

II-015 - USO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COMO TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO

Laura Hamdan de Andrade ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Nathália Braga Amaral ⁽²⁾

Graduanda em Química Tecnológica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Mônica Maria Diniz Leão ⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), doutora em Génie de L'Antipollution pelo Institut National des Sciences Appliquées e especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela UFMG. Professora Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço ⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 1, sala 4402 - Pampulha - Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: auraha@gmail.com

RESUMO

Efluentes oleosos podem ser gerados por indústrias produtoras de óleos e em operações de corte e usinagem nas indústrias metalúrgicas. Essas águas residuárias possuem elevado potencial poluidor e devem ser devidamente tratadas antes de serem descartadas no meio ambiente. Uma vez que o óleo reduz a taxa de transferência de oxigênio e causa toxicidade à biomassa, os sistemas de tratamento biológicos normalmente não são eficazes para esse tipo de efluente, e tratamentos físico-químicos têm sido mais utilizados. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o processo de coagulação/floculação, utilizando dois coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico) para tratamento de um efluente composto por emulsão oleosa. Os resultados dos ensaios mostraram que a adição dos dois coagulantes testados ocasiona aumento da turbidez e da adsorção de luz UV do efluente. Entretanto, foram observadas remoções de carbono orgânico solúvel entre 80 e 97%. Assim, conclui-se que o processo de coagulação/floculação não é eficiente como única etapa de tratamento para o efluente avaliado, porém, as elevadas reduções nas concentrações de matéria orgânica solúvel indicam que esse pode ser um bom método se associado a outros processos de filtração posteriores.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente oleoso, Coagulação/Floculação, Sulfato de alumínio, Cloreto férrico.

INTRODUÇÃO

As emulsões oleosas podem ser utilizadas como lubrificantes ou fluidos refrigeradores em diversos processos, dentre os quais se ressaltam as operações de corte e usinagem nas indústrias metalúrgicas. Em adição à água e ao óleo, essas emulsões muitas vezes são também constituídas por anti-corrosivos, bactericidas e tensoativos, sendo os últimos os responsáveis pela formação da emulsão em si (FONSECA, 2007). Entretanto, após certo tempo de uso, a emulsão sofre degradação química e térmica, se torna exaurida e deve ser descartada, tornando-se assim um efluente com elevada concentração de óleo emulsionado. Outra fonte de geração de efluentes oleosos são as próprias indústrias de produção dos óleos que serão utilizados para fabricação das emulsões. Nesse caso, o efluente é proveniente de etapas de lavagem de máquinas, equipamentos e tanques e descarte de produtos.

Esses efluentes possuem elevado potencial poluidor e devem ser devidamente tratados antes de serem descartados no meio ambiente. O óleo presente, quando chega aos corpos d'água, contribui para a redução da transferência de oxigênio e da penetração de luz na água e pode apresentar efeito tóxico à vida aquática (LIBRALATO et al., 2008; SWEDMARK et al., 1973). Justamente por esses efeitos, os tratamentos biológicos normalmente não são eficazes para esse tipo de efluente (KIM et al., 1992). Assim, os tratamentos físico-químicos, tais como processos de separação por membranas (ABADI et al., 2010; WU et al., 2008), flotação (PAINMANAKUL et al., 2010), coagulação ou eletrocoagulação (CAÑIZARES et al., 2008) ou a associação de tais processos (BENEDITO et al., 2002; ZHONG et al., 2003), têm sido mais utilizados.

No processo de coagulação/floculação, a emulsão é quebrada através da desestabilização das gotículas de óleo causada pela redução do potencial zeta. Dessa forma, as gotículas de óleo antes afastadas pela repulsão eletrostática tendem a entrar em contato umas com as outras, proporcionando a coalescência (TANSEL e SEVIMOGLU, 2006). Para gerar essa desestabilização, são utilizados sais de alumínio ou ferro ou polieletrólitos naturais ou sintéticos, tais como quitosan ou poliacrilamida (PINOTTI e ZARISTZKY, 2001).

