

II-035 - COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE UM EFLUENTE INDÚSTRIAL FAZENDO USO DE POLÍMERO SINTÉTICO COMO AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO

Jóice Cristini Kuritz⁽¹⁾

Engenheira ambiental pela Universidade Estadual do Centro-oeste (UNICENTRO), Mestre em Ciências Florestais pela mesma instituição. Professora colaboradora do Departamento de Engenharia Ambiental da UNICENTRO na área de Hidráulica e Hidrologia. E-mail: joicekuritz@yahoo.com.br

Larissa Quartaroli

Engenheira ambiental pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Mestre em Ciências Florestais pela mesma instituição. Doutoranda na UFV do programa de Engenharia Civil. E-mail: larissaquartaroli@yahoo.com.br

Jeanette Beber de Souza

Engenheira Civil pela UFOP. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo EESC/USP. Professora do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO, PR). E-mail: jeanettebeber@yahoo.com.br

Carlos Magno de Souza Vidal

Biólogo pela UFScar. Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UNICENTRO. Email: cacavidal@yahoo.com.br

Grasiele Soares Cavallini

Química pela UEPG. Mestre em Química Aplicada pela UEPG. Técnica do Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água do DENAM/UNICENTRO. Email: grasiele@irati.unicentro.br

Endereço⁽¹⁾: Rua Cel. Gracia, 508, ap 12 – Centro – Irati – Paraná – CEP: 84500-000 – Brasil – Tel: +55 (42) 99164649 – E-mail: joicekuritz@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de coagulação/flocação no pós-tratamento de um efluente industrial de papel e celulose, utilizando polímero aniônico sintético como auxiliar de flocação. Foram investigadas as melhores condições de tratamento em termos de dosagem de coagulante e polímero, na remoção de cor aparente, turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) do efluente estudado, bem como da estimativa do volume de lodo produzido por meio do IVL – índice de volume de lodo. Os melhores resultados foram encontrados para combinação de 250mg/L de PAC com 2mg/L de polímero sendo removidos 95,45% de turbidez, 87,70% de cor aparente e 64,42% de DQO. Os resultados mostraram que o coagulante usado individualmente não proporcionou remoção dos parâmetros analisados, já a combinação com polímero aniônico foi eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação, flocação, polímero aniônico, papel e celulose.

INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose representam uma expressiva fonte poluidora do meio ambiente, fato explicado pela grande quantidade de compostos presentes em seus efluentes líquidos, sólidos e gasosos. Os poluentes contidos nos despejos líquidos demandam grande preocupação, devido à grande quantidade de efluente gerado por tonelada de papel produzido. Segundo Mounteer et al (2005) o consumo pode oscilar entre 30 a 60 m³ de água por tonelada de celulose seca ao ar produzida. Esse volume de água representa impacto ambiental não só pela retirada dos corpos d'água, mas também por estar diretamente relacionado com a geração de águas residuárias em todo processo. Para diminuir a geração de efluentes líquidos, algumas plantas (ou estações de tratamento) mais modernas preconizam a recirculação da água utilizada no processo.

Os efluentes líquidos da indústria de papel e celulose causam consideráveis danos se dispostos diretamente nos corpos d'água sem tratamento, isso se deve, principalmente, à alta demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), compostos organoclorados, sólidos suspensos, resinas, lignina, entre outros (TAMBOSI, 2005).

As características do efluente dependem do processo empregado na produção da celulose e do papel e das peculiaridades de cada unidade industrial. A DQO do efluente, por exemplo, pode variar de 1000 até 13000mg/L, dependendo do tipo de polpação empregada na produção de celulose. Os efluentes da indústria de celulose e papel podem conter materiais não biodegradáveis, matéria orgânica halogenada adsorvível (AOX), compostos fenólicos, entre outros. No entanto, a grande quantidade de material orgânico em suspensão e o alto teor de sólidos suspensos são os principais poluentes desse efluente (Buyukkamaci e Koken, 2010).

Segundo Thompson et al (2001) o tratamento do efluente da indústria de celulose e papel deve abranger o tratamento preliminar que tem por objetivo a remoção de sólidos grosseiros e com posterior sedimentação ou flotação. O tratamento secundário é realizado normalmente em reatores biológicos, e se destina a remoção de matéria orgânica, além do tratamento terciário, para polimento do efluente e melhoria ainda maior da qualidade final do mesmo, nos casos em que a legislação ambiental seja mais restritiva ou que sejam preconizados padrões de reúso desse efluente pela indústria.

