



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo da eficiência de coagulação-floculação na remoção de óleo do efluente gerado em uma empresa do ramo petroquímico

Autor: Aline Jessica Knorst

Orientador: Liliana Amaral Féris

Co-Orientador: Manuela Gomes Cardoso

Porto Alegre, julho de 12

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Descrição Simplificada dos processos de refino do petróleo	3
2.1.1 Unidade de Destilação	4
2.1.2 Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (UFCC)	4
2.1.3 Hidrorrefino (HDR)	5
2.1.4 Unidade de Coqueamento Retardado (UCR)	6
2.1.5 Utilidades de Processos	7
2.1.6 Transferência e Estocagem	8
2.2 Descrição da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)	8
2.2.1 Principais geradores de efluentes em uma refinaria de petróleo	8
2.2.2 Tratamento Primário realizado na ETDI	9
2.2.2.1 Separadores API (American Petroleum Institute) e PPI (Parallel plate interceptor)	10
2.2.2.2 Flotação	11
2.2.3 Tratamento Secundário realizado na ETDI	11
2.2.4 Biodiscos	12
2.3 Mecanismos de Coagulação-Floculação	14
2.3.1 Características coloidais	14
2.3.2 Desestabilização e Coagulação de Coloides	17
2.3.3 Coagulantes e Floculantes	18
2.3.4 Outras definições de interesse	19
2.3.4.1 Turbidez	19
2.3.4.2 Óleos e Graxas	19
3 Materiais e Métodos	20
3.1 Materiais	20
3.2 Métodos	20
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Ensaio com o primeiro lote de efluente	23
4.1.1 Avaliação da eficiência dos reagentes $Al_2(SO_4)_3$ e FLOC C na primeira batelada de efluentes	23
4.1.2 Avaliação da eficiência dos reagentes Mafloc e FLOC F na primeira batelada de efluentes	25
4.2 Ensaio com o segundo lote de efluente	28

4.2.1 Avaliação da eficiência dos reagentes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FLOC C na segunda batelada de efluentes	29
4.2.2 Avaliação da eficiência dos reagentes Mafloc e FLOC F na segunda batelada de efluentes	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	35
Referências	36

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos pelo amor dedicado e pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha graduação e minha vida.

Agradeço também à minha orientadora, Liliana, pela disponibilidade, apoio e grande motivação no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço às integrantes do Lasop, Manuela e Joana, pelo auxílio no desenvolvimento experimental.

Agradeço às minhas amigas de longa data, Greice, Aline e Tanise pela parceria de sempre. Agradeço aos meus amigos da Ufrgs, Gislene, Julia, Bibiana, Juliana Hoffelder, Juliana Coan, Manoela, Fabrício, por todas as trocas de experiência de vida, conhecimento e amizade ao longo desses anos na universidade.

Agradeço também aos colegas da Refap, pela transmissão de conhecimento do processo e pela cooperação, em especial ao Mello.

Dedico este trabalho à memória de meu avô, Arno Giehl que se pudesse, certamente compartilharia com muita alegria este momento tão especial.

Resumo

A poluição por óleos e graxas representa uma grande parcela na geração de efluentes em uma refinaria de petróleo. A presença destes contaminantes nos efluentes após o tratamento físico de remoção utilizado provoca a formação de um filme insolúvel em sua superfície, o que prejudica a troca gasosa necessária para as etapas posteriores de tratamento. O processo de coagulação/floculação tem sido amplamente utilizado na indústria, mas nem sempre os parâmetros operacionais e químicos aplicados proporcionam o melhor desempenho da planta de tratamento. A melhor eficiência dessas operações encontra-se vinculada ao estabelecimento dos parâmetros de processo mais adequados. Neste contexto, o presente trabalho estudou o efeito da aplicação de diferentes tipos de reagentes coagulante e floculante e suas dosagens no tratamento de efluentes contendo óleo emulsificado via processo físico-químico. O coagulante FLOC C e floculante FLOC F são os reagentes empregados atualmente na empresa em estudo, enquanto que o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e o floculante Mafloc foram os reagentes comerciais, de eficiência reconhecida, utilizados para comparação com os outros dois. Os ensaios de coagulação e floculação foram feitos em escala de laboratório, utilizando-se duas bateladas distintas de efluentes, coletadas no mesmo local da planta de tratamento, em dias diferentes. A primeira batelada foi composta por 6 ensaios (Ensaio 1 a 6) nos quais se utilizou diferentes combinações de reagentes. Já a segunda batelada de experimentos foi composta por 4 ensaios (Ensaio 7 ao 10). As análises empregadas para comparação dos resultados foram Turbidez, Óleos e Graxas e aspecto visual do clarificado após a sedimentação. Os resultados obtidos mostraram que na comparação entre os coagulantes o que apresentou melhor eficiência foi o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Já os resultados obtidos com os floculantes demonstraram que o reagente de maior eficiência foi o Mafloc. O melhor resultado do primeiro lote de efluentes, foi obtido utilizando a combinação de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (200 ppm) e floculante Mafloc (12 ppm), que resultou em turbidez residual do clarificado de 1,28 NTU. Já nos ensaios do segundo lote de efluentes, o melhor resultado foi obtido utilizando-se como coagulante o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (140 ppm) e como floculante o Mafloc (2 ppm) e os resultados obtidos foram de 1,20 NTU de turbidez e 15,6 ppm de óleos e graxas obtidos no clarificado.

