl_2 e H_3PO_4 , em altas temperaturas (200 °C a 900 °C) e atmosfera controlada, e a ativação física é realizada com vapor de água ou CO_2 (TSENG; WU; JUANG, 2003; BRUM et al., 2008; GRATUITO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2008).

A superfície porosa do carvão ativado é capaz de adsorver grandes quantidades de solutos e gases por causa da sua grande superfície interna a qual está relacionada diretamente com a estrutura dos poros do material. A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho de carvões ativados (CLAUDINO, 2003; ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

Os sistemas de adsorção têm duas configurações básicas (COONEY, 1999): o sistema tipo vaso agitado e o sistema tipo coluna de leito fixo. O sistema de vaso agitado tem um tanque em que o efluente e o adsorvente são alimentados continuamente e agitados por um determinado tempo. Devido à agitação constante, as características em qualquer posição do vaso são idênticas às características finais. Dessa forma, a capacidade de adsorção do adsorvente está relacionada à concentração final de efluente, obedecendo às isotermas de adsorção. Já o tempo de residência, que é dado pela relação entre o volume do tanque e a vazão de efluente, deve ser suficientemente alta para que o equilíbrio seja alcançado, e é obtido por meio dos modelos cinéticos (PICCIN, 2013).

2.7 Adsorção em leito fixo

O sistema de adsorção tipo coluna de leito fixo tem uma coluna recheada de adsorvente e a alimentação do efluente é feita continuamente pela base. O efluente passa pelos espaços vazios entre as partículas de adsorvente. Dessa forma, o equilíbrio da concentração de adsorbato entre a fase sólida e a fase líquida se dá em relação à concentração de alimentação do efluente. O efluente tratado por esse sistema tem concentração residual de adsorbato próxima a zero durante a sua vida útil. Quando praticamente toda a coluna está saturada de adsorbato, a concentração passa a aumentar, até atingir a concentração de alimentação devido à saturação completa da coluna. A diferença das distâncias entre o ponto da coluna em que a concentração do efluente é igual à concentração inicial e o ponto em que a concentração é zero é chamado de zona de transferência de massa, e depende da velocidade de adsorção (cinética) (PICCIN, 2013).

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química (KACZMARSKI et al., 1997). Além de processos industriais, esses incluem processos cromatográficos para propósitos preparativos e analíticos (RUTHVEN; CHING, 1989).

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é vantajoso devido ao pequeno espaço, simples operação, grande volume de efluente tratado de forma contínua, rendimento considerável e capacidade de acomodar variações na concentração de adsorbato na alimentação (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009).

A nível operacional, uma coluna de leito fixo tem um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que a saída do efluente alcance os níveis permitidos de concentração. Esse tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de ruptura “Breakthrough”.

2.8 Curva de ruptura ou saturação

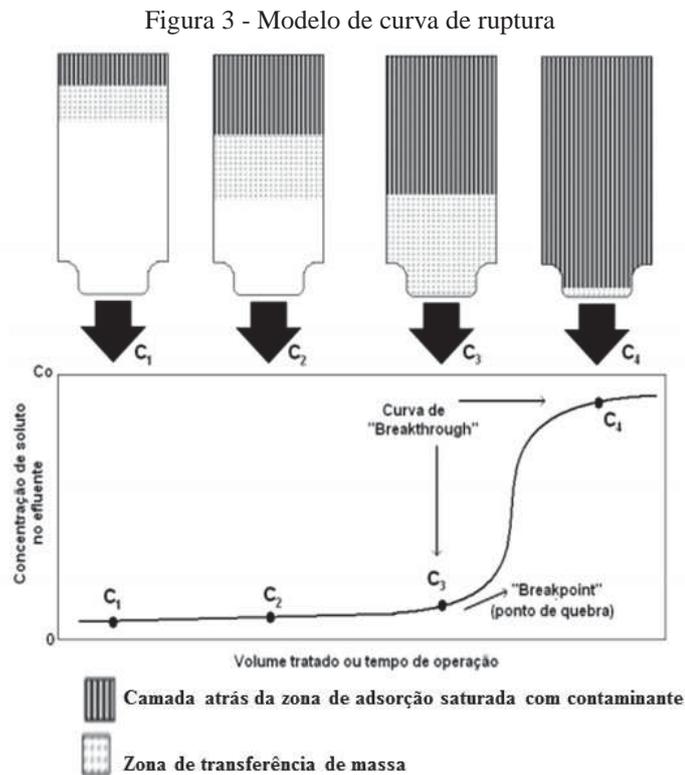
As isotermas de adsorção realizadas em batelada fornecem dados da capacidade de adsorção dos carvões de um dado contaminante através dos seus dados de equilíbrio termodinâmico. Comparativamente, pode-se determinar qual amostra de carvão apresenta maior eficiência de adsorção. Já os estudos em colunas de leito fixo fornecem o comportamento cinético de adsorção de acordo com tempo são reportados em forma de curva

chamada de curva de ruptura, indicando o ponto de saturação do carvão. Além disso, podem-se confirmar pelas isotermas (MORENO-CASTILLA, 2004).

Segundo Ramalho (1983), as porcentagens de remoção dependem fundamentalmente do tempo de contato entre o efluente e o carvão ativado, mas outros mecanismos como a difusão inter e intra poros também podem influenciar na eficiência de remoção.

Quando um leito de carvão ativado é mantido em contato contínuo com a água residuária, ocorrerá adsorção dos poluentes solúveis no fluido. Após certo tempo de operação da coluna, a capacidade do carvão de adsorver o contaminante diminui e por meio do monitoramento da concentração na saída do leito é possível traçar, em função do tempo ou do volume, a curva de ruptura ou *breakthrough* do adsorvente.

Um típico perfil de ruptura de uma coluna em estudo é apresentado na Figura 3.



Fonte: Peruzzo, 2003.

Quando a alimentação do leito de carvão é realizada pela parte superior, o fluido apresenta fluxo descendente pelo leito de carvão e ao atingir a camada superior da coluna os poluentes são adsorvidos rapidamente durante o primeiro contato. No ponto C1, o efluente de saída está praticamente livre de soluto, pois foi adsorvido ao percorrer toda a coluna. Nesse momento, a camada superior do leito está quase saturada e, por isso, a adsorção ocorre em uma estreita zona de adsorção de transferência de massa (ZTM) com mudança rápida na

concentração. À medida que o efluente permeia o leito, a zona de adsorção vai se movimentando para baixo, semelhante a uma onda, mas com uma taxa bem mais lenta que a velocidade linear do fluido através da coluna (SILVA, 2010). A altura da zona de transferência de massa (HZTM) varia com a vazão, pois a difusão, a dispersão e a canalização em um meio granular estão diretamente relacionados com a vazão (TCHOBANOLOGUS; BURTON, 2003).

Em um dado momento, metade do leito está praticamente saturado com os poluentes, entretanto, o efluente de saída continua com a concentração extremamente baixa (ponto C2). Quando a ZTM alcançar o fundo do leito e a concentração do efluente começar a subir sensivelmente, pode-se dizer que o sistema atingiu o ponto de quebra ou “breakpoint” (ponto C3). Nesse ponto, a concentração no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa pelo fundo do leito. Nesse instante, a concentração de saída (C_s) do efluente fica quase igual ao valor da concentração de entrada (C_o) chegando ao ponto C4. A partir daí, ocorrerá pouca adsorção, visto que o leito está praticamente saturado, ou seja, o efluente que sai tem quase a mesma concentração do que aquele que entra (PERUZZO, 2003).

O “breakpoint” é muito definido em alguns casos, porém, em outros, isso não ocorre. O tempo para atingir o “breakpoint” geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (BRETSCHNEIDER; KURFURST; KURFURST; JIRI, 1987).

Geralmente, a quantidade de material adsorvido por unidade de adsorvente (q_e) é determinada como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e) a uma temperatura constante e a função resultante é chamada de isoterma de adsorção. Em um projeto que requer a utilização do carvão ativado, tanto para o tratamento de água quanto para efluente, as isotermas são utilizadas como ferramentas experimentais para levantar informações úteis sobre o adsorvente, o adsorvato e o processo de adsorção.

A isoterma representa o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção. Quando uma superfície sólida porosa é colocada em contato com um líquido, as moléculas presentes no fluido serão adsorvidas pela superfície do carvão. No início, a taxa de adsorção será elevada devido aos inúmeros sítios ativos vazios, mas na medida em que a superfície do carvão for preenchida, a taxa de adsorção diminuirá continuamente e a dessorção aumentará até alcançar o equilíbrio (BASAL; GOYAL, 2005).