Pohkrel e Viraraghavan (2004) apontam a ampla utilização de processos de coagulação química e floculação, seguidos de sedimentação, para remoção de sólidos suspensos e polimento do efluente, sendo esses processos aplicados à etapa de tratamento terciário.

Segundo Di Bernardo (2003) apesar de serem etapas distintas, a coagulação e a floculação são interdependentes. A função da coagulação é desestabilizar as partículas com auxílio de um coagulante, usualmente o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico. O regime de operação deve ser turbulento, promovendo o contato das partículas com o coagulante, permitindo que haja aglomeração das mesmas, para o início da formação dos flocos. Na floculação, etapa subsequente à coagulação, o gradiente de velocidade é inferior ao usado durante a coagulação, já que, o objetivo da mesma, é dar condições para que os flocos se unam, tornando-se maiores.

A utilização de coagulantes no tratamento de águas residuais, bem como de alguns polímeros auxiliares de floculação, tem sido muito difundida, em virtude da potencialidade do uso de processos físico-químicos, principalmente quando associados aos processos biológicos. O processo de precipitação química pode ser utilizado em diversos pontos do sistema de tratamento de efluentes, desde o afluente bruto até o pós-tratamento, precedendo uma eventual etapa de desinfecção (SANTOS, 2001).

Muitos pesquisadores defendem o uso de polímeros como auxiliares de floculação, afirmando que o uso dos mesmos, concomitante ao uso do coagulante, apresenta vantagens como: melhoria na qualidade do efluente tratado, redução no consumo do coagulante primário e redução do volume de lodo (WONG et al, 2006; SENA, 2005; OENNING JUNIOR, 2006; AMOO e AMUDA, 2007; ZHONG et al, 2003; WALKER e KELLEY, 2003).

O uso de polímeros como auxiliares de floculação proporcionam menores dosagens de coagulante, menor volume de lodo, redução de custos de até 25%, entre outras vantagens. Além disso, o fato de utilizar menos coagulante reduz a presença de alumínio no lodo a ser disposto posteriormente (ROUT et al. 1999).

Diante da grande variabilidade de polímeros disponíveis, são importantes os estudos em escala laboratorial para guiar o processo de tomada de decisão sobre qual espécie de polímero deve ser utilizada (AHMAD et al. 2008; WONG et al. 2006; AGUILAR et al. 2005; AL-MALACK et al. 1999).

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a eficiência do conjunto coagulação/floculação/sedimentação no pós-tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose. Foi empregado tratamento com coagulante utilizado individualmente e combinado com polímero aniónico auxiliar de floculação.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Todos os ensaios foram realizados em aparelho de *jar test* MILAN® JT102 com seis jarros de 2L cada um. Utilizou-se cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante e o polímero aniónico médio Praestol 2540 de alto peso molecular e pH de atuação entre 6 e 10. O efluente utilizado no estudo foi proveniente do decantador secundário existente no sistema de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose de grande porte do Brasil. As coletas foram feitas quinzenalmente na ETE da indústria de papel e celulose estudada.

No laboratório o efluente era caracterizado e submetido ao tratamento. As melhores condições para o processo de coagulação/flocação foram obtidas avaliando a remoção de cor aparente, turbidez e DQO do sobrenadante. A mistura rápida foi mantida por 1 min com gradiente de 260s^{-1} , enquanto na mistura lenta, o gradiente de agitação foi de 80s^{-1} por 10 min. O cronômetro era acionado no momento em que o coagulante era adicionado. Assim que o gradiente de velocidade fosse diminuído, o polímero era adicionado. Após os 10 minutos de mistura lenta a agitação era rompida e a massa líquida entrava em repouso e os flocos formados sedimentavam. A coleta do sobrenadante foi feita após 6 minutos, sendo esse tempo referente à velocidade de sedimentação de 1,33cm/min.

As dosagens de coagulante testadas foram de 50, 100, 125, 150, 175, 200 e 250 mg/L combinadas com 1, 2 e 3 mg/L de polímero, além da situação testemunha, feita sem polímero para todas as dosagens de coagulante.