Palavras chaves: coagulação, floculação, emulsões oleosas, remoção.

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma geral do processo produtivo de uma refinaria de petróleo.	3
Figura 2. Fluxograma geral do Tratamento Primário da estação de tratamento de efluentes.	9
Figura 3. Fluxograma geral do Tratamento Secundário da estação de tratamento de efluentes.	11
Figura 4. Formato usual de um biodisco.	13
Figura 5: Partícula coloidal negativa com a representação do campo eletrostático.	16
Figura 6. Ensaio 1: efeito da concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ na turbidez residual do efluente.	23
Figura 7. Ensaio 2: efeito da concentração de coagulante FLOC C na turbidez residual do efluente.	24
Figura 8. Aspectos visuais dos resultados dos melhores ensaios com os coagulantes. Ensaio 1: concentração de 200 ppm de $Al_2(SO_4)_3$ e turbidez pós-sedimentação de 2,75 NTU. Ensaio 2: concentração de 90 ppm de FLOC C e turbidez pós-sedimentação de 6,97 NTU.	25
Figura 9: Ensaios 3 e 4: efeito da concentração dos floculantes Mafloc e FLOC F na turbidez do efluente, com concentração constante de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ de 200 ppm.	26
Figura 10. Ensaios 5 e 6: efeito da concentração dos floculantes Mafloc e FLOC F na turbidez do efluente, com concentração constante de coagulante FLOC C de 90 ppm.	26
Figura 11. Aspectos visuais dos ensaios que mostraram melhores resultados com os coagulantes e floculantes. Ensaio 3: concentração de 12 ppm de Mafloc e 200 ppm de $Al_2(SO_4)_3$. Ensaio 4: concentração de 12 ppm de FLOC F e 200 ppm de $Al_2(SO_4)_3$. Ensaio 5: concentração de 10 ppm de Mafloc e 90 ppm de FLOC C. Ensaio 6: concentração de 12 ppm de FLOC F e 90 ppm de FLOC C.	27
Figura 12. Ensaio 7: efeito da concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ na turbidez do efluente.	29
Figura 13. Ensaio 8: efeito da concentração de coagulante FLOC C na turbidez do efluente.	30
Figura 14. Aspecto visual dos melhores resultados nos ensaios com a segunda batelada de efluentes. Ensaio 7: concentração de 140 ppm de $Al_2(SO_4)_3$. Ensaio 8: concentração de 25 ppm de FLOC C.	30
Figura 15. Ensaio 9: efeito da concentração de floculante Mafloc na turbidez do efluente, utilizando concentração constante de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ de 140 ppm.	31
Figura 16. Ensaio 10: efeito da concentração de floculante FLOC F na turbidez do efluente, utilizando concentração constante de coagulante FLOC C de 25 ppm.	32
Figura 17. Aspecto visual dos melhores resultados encontrados nos ensaios 9 e 10 da segunda batelada de efluentes. Ensaio 9: concentração de 2 ppm de Mafloc, 140 ppm de $Al_2(SO_4)_3$. Ensaio 10: concentração de 10 ppm de FLOC F, 25 ppm de FLOC C.	32
Figura 18. Aspecto visual da evolução de formação de flocos utilizando coagulante $Al_2(SO_4)_3$ e floculante Mafloc. A) Efluente bruto com a adição do coagulante e floculante	

sob agitação. B) Efluente no início do repouso. C) Efluente após o tempo de repouso de 5 min.....	34
---	----