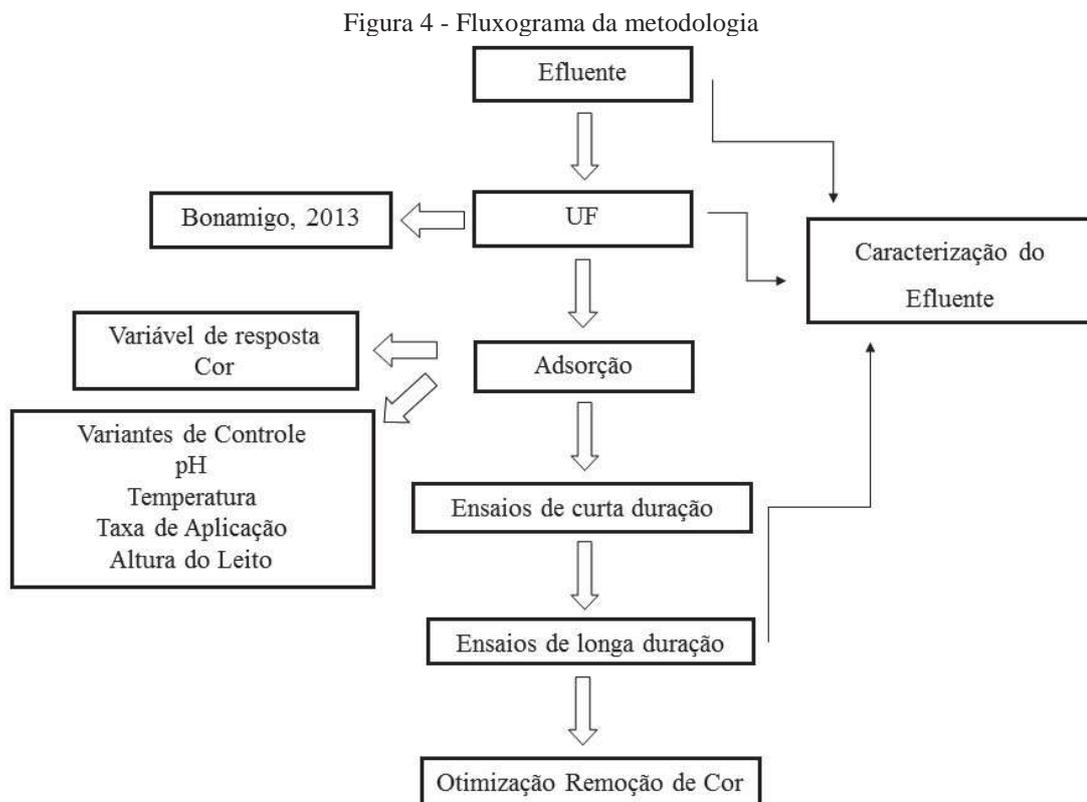
Em função das deficiências apresentadas pelos sistemas convencionais de tratamento, usualmente representados por processos biológicos e de coagulação química (pequena

remoção de cor e geração de grande quantidade de lodo, respectivamente), novas alternativas de tratamento têm sido regularmente propostas (ZANELLA, 2010). Segundo Ledakowicz, Solecka e Zylla (2000) os processos biológicos convencionais de tratamento de efluentes podem ser ineficientes para a completa remoção da cor. Kammradt (2004) reforça este pensamento quando coloca que os processos de tratamento de efluentes que são baseados em coagulação-floculação-decantação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão, entretanto a remoção da cor não atinge níveis considerados aceitáveis para seu lançamento em corpos hídricos. Para tanto, a utilização de processos de adsorção em carvão ativado pode ser adotada como tratamento complementar, uma vez que apresentam uma eficiência significativamente maior (KAMMRADT, 2004; ALDEGS et al, 2000).

Ainda de acordo com essa autora, “as técnicas de adsorção tornaram-se mais populares recentemente devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para remoção por métodos convencionais” (KAMMRADT, 2004, p. 20), além de ser o método mais comum de remoção da cor. Por outro lado, a eficiência de remoção da cor, depende do tipo de carvão utilizado e das características dos efluentes (KAMMRADT, 2004). Kammdradt (2004) também salienta que a utilização de separação por membranas aparece como uma alternativa eficiente no processo de remoção da cor em efluentes sanitários, ainda que limitada pelo seu custo.

3 METODOLOGIA

O delineamento da pesquisa é demonstrado na Figura 4. Na primeira etapa da pesquisa, o objetivo foi avaliar o efeito das variáveis de processo sobre a remoção da cor do efluente. Essa variável de resposta foi definida em função dos resultados prévios de Bonamigo (2013), uma vez que, em seu estudo, o pesquisador não conseguiu atingir os padrões necessários para reúso quanto ao parâmetro cor.



Ensaio de curta duração (até 7,5 horas, aproximadamente) foram realizados variando o pH (entre 5 e 8), temperatura (15°C e 35°C), concentração inicial de cor (28 Hz e 39 Hz), taxa de aplicação (5 mL/min a 15 mL/min) e comprimento da coluna (10 cm a 20 cm). Após períodos de 30 minutos, uma amostra do efluente de saída da coluna era retirada para análise de cor, de acordo com o método 2120 (APHA, 2012), usado espectrofotômetro de bancada (MERCK, SQ-118).

Na segunda etapa da pesquisa, foram realizados ensaios de longa duração, com duração de até 95 h, a fim de se obter as curvas de ruptura e os parâmetros de projeto do leito de adsorção usando leitos de 15 cm e 20 cm, vazão de 5 mL/min, temperatura 25°C e pH

natural do efluente. Nesses ensaios, além da cor, outros parâmetros característicos do efluente também foram avaliados.

O efluente proveniente da calha parshall de saída da ETE/FUPF foi submetido à filtração através dos PSM, utilizando o equipamento de bancada de microfiltração e ultrafiltração submersa, com a membrana de ultrafiltração, seguindo os melhores resultados obtidos por Bonamigo (2013).

Após, o efluente passou pelo processo de adsorção em coluna de carvão ativado. Nessa etapa, foram avaliados o pH, a temperatura, comprimento do leito e a taxa de aplicação sobre a capacidade de remoção de cor pela coluna de adsorção. Na melhor condição, foram realizados ensaios de longa duração para obter as curvas de ruptura, e os parâmetros necessários para o projeto da coluna. Os efluentes dessa etapa foram caracterizados e comparados com o dos passos anteriores da pesquisa.

3.1 Caracterização do efluente

O efluente utilizado foi coletado na Estação de Tratamento de Efluentes da FUPF. A ETE trata uma vazão média de 179 m³/d e apresenta os processos biológicos UASB, seguido de lodo ativado. A cada hora do dia eram coletados aproximadamente 3 litros de efluente, na Calha Parshall de Saída da ETE, sendo acondicionados em um recipiente com capacidade para 50 litros, para posterior armazenamento em bomboninhas de 5 litros, realizando desta forma uma amostragem composta do efluente.

A caracterização do efluente e do permeado foi realizada avaliando-se os parâmetros turbidez, cor, DQO, fósforo total, e óleos e graxas. A qualidade do efluente tratado foi confrontada com os parâmetros citados no manual da FIESP (2005), as quais apresentam a qualidade necessária de águas para reúso doméstico não potável.

A indicação dos métodos analíticos para a realização das análises dos parâmetros de qualidade analisados, para o efluente bruto e tratado, segue elencada na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de caracterização do efluente

Parâmetro	Método	Referência*
Turbidez	Espectrofotométrico	2130
DQO	Digestão de fluxo fechado	5220
Fósforo total	Método do ácido ascórbico	4500
Cor	Colorimétrico	2120
Matéria orgânica	Digestão em meio ácido	-

*Fonte: APHA, 2012.

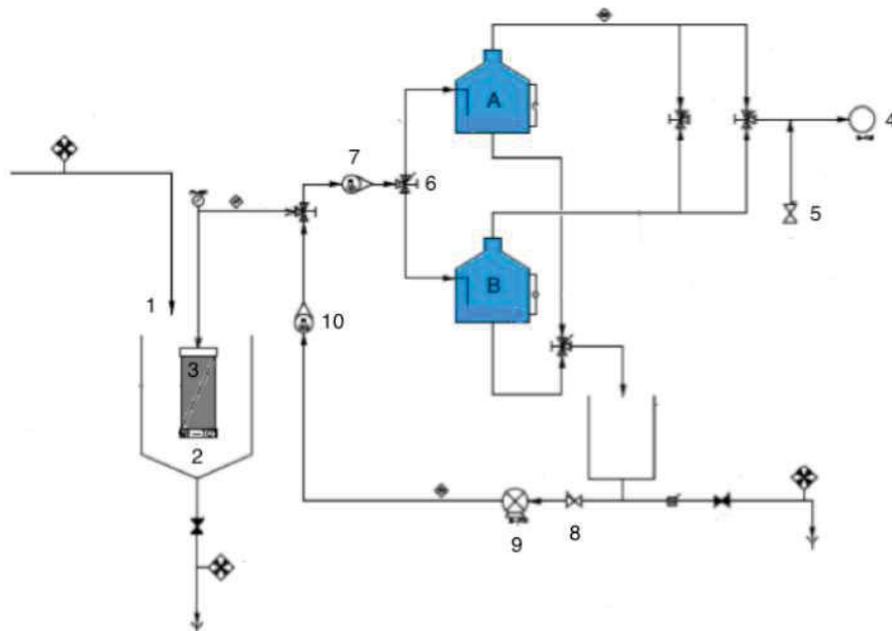
3.2 Tratamento por ultrafiltração

Para a filtração do efluente pela UF, foi utilizado o equipamento piloto de ultrafiltração submersa, conforme Figura 5. Para os procedimentos analíticos preliminares, foram avaliadas as melhores condições obtidas por Bonamigo (2013).

A membrana utilizada foi a de ultrafiltração, a qual foi adquirida juntamente com o equipamento da empresa Pam – Membranas Seletivas Ltda. É constituída na configuração de fibra oca, de polietersulfona, 50 kDa de massa molecular de corte e área de filtração de 0,12 m², operada de forma submersa no efluente a ser tratado.

O sistema de filtração foi operado a uma pressão transmembrana de 0,4 bar, em ciclos de 30 min, com retrolavagem de 2 min entre cada ciclo. Os parâmetros operacionais foram determinados com base em resultados preliminares de Bonamigo (2013). Em intervalos de tempos pré-determinados, o volume de permeado foi medido, sendo determinado o fluxo de permeado pela relação entre a vazão média no intervalo de tempo e a área da membrana de ultrafiltração.