Para caracterização do efluente foram determinados os parâmetros pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez, cor aparente, DQO, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e alcalinidade. O sobrenadante era submetido à análise de turbidez e cor aparente. Para as configurações que apresentavam melhor resposta de remoção desses parâmetros era realizada a análise da DQO. O volume de lodo foi estimado por meio da determinação do IVL – Índice de Volume de Lodo. As análises físico-químicas foram realizadas em conformidade com o “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realização desse trabalho foram feitas 3 coletas na ETE da indústria estudada. Os resultados de remoção de turbidez, cor aparente e DQO bem como os resultados do índice de volume de lodo indicam os resultados médios, obtidos a partir dos resultados de cada bateria de ensaios.

O objetivo desse estudo foi testar uma ampla faixa de dosagens de coagulante combinada com diferentes dosagens de polímero além do uso isolado de coagulante. Na figura 01 estão apresentados os resultados da eficiência de remoção de turbidez para as diferentes dosagens de polímero em relação às concentrações de coagulante. Pode-se observar claramente que quando o polímero não era adicionado o processo torna-se extremamente ineficaz, aumentando os níveis de turbidez em mais de três vezes o valor do bruto, formando flocos que não sedimentaram e permaneceram nas amostras de sobrenadante, conferindo aumento de turbidez na amostra em relação ao efluente bruto.

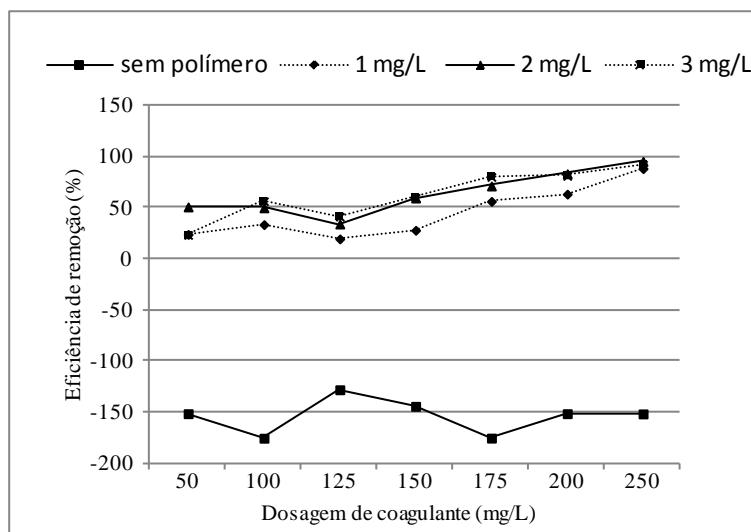


Figura 01: Resultados das remoções de turbidez em função da dosagem de coagulante e polímero

Tal fato pode ser explicado pela formação de flocos pequenos demais para o processo de sedimentação, os quais permaneciam suspensos na massa líquida, piorando a qualidade do efluente final. Piveli e Kato (2006) destacam a dificuldade em tratar, por meio de coagulação e flocação, águas que apresentam baixa turbidez e cor elevada, que resultam na formação de flocos muito pequenos, de baixa velocidade de sedimentação. Nesses casos, o uso de polímero como auxiliar de flocação é indicado como alternativa para melhorar a remoção dos

contaminantes, melhorando significativamente os resultados (AMOO e AMUDA, 2007; OENNING JUNIOR, 2006; WALKER e KELLEY, 2003).

A figura 01 também aponta a grande eficácia da adição do auxiliar de floculação, com porcentagens de remoção atingindo valores de aproximadamente 90% para a combinação de 250mg/L de PAC com as três dosagens de polímero empregadas. O floco formado nesses experimentos era maior e mais robusto, tornando-o mais suscetível à sedimentação, resultando assim, em uma melhor clarificação do efluente.

As diferentes dosagens do coagulante foram de grande influência, fato que se percebe pela inflexão das linhas, sendo que quanto maior a dosagem de coagulante empregada maior foi a remoção de turbidez. Observa-se que dosagens mais baixas do coagulante quase não surtiam efeito na remoção da turbidez, enquanto que nas maiores dosagens, ela aumentava consideravelmente, fenômeno novamente explicado pela má sedimentabilidade dos flocos formados.

Já a variação na dosagem de polímero não teve tanta influência nos resultados de remoção de turbidez. As linhas que representam cada dosagem são próximas, mostrando que o aumento na dosagem de polímero não causa diferenças significativas entre os resultados.

Ao analisar a figura 1, percebe-se que os melhores resultados foram obtidos para dosagem de 250mg/L de PAC nas três dosagens de polímero sendo 88,36%, 95,45% e 92,29% de remoção de turbidez para 1, 2 e 3 mg/L, respectivamente.