Lista de Tabelas

Tabela 1. Compostos presentes nos derivados de petróleo que reagem com o hidrogênio nos processos de HDR.	6
Tabela 2: Combinações de reagentes utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação do primeiro e segundo lotes de efluente.	22
Tabela 3. Melhores resultados de concentração de reagente e turbidez encontrada para cada ensaio do primeiro lote de efluente. Turbidez inicial do efluente de 116 NTU.	28
Tabela 4. Melhores resultados de concentração de reagente, turbidez, remoção de turbidez, óleos e graxas e remoção de óleos e graxas encontrados para cada ensaio do segundo lote de efluente. Turbidez inicial de 24 NTU, concentração de óleos e graxas de 39,9 ppm.	33

Lista de Símbolos

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfato de alumínio

CaO : óxido de cálcio

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: glicose

CO_2 : dióxido de carbono

HNO_3 : ácido nítrico

N_2 : nitrogênio gasoso

NaOH : hidróxido de sódio

NH_3 : amônia

NO_2^- : nitrito

NO_3^- : nitrato

π : pi

Lista de Abreviaturas e Siglas

API: American Petroleum Institute

BAE: Bacia de Aeração

BAC: Bacia de Contenção de Águas Contaminadas

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DL: Diesel Leve

ETDI: Estação de Tratamento de Despejos Industriais

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo

GOP: Gasóleo Pesado

HDR: Hidrorrefino

LASOP: Laboratório de Separação e Operações Unitárias

NC: Nafta Craqueada

NL: Nafta Leve

NP: Nafta Pesada

NPQ: Nafta Petroquímica

OCLA: Óleo Clarificado

PPI: Parallel Plate Interceptor

QAV: Querosene de Aviação

RAT: Resíduo Atmosférico

RV: Resíduo de Vácuo

TE: Transferência e Estocagem

UCR: Unidade de Coqueamento Retardado

UHDT: Unidade de Hidrotratamento

UFCC: Unidade de Craqueamento em Leito Fluidizado

1 Introdução

A poluição por óleos e graxas representa uma grande parcela na geração de efluentes em uma refinaria de petróleo. A presença destes contaminantes nos efluentes, após o tratamento físico de remoção utilizado, provoca a formação de um filme insolúvel em sua superfície, o que prejudica a troca gasosa necessária para as etapas posteriores de tratamento, além de provocar outros efeitos nocivos sobre a fauna e a flora presentes.

Óleos podem apresentar-se em efluentes aquosos sob formas distintas. Dentre elas estão: livre, emulsionado e solubilizado. O óleo livre é facilmente separado por meio de processos de separação gravitacional. Já o óleo emulsionado geralmente é tratado por processos que necessitam a utilização de reagentes químicos, como coagulantes e floculantes, e separados por processos como flotação ou sedimentação. Por fim, o óleo solubilizado é de difícil remoção, requerendo processos de separação especiais tais como extração com solventes e/ou emprego de tratamento biológico (OLIVEIRA, 1995).

O efluente produzido em uma refinaria apresenta grande variação de concentração de óleos e contaminantes, dependendo do tipo de campanha produtiva, quantidade de precipitação pluviométrica, entre outros. Na indústria do refino, a mistura de água e óleo acontece nos estágios de extração, transporte e refino. O cisalhamento causado por bombas, válvulas e outros equipamentos provoca a mistura das fases e a formação de emulsões oleosas estáveis. Outros contaminantes também podem auxiliar na estabilização das emulsões, como partículas sólidas finamente divididas, muitas vezes oriundas da própria extração, onde se destacam argilas, o quartzo, entre outras.

Neste cenário, torna-se importante estudar o sistema de coagulação e floculação em efluentes de refinarias de petróleo, visto que é nesta etapa que se remove o óleo emulsionado. Quando esta etapa possui a eficiência adequada, facilita os tratamentos posteriores do efluente, minimizando os danos causados por estes constituintes ao meio ambiente.

