



Avaliação da Eficiência de Remoção de Corantes de Indústrias de Balas por Nanofiltração

Matheus B. Vicari¹, Vandrê B. Brião, Taizi Miorando, Tiago Tondello

¹Universidade de Passo Fundo (matheus_boni_vicari@hotmail.com)

Resumo

A grande produção de doces nas indústrias brasileiras leva à geração de grandes volumes de efluentes com grandes concentrações de corantes. Esses corantes são de difícil remoção devido às suas propriedades físico-químicas. Assim, esse trabalho visou avaliar a eficiência da remoção desses corantes pelo processo de nanofiltração, o qual se apresenta como uma alternativa com grande potencial de aplicação. Para isso, foi utilizado um efluente sintético, com concentração de corante de 115 mg/L, preparado com o corante artificial amarelo tartrazina, o qual é amplamente utilizado na indústria alimentícia, e os experimentos foram realizados em uma planta piloto. Para avaliar a eficiência, foram analisados os valores de remoção de cor, remoção de DQO e a variação do fluxo ao longo do experimento. Além disso, os experimentos foram realizados avaliando a influência da variação da pressão na rejeição da membrana. Para isso as pressões transmembrana testadas foram de 10 bar e 20 bar. Os resultados obtidos apresentam uma eficiência média na remoção de corante de aproximadamente 96,7%, além da rejeição média de 93,3% de DQO. Além disso, para cada pressão, o fluxo avaliado se manteve constante ao longo do experimento. Esses resultados também demonstraram que a alteração da pressão não influenciou na rejeição da membrana. Contudo, a duplicação da pressão levou à praticamente uma duplicação no fluxo do permeado.

Palavras-chave: Efluentes alimentícios. Amarelo tartrazina. Filtração por membranas.

Área Temática: Águas Residuárias.

Abstract

The large production of candies in brazilian industries leads to the generation of large volumes of effluents with high concentrations of dye. These dyes are difficult to remove due to their physical and chemical properties. Therefore, this study aims to evaluate the efficiency of removal of these dyes by the nanofiltration process, which presents itself as an alternative with great potential for application. To this end, was used a synthetic wastewater with dye concentration of 115 mg/L, prepared with the artificial dye, tartrazine yellow, which is widely used in the food industry and the experiments were performed in a pilot plant. To evaluate the efficiency, was analyzed the values of color removal, the COD removal and the flux variation throughout the experiment. Also, the experiments were conducted to evaluate the influence of pressure in the membrane rejection. For this, the transmembrane pressures tested were 10 bar and 20 bar. The results show a dye removal efficiency of approximately 96.7% and an average rejection efficiency of 93.3% for COD. In addition, for each pressure, the evaluated flow remained constant throughout the experiment. These results also demonstrated that the change in the pressure did not influence the rejection of the membrane. However, doubling the pressure led to almost a doubling in the permeate stream.

Key words: Food wastewater. Tartrazine yellow. Membrane filtration.

Theme Area: Residual Water.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

1 Introdução

O atual ritmo de produção das indústrias, impulsionado pelo aumento da população e do seu poder aquisitivo, leva a geração grandes quantidades de resíduos. Dentre os resíduos gerados, os efluentes líquidos constituem um grande problema para o meio ambiente.

Segundo a Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos (2011), o Brasil é o terceiro maior produtor de balas e doces em geral do mundo, exportando para 142 países e gerando receitas de US\$ 154,4 milhões.

Um dos compostos que tem grande influencia nas características dos efluentes dessas indústrias é o corante. Os corantes utilizados nessas fábricas são, geralmente, artificiais e o efluente gerado nesses processos possuem forte coloração e turbidez (RIGONI et al., 2005).

Esses efluentes, quando lançados no ambiente com concentrações significativas de corante podem alterar as características físico-químicas do corpo receptor, sendo que uma das que mais chamam atenção é a alteração da cor dos corpos hídricos. (ANDRADE et al., 1998). Além disso, devido às características dos corantes, a sua presença nos efluentes acarreta em um aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e, muitas vezes, gera efluentes tóxicos, com elevada carga de compostos orgânicos recalcitrantes, (SPELLMEIER & STÜLP, 2009).

Assim, devido à produção em larga escala e a extensa utilização, esses corantes sintéticos podem causar diversos problemas de poluição ambiental, sendo fatores de risco à saúde. (FORGACS et al., 2004).