Na figura 02 são apresentados os resultados da eficiência de remoção de cor aparente em função das diferentes dosagens de coagulante e polímero testadas.

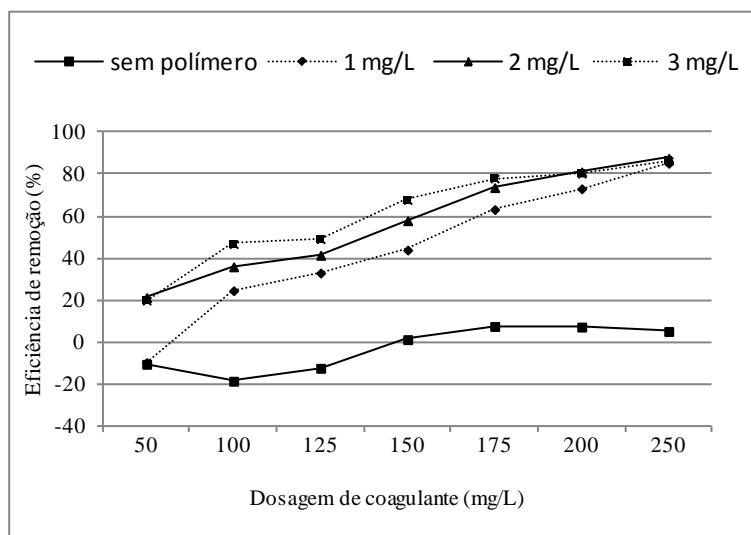


Figura 02: Resultados das remoções de cor aparente em função da dosagem de coagulante e polímero

A remoção de cor aparente seguiu os mesmos padrões da remoção de turbidez. Ficou clara a ineficiência do emprego isolado de coagulante e, por conseguinte, a expressiva melhora quando da adição do auxiliar de floculação. Os resultados foram influenciados pela dosagem de coagulante sendo que quanto maior a dosagem de PAC empregada maior foi a remoção de cor. Já a dosagem de polímero teve menor influência, pois os resultados para uma mesma dosagem de coagulante, nas diferentes dosagens de polímero foram similares.

Os melhores resultados de remoção de cor aparente foram encontrados para combinação de 250mg/L de PAC combinado com polímero sendo 85,35%, 87,70% e 86,47% de remoção de cor aparente para 1, 2 e 3mg/L de polímero, respectivamente.

A remoção de DQO foi analisada somente para as configurações que proporcionaram bons resultados de remoção de turbidez e cor. Nesse sentido, foi analisada a DQO das amostras retiradas dos jarros com dosagem de PAC de 175, 200 e 250mg/L combinadas com as três dosagens de polímero. Os resultados são apresentados na figura 03.

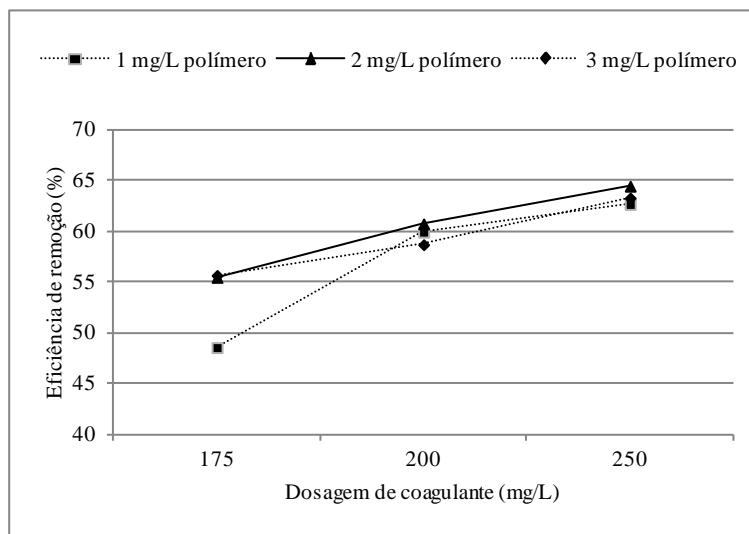


Figura 03: Resultados das remoções de DQO em função da dosagem de coagulante e polímero

Houve remoção similar de DQO entre as dosagens de 200 e 250mg/L de PAC. Conforme já havia sido observado na remoção de turbidez e cor, o aumento na dosagem de polímero causou pouca diferença nos resultados de remoção também de DQO. Os melhores resultados foram 62,63%, 64,42% e 63,26% de remoção de DQO para 250mg/L de PAC combinada com 1, 2 e 3mg/L de polímero, respectivamente.