A coagulação e floculação são mecanismos que consistem na adição de reagentes químicos desestabilizadores de emulsões, capazes de agruparem ou combinarem sólidos coloidais não sedimentáveis com sólidos suspensos, formando flocos de sedimentação rápida. Os flocos produzidos podem ser removidos por processos de separação como sedimentação, flotação ou filtração. Para que sejam formados flocos de fácil sedimentação, há necessidade do íntimo contato entre a fase coloidal e o reagente, a fim de promover a aproximação que resulta na desestabilização das emulsões. Este contato é gerado através da agitação e mistura do efluente com os reagentes.

No tratamento de efluentes industriais, a coagulação é aplicada na coalescência de partículas dos efluentes que possuem uma apreciável concentração de sólidos suspensos, como óleos, argilas, sílica, biomassa, entre outros. Os principais coagulantes utilizados são sais de alumínio e ferro, além de polieletrólitos sintéticos ou naturais.

Dessa forma, torna-se relevante a avaliação criteriosa dos parâmetros do processo de coagulação e floculação no tratamento de efluentes.

1.1 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a eficiência da coagulação e floculação na remoção de óleo do efluente gerado em uma empresa do ramo petroquímico. Para isto, serão realizados ensaios de coagulação-floculação com o efluente da empresa, aplicando os produtos utilizados na planta, e comparando-os com outros produtos comerciais de eficiência reconhecida. Com isto, objetiva-se avaliar a eficiência do sistema existente, a fim de levantar dados que possam ser utilizados para obtenção de melhores resultados na planta de flotação, processo posterior às etapas estudadas neste trabalho.

Os objetivos específicos do trabalho são:

a) Avaliar a eficiência de aplicação dos produtos e dosagens utilizados atualmente na planta de tratamento de efluentes da empresa para coagulação e floculação do efluente gerado. A eficiência do processo de tratamento será avaliada com base na determinação de turbidez, dosagem e tipo de reagentes de coagulação/floculação.

b) Determinar a dosagem mais adequada de reagentes para obtenção de maiores índices de coagulação/floculação do efluente coletado, considerando as características do mesmo.

c) Estudos de coagulação/floculação com o efluente industrial aplicando outros produtos comerciais a fim de comparar os dados experimentais obtidos. A eficiência do processo de tratamento será avaliada com base na determinação de turbidez, dosagem e tipo de reagentes de coagulação/floculação.

d) Estimar, com base nos dados obtidos, para a concentração do efluente coletado no dia específico, qual dos produtos dosados nas amostras de efluente apresentará o melhor desempenho.

2 Revisão Bibliográfica

Emulsões oleosas são as principais contaminações presentes em efluentes de refinarias de petróleo. Em função do grande potencial de poluição do óleo em água, o presente texto aborda os temas relativos ao processo produtivo de uma refinaria, principais correntes poluidoras, tratamento do efluente gerado em uma refinaria de petróleo, os mecanismos de estabilização e desestabilização das emulsões oleosas, e por fim os reagentes utilizados no tratamento de águas oleosas.

2.1 Descrição Simplificada dos processos de refino do petróleo

A seguir são descritos os processos que compõem o refino de petróleo. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma geral dos processos de uma refinaria.