Figura 5 - Equipamento piloto de ultrafiltração submersa



Sendo: 1-Tanque de alimentação; 2-Tanque de polipropileno 3-Membrana submersa; 4-Bomba de vácuo; 5-Válvula agulha; 6-Válvula três vias; 7-Rotâmetro; 8-Válvula; 9-Bomba centrífuga; 10-Hidrômetro; A e B-Tanques de vácuo.

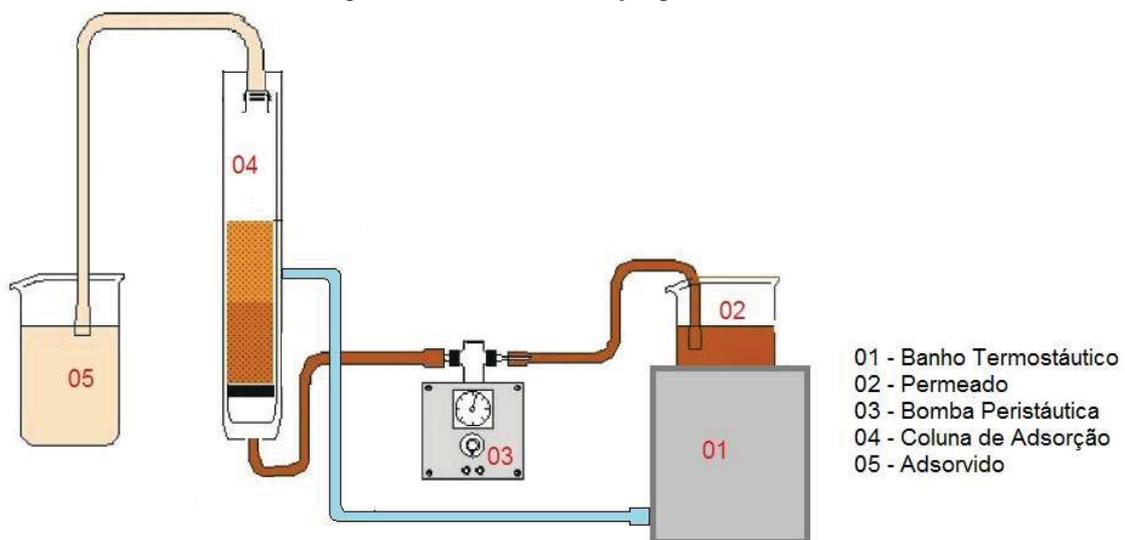
Fonte: Brião (2015).

3.3 Tratamento por adsorção

O efluente, após passar pelo sistema de ultrafiltração, foi submetido a um tratamento posterior de adsorção por carvão ativado granular. A Figura 6 mostra um esquema do aparato experimental.

A coluna de adsorção foi construída em vidro borrosilicato com camisa para controle da temperatura e diâmetro interno útil de 25 mm e altura variável de até 300 mm. O carvão ativado (Vetec) foi previamente lavado com água quente e corrente. Após, foi acomodado na coluna até a altura definida, sendo anotada a massa de carvão adicionada. A alimentação de efluente na coluna foi realizado através de uma bomba peristáltica. A solução líquida do permeado foi percolada de baixo para cima mediante vazões controladas manualmente por volumetria. A temperatura do leito foi controlada por meio de um banho termostático. Nos ensaios com variação do pH do efluente de alimentação da coluna, esse efluente teve seu pH ajustado com solução de HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Figura 6 - Sistema de adsorção por carvão ativado



3.3.1 Modelagem das curvas de ruptura

Após as medidas de cor do permeado (Hazen, Hz) em tempos pré-determinados, os valores da relação entre a cor do efluente de saída da coluna (C) foram relacionados pela cor inicial da alimentação da coluna (C_0). Essa relação foi plotada em função do tempo, e então os dados foram ajustados ao modelo de Thomas (VIEIRA, 2014). O modelo de Thomas assume um comportamento de fluxo pistonado no leito e usa a isoterma de Langmuir para descrever o

equilíbrio, sendo a adsorção controlada pela difusão interna e externa nas partículas (OLIVEIRA, 2009). Esse modelo é descrito pela Equação 2.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th} q_{e,th} w}{Q} - k_{th} C_0 t\right)} \quad (2)$$

sendo k_{th} a constante cinética do modelo de Thomas (1/Hz·min), $q_{e,th}$ a capacidade estequiométrica do leito (Hz·L/g), Q a vazão de alimentação (L/min) e w a massa de adsorvente (g).

Os parâmetros k_{th} e q_e foram estimados usando o método GRG não linear, da função suplementar Solver do Excell (Microsoft, USA), minimizando a função objetivo da Soma dos Quadrados do Resíduos (SQR), dada pela Equação 3.

$$SQR = \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{mod})^2 \quad (3)$$

sendo y_{exp} o valor experimental de C/C_0 e y_{mod} o valor predito pelo modelo de C/C_0 . O ajuste do modelo foi verificado pelo coeficiente de determinação (R^2), dado pela Equação 4.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y}_{exp})^2} \quad (4)$$

sendo \bar{y}_{exp} a média dos valores experimentais de C/C_0 .

Para as curvas de ruptura de longo período (que chegaram à saturação completa do leito), a capacidade estequiométrica do leito foi calculada pelo modelo de Thomas ($q_{e,th}$) e comparada com a capacidade experimental do leito (q_{e_exp}). Para cálculo da capacidade experimental, a massa adsorvida (m_t) foi obtida pela integral gráfica da curva de ruptura, usando a Equação 5.

$$m_t = C_0 Q \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (5)$$

Dessa forma, a capacidade de adsorção experimental (q_{e_exp}) foi calculada pela divisão da massa adsorvida (m_t) pela massa de adsorvente na coluna (w).

3.3.2 Dimensionamento de coluna de adsorção

A partir das curvas de longo período e do modelo de Thomas para cada um dos ensaios, o tempo útil (t_u) era determinado quando a cor do efluente de saída atingia 10 Hz (parâmetro de reúso) e o tempo total (t_t) quando a cor do efluente da coluna era igual a cor de

alimentação do permeado. A partir desses parâmetros, a altura da zona de transferência de massa (H_{ztm}) foi calculada pela Equação 6.

$$H_{ztm} = h \left(1 - \frac{t_u}{t_t} \right) \quad (6)$$

sendo h a altura de leito no ensaio de adsorção. A altura da zona de transferência de massa representa a altura não útil da coluna e deve ser adicionada à altura de projeto do equipamento. A altura de projeto da coluna (H_p) foi determinada da seguinte forma: primeiro a taxa de aplicação ($R = Q/A_{pilot}$) usada nos testes em escala piloto foi usada para projetar a área da coluna (A), usando uma vazão de projeto (Q_p), de acordo com a Equação 7.

$$A = \frac{Q_p}{R} \quad (7)$$

Em seguida, a massa necessária de adsorvente para a coluna (w_p) foi calculada pela cor alimentada em relação à capacidade estequiométrica do leito, conforme a Equação 8.

$$w_p = \frac{Q_p C_0 t_p}{q_s} \quad (8)$$

sendo t_p o tempo de campanha de projeto, ou seja, o tempo de operação antes da troca ou regeneração do leito. Usando a massa específica aparente do adsorvente (ρ_{ap}), foi determinado o volume do leito, que, dividido pela área, forneceu a altura de projeto (H_p), conforme a Equação 9.

$$H_p = \frac{w_p}{\rho_{ap} \cdot A} \quad (9)$$

Então, a altura total da coluna foi calculada somando a altura de projeto (H_p) à altura de transferência de massa (H_{ztm}).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente da ETE da FUPF

A Tabela 3 mostra a caracterização do efluente tratado, coletado na saída da ETE/FUPF.

Tabela 3 - Caracterização do efluente tratado coletado na saída da ETE/FUPF

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
DQO	86,0	128,8	93,8	180,0
Turbidez	4,37	4,37	18	14
Cor	87	87	41	39
Fósforo total	6,03	NR	4,38	NR
pH	7,37	8,25	7,87	6,84
Matéria Orgânica	9,5	NR	16,2	NR

A variação nos parâmetros apresentados na Tabela 3 é decorrente da variação de carga orgânica que a ETE/FUPF recebe mensalmente. Segundo Rottava (2012), as características físico-químicas e microbiológicas do efluente da ETE do Campus I da FUPF o classificam como esgoto doméstico com concentração forte e com elevadas concentrações de substâncias tensoativas e fósforo, mas com baixa concentração de sólidos. Além disso, os resultados, especialmente em relação à DQO, demonstram que os processos de tratamento aplicados na ETE são eficientes para atender à legislação vigente para o envio do efluente para corpo hídrico receptor. Entretanto, o efluente não tem qualidade adequada para reúso em bacias sanitárias, conforme parâmetros estabelecidos pela FIESP (2005) descritos anteriormente na Tabela 1.

4.2 Tratamento do efluente por UF

A Tabela 4 mostra a caracterização do efluente tratado por membranas de UF, ou seja, o efluente permeado.

Como pode ser observado, o processo de UF aplicado é capaz de produzir um permeado de elevada qualidade em relação à remoção de material orgânico, turbidez e DQO. Deve-se destacar também que as membranas de UF promovem uma desinfecção efetiva do efluente, como é reportado por Bonamigo (2013), reduzindo o risco de contaminação biológica pela reutilização do efluente tratado. Segundo Bonamigo (2013), as membranas de MF e UF podem se tornar um elemento-chave nos esquemas sanitários de recuperação e reúso de água.