Observando os resultados de remoção de turbidez, cor aparente e DQO observou-se maior dificuldade em remover DQO do que os demais parâmetros. Enquanto a remoção de turbidez apresentou valores superiores a 90% e a remoção de cor aparente e verdadeira apresentaram valores superiores a 80%, a remoção de DQO foi levemente superior a 60%. Essa mesma dificuldade foi observada por Santos (2001) nos ensaios preliminares de coagulação/flocação/sedimentação da sua pesquisa. O autor verificou nesses ensaios, utilizando cloreto férreo como coagulante e efluente sanitário, remoção de mais de 99% de turbidez, sendo que essa eficiência de remoção aumentava proporcionalmente ao aumento da dosagem de coagulante e a diminuição da velocidade de sedimentação, enquanto as remoções de DQO pareciam ter um limite de 85%, ou seja, mesmo com aumento da dosagem de coagulante e diminuição da velocidade de sedimentação, a remoção não ultrapassava esse valor.

O tratamento físico-químico produz lodo que deve ser tratado e disposto posteriormente. Esse lodo é devido aos sólidos em suspensão e dissolvidos retirados por meio do tratamento empregado. De acordo com Ahmad *et al.* (2008) e Ferreira Filho e Waelkens (2009), em geral, a quantidade e as características do lodo produzido durante o processo de coagulação/flocação depende do coagulante utilizado e das condições operacionais e uma boa forma de estudar o volume e a sedimentabilidade do lodo é por meio da estimativa do IVL.

Jordão *et al* (1997) apresentam que, por definição e conceito, o IVL é o volume em mililitros ocupado por 01 grama de lodo, após sedimentação de 30 minutos. Nessa pesquisa foi estimado o IVL para cada configuração de ensaio estudada. Os resultados médios desse índice estão apresentados na figura 04.

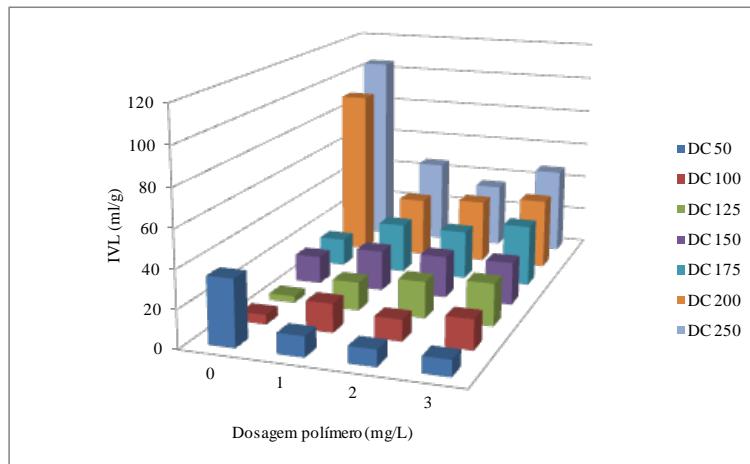


Figura 04: Resultados do índice de volume de lodo em função da dosagem de coagulante e polímero

Von Sperling (2001) apresenta cinco faixas de sedimentabilidade e organiza os valores de IVL em intervalos que representam essas faixas. Sendo assim, os lodos são classificados de acordo com sua sedimentabilidade em ótima, boa, média, ruim ou péssima. Esses dados estão sintetizados na tabela 01.

Tabela 5.9: Faixa e valores típicos de IVL para as cinco faixas de sedimentabilidade

Sedimentabilidade	Faixa de valores do índice volumétrico de lodo – IVL	
	Faixa	Típico
Ótima	0 – 50	45
Boa	50 – 100	75
Média	100 – 200	150
Ruim	200 – 300	250
Péssima	300 – 400	350

Fonte: VON SPERLING (2001)