Estudos indicam que quando sais de alumínio são usados como coagulante, os principais mecanismos de desestabilização de emulsões oleosas são a coagulação por pontes, que consiste na adesão de mais de uma gota de óleo em partículas de carga oposta (CAÑIZARES et al., 2008), e a desestabilização por íons de metais hidrolisados, em que estão presentes efeitos de atração eletrostáticas, adsorção e forças químicas (PINOTTI e ZARISTZKY, 2001). Para outros coagulantes, tais como polieletrólitos de elevada massa molar, os mecanismos podem incluir neutralização de cargas e coagulação por pontes (PINOTTI e ZARISTZKY, 2001).

Num sistema de coagulação/floculação, os parâmetros de projeto e operação mais importantes são a dosagem de coagulante e/ou floculante, o pH do sistema e a duração e intensidade da agitação. De acordo com a literatura, os cloretos e sulfatos de alumínio possuem atividade coagulante em pHs entre 5 e 9 (CAÑIZARES et al., 2008), enquanto o cloreto férrico pode atuar em uma faixa mais ampla, com pHs entre 4 a 11. A quantidade de sal necessária para promover a separação depende da concentração de óleo emulsionado.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o uso do processo de coagulação/floculação como tratamento para um efluente composto por emulsão oleosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

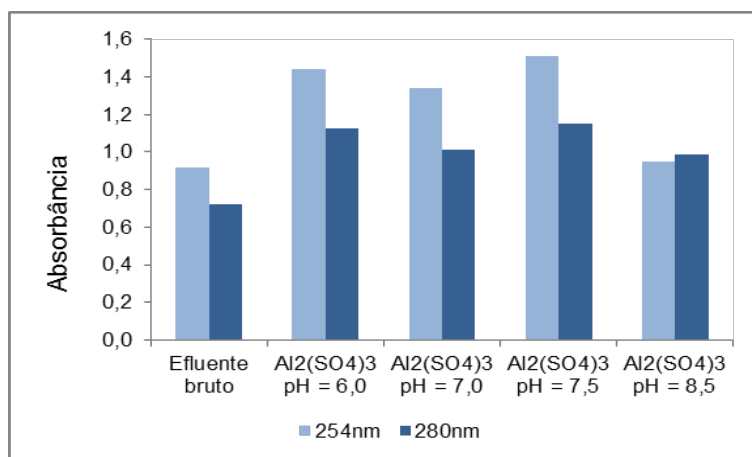
Foram testados dois coagulantes inorgânicos, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto férrico (FeCl_3), para o tratamento de um efluente oleoso simulado (emulsão oleosa 0,01% v/v preparada em laboratório conforme descrito por Salazar (2008)) e a eficiência do processo de coagulação/floculação foi avaliada de acordo com a remoção de carga orgânica. Para isso, o efluente bruto e os efluentes tratados foram analisados em termos de turbidez (turbidímetro Hach 2100AN), absorção de luz UV nos comprimentos de onda de 254 e 280 nm (espectrofotômetro Perkin Elmer - Lambda XLS) e, após filtração com filtro seringa padrão AP40, carbono orgânico dissolvido (COD) (analisador de carbono orgânico Shimatzu - TOC-VCPN).

Primeiramente foi avaliado o uso de sulfato de alumínio como coagulante em diferentes pHs. Para isso, 400 mL de emulsão oleosa 0,01% v/v foram colocados em quatro cubas de um jartest (Poli control - Flocccontrol II) e os pHs foram ajustados para os valores de 6,0, 7,0, 7,5 e 8,5 utilizando H_2SO_4 0,1N e NaOH 0,1 N. Em seguida, 16 mL de uma solução estoque de sulfato de alumínio 0,1g/L foram acrescentados em cada cuba resultando em uma concentração de 0,5 g de coagulante/g de óleo. A agitação rápida foi acionada por 2 minutos a 150 rpm. Após esse tempo, a agitação foi reduzida para 30 rpm a fim de permitir a floculação das partículas. Após 15 minutos, a agitação foi desligada e o sistema foi deixado em repouso por mais 15 minutos para que houvesse a separação das fases. Por fim, uma amostra do sobrenadante foi coletada para análise.