Os processos mais utilizados atualmente para a remoção dos corantes desses efluentes são degradação biológica em lodo ativado e/ ou reatores anaeróbicos, adsorção em material orgânico ou inorgânico, fotocatálise, ozonização, carvão ativado, entre outras. (PERUZZO, 2003; FORGACS et al., 2004). Contudo, esses métodos utilizados possuem certas desvantagens, as quais variam de um alto custo de operação, longos tempos de retenção, necessidade de grandes quantidades de reagentes químicos, operação complexa e baixa eficiência na remoção da cor. (JÖDICKE et al., 2001).

Além da necessidade legal de se tratar os efluentes gerados, a economia de água nos processos produtivos vem recebendo cada vez mais atenção devido ao seu valor agregado, através da incorporação dos princípios de consumidor pagador e poluidor pagador, os quais recentemente foram incorporados à legislação. (KUNZ et al., 2002).

Uma tecnologia alternativa para realizar o tratamento desses efluentes é a nanofiltração, a qual é um processo físico de tratamento, através da filtração por membranas, possuindo as vantagens de não gerar subprodutos, apresentar facilidade e baixo custo de operação, além da possibilidade de reaproveitar o efluente tratado.

Nesse contexto, diversos trabalhos já testaram essas membranas para a remoção de corantes. Porém, os trabalhos realizados para avaliar a eficiência e viabilidade desse processo, assim como os fatores que o influenciam, utilizaram apenas corantes de indústrias têxteis. Como exemplos, podem ser citados os trabalhos de Tang & Chen (2002); Chakraborty et al. (2003); Avlonitis et al. (2008); Fersi & Dhahbi (2008); Uzal et al. (2010), entre muitos outros, apresentando, em sua maior parte, resultados satisfatórios.

Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção desses corantes através do processo de nanofiltração, além da influência da pressão nessa eficiência e a variação do fluxo ao longo do processo experimental.

2 Metodologia

Para realizar o experimento proposto por esse projeto foi realizada uma sequência de etapas.

Inicialmente foi necessário preparar um efluente experimental. Ele foi utilizado assim devido à facilidade do preparo, além de não necessitar realizar a amostragem em campo de



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

efluentes em indústrias. Além disso, como esses efluentes, em condições reais, possuem características muito variáveis, dependendo da linha de produção e do corante, utilizar um efluente experimental é uma alternativa prática e, para esse estudo, não representa uma diferença significativa em relação a um efluente real.

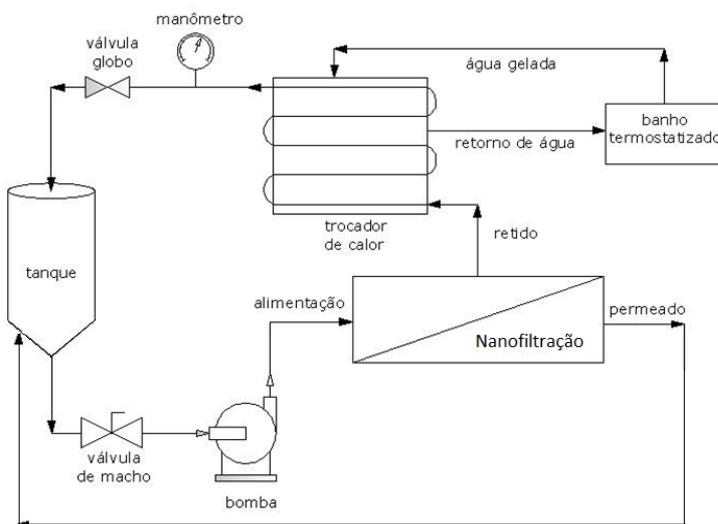
Esse efluente foi preparado com o corante amarelo tartrazina em uma concentração de 115 mg/L, a qual foi definida devido a uma aproximação das características esperadas em um efluente real de processos de produção de balas.

Para preparar o efluente misturou-se uma amostra desse corante analisado, amarelo tartrazina, com água destilada, visando obter essa concentração definida.

Os processos foram realizados em um módulo piloto de nanofiltração, separando a fração de permeado e de retido. Esses processos de filtração foram realizados sob condições controladas.

Abaixo segue o esquema do processo de nanofiltração realizado nesse experimento:

Figura 2 – Esquema de nanofiltração na planta piloto utilizado nesse estudo.



Como apresentado acima, alimentou-se o efluente em um tanque, com capacidade de 150 L. Assim, esse efluente foi impulsionado por uma bomba positiva através da membrana, separando o retido e o permeado.

Visando economizar água e corante e, também, realizar o processo durante um determinado tempo sem interrupções, a nanofiltração foi realizada em um sistema fechado. Dessa forma, o permeado produzido e o corante retido são realimentados no tanque e logo em seguida filtrados novamente, em um ciclo contínuo. Para realizar as análises necessárias o permeado e o retido foram coletados em recipientes, durante a operação contínua.