Tabela 4 - Caracterização do permeado obtido após a ultrafiltração

Data	Parâmetro	pH	DQO (mg/L)	Cor (Hz)	Turbidez (NTU)	P (mg/L)	MO (mg/L)
Coleta 1	Efluente tratado	7,32	NR	70	17,6	NR	NR
	Permeado	7,26	NR	28	0,05	NR	NR
	Rejeição (%)	NR	NR	60%	99%	NR	NR
Coleta 2	Efluente tratado	6,97	128	87	4,37	NR	NR
	Permeado	7,41	86,5	39	3,98	NR	NR
	Rejeição (%)	NR	32%	55%	9%	NR	NR
Coleta 3	Efluente tratado	7,45	85,9	41	18	4,38	16,2
	Permeado	7,47	14,9	25	6	3,52	7
	Rejeição (%)	NR	83%	39%	67%	20%	57%
Coleta 4	Efluente tratado	6,84	180	39	14	NR	NR
	Permeado	7,28	NR	37	4	NR	NR
	Rejeição (%)	NR	NR	5%	71%	NR	NR
Padrão da FIESP (Classe 1)		-	-	≤ 10 UH	≤ 2UT	≤ 0,1 mg/L	-

Entretanto, conforme a Tabela 4, apesar do processo de UF ser capaz de remover turbidez com taxas de rejeição entre 67 e 99 %, observa-se que o parâmetro de cor apresenta uma baixa rejeição. Isso demonstra que o efluente possui material dissolvido que provoca o aumento da cor. Este material não é separado pelo processo de UF, necessitando, deste modo, de um tratamento complementar ao PSM visando uma redução dos valores do referido parâmetro e o enquadramento na Classe I de reúso de efluentes.

Brião (2015) fez a eletrocoagulação antes de ultrafiltrar esse efluente com vistas a melhorar a Ultrafiltração, obtendo melhoras no fluxo permeado e na remoção de DQO e turbidez, mas o parâmetro Cor permaneceu no limite (10 Hazen) dos padrões de Classe 1 do manual FIESP (FIESP, 2005). O fato mostra que há a necessidade de um tratamento complementar para a remoção de cor de modo que se objetive o seu reúso, sendo a adsorção uma opção para a realização deste tratamento complementar.

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de fluxo no decorrer do tempo na ultrafiltração do efluente tratado da ETE da UPF. Na Figura 7, evidencia-se que se prolongou o primeiro ciclo de ultrafiltração, sendo realizada a primeira retrolavagem após 45 minutos. Na curva da Figura 8, vê-se que foram realizadas retrolavagens com maior frequência, buscando reduzir a colmatação da membrana. Em ambas as figuras, observa-se que um fluxo próximo a $100 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ foi utilizado como parâmetro para a realização das retrolavagens. A rápida queda de fluxo foi atribuída ao acúmulo de material suspenso e coloidal no tanque de alimentação (não

foi realizada purga de fundo) de modo que os últimos ciclos de filtração duraram apenas 10 minutos, sendo necessária nova retrolavagem.

Figura 7 – Fluxo de permeado para ciclos longo de Ultrafiltração do efluente tratado da ETE/FUPF

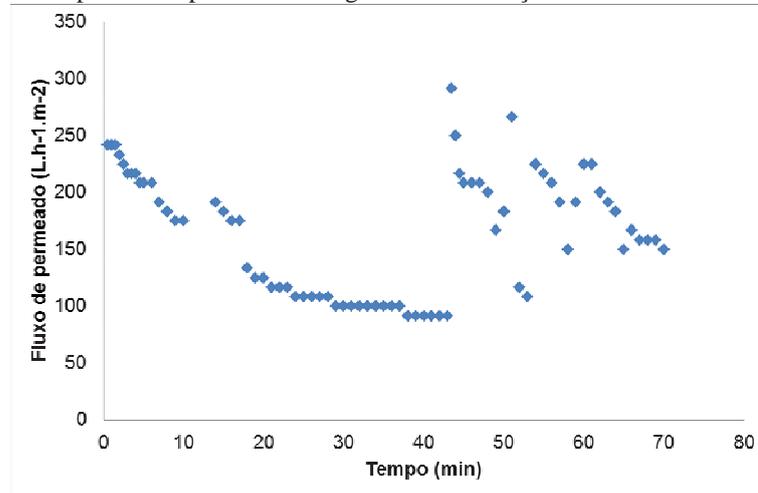
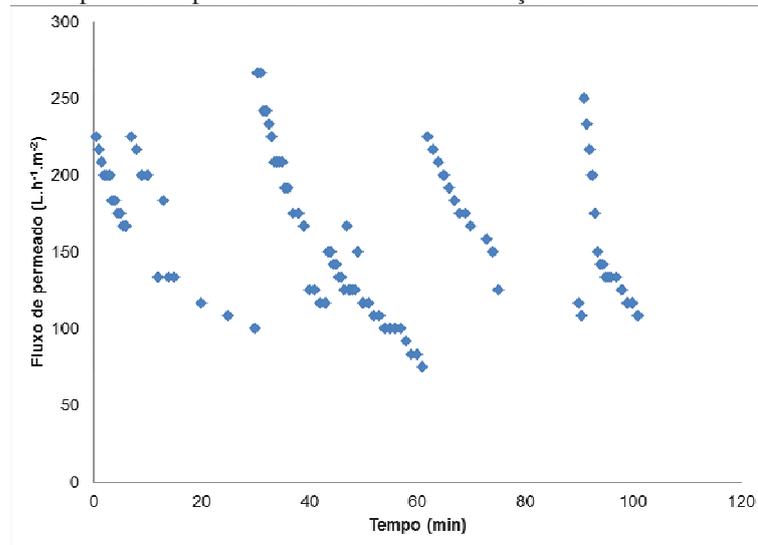


Figura 8 – Fluxo de permeado para ciclos curto de Ultrafiltração do efluente tratado da ETE/FUPF



Bonamigo (2013) obteve também curvas de fluxo com forte queda nos primeiros minutos quando ultrafiltrou o mesmo efluente. Embora a remoção de cor atingisse até 85%, os resultados do autor não atingiram cor inferior a 10 Hz porque o efluente apresentava uma forte cor inicial (171 Hz).

4.3 Remoção de cor por adsorção em coluna de leito fixo

Nessa etapa do tratamento, o processo de adsorção foi aplicado com o objetivo da remoção de cor do efluente. Variou-se pH, temperatura, cor inicial do efluente, vazão de efluente (ou taxa de aplicação) e comprimento de leito, a fim de verificar os efeitos dessas variáveis sobre o processo de adsorção.

4.3.1 Efeito do pH e da Temperatura sobre a remoção de cor

As Figuras 9 e 10 apresentam as curvas de remoção da cor em diferentes condições de pH (5,0, 6,5 e 8,0) e temperaturas (15°C e 35°C). Os parâmetros obtidos para o modelo de Thomas para as curvas de ruptura estão apresentados na Tabela 5.

Figura 9 - Curvas de remoção em diferentes condições de pH a 15°C

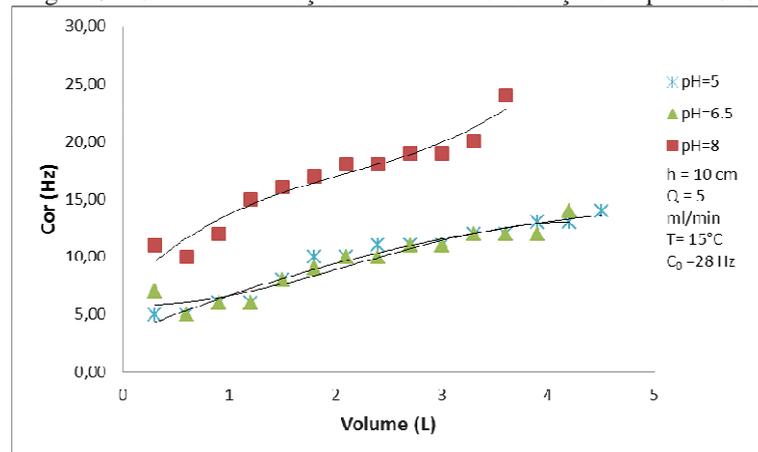
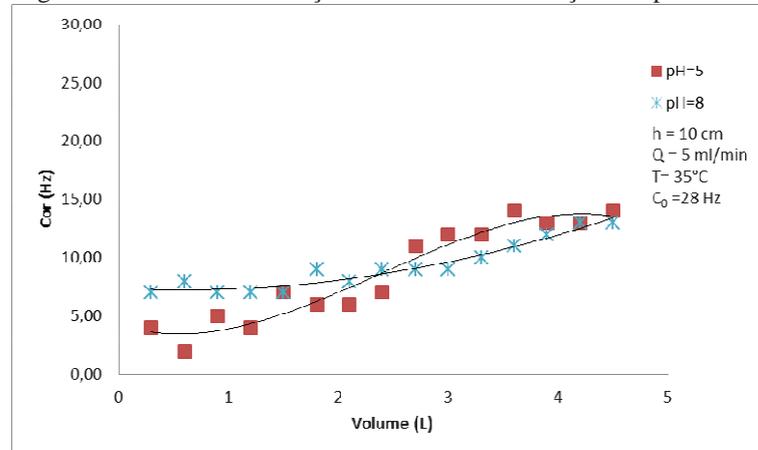


Figura 10 - Curvas de remoção em diferentes condições de pH a 35°C



Os dados apresentados demonstram que a 15 °C o aumento do pH do efluente de 5,0 para 6,5 não afeta a velocidade nem a capacidade de adsorção de cor do carvão ativado, visto que as curvas apresentam comportamento semelhante. Entretanto, o aumento do pH para 8,0 provoca um acentuado incremento na velocidade de saturação do leito, visto que a curva nessa condição de pH apresenta remoções inferiores que a das demais. Observa-se também, um paralelismo entre as curvas em pH 5,0 e 6,5 com a curva em pH 8,0, demonstrando que o aumento da velocidade de saturação do leito se dá devido à redução da capacidade de adsorção, e não ao processo cinético de transferência de massa. Além disso, observa-se que próximo a 4 L de efluente tratado ocorre a completa saturação do leito, visto que a cor do efluente de saída é praticamente igual ao valor de entrada. Comportamento semelhante é observado por Vieira (2014) para a remoção de corantes alimentícios por esferas de vidro recobertas por quitosana. Além disso, os dados do modelo de Thomas para esses experimentos comprovam a redução da capacidade de adsorção valores próximos a 5,2 Hz.L/g em pH 5,0 e 6,5 para 1,4 Hz.L/g em pH 8,0.