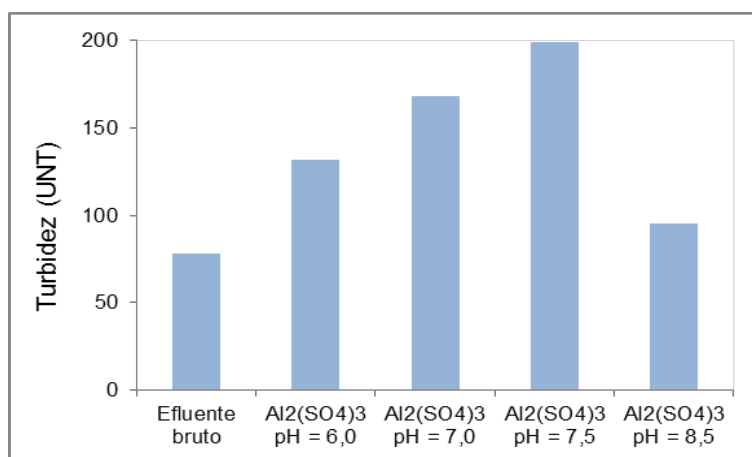
Como não foram observadas diferenças relevantes entre os resultados obtidos com os diversos pHs testados, optou-se por avaliar outro coagulante, o cloreto férrico, em um único pH, correspondente ao pH de 6,98 do efluente bruto, e em diferentes dosagens. Assim, foram avaliadas as concentrações de 0,5, 2,0, 5,0 e 10,0 g de coagulante/g de óleo. Para isso, foram adicionados 16, 64, 160 e 320 mL da solução estoque de cloreto férrico 0,1g/L a 400 mL de emulsão oleosa, procedendo-se conforme o ensaio anterior.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

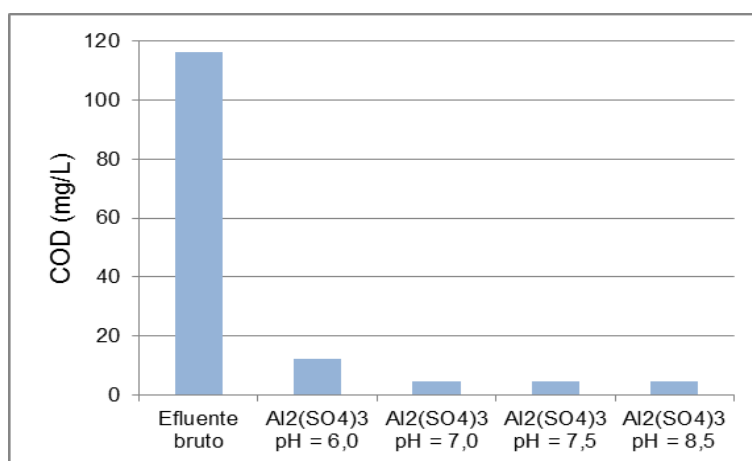
Primeiramente, foi realizada uma batelada de ensaios visando à determinação do pH ótimo de coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante. A Figura 1 apresenta os valores de absorção de luz UV, turbidez e COD para o efluente bruto e para os efluentes tratados com coagulação/floculação utilizando sulfato de alumínio como coagulante.



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Valores de (a) absorção de luz UV nos comprimentos de onda 254 e 280 nm, (b) turbidez e (c) COD do efluente bruto e dos efluentes após coagulação/floculação com sulfato de alumínio nos pHs 6,0, 7,0, 7,5 e 8,5.

Observa-se que o sistema de coagulação/floculação utilizando sulfato de alumínio como coagulante não é eficaz para o tratamento do efluente oleoso em questão, uma vez que para todos os pHs testados houve uma piora nos parâmetros turbidez e absorção de luz UV do efluente, apesar de ser observado uma remoção relevante de COD. Foi claramente constatado através de observação visual que, ao contrário do esperado, não houve a formação de flocos nem de precipitados durante o processo.