Além disso, como a temperatura durante o processo foi uma condição controlada, realizou-se um banho termostatizado para esse fim.

Esse processo de nanofiltração foi realizado com uma variação nas pressões transmembrana, as quais serão 10 bar e 20 bar. Essas pressões foram escolhidas devido às características da membrana, a qual opera entre 5 bar e 35 bar e, também, devido a experiências prévias já realizadas com essa membrana.

Ainda, visando obter resultados representativos e consistentes para o experimento, os ensaios foram realizados com duplicatas.

Como o objetivo do experimento é avaliar a eficiência da remoção do corante testado no processo de nanofiltração, avaliou-se a remoção de cor desse efluente experimental. Isso foi realizado através de um balanço entre a concentração inicial, definida de acordo com o



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

projeto e, a concentração final, obtida a partir de amostragem do permeado e medida através de um espectrofotômetro.

Para realizar as leituras de concentração do espectrofotômetro foi necessário criar uma curva de variação de absorbância, no comprimento de onda de 426 nm, em função das concentrações de corante no efluente. Sendo assim, preparando amostras de concentração conhecida e lendo a sua respectiva absorbância no espectrofotômetro foi possível criar uma curva padrão para o corante amarelo tartrazina.

Além disso, ao longo dos ensaios mediu-se o fluxo do permeado, o qual tem grande importância para o processo de filtração por membranas, pois devido a um possível acúmulo de material retido na membrana, o declínio rápido do fluxo pode tornar o processo inviável.

Nas saídas do permeado e retido do sistema foram retiradas amostras para realizar análises de demanda química de oxigênio (DQO), através do método do refluxo fechado (APHA, 1995).

Após a obtenção das variáveis de saída do experimento, como apresentado acima, foram realizadas análises estatísticas para avaliar a significância dos resultados em relação à variação das pressões. A análise estatística escolhida para esse fim foi o teste de Tukey, com um $p \leq 0,05$.

3 Resultados e Discussões

A partir dos experimentos realizados, pode-se observar uma clara redução na coloração do efluente. Como apresentado acima, o efluente alimentado continha uma concentração de 115 mg/L do corante amarelo tartrazina. Já as amostras de permeado obtidas nos experimentos, apresentaram uma concentração média de 3,75 mg/L, o que representa uma redução de aproximadamente 96,7% de corante no efluente. Isso pode ser observado na imagem abaixo.

Figura 3 – Foto do efluente alimentado (esquerda) e permeado (direita).



Os resultados detalhados dos experimentos realizados são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 1 – Resultados de concentração de corante das amostras avaliadas.

Amostra	Alimentado (mg/L)	Permeado (mg/L)	Removido (mg/L)	Eficiência
10 bar (I)	115,07	3,75	111,32	96,74%
10 bar (II)	115,07	3,53	111,54	96,93%
20 bar (I)	115,07	3,97	111,10	96,55%
20 bar (II)	115,07	3,75	111,32	96,74%



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Essas eficiências de remoção são muito próximas às obtidas em casos semelhantes, os quais utilizaram a nanofiltração para remover corantes utilizados em indústrias têxteis, como é o caso dos estudos realizado por Akbari et al. (2002), Tang e Chen (2002), Chakraborty et al. (2003), Fersi e Dhahbi (2007), Uzal et al. (2010), os quais já foram apresentados anteriormente neste trabalho.

Outro trabalho que pode ser usado para a comparação de resultados foi realizado por Avlonitis et al. (2008), o qual utilizou algumas condições de operação próximas às usadas nesse estudo e conseguiu a remoção completa da cor nos efluentes testados, mesmo variando as concentrações iniciais e certas condições de filtração.

Como pode ser observado na Tabela 1, mesmo com a alteração da pressão transmembrana não há uma diferença significativa na remoção do corante presente no efluente. Isso pode ser comprovado pela aplicação do teste de Tukey com $p \leq 0,05$, o qual demonstra a insignificância na alteração dessa condição experimental para os resultados obtido, como pode ser observado na tabela abaixo, o qual apresenta a média de remoção e o seu desvio padrão para cada pressão testada,

Tabela 2 – Rejeição média de corante em função da pressão transmembrana. Índices iguais (a), para a mesma coluna, indicam resultados estatisticamente iguais.