Já a 35°C, no início dos experimentos, observa-se a ocorrência de remoções de cor superiores em pH 5,0, acompanhadas de uma saturação mais rápida do leito quando comparada à curva em pH 8,0. Após 2,4 L (ou 240 min), observa-se que a remoção de cor em pH 5,0 é ligeiramente inferior à remoção em pH 8,0, demonstrando que nessas condições o carvão ativado possui menor capacidade de adsorção. Esse comportamento é descrito pela constante cinética do modelo de Thomas (k_{th}) que reduz de $2,4 \cdot 10^{-4}$ 1/Hz.min para $9,2 \cdot 10^{-5}$ 1/Hz.min com o aumento do pH de 5,0 para 8,0. Esses dados demonstram que o pH é um fator importante, especialmente em menores condições de temperatura e pH básicos. Esse efeito deve-se à precipitação de partículas em estado coloidal, que acabam saturando os poros do carvão e reduzindo a capacidade de adsorção da coluna. Dessa forma, observa-se que em pH próximo ao pH original do efluente (e do permeado da UF) as condições são satisfatórias para a adsorção em coluna de carvão ativado, não sendo necessário ajustes do pH.

Tabela 5 – Parâmetros dinâmicos de ajuste do modelo de Thomas para as curvas de ruptura em diferentes condições de pH e temperaturas

Parâmetro	T = 15°C			T = 35°C	
	pH = 5,0	pH = 6,5	pH = 8,0	pH = 5,0	pH = 8,0
k_{th} (1/Hz.min)	$1,235 \cdot 10^{-4}$	$1,209 \cdot 10^{-4}$	$2,042 \cdot 10^{-4}$	$2,384 \cdot 10^{-4}$	$9,280 \cdot 10^{-5}$
q_e (Hz.L/g)	5,20	5,22	1,41	3,58	5,95
R^2	0,915	0,858	0,921	0,902	0,881

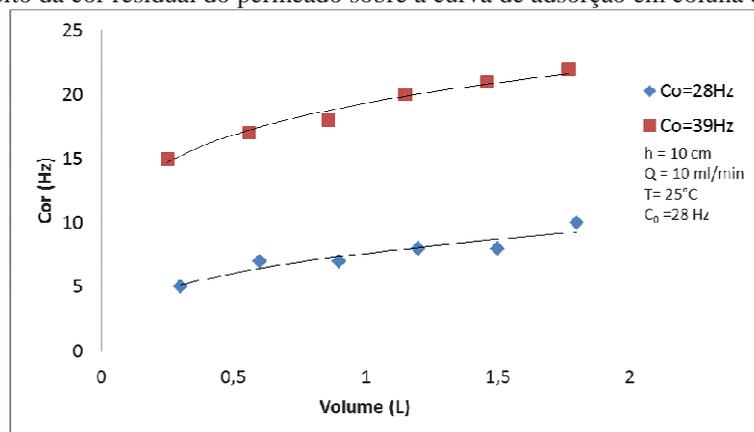
Já em relação à temperatura, comparando as Figuras 9 e 10, é possível observar que, em pH 5,0, a 35 °C, a curva apresenta valores de remoção superiores a 15 °C até 2,7 L (tempo aproximado de 260 min). Após esse ponto, há uma equivalência das duas curvas. Isso demonstra que, para essa condição, a elevação da temperatura provoca um aumento na velocidade de adsorção, caracterizada pelo aumento do valor da constante cinética de Thomas (k_{th}), conforme mostra a Tabela 5. Esse incremento da velocidade de saturação faz com que a coluna sature de forma mais rápida, reduzindo a capacidade estequiométrica do adsorvente, como sugere os valores de q_e nessa mesma tabela. Essa mudança de comportamento aos 260 min indica que, com maiores temperaturas, a saturação da coluna é mais rápida, devido à redução de interações físicas (Forças de Van der Waals) entre as moléculas que conferem cor ao efluente e o adsorvente.

Já em pH 6,5, para temperaturas de 15°C para 25 °C, e em pH 8,0, para 15°C e 35°C, observa-se uma redução da constante cinética de saturação do adsorvente com o aumento da temperatura e um aumento da capacidade de adsorção. Esse comportamento fica explícito nas Figuras 9 e 10, nas quais se observa um rápido aumento da cor do efluente que deixa a coluna, quando operada a 15°C. Na condição de pH 8,0 e 15 °C, observa-se, inclusive, que o leito é saturado pelo adsorbato em aproximadamente 350 min de tratamento. Dessa forma, observa-se que existe uma mudança de comportamento do efeito da temperatura em diferentes condições de pH, sendo que, em valores próximos à neutralidade, a capacidade de adsorção é maior e a taxa de saturação, representada pela constante cinética k_{th} , é menor, especialmente a 25° e 35°C. Conforme Rocha (2006), com o aumento da temperatura, a energia cinética das moléculas presentes no efluente é maior, ocasionando um aumento dos choques das moléculas com o adsorvente, facilitando o processo de adsorção. Dessa forma, os experimentos descritos na sequência foram realizados à temperatura ambiente (25°C) e pH natural do efluente (7,5).

4.3.2 Efeito da cor do efluente após a UF sobre o processo de adsorção

A Figura 11 demonstra o efeito da cor do efluente tratado por Ultrafiltração (UF) e alimentado no processo de adsorção sobre a remoção da cor, em coluna de 10 cm de altura e vazão de 10 mL/min. Os dados cinéticos e de equilíbrio do modelo de Thomas estão apresentados na Tabela 6.

Figura 11 - Efeito da cor residual do permeado sobre a curva de adsorção em coluna de carvão ativado

Tabela 6 - Parâmetros dinâmicos de ajuste do modelo de Thomas para as curvas de ruptura para diferentes condições de alimentação do efluente (C_0)

Parâmetro	$C_0 = 28 \text{ Hz}$	$C_0 = 39 \text{ Hz}$
k_{th} (1/Hz.min)	$1,804 \cdot 10^{-4}$	$1,239 \cdot 10^{-4}$
q_e (Hz.L/g)	3,69	1,99
R^2	0,887	0,984

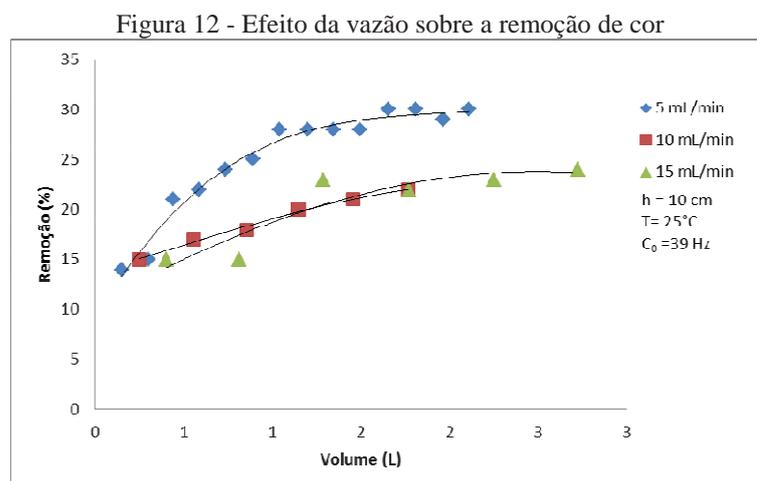
Observa-se que o leito de 10 cm de altura pode não ser eficiente para a remoção de cor quando esta está mais elevada no início do processo. Além disso, as medidas iniciais com valores superiores a 10 Hz indicam que a zona de transferência de massa da coluna é maior do que o adotado no experimento (10 cm). Pode-se observar também a ocorrência de uma drástica redução da capacidade estequiométrica do leito com maior cor inicial do efluente. Isso deve-se ao fato de serem observadas menores remoções para o efluente com cor igual a 39 Hz desde o início do processo de adsorção. Oliveira (2009) observou comportamento diferente em relação à capacidade estequiométrica quando a concentração de alimentação da coluna aumentou, para a adsorção de corantes em casca de noz carbonizada. Já Magdalena (2015), para a adsorção de corante em zeólita, observou comportamento semelhante em relação à capacidade estequiométrica do leito, devido ao aumento da força motriz de adsorção.