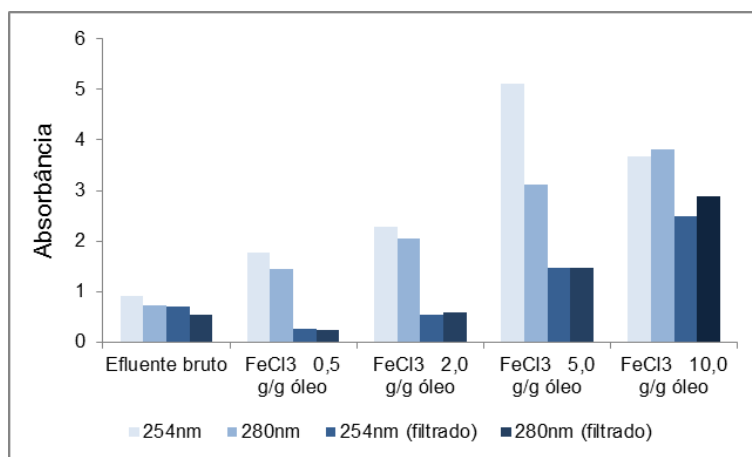
A adição de sais pouco solúveis em um sistema aquoso consiste, em um primeiro momento, na adição de partículas extras, o que ocasiona em aumento de turbidez. No caso dos processos de coagulação/floculação, como os sais adicionados são coagulantes, o efeito é a desestabilização de colóides e a aglomeração de partículas. Como a turbidez está relacionada ao tamanho e ao número de partículas presentes (RÍOS et al., 1998), ocorre uma redução nesse parâmetro após o processo.

Neste estudo, entretanto, foi observado o efeito contrário, de aumento da turbidez e da absorção de luz UV. Em contrapartida, verificam-se reduções nos valores de COD dos efluentes tratado, correspondendo a remoções que variam entre 90 e 96%. Uma possível justificativa para essa observação pode ser que o sulfato de alumínio não tenha sido capaz de desestabilizar as gotículas de óleo emulsionado, mas tenha atuado como um aglomerante ou um adsorvente para o material dissolvido. Dessa forma, o sulfato de alumínio proporcionou a agregação do material solúvel em partículas e reduziu, assim, a concentração de material orgânico dissolvido. Por outro lado, como não houve uma maior agregação dessas partículas e a sua posterior sedimentação, isso levou a uma elevação da quantidade de material particulado no sistema, sendo responsável pelo aumento da turbidez e da absorção de luz.

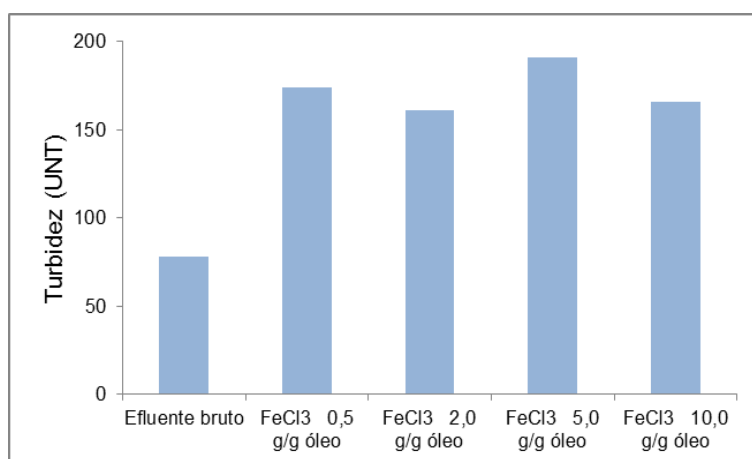
Cañizares e colaboradores (2008) estudaram o tratamento de emulsão oleosa através dos processos de coagulação e eletrocoagulação utilizando sulfato de alumínio e obtiveram eficiências de remoção de DQO próximas a 90% para ambos os processos. Pinotti e Zaritzky (2001) também avaliaram o uso de coagulação com sulfato de alumínio para tratamento de emulsões de óleos orgânicos e, no pH de coagulação ótimo, conseguiram reduzir a turbidez do efluente de 4000 para 15 UNT. A grande diferença entre os resultados reportados na literatura e os obtidos no presente trabalho provavelmente se deve às diferentes origens dos óleos emulsionados e às diferenças no procedimento de coagulação/floculação, incluindo disparidades nos tempos de agitação e dosagem de coagulante. Além disso, de acordo com Ríose et al. (1998), fatores como temperatura e presença de outros compostos podem alterar as emulsões, fazendo com que cada emulsão possa requerer um tratamento diferente.