Para discussão dos valores de IVL foi necessário retomar os resultados de eficiência de remoção dos parâmetros analisados para as diversas dosagens testadas, já que há relevância das características de sedimentabilidade do lodo somente quando o tratamento é eficiente na remoção de turbidez, cor e DQO. Nas configurações em que não houve efetiva remoção de turbidez, cor e DQO também não houve formação de lodo. Nesses casos o índice IVL apresenta valores baixos, mas isso não indica lodo de boa qualidade e sim ausência de lodo. Sendo assim, consideraram-se os valores de IVL para as dosagens de 200 e 250mg/L de PAC para discussão, já que foram os que apresentaram melhores resultados. Fica evidente a influência da adição de polímero na sedimentabilidade do lodo já que o IVL passa de 90,9 para 32,27mL/g e de 105,3 para 45,6mL/g entre as amostras sem polímero e com 1mg/L de polímero para as doses de 200 e 250mg/L de PAC respectivamente.

Ahmad et al (2008) avaliaram a eficiência do tratamento dos efluentes de uma indústria de papel e celulose feita pelo conjunto coagulação/flocação com uso isolado de coagulante e combinado com polímero. Os autores concluíram, similarmente aos autores deste trabalho, que o uso de polímero aliado ao coagulante melhorou a eficiência de todos os parâmetros observados além de produzir menor volume de lodo num tempo de sedimentação inferior.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que as tecnologias estudadas foram eficientes na remoção de cor aparente, turbidez e DQO de efluentes de indústria de papel e celulose.. Conclui-se também que sempre que o polímero é aplicado há como resposta maior remoção dos parâmetros. Além disso, o uso de polímeros como auxiliares de flocação, ajuda na redução de volume de lodo produzido, o que pode contribuir para a diminuição dos custos globais do tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L.; WONG, S.S.; TENG, T.T.; ZUHAIRI, A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 510–517, 2008.
2. AGUILAR, M. I. SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J. F.; MESEGUR, V.; FUENTES, A. Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid, *Chemosphere*, v. 58, n. 1, p. 47-56, 2005.
3. AL-MALACK, M. H.; ABUZAID, N. S.; EL-MUBARAK, A. H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory, *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 521-529, 1999.
4. AMOO, I. A.; AMUDA, O. S. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 778-783, 2007.
5. APHA (1999). American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 20ed. Washington: American Public Health Association, 1999.
6. BUYUKKAMACI, N.; KOKEN, E. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 6070–6078, 2010.
7. DI BERNARDO, L. Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. São Carlos, SP: ABES : Rima, 2003. 498 p.
8. FERREIRA FILHO, S. S.; WAELKENS, B. E. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 3, p. 317-323, 2009.
9. JORDÃO, E. P.; SANTOS, V. M. M.; CONCEIÇÃO, J. R.; SOBRINHO, P. A. Determinação do índice volumétrico de lodo numa concentração padrão. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997. Foz do Iguaçu. Anais. Rio de Janeiro, ABES. 1997. p. 637-645.
10. MOUNTEER, A. H.; MOKFIENSKI, J. J.; AMORIM, F. R. Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise. *O papel*, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 64-70, 2005.
11. OENNING JUNIOR, A. Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica. 2006. 248f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. 2006.
12. PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São paulo: ABES, 2005. 285 p.
13. POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. *Science of Total Environmental*, n. 333, p. 37-58, 2004.
14. ROUT, D.; VERMA, R.; AGARWAL, S. K. Polyelectrolyte treatment: an approach for water quality improvement, *Water Science and Technology*, v. 40, n. 2, p. 137-141, 1999
15. SANTOS, H.R. Aplicação de coagulantes no afluente de reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário. 2001. 166 p. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos - SP. 2001.
16. SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes de indústria de carnes para geração de energia. 2005. 94 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Faculdade de Engenharia Química, Florianópolis - SC. 2005.
17. TAMBOSI, J. L. Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. Florianópolis, 2005. 131 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.
18. THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 275-286, 2001.
19. VON SPERLING, M. V. Dimensionamento de lodos ativados por batelada. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 6, p. 147-156, 2001.
20. WALKER, P.; KELLEY, T. Solids, organic load and nutrient concentration reduction in swine waste slurry using a polyacrylamide (PAM)- aided solids flocculation treatment, *Bioresources Technology*, v. 90 , p. 151-158, 2003.
21. WONG, S.S; TENG, T.T; AHMAD, A.L.; ZUHAIRI, A.; NAJAFPOUR, G. Treatment of paper and pulper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 278-378. 2006
22. ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery process using flocculation and ceramic membrane filtration, *Separation and Purification Technology*, v. 32, p. 93-98. 2003.