Pressão (bar)	Rejeição média - Corante (mg/L)		
		(a)	
10	96,84% ± 0,14%		
20	96,65% ± 0,14%	(a)	

Contudo, esse comportamento obtido não é o mesmo observado no estudo citado acima, de Chakraborty et al. (2003), o qual apresentou um declínio na remoção de corante para um aumento da pressão transmembrana. Mesmo assim, não é possível concluir que os resultados apresentados sejam completamente contraditórios, já que as condições experimentais utilizadas não são as mesmas em ambos os estudos.

Porém, já a pesquisa realizada por Avlonitis et al. (2008), o comportamento rejeição apresentada pela membrana testada em função da pressão aplicada no processo é o oposto do observado no trabalho de Chakraborty et al. (2003), enquanto esse último apresenta um decréscimo na rejeição para um aumento da pressão, o trabalho de Avlonitis et al. (2008) apresenta uma rejeição crescente para incrementos na pressão transmembrana.

Além da cor, a remoção do corante também reduz a DQO do efluente testado, isso se deve ao fato de que a DQO presente no efluente alimentado se deve exclusivamente à presença do corante.

Dessa forma, ao realizar as análises de DQO pelo método do refluxo fechado, como descrito nos métodos utilizados, observou-se uma redução média de 93,3%, semelhante à redução de cor obtida. Ainda, como a DQO presente é devida à presença do corante, a variação da pressão transmembrana não apresentou influência significativa na remoção da DQO, como pode ser observado abaixo.

Tabela 3 – Eficiência da remoção de DQO para cada experimento.

Amostra	Alimentado (mg/L)	Permeado (mg/L)	Removido (mg/L)	Eficiência de remoção
10 bar (I)	423	29,8	393,2	92,96%
10 bar (II)	423	27,3	395,7	93,55%
20 bar (I)	423	29,3	393,7	93,07%



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

20 bar (II)	423	12,05	410,95	97,15%
-------------	-----	-------	--------	--------

Apesar de se observar certa variação no resultado da duplicada do experimento de pressão de 20 bar, o que pode ser devido a um erro experimental, não se pode afirmar que seja uma diferença significativa, como se observou ao realizar o teste de Tukey com $p \leq 0,05$, como demonstrado abaixo.

Tabela 4 - Rejeição média de DQO em função da pressão transmembrana. Índices iguais na mesma coluna (b) indicam valores estatisticamente iguais.

Pressão (bar)	Rejeição média - DQO (mg/L)		
		(b)	
10	$93,25\% \pm 0,42\%$		
20	$95,11\% \pm 2,88\%$	(b)	

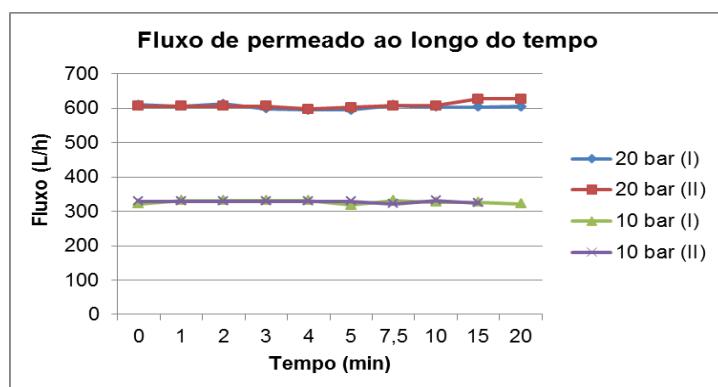
Assim como pode ser observado para a remoção de cor do efluente testado, o estudo realizado por Chakraborty et al. (2003) também apresentou níveis semelhantes de remoção de DQO, os quais chegaram a até 93,7% no estudo citado.

Outro trabalho que pode ser citado como parâmetro de comparação para os resultados obtidos foi realizado por Avlonitis et al (2008), o qual obteve rejeições de DQO acima de 95%, resultados coerentes com os obtidos no presente estudo, apesar de utilizar corantes têxteis.

Contudo, da mesma forma que para a remoção de cor, observam-se discrepâncias entre o comportamento da remoção de DQO em função da pressão aplicada no presente estudo e no estudo citado anteriormente. Essa discrepância faz sentido em relação ao mesmo comportamento da remoção de cor, já que nesses estudos, ambos estão diretamente relacionados. E da mesma forma, não se pode afirmar completamente a validade dessa diferença já que as condições de estudo são diferentes.

Outro aspecto bastante importante para avaliar a potencialidade de uso da nanofiltração é a variação do fluxo de permeado ao longo da operação. Dessa forma, como pode ser visto abaixo, as medições de fluxo realizadas durante o decorrer dos experimentos demonstram um padrão.

