

II-132 - PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO COM DIFERENTES COAGULANTES QUÍMICOS APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE BIODIESEL

Inara Oliveira do Carmo Nascimento⁽¹⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade Estadual de Feira de Santana. Mestre em Meio Ambiente, Águas e Saneamento pela Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Gustavo Andrade de Brito

Estudante do curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária pela Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Doutor em Engenharia Química pela COPPE-UFRJ. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da UFBA.

Luciano Matos Queiroz

Engenheiro Civil pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Doutor em Engenharia Civil pela Escola Politécnica da USP. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da UFBA.

Ricardo de Araújo Kalid

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Pró-Reitor de Gestão Acadêmica da Universidade Federal do Sul da Bahia.

Endereço⁽¹⁾: Travessa Teódulo de Albuquerque, 14B, apto 21 – Cabula VI - Salvador -BA - CEP: 41181-025 - Brasil - Tel: (71) 3014-3917 - e-mail: nara.ocn@gmail.com

RESUMO

Este trabalho mostra os resultados da aplicação dos processos de coagulação-floculação como alternativa de pré-tratamento do efluente de uma usina de produção de biodiesel. O tratamento físico-químico foi realizado em equipamento de testes de jarros seguindo a metodologia de planejamento experimental, a fim de obter as condições de processo (tipo de coagulante, dosagem de coagulante e valor de pH) que maximizassem a remoção de matéria orgânica. Para as condições aplicadas, valores de concentração de 2,5 g.L⁻¹ de sulfato de alumínio e valor de pH de dosagem igual a 5,0 conduziram à obtenção de maiores eficiências de remoção de DQO. Entretanto, o desempenho do processo físico-químico não depende apenas do valor de pH de coagulação, do tipo e concentração de coagulante, mas, também, das características do próprio efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Caracterização, Coagulação-floculação, Coagulantes Químicos, Efluente Industrial, Usina de Biodiesel.

INTRODUÇÃO

Os processos físico-químicos são empregados no tratamento de água e efluentes com a finalidade de remover partículas coloidais e sólidos em suspensão, bem como organismos patogênicos e as substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas que podem ser prejudiciais à saúde humana (EL-GOHARY *et al.*, 2010).

Dentre os principais processos físico-químicos de tratamento de água e efluentes estão: a coagulação, floculação, sedimentação/flotação e filtração. Tais processos são muito utilizados para pós-tratamento de efluentes e para a reutilização de água para processos industriais. Contudo, para o tratamento de efluentes, como a água de lavagem de biodiesel, que apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, o tratamento biológico requer tratamento prévio por meio da aplicação de processos físico-químicos (SUEHARA *et al.*, 2005; NEVES, 2011).

Nesse caso, a operação e controle dos processos de coagulação, floculação e sedimentação podem garantir boa eficiência de remoção da carga orgânica de diversos efluentes. Portanto, o estudo desse processo poderá auxiliar na tratabilidade biológica do efluente líquido resultante da produção de biodiesel reduzindo parte da carga orgânica antes da aplicação do processo biológico. A partir de tal constatação, avaliou-se o pré-

tratamento do efluente gerado em uma usina de biodiesel aplicando o processo de coagulação-floculação com diferentes coagulantes químicos quanto à remoção de DQO.

Os estudos realizados em laboratório permitiram concluir que o desempenho do processo físico-químico não depende somente do valor de pH, do tipo e concentração de coagulante, as características físico-químicas inerentes ao efluente influenciam significativamente no desempenho do mesmo.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi executado em duas etapas. Na primeira, realizou-se a caracterização físico-química do efluente e na segunda uma investigação experimental em equipamento de teste de jarros, utilizando-se sulfato de alumínio e o cloreto férrico como coagulantes.