Observando a Figura 11, pode-se observar que a cor inicial tem um efeito muito importante sobre a remoção em coluna de carvão ativado. Com $C_0=28 \text{ Hz}$ ao longo de todo o processo, a cor residual do efluente da coluna apresentou abaixo ou muito próxima ao parâmetro de reúso estabelecido para classe I do manual da FIESP. Entretanto, com o aumento da cor para 39 Hz, observa-se que, já na primeira amostragem, esta evidenciou a inapropriação para reúso. O aumento da cor inicial em 11 Hz, de um experimento para outro, praticamente refletiu de forma direta na coluna, visto que essa diferença se mantém nas

medidas entre uma curva e outra. Esse comportamento é evidenciado pelos coeficientes cinéticos, que são praticamente iguais entre a curva de ruptura com efluente com cor inicial de 28 Hz e 39 Hz. Segundo Borba (2006), os valores de k_{th} estão relacionados com a energia de ativação de adsorção. Dessa forma, não se espera que esses valores variem significativamente devido ao aumento da cor inicial do efluente.

4.3.3 Efeito da vazão

A Figura 12 apresenta as curvas de remoção da cor em diferentes vazões (5, 10 e 15 mL/min), utilizando leito de 10 cm e C_0 de 39 Hz. Os parâmetros do modelo de Thomas ajustados aos dados de adsorção para diferentes vazões estão apresentados na Tabela 7.



Pode-se observar que utilizando vazão de 10 e 15 mL/min ocorre uma melhor eficiência no processo de adsorção. Esse efeito, em um primeiro momento, parece ser o contrário do esperado, pois quanto maior a vazão, menor tempo que o efluente fica em contato com leito de adsorção. Entretanto, a melhora da remoção de cor, nesse caso, é ligada a um decaimento da resistência da interface do filme líquido, aumentando os coeficientes de transferência de massa, que aumenta das taxas de transferência de massa, especialmente por convecção (CANTELI, 2013). Observa-se um incremento na capacidade estequiométrica do leito, representada pelo parâmetro q_e do modelo de Thomas e da taxa cinética de adsorção (k_{th}), conforme mostra a Tabela 7. Esses resultados são similares ao observado por Oliveira (2009), para a adsorção de corante em cascas carbonizadas de nozes, por Magdalena (2015) para a adsorção de corante em zeólitas, por Figueiredo (2014), para adsorção de manganês por

zeólita sintética e por Canteli (2013), para a recuperação de aroma de café em coluna de carvão ativado.

Tabela 7 – Efeito da vazão de alimentação (Q) sobre os parâmetros do modelo de Thomas ajustados as curvas de ruptura

Parâmetro	Q = 5 mL/min	Q = 10 mL/min	Q = 15 mL/min
k_{th} (1/Hz.min)	$1,230 \cdot 10^{-4}$	$1,239 \cdot 10^{-4}$	$1,745 \cdot 10^{-4}$
q_e (Hz.L/g)	0,18	0,83	0,83
R^2	0,865	0,984	0,760

Salienta-se que o permeado utilizado nesses experimentos possuía maior cor em comparação com os demais ensaios realizados. Tal fato gerou resultados inadequados no início do processo, utilizando coluna de 10 cm de altura, evidenciando a necessidade de aumento do tamanho da coluna de adsorção.

4.3.4 Efeito do comprimento do leito

A Figura 13 apresenta as curvas de remoção da cor com utilização de diferentes alturas de leito (10, 15 e 20 cm), vazão de 5 mL/min e C_0 de 25 Hz. Mostra que o leito com 10 cm de altura apresentou menor remoção que os leitos de 15 e 20 cm. Esse fato está correlacionado com o tempo de permanência do efluente no interior da coluna. Ao aumentar a coluna em 50 e 100 % (15 e 20 cm, respectivamente), o tempo de permanência na coluna aumenta proporcionalmente, possibilitando, dessa forma, maior remoção de cor. Assim, ela passa a ser suficiente para que a concentração seja reduzida a aproximadamente zero, como observado para os leitos de 15 cm e 20 cm. Ou seja, o tamanho do leito é próximo ao comprimento da zona de transferência de massa. Os parâmetros do modelo de Thomas para diferentes tamanhos de leito estão apresentados na Tabela 8.

Figura 13 - Efeito do comprimento do leito sobre a remoção de cor

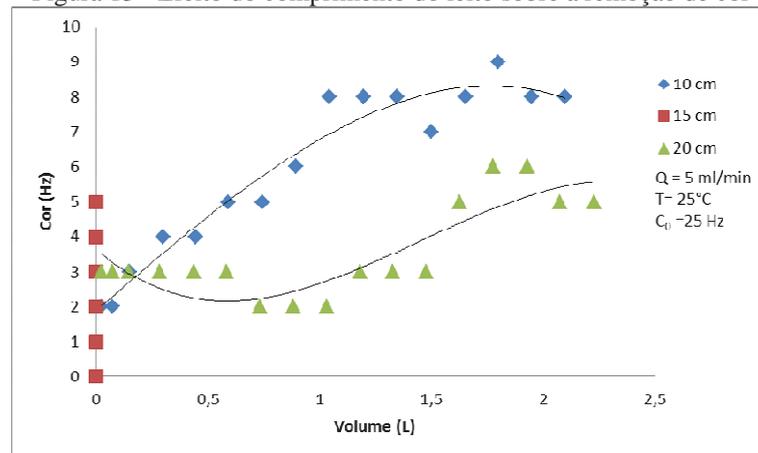


Tabela 8- Parâmetros do modelo de Thomas ajustado as curvas de ruptura para diferentes comprimentos de leito (L)

Parâmetro	L = 10 cm	L = 15 cm	L = 20 cm
k_{th} (1/Hz.min)	$1,320 \cdot 10^{-4}$	$1,802 \cdot 10^{-4}$	$9,405 \cdot 10^{-5}$
q_e (Hz.L/g)	3,06	2,51	2,68
R^2	0,796	0,824	0,770

Assim como nos estudos de Oliveira (2009), Magdalena (2015) e Canteli (2013), os valores do coeficiente cinético do modelo de Thomas (k_{th}) apresentam uma redução com o aumento do comprimento do leito. Essa redução está diretamente ligada ao tempo até que a coluna sofra a completa saturação, que é maior devido à presença de mais adsorvente dentro da coluna. Entretanto, observa-se também uma pequena redução na capacidade estequiométrica do leito, visto que esta é diretamente proporcional à quantidade de material removido e inversamente proporcional à massa de adsorvente. Logo, leitos maiores poderão apresentar capacidades estequiométricas ligeiramente menores.

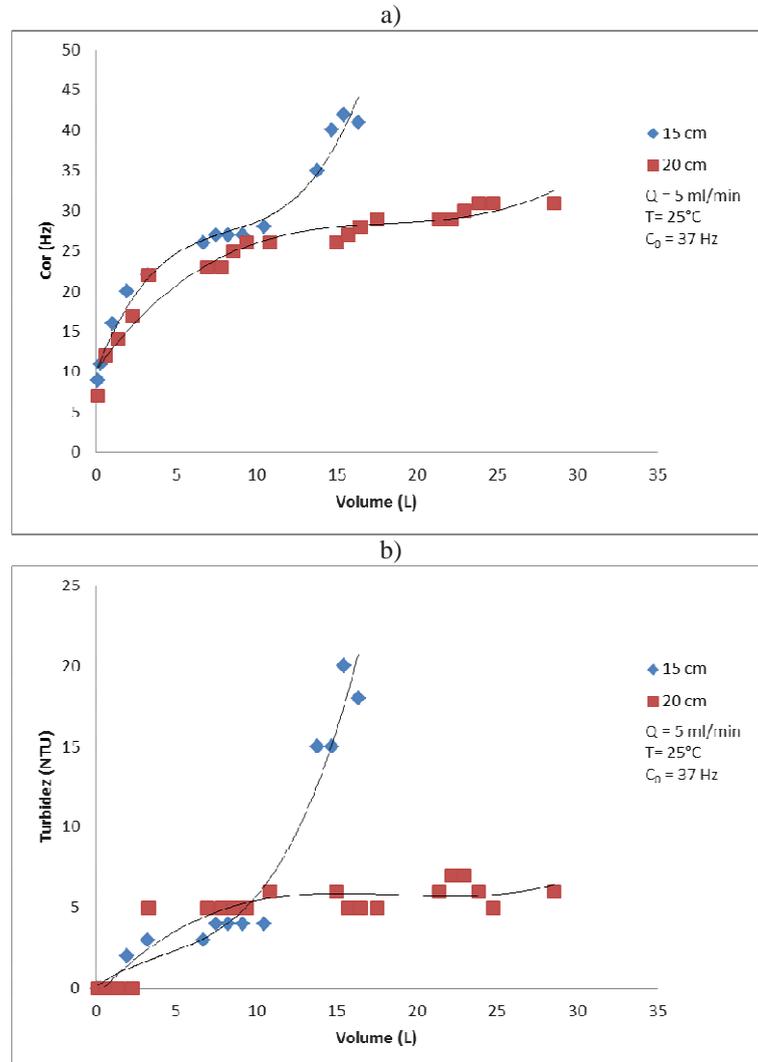
4.3.5 Curvas de ruptura em longo período: dimensionamento de um protótipo de adsorção

A Figura 14 demonstra a remoção da cor a longo período com utilização de comprimento de leito de 15 e 20 cm e vazão de 5 mL/min C_0 de 37 Hz, temperatura de 25°C e pH *in natura*.

Observa-se que, no início dos experimentos, até aproximadamente 12 L de efluente tratado, os valores de cor e turbidez apresentam comportamentos semelhantes, com cor inferior ao padrão de reúso adotado nos primeiros instantes, e um rápido decréscimo da remoção para valores em torno de 35%. Isso demonstra que o leito de 15 a 20 cm contempla o tamanho da zona de transferência de massa. Entretanto, após os primeiros 12 L de efluente

tratado, com o leito de 15 cm, a cor passa a aumentar e logo observa-se a saturação completa da coluna.