De acordo com Pinotti e Zaritzky (2001), o pH ótimo de coagulação para emulsões oleosas com sulfato de alumínio é 6,0, valor próximo do pH de mínima solubilidade do íon Al^{3+} (6,5). Entretanto, neste estudo, o ensaio de coagulação/floculação com pH 6,0 foi o que proporcionou a menor remoção de COD. Por outro lado, o ensaio com pH 8,5 foi o que gerou menor aumento na turbidez e na absorção de luz UV, uma vez que dentre os pHs avaliados esse é o de maior solubilidade do cátion Al^{3+} .

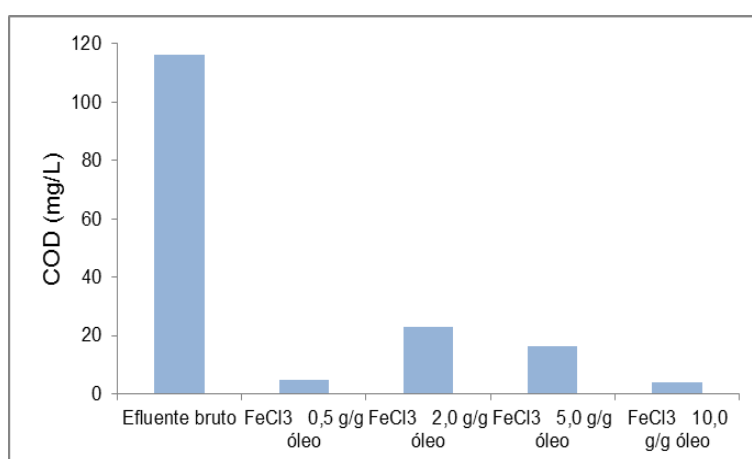
Como os resultados do processo de coagulação/floculação com sulfato de alumínio em diferentes pHs não apresentou grandes diferenças e, ademais, não se mostrou muito promissor, optou-se por avaliar um segundo coagulante, no caso o cloreto férrico, em dosagens diferentes sem realização de ajuste do pH do efluente (pH do efluente bruto = 6,98). A Figura 2 apresenta os resultados de turbidez, absorção de luz UV e COD para o efluente bruto e para os efluentes tratados com coagulação/floculação utilizando cloreto férrico como coagulante. A fim de se obter mais respaldos para a teoria anteriormente apresentada, nessa etapa foram realizadas medidas de absorção de luz UV não só dos efluentes tratados brutos, mas também dos mesmos após filtração com filtro padrão AP40.



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Valores de (a) absorção de luz UV nos comprimentos de onda 254 e 280 nm para as amostras brutas e filtradas, (b) turbidez e (c) COD do efluente bruto e dos efluentes após coagulação/floculação com cloreto férrico nas dosagens de 0,5; 2,0; 5,0 e 10,0 g/g de óleo.

Semelhantemente ao observado para o processo com sulfato de alumínio, verifica-se um aumento na turbidez e na absorção de luz UV sem filtração, embora tenha ocorrido uma redução de 80 a 97% no COD dos efluentes tratados em relação ao efluente bruto. Observa-se também que há uma redução da absorção de luz UV para os efluentes filtrados apenas nas menores dosagens. Provavelmente a absorção de luz UV dos efluentes filtrados

seguiria o mesmo comportamento do COD, uma vez que ambos estão relacionados às concentrações de materiais dissolvidos, entretanto o sal de ferro possui coloração alaranjada, assim, conforme a sua concentração se eleva a cor real do efluente também aumenta. Dessa forma, a análise dos dados de absorção de luz UV, tanto para amostra bruta quanto filtrada, não pode ser realizada de maneira direta. Da mesma forma que no ensaio anterior, não foi observada a formação de flocos nem a sedimentação de material insolúvel.

Observa-se que o comportamento da turbidez é o oposto do COD: as dosagens que proporcionaram maior remoção de COD também levaram a maiores aumentos na turbidez. Isso corrobora a teoria anteriormente apresentada de que o coagulante inorgânico atuou auxiliando na aglomeração de material dissolvido, sem ter efeito, porém, nos colóides.

O fato de as concentrações de 2,0 e 5,0 g de cloreto férrico/g de óleo terem originado as menores remoções de COD pode estar relacionado ao fenômeno de reestabilização típico de cátions Fe^{3+} . Quando a dosagem foi aumentada para 10,0 g/g de óleo, uma maior quantidade de sal ficou presente na forma insolúvel e, provavelmente, esse material insolúvel foi capaz de adsorver mais material orgânico.