1. Coleta e caracterização físico-química do efluente industrial

Foram realizadas duas campanhas de coleta de amostras simples do efluente industrial na saída do separador de água e óleo (SAO). O efluente coletado foi armazenado em galões plásticos de 20 litros e transportado para o Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LABRE) da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, onde foi preservado a 4°C até que se iniciasse a caracterização da amostra, respeitando intervalo de tempo inferior a 24 horas.

Foram selecionados para a caracterização físico-química, os seguintes parâmetros: pH, demanda química de oxigênio (DQO) total e filtrada, teor de óleos e graxas (TOG), turbidez e sólidos em suspensão total (SST). Todas as análises foram realizadas conforme recomendações do *Standard Methods for the Examination of Wastes and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 2012).

2. Ensaios de coagulação-floculação

Após a caracterização do efluente industrial, realizou-se o tratamento físico-químico seguindo a metodologia de planejamento fatorial completo visando a obtenção das condições de processo (tipo de coagulante, dosagem de coagulante e valor de pH) que maximizassem a remoção de DQO.

Os ensaios de coagulação-floculação do efluente industrial foram realizados no LABRE, em escala de bancada, utilizando equipamento testes de jarros (*Jar test*), composto por seis jarros de acrílico com volume de 2,0L, controlador de rotação, hastes e pás planas em aço inox. Os coagulantes testados foram sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A faixa de concentração do coagulante (C) e do valor de pH foram definidos após ensaios preliminares. Para variar o valor do pH em cada jarro, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio NaOH 1N. As condições de mistura empregadas foram baseadas na literatura científica sobre tratamento físico-químico de efluente de biodiesel, aplicando o processo de coagulação-floculação (VERMA *et al.*, 2010; RATTANAPAN *et al.*, 2011). Assim, os valores usados foram: Gradiente de mistura rápida (G_{mr}) = 125s^{-1} ; Tempo de mistura rápida (T_{mr}) = 1min; Gradiente de mistura lenta (G_f) = 20s^{-1} ; e, Tempo de mistura lenta (T_f) = 20min. A Tabela 1 mostra os valores das variáveis de processo em seus níveis inferior (-1) e superior (+1) do planejamento fatorial completo.

Tabela 1 - Variável de processo no nível inferior (-1) e superior (+1) do planejamento fatorial completo
2³

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Superior (+1)
Coagulante	Sulfato de alumínio	Cloreto férrico
Dosagem/ (g.L ⁻¹)	1,5	2,5
Valor de pH	5,0	7,0

Após os ensaios de coagulação-floculação, as amostras permaneceram em repouso por tempo de sedimentação igual a 30 minutos. Ao final desse período, alíquotas do efluente foram coletadas e submetidas à análise de DQO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros analisados após a caracterização do efluente coletado na saída do SAO.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros analisados durante a caracterização do efluente de biodiesel.

Parâmetro	1ª Coleta	2ª Coleta
pH	3,5	1,9
DQO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	72.550	127.273
Turbidez/ (UNT)	305	1.181
Sólidos em Suspensão Totais/ (mg.L ⁻¹)	560	3.615
Sólidos em Suspensão Fixos/ (mg.L ⁻¹)	20	25
Sólidos em Suspensão Voláteis/ (mg.L ⁻¹)	540	3.590
Teor de Óleos e graxas/ (mg.L ⁻¹)	-	834

Os valores de DQO do efluente foram bastante elevados, principalmente do efluente da segunda campanha de coleta, possivelmente, devido à presença de glicerol e óleos e graxas não removidos no SAO. Estudos de caracterização de efluentes de biodiesel têm mostrado que essas águas residuárias tendem a apresentar elevados valores de DQO: 60 g.L⁻¹ (RATTANAPAN *et al.*, 2011); 312 g.L⁻¹ (JARUWAT *et al.*, 2010); 428 g.L⁻¹ (SILES *et al.*, 2011); e 500 g.L⁻¹ (AHMAD *et al.*, 2006), corroborando os resultados aqui encontrados.