Figura 14 - Curva de ruptura a longo período: a) remoção de cor (Hz); b) remoção de turbidez (NTU)



Já no leito de 20 cm, após esse período, a remoção de cor e turbidez sofre um decréscimo menos acentuado, sendo que, aos 30 L de efluente tratado, ainda ocorrem remoções de cerca de 20% da cor. Esse comportamento é explicado pelo fato de um leito maior ter mais material adsorvente, e, por consequência, um maior volume de efluente tem que ser tratado para saturar o leito. Esse comportamento, principalmente no início do processo, é muito semelhante ao observado para os ensaios de curto período com diferentes comprimentos de leito (sessão anterior). Da mesma forma, os parâmetros do modelo de Thomas aplicado às curvas de ruptura apresentam comportamento semelhante nas curvas de curto período e nas curvas de longo período, em relação ao comprimento do leito.

Tabela 9- Parâmetros do modelo de Thomas ajustado as curvas de ruptura para diferentes comprimentos de leito (h)

Parâmetro	h = 15 cm	h = 20 cm
k_{th} (1/Hz.min)	$2,888 \cdot 10^{-5}$	$1,269 \cdot 10^{-5}$
q_e (Hz.L/g)	3,98	3,66
R^2	0,902	0,834
q_{e_exp} (Hz.L/g)	4,85	6,71

A Tabela 9 apresenta, ainda, uma comparação dos valores da capacidade estequiométrica do leito, calculada a partir do modelo de Thomas (q_e) e pelo método da integral gráfica, conforme a equação 6 (q_{e_exp}). Observa-se que os valores preditos pelo modelo são inferiores aos valores observados pelo método gráfico. Comportamento similar foi observado por Vieira (2014) para a adsorção de corantes alimentícios por esferas de vidro recobertas por quitosana. Isso mostra que a capacidade de adsorção obtida pelo método gráfico é mais precisa para o projeto do leito.

Para o projeto de um leito de adsorção, os valores de t_u e t_t foram estimados usando a correlação de Thomas para cada um dos leitos estudados. Definiu-se, arbitrariamente, uma vazão de alimentação da coluna (Q) de 10 L/min e uma campanha de 7 dias. A taxa de aplicação (R) adotada foi de 10,2 L/m².min, proporcional à usada na coluna de adsorção em escala de bancada quando a vazão de operação foi de 5 mL/min. Dessa forma, a Tabela 10 apresenta um resumo dos parâmetros usados para projeto e os valores observados, para os leitos, usando os dados do sistema piloto com 15 cm de leito e 20 cm de leito.

A Tabela 10 apresenta que a altura da zona de transferência de massa ($H_{z_{tm}}$) aumenta conforme o comprimento do leito aumenta. Esperava-se que esse comportamento não fosse observado, visto que a altura da zona de transferência de massa é um parâmetro de aumento de escala. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a capacidade de adsorção do adsorvente não ter um comportamento favorável, conforme descrito por Gilles et al. (1960). Nesses casos, há um efeito dispersivo da zona de transferência de massa, que aumenta conforme a coluna vai se saturando. Esse comportamento pode ser problemático no projeto de sistemas de adsorção, pois pode levar ao subdimensionamento destes.

Tabela 10 – Parâmetros de dimensionamento de uma coluna de adsorção, em função dos testes de longo período com leitos de 15 e 20 cm

Parâmetro	L = 15 cm	L = 20 cm	Equação/Definição
Parâmetros das curvas de ruptura			
t_u (min)	44,9	70,3	Tempo útil
t_t (min)	4344,7	9026,1	Tempo total
$H_{z_{tm}}$	0,148	0,198	eq. 7
Parâmetros de entrada do projeto			
Q (L/min)	10		Vazão de operação
Campanha (dias)	7		Tempo até a parada do leito
ρ_{ap} (kg/m ³)	468,5		Massa específica do adsorvente
R (L/m ² .min)	10,2		Taxa de aplicação
A (m ²)	0,982		eq. 8
D (m)	1,12		Diâmetro da coluna
V _t (m ³)	100,8		Volume tratado
Parâmetros dimensionados da coluna (massa de adsorvente, volume e comprimento do leito)			
w_p (kg)	810	556	eq. 9
V_u (m ³)	1,73	1,19	Volume útil do leito = w_p/ρ_{ap}
H_p (m)	1,76	1,21	Comprimento útil da coluna = V_u/A
H_t (m)	1,91	1,41	Comprimento total da coluna = $L_u+H_{z_{tm}}$
w_t (kg)	878	647	Massa total de adsorvente = $V_t \cdot \rho_{ap}$

Entretanto, observa-se que a capacidade estequiométrica do leito calculada pelo método de integral (q_{e_exp}) aumenta para a coluna da 20 cm. Por esse motivo, a massa de adsorvente (w_p), o volume útil da coluna (V_u) e a altura útil da coluna (L_u) são menores para o projeto simulado a partir da curva de ruptura de 20 cm. Por fim, esses parâmetros influenciam diretamente no tamanho total (L_t) e na massa total de adsorvente (w_t) no interior da coluna. Logo, contata-se que o efeito dispersivo da zona de transferência de massa é compensado pela maior capacidade estequiométrica do leito. Sugere-se, então, para fins de projeto, que os dados simulados a partir da curva de ruptura com leito de 15 cm sejam suficientes para o correto pós-tratamento dos efluentes de IES, submetidos, inicialmente, a processo de ultrafiltração com membranas de 50 kDa.

4.4 Efeito das tecnologias de pós-tratamento aplicadas na purificação da água

A Tabela 11 apresenta um comparativo final dos parâmetros de pH, cor, turbidez, DQO, fósforo (P) e matéria orgânica (MO) obtidos no efluente bruto, nos ensaios de ultrafiltração (permeado) e nos ensaios de adsorção de longo período. Nesses últimos casos,

foram coletados os efluentes obtidos até o ponto de ruptura da curva de cor (cor inferior a 10 Hz) para a caracterização.

Tabela 11 – Comparativo de qualidade do efluente após cada processo aplicado

Parâmetro	pH	DQO (mg/L)	Cor (Hz)	Turbidez (NTU)	P (mg/L)	MO (mg/L)
Efluente ETE/FUPF	6,84 a 7,41	85,9 a 180	39 a 87	4,4 a 18	4,38	16,2
Permeado	7,26 a 7,47	14,9 a 86,5	25 a 39	0,05 a 6	3,52	7 a 8,3
Rejeições		32% a 83%	5% a 60%	9 a 71%	20 %	57 %
Adsorção: leito de 15 cm, 5 mL/min, 25°C, pH in natura e Cor = 39 Hz						
Até 390 min	7,53 a 7,85	9,1	9 a 20	0,0 a 2,0	ND	4,2
Redução (%)		85,9%	77% a 49%	100% a 50%	ND	49,4%
Adsorção: leito de 20 cm, 5 mL/min, 25°C, pH in natura e Cor = 39 Hz						
Até 660 min	7,31 a 8,02	26,8	7 a 22	0,0 a 5,0	ND	5,8
Redução (%)		58,6%	81% a 40%	100% a 0%		30%
Redução total		85% a 95%	68% a 90%	64% a 100%		65% a 74%

Observa-se, na Tabela 11, que a remoção de DQO, de turbidez e de cor foi maior, em quase todos os casos, no processo de adsorção que seguiu o processo de ultrafiltração. De fato, estudos anteriores sugerem que o efluente da IES apresente compostos solúveis que provocam o aparecimento da cor e a presença de DQO solúvel (ROTTAVA, 2012; BONAMIGO, 2014; BRIÃO, 2015). O processo de ultrafiltração é indicado para remoção de partículas em estado coloidal com peso molecular maior do que o diâmetro de corte da membrana, que, nesse caso, é de 50 kDa. Já o processo de adsorção, por definição, tem a capacidade de remover substâncias solúveis, causadores de cor e DQO.

Todavia, o processo de adsorção não seria capaz de operar de forma isolada para o pós-tratamento do efluente proposto, visto que os mesmos estudos demonstraram a presença de material particulado no efluente tratado. O efeito sinérgico do processo de ultrafiltração, especialmente para a remoção de substâncias em estado coloidal, com o processo de adsorção, para a remoção de substâncias solúveis, apresenta reduções máximas dos parâmetros do efluente que chegam a 95% para DQO, 90% para cor, 100% para turbidez e 74% para matéria orgânica.

Segundo Di Bernardo (2003), as impurezas que precisam ser removidas nas estações de tratamento apresentam grande variedade de tamanho. Essas impurezas se apresentam como material particulado, causando turbidez à água, enquanto que as substâncias dissolvidas são responsáveis pela coloração. Levando-se isso em consideração, o processo de adsorção utilizado para remoção da cor e conseqüentemente da turbidez apresentou-se necessário como etapa terciária do tratamento de efluentes. Autores como Comiotto et al. (2014), Waelkens (2010), Vaz (2009), Filho (2009), Pinto (2013) e Seixas et al. (2016) utilizaram diferentes processos de tratamento secundário ou terciário, com o intuito de remoção do parâmetro turbidez, alcançando remoções superiores a 90%, demonstrando a importância da realização de estudos referentes ao tema em questão.

A Figura 15 exemplifica as variações de cor do efluente ao longo do processo.