Figura 4 – Variação do fluxo de permeado de cada experimento ao longo do processo de nanofiltração.



Como pode ser observado no gráfico acima, para a mesma pressão não houve variação significativa do fluxo do permeado durante o experimento. Mas, levando em conta as duas



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

pressões testadas, observa-se que, dentro das condições avaliadas, o fluxo é diretamente proporcional à variação da pressão. Sendo assim, aplicando a pressão de 20 bar o fluxo de permeado praticamente duplicou em relação à pressão de 10 bar. Esse comportamento de aumento do fluxo com o aumento da pressão transmembrana também pode ser observado no trabalho realizado por Tang e Chen (2002), Chakraborty et al. (2003), Suksaroj et al. (2005), Avlonitis et al. (2008) e Fersi e Dhahbi (2008).

Esses resultados obtidos para o fluxo do permeado durante o tempo de duração dos experimentos demonstra que não houve acúmulo significativo de corante na superfície da membrana. Dessa forma, para um efluente composto principalmente por corantes, a operação desse sistema pode se manter por muito tempo sem a necessidade de paradas para realizar a limpeza da membrana e, mesmo assim, não alterando as propriedades de remoção do corante.

Contudo, o comportamento do fluxo desses experimentos não é condizente com o observado em outros estudos, tais como os realizados por Chakraborty et al. (2003) e Suksaroj et al. (2005), mas semelhante ao obtido por Uzal et al. (2010).

A permanência de um fluxo constante ao longo do processo é devida às características do efluente utilizado, o qual não possuía nenhum teor de sólidos e nem moléculas com forte atração pela membrana. Porém, em um efluente real, há a possibilidade de comportamentos diferentes para o fluxo do permeado.

4 Conclusão

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados demonstram um potencial para a remoção de corantes presentes em efluentes pelo processo de nanofiltração.

Como pode ser observada nos resultados apresentados, a rejeição de corante e, consequentemente DQO, pela membrana alcançou valores significativos, obtendo eficiências maiores que os principais processos utilizados atualmente, tais como adsorção, tratamentos biológicos, entre outros.

Referências

AGÊNCIA BRASILEIRA DE PROMOÇÃO DE EXPORTAÇÃO E INVESTIMENTOS. Disponível em: <<http://www.apexbrasil.com.br>>. Acesso em 26 de março de 2011.

AKBARI, A.; REMIGY, J. C.; APTEL, P.; **Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane.** Chemical Engineering and Processing, v. 41, n. 1, p. 601-609, 2002.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20. ed. Washington: APHA, 2000.

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G.; **Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe).** Química Nova, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 424-427, ago. 1998.

AVLONITIS, S. A.; POULIOS, I.; SOTIRIOU, D.; PAPPAS, M.; MOUTESIDIS, K.; **Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration.** Desalination, v. 221, n. 1, p. 259-267, 2008.

CHAKRABORTY, S.; PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S.; BASU, J. K.; **Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD.**



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Separation and Purification Technology, v. 31, n. 1, p. 141-151, 2003.

FERSI, C.; DHAHBI, M.; **Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse.** Desalination, v. 222, n. 1, p. 263-271, 2008.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G.; **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** Environmental International, v. 30, n. 1, p. 953-971, 2004.

JÖDICKE, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, R.; **Wasterwater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs.** Computers and Chemical Engineering, v. 25, n. 1, p. 203-215, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, fev. 2002.

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

RIGONI, R. E.; DE MARCO, C.; EGUES, S.; DI LUCCIO, M.; **Discoloring of candy industry wastewater by heterogeneous photocatalysis process.** In: Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2; Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 4. Costa Verde, 14-18, ago. 2005, Paper p. 1-9.

SPELLMEIER, J. G.; STÜLP, S.; **Avaliação da degradação e toxicidade dos corantes alimentícios eritrosina e carmim de cochonilha através de processo fotoquímico.** ACTA Ambiental Catarinense, Chapecó, v. 6, n. 1, p. 65-83, jun 2009.

SUKSAROJ, C.; HÉRAN, M.; ALLÈGRE, C.; PERSIN, F.; **Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse.** Desalination, v. 178, n. 1, p. 333-341, 2005.

TANG, C.; CHEN, V.; **Nanofiltration of textile wastewater for water reuse.** Desalination, v. 143, n. 1, p. 11-20, 2002.

UZAL, N.; YILMAZ, L.; YETIS, U.; **Nanofiltration and Reverse Osmosis for Reuse of Indigo Dye Rinsing Waters.** Separations Science and Technology, v. 45, n. 1, p. 331-338, 2010.