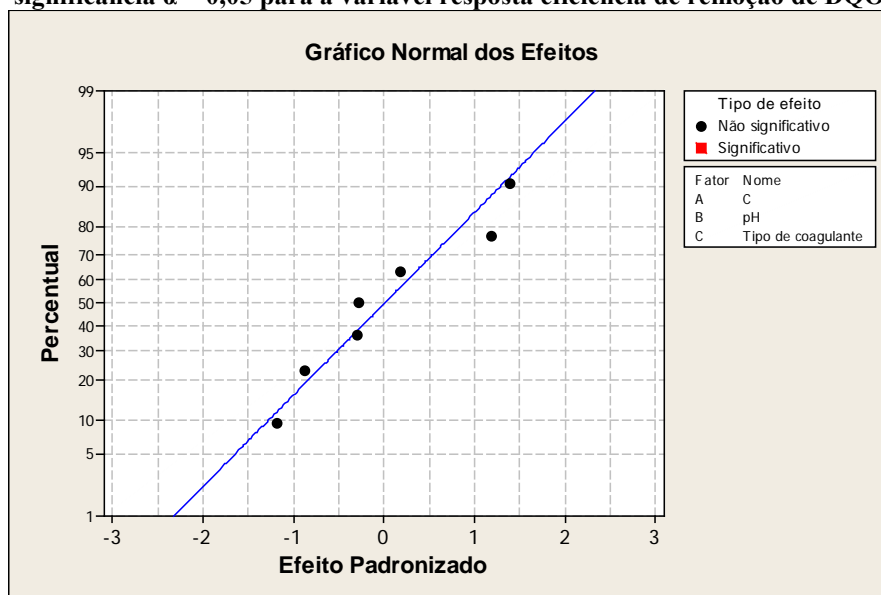
Posteriormente, realizou-se os ensaios de coagulação-floculação com o efluente da produção de biodiesel para avaliar a eficiência de remoção de DQO variando o tipo de coagulante, o valor do pH e a dosagem. Vale ressaltar que os ensaios do bloco 1 foram realizados com amostras da 1ª campanha de coleta e do bloco 2 com amostras da 2ª campanha de coleta, e que os valores das dosagens de coagulantes foram substituídos por valores de concentração em termos de Al³⁺ (1,5 g.L⁻¹ = 136,2 mg.L⁻¹ de Al³⁺; 2,5 g.L⁻¹ = 227,0 mg.L⁻¹ de Al³⁺) e Fe³⁺ (1,5 g.L⁻¹ = 310,5 mg.L⁻¹ de Fe³⁺; 2,5 g.L⁻¹ = 517,5 mg.L⁻¹ de Fe³⁺), conforme o tipo de coagulante aplicado. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos com planejamento fatorial completo 2³.

Tabela 3 - Matriz experimental do planejamento fatorial completo 2³ com valores das variáveis de controle e da variável resposta eficiência de remoção de DQO.

Ordem	Bloco	Variável de controle		Variável resposta	
		C	pH	Coagulante	Remoção de DQO (%)
8	1	227,0 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	7	SULFATO DE ALUMÍNIO	44
3	1	310,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	7	CLORETO FÉRRICO	46
7	1	136,2 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	7	SULFATO DE ALUMÍNIO	41
1	1	310,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	5	CLORETO FÉRRICO	41
6	1	227,0 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	5	SULFATO DE ALUMÍNIO	45
4	1	517,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	7	CLORETO FÉRRICO	47
5	1	136,2 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	5	SULFATO DE ALUMÍNIO	52
2	1	517,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	5	CLORETO FÉRRICO	45
16	2	227,0 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	7	SULFATO DE ALUMÍNIO	21
11	2	310,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	7	CLORETO FÉRRICO	20
15	2	136,2 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	7	SULFATO DE ALUMÍNIO	15
9	2	310,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	5	CLORETO FÉRRICO	18
14	2	227,0 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	5	SULFATO DE ALUMÍNIO	19
12	2	517,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	7	CLORETO FÉRRICO	18
13	2	136,2 mg.L ⁻¹ de Al ³⁺	5	SULFATO DE ALUMÍNIO	15
10	2	517,5 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺	5	CLORETO FÉRRICO	18