Figura 15 - Variação da cor do efluente tratado da ETE/FUPF ao longo do processo



Esses valores são similares aos observados por Brião (2015) quando combinado processo de eletrocoagulação à ultrafiltração para o pós-tratamento de efluente de instituição de ensino superior. Nesse caso, o autor reporta que o processo de eletrocoagulação facilita a remoção de substâncias em estado coloidal pelo processo de ultrafiltração, sendo que, na forma conjugada, são constatados resultados promissores para o reúso de água.

5 CONCLUSÃO

Após a utilização do processo de separação por membranas de ultrafiltração, observa-se que a DQO atende à legislação para fins de lançamento no corpo receptor, entretanto, outros parâmetros não estão de acordo quando o objetivo que é o reúso da água. Dessa forma, a remoção de cor por processo de adsorção em leito fixo, utilizando carvão ativado granular, demonstra ser satisfatório, por apresentar em determinadas condições um elevado tempo de saturação do carvão.

Nesse sentido, o processo de adsorção foi capaz de remover até 85,9 % da DQO, 77% da cor, 100% da turbidez e 49,4 % da matéria orgânica residual do efluente tratado por ultrafiltração. Entretanto, entende-se que o processo conjugado apresenta um efeito sinérgico mais interessante, visto que o processo de ultrafiltração é adequado para remoção de substâncias em estado coloidal que poderiam flocular no interior da coluna de adsorção, entupindo o leito. O efeito sinérgico do processo de ultrafiltração e de adsorção foi capaz de atingir remoções de até 95 % da DQO, 90 % da cor, 100 % da turbidez e 74 % da matéria orgânica presente no efluente tratado pela ETE/FUPF.

Além disso, a partir de experimentos de adsorção em coluna de longo período, foi possível realizar o dimensionamento de uma coluna de adsorção capaz de operar em condições reais do processo, para uma vazão de 10 L/min. Nessas condições, a coluna teria um diâmetro de 1,12 m e altura de 1,91 m, sendo projetada para uma campanha de 7 dias, sem que houvesse necessidade de troca ou regeneração do leito de carvão ativado.

Considera-se, portanto, que o tratamento proposto foi capaz de atingir os padrões de reúso, em especial no que tange à cor e à turbidez da água de reúso.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9648/2013: **Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário** – Procedimento, 2013.

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Journal of Chemical Engineerins**, p.127-136, 2009.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1200p.

BACCARIN, Lindsay Iara Pegoraro. **Pós-tratamento físico-químico de efluente sanitário para remoção de fósforo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, 2011.

BARBOSA, Ivy Lago. **Avaliação dos Processos de Separação por membranas para geração de Águas de Reúso em um Centro Comercial**. Tese (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, 2009.

BASAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbono adsorption**. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.

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

BONAMIGO, Marco Antônio. **Microfiltração e Ultrafiltração para Pós Tratamento de efluente de Estação de Tratamento de Esgoto Para Reuso Doméstico não Potável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, 2013.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BRASIL. CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Resolução nº 48, de 21 de março de 2005. **Estabelece critérios gerais para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos**. Brasília, DF, 2005.

_____. CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. **Estabelece critérios gerais para reuso de água potável**. Brasília, DF, 1997.

BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. **Air Pollution control technology**. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 296.

BRIÃO, E. B. **Eletrocoagulação Seguida de Ultrafiltração para Pós-Tratamento de Esgoto para Reuso Urbano Não Potável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, 2015.

BRINQUES, Graziela. **Adsorção de Tolueno de Solução Aquosa em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. In: **Revista Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008.

CAMARGO, J. R. et al. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 27. p. 243-247. 2005.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do Aroma de Café, Benzaldeído em Coluna de Adsorção Utilizando Carvão Ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Pós Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 2013.

CARBON. **Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology**, 1992.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 2 ed. São Paulo, SP: Engenho Editora Técnica Ltda., 2012. 500 p.

ÇEÇEN, Ferhan; AKTAŞ, Özgür. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Germany: Wiley-VCH Verlag & Co., 2012.

COUTO, G.M. **Utilização da Serragem de Eucalyptus Sp. na Preparação de Carvões Ativados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2009.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981

COMIOTTO, C. E. G.; et al. Remoção de turbidez e sólidos totais de efluentes do processo de obtenção de quitina. In: X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica. **Anais...** Vassouras/RJ, 2014.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis, Boca Raton, US, 1999.

CORAL, A. L. et. al. MBRs no tratamento de águas residuárias. In: **Revista Hydro**, Ano VI, nº 62, Aranha Editora, 2011.

DABROWSKI, A.; et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. 1 ed. São Carlos: Rima, 2003.

DWIVEDI, C.P.; SAHU, J.N.; MOHANTY, C.R.; MOHAN B.R.; MEIKAP, B.C., Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal, **Journal of Hazardous Materials**, 156: 596, 2008.

FIESP/SESI/SENAI/IRS. **Conservação e reuso da água em edificações**. São Paulo: Prol Editora Gráfica, 2005.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Dissertação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 116p. João Pessoa. 2008.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129- 141, 2000.

FIGUEIREDO, R. dos S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FILHO, Adão Silva. **Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reúso: um estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia. Rio de Janeiro/RJ, 2009.

FLORIDO, P. L. **Tratamento De Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado De Adsorção Em Carvão Ativado e Biorreator Com Membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** Journal of the Chemical Society pp. 3973-3993, 1960

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. **Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized Spirulina platensis in packed column.** Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 735-743, 2009.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias.** São Paulo: Reynaldo Gomide, 1980.

GRATUITO, M. K. B.; et al. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. **Bioresouce Technology**, v. 99, p. 4887-4895, 2008.

GUILARDUCI, V. V. S. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. In: **Revista Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HABERT, Alberto Cláudio; et al. **Processos de Separação por Membranas.** 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. In: **Revista Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, 2003.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 969 p.

JUNIOR, Airton Oenning. Avaliação De Tecnologias Avançadas Para O Reuso De Água Em Indústria Metal-Mecânica. In: **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, 2007.

KAMMRADT, Patricia Bastos. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos) – Universidade Federal do Paraná, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Curitiba/PR, 2004.

KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated**

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. In: **Journal of Biotechnology**, v.89, p. 175-184, 2001.

MAGDALENA, C.P., **Síntese de Zeólitas de Cinzas de Carvão Modificada por Surfactante e Aplicação em Ácido Laranja 8 de Solução Aquosa: Estudo em Leito Móvel, Coluna de Leito Fixo e Avaliação Ecotoxicológica.** Tese (Doutorado Ciências em

Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de Pesquisas Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse**. 4 ed. New York: McGraw Hill, 2003.

MORENO-CASTILLA, C., **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**, Carbon, 42: 83, 2004.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions. Chapter twenty-five. **Adsorption by Carbons**. Eduardo J. Bottani and Juan M.D. Tascón. Elsevier Ltd. 2008.

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado**. 22. ed. Revista e portal meio filtrante. Ano V, set./out., 2006. Disponível em: Acesso em: 16 nov. 2014.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus sativus L. E utilização para clarificação de soluções**. Dissertação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 117 p. 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Materials Letters**, v. 62, p. 3710-3712, 2008.

OLIVEIRA, P.S.A. **Remoção de Azul de Metileno numa Coluna de Adsorção com Enchimento de Casca de Noz Carbonizada**. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Química) IDIT – Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica, Departamento de Engenharia Química – FEUP – Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto, 2009.

PEISINO Allan Luppi. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2009.

PERUZZO, Lucile Cecília. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes De efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. 2003.

PICCIN, Jeferson Steffanello. **Resíduo Sólido Da Indústria Coureira Como Adsorvente Alternativo De Corantes**. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Departamento De Engenharia Química. 2013.

PINTO, André Hoffmann. **Remoção de turbidez em esgoto doméstico utilizando coagulante orgânico**. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental em municípios) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2013.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuais**. Faculty of Science and Engineering Laval University, Quebec – Canada: Editorial Reverté S.A, 1983.

RIZZO, Joseph L.; SHEPHERD, Austin R. Treating industrial wastewater with activated carbon. Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering. **Chemical Engineering Magazine**. Nova York: Mcgraw-Hill, 1980.

ROTTAVA, D. F. **Análise do desempenho da estação de tratamento de efluentes do Campus I da Universidade de Passo Fundo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura. 2012.

RUTHEVEN, D.M.; CHING, C.B. Counter-Current and Simulated Counter – Current Adsorption Separation Processes. **Chem.Eng.Sci.**, vol. 44, p. 1011- 1038), 1989.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. Edição I, ABES, São Paulo, 2001.

SEIXAS, Fernanda L.; et al. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. In: **Revista Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 172-179, 2016.

SILVA, Jader Conceição da. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. **Environ. Sci. Technol.** 1967.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. 1998.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à Qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L. **Wastewater engineering: Reatment, disposal, and reuse**. 4. ed. Nova York: McGraw–Hill, 2003.

TSENG, R. L.; WU, F. C.; JUANG, R. S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, p. 487-495, 2003.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Toledo/PR, 2009.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos sanitários: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**. Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), 2004.

VIDAL, Carlos Magno de Sousa. **Avaliação do Microfiltração Tangencial como Alternativa de Tratamento Avançando de efluentes gerado em Sistema de Tratamento de Esgoto Sanitário Constituído de Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)**

VIEIRA, M.L.G. **Quitosana Imobilizada em Suporte Inerte para a Adsorção de Corantes Alimentícios em Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Universidade Federal de Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos, 2014.

WAEKENS, Bárbara Elisabeth. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 2010.

YOSHIDA, R. O. **Reutilização das membranas de osmose inversa no tratamento de efluentes industriais**. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

ZANELLA, Giovani; et al. Tratamento de banhos de tingimento textil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. In: **Revista Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.