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos utilizando cloreto férrico e sulfato de alumínio nas mesmas condições de pH (aproximadamente 7,0) e concentração (0,5 g/g de óleo).

Tabela 1: Valores de turbidez, absorção de luz UV nos comprimentos de onda 254 e 280 nm e COD dos efluentes após coagulação/floculação com sulfato de alumínio e cloreto férrico com pH 7,0 e concentração de 0,5 g/g de óleo.

Coagulante	Turbidez (UNT)	Abs 254nm	Abs 280nm	COD (mg/L)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	168	1,34	1,014	4,4
FeCl_3	174	1,78	1,442	4,8

Nota-se que não houve diferenças relevantes entre os resultados obtidos com os dois coagulantes testados. A turbidez e a absorção de luz UV para a amostra tratada com cloreto férrico foram um pouco maiores provavelmente devido à menor solubilidade de Fe^{3+} que do Al^{3+} no pH avaliado.

Dessa forma, devido ao aumento da turbidez e da absorção de luz UV do efluente, pode-se concluir que o processo de coagulação/floculação, que requer a formação de flocos e a posterior sedimentação dos mesmos, não é eficiente como forma de tratamento única para o efluente oleoso em questão, confirmando a afirmação de Fonseca (2007). Entretanto, as elevadas reduções nas concentrações de COD podem indicar que esse pode ser um bom método de pré-tratamento, que pode ser seguido por filtração ou processos de separação por membranas, por exemplo.

CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de coagulação/floculação mostraram que a adição tanto de sulfato de alumínio quanto de cloreto férrico à emulsão oleosa avaliada ocasiona aumento da turbidez e da adsorção de luz UV. Entretanto, observaram-se remoções de matéria orgânica solúvel entre 80 e 97%. Assim, conclui-se que o processo de coagulação/floculação não é eficiente para o efluente avaliado como única etapa de tratamento, porém, as elevadas reduções nas concentrações de COD indicam que esse pode ser um bom método se associado a outros processos de filtração posteriores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, 2010.
2. BENITO, J. M; RIOS, G.; ORTEA, E.; FERNHDEZ, E.; CAMBIELLA, A.; PAZOS, C.; COCA, J. Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters. *Desalination*, v. 147, p. 5-10, 2002.
3. CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 44-51, 2008.
4. FONSECA, M. A. D. S. Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do Reagente de Fenton. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
5. KIM, B.R.; ZEMBLA, J.F.; ANDERSON, S.G.; STROUP, D.P.; RAI, D.N. Aerobic treatment of metal-cutting fluids wastewater. *Water Environmental Research*, v. 64, p. 216-222, 1992.
6. LIBRALATO, G.; GHIRARDINI A. V; AVEZZÙ, F. Evaporation and air-stripping to assess and reduce ethanolamines toxicity in oily wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 3, p. 928-936, 2008.
7. PAINMANAKUL, P.; SASTARAVET, P.; LERSJINTANAKARN, S.; KHAODHIAR, S. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 5-6, p. 693-702, 2010.
8. PINOTTI, A.; ZARISTZKY, N. Effect of aluminum sulfate and polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste management*, v. 21, p. 535 – 545, 2001.
9. RÍOS, G.; PAZOS, C.; COCA, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids and Surfaces – A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 138, p. 383-389, 1998.
10. SALAZAR, F. N. P. Utilização de Resíduo Siderúrgico no Tratamento de Efluente Oleoso Industrial por Processo Oxidativo Avançado. 2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
11. SWEDMARK, M.; GRANMO, A.; KOLLBERG, S. Effects of oil dispersants and oil emulsions on marine animals. *Water Research*, v. 7, n. 11, p. 1649-1672, 1973.
12. TANSEL, B.; SEVIMOGLU, O. Coalescence and size distribution characteristics of oil droplets attached on flocs after coagulation. *Water, Air, and Soil Pollution*, n. 169, p. 293-302, 2006.
13. WU, C.; LI, A.; LI, L.; ZHANG, L.; WANG, H.; QI, X.; ZHANG, Q. Treatment of oily water by a poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane. *Desalination*, v. 225, n. 1-3, p. 312-321, 2008.
14. ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 32, n. 1-3, p. 93-98, 2003.