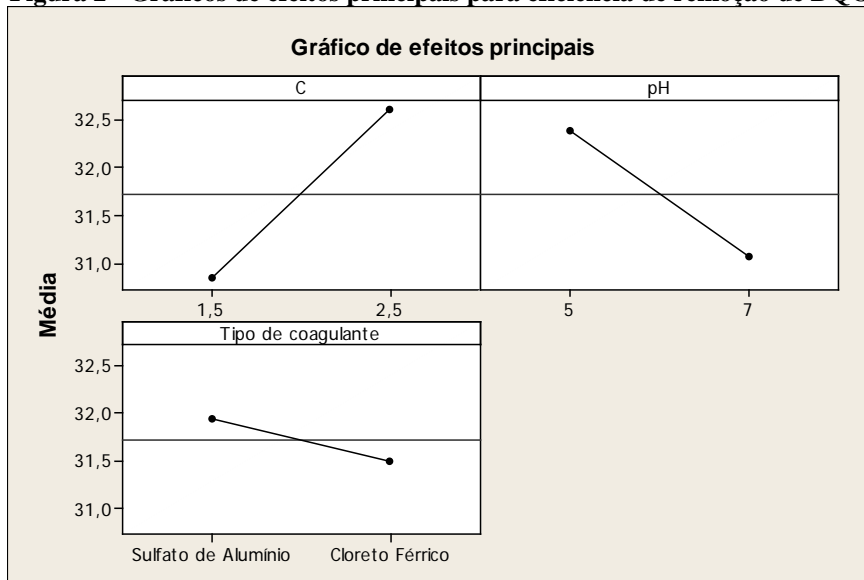
A partir dos resultados obtidos, elaborou-se o gráfico de probabilidade normal em função dos efeitos padronizados para identificar dentre as variáveis de controle testadas quais influenciariam significativamente o processo físico-químico, (Figura 1).

Figura 1 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados ao nível de significância $\alpha = 0,05$ para a variável resposta eficiência de remoção de DQO.



A Figura 1 mostra que os pontos se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade acumulada de 50%, representando os “efeitos” sem significado físico. Logo, nenhuma das variáveis de controle foi significativa ao nível de 5% para o processo físico-químico na faixa de intervalos estudada. Posteriormente, os efeitos principais das variáveis de controle em relação à variável resposta foram avaliados por meio do gráfico de Efeitos Principais, Figura 2.

Figura 2 - Gráficos de efeitos principais para eficiência de remoção de DQO.



O gráfico da Figura 2 mostra que valores de concentração de 2,5 g.L⁻¹ de sulfato de alumínio (227,0 mg.L⁻¹ de Al³⁺) e valor de pH de dosagem igual a 5,0 conduziram à obtenção de maiores eficiências de remoção de DQO. A segunda alternativa seria optar pelos valores dessas variáveis nos níveis opostos, tendo em vista que nenhuma das variáveis de controle foi significativa na faixa estudada. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o par de valores “dosagem de coagulante x valor de pH de coagulação”, considerado apropriado para o tratamento de um determinado efluente, é selecionado de acordo com alguns aspectos, como a necessidade de alcalinizante ou acidulante, a turbidez remanescente, os custos com produtos químicos, entre outros.

O uso de cloreto férrico nessa concentração ocasionaria aumento de 76% no custo do coagulante para tratar 1,0 m³ de efluente. Por outro lado, o uso de cloreto férrico em concentrações menores, 1,5 g.L⁻¹ (310,5 mg.L⁻¹ de Fe⁺³) por exemplo, proporcionaria aumento de, aproximadamente, 6% no custo do coagulante, mostrando-se mais favorável. Porém, o uso de cloreto férrico como coagulante favoreceria o aumento da concentração de cloretos no efluente final, tendo em vista que o efluente coletado nesta usina apresenta concentrações de cloreto que variam de 750 a 6.500 mg.L⁻¹, contribuindo para a inviabilização do pós-tratamento biológico.

Adicionalmente, a partir dos ensaios de coagulação-floculação foi possível constatar que as características físico-químicas inerentes ao efluente de cada coleta influenciaram significativamente no desempenho do processo, como pode ser observado na Tabela 3.

Observa-se, também, que para os ensaios realizados com o mesmo lote, os resultados foram muito próximos, confirmando que ambos os coagulantes apresentaram desempenho satisfatório. Entretanto, quando os resultados entre lotes diferentes são confrontados, observa-se que houve diferença significativa nos resultados obtidos de eficiência de remoção de DQO, como pode ser confirmado nos resultados mostrados na Tabela 3. Isso comprova a assertiva que o desempenho do processo físico-químico não depende somente do valor de pH, do tipo e concentração de coagulante, mas, também, das características do próprio efluente (EL-GOHARY *et al*, 2010; RATTANAPAN, 2011; ZENATTI, 2011; GUIMARÃES, 2013).

Ao final do planejamento experimental, para confirmar o que foi observado, foram realizados mais três ensaios sob tais condições (C = 2,5 g.L⁻¹; pH = 5,0) com a amostra da 2ª coleta (Tabela 2), obtendo-se os valores apresentados na Tabela 4 para a variável resposta eficiência de remoção de DQO. Adicionalmente, realizou-se análise de DQO filtrada, TOG, turbidez e SST do efluente tratado.

Tabela 4 - Eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos do efluente industrial tratado por coagulação-floculação-sedimentação.

Ensaio	Remoção de DQO/ (%)	Remoção de DQO filtrada/ (%)	Remoção de Óleos e graxas/ (%)	Remoção de Turbidez/ (%)	Remoção de SST/ (%)
1	27	18	98	95	73
2	22	6	98	94	77
3	26	7	98	94	77

A partir dos resultados mostrados na Tabela 4, observa-se que todos os parâmetros investigados nas amostras de efluente tratado, apresentaram remoções significativas, com exceção dos valores de DQO total e filtrada alcançados ao final do processo físico-químico, indicando que a maior contribuição de DQO pode ter sido de compostos orgânicos dissolvidos.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados obtidos com o planejamento fatorial completo 2³ mostraram que não houve diferença significativa ao nível de 5% entre as variáveis de controle nas condições estudadas (tipo e dosagem de coagulante e o valor do pH);

A concentração de 2,5 g.L⁻¹ de sulfato de alumínio (227,0 mg.L⁻¹ de Al⁺³) e valor de pH de dosagem igual a 5,0 conduziram à obtenção de maiores eficiências de remoção de DQO;

As características físico-químicas inerentes ao efluente influenciaram significativamente no desempenho do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal* 118, 99-105. 2006.
2. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: 22th ed., 2012.
3. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos, Ed. RIMA, 2005.
4. EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pré-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. *Desalination* 252, 106-112, 2010.
5. GUIMARÃES, P. S. Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: avaliação preliminar. *Dissertação (mestrado)*. Universidade de Brasília. 2013.
6. JARUWAT, P; KONGJAO, S; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, Vol. 51,p. 531-537, 2010.
7. RATTANAPAN, C., SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination* 280, 370-377. 2011.
8. SILES, J. A.; GUTIERREZ, M. C.; MARTIN, M. A.; MARTIN, A. Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* 102, 6348-6351. 2011.
9. ZENATTI, D. C. Tratamento e aproveitamento de resíduos da produção do biodiesel: água residuária e glicerol. *Tese (Doutorado)*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2011.