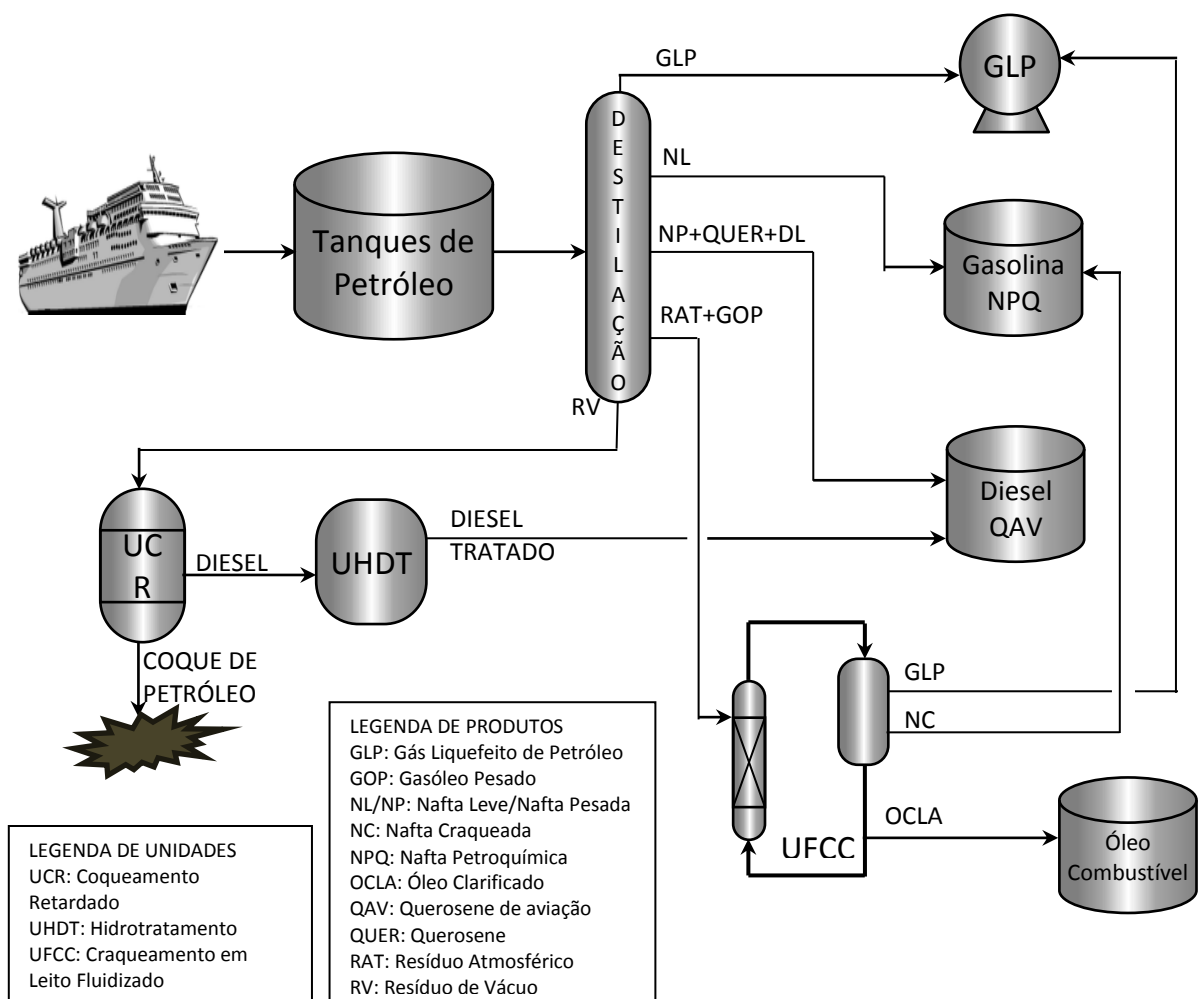


Figura 1. Fluxograma geral do processo produtivo de uma refinaria de petróleo.

Na Figura 1 pode se observar o fluxo do processo de refino. Inicialmente o petróleo bruto chega por navios petroleiros, e é descarregado para tanques de petróleo, com capacidade aproximada de 60.000 m³. Após, o petróleo é processado em colunas de destilação, onde são separados compostos como GLP; nafta leve, que é constituinte da gasolina e nafta petroquímica; nafta pesada e diesel leve, que compõem o diesel;

querosene, corrente que pode ser utilizada para compor o diesel como querosene de aviação; resíduo atmosférico e gasóleo pesado, que servem como correntes de alimentação das unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado; e por fim o resíduo de vácuo, utilizado nos fornos de coqueamento retardado. A unidade de coqueamento retardado produz basicamente o coque de petróleo e diesel, que é tratado em uma unidade de hidrorrefino, o hidrotratamento. A unidade de craqueamento catalítico produz correntes de GLP, nafta craqueada, que é incorporada à gasolina, e óleo clarificado, que é mais conhecido como óleo combustível. As principais unidades que compõem uma refinaria de petróleo são descritas nos itens a seguir.

Torna-se importante observar que os itens 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3 e 2.1.4 tiveram como base principal a literatura de Brasil (2011). O item 2.1.5 possui como base a bibliografia de Gonzaga (2003), enquanto que o item 2.1.6 possui base na literatura de Macieira e Caulliraux (2006).

2.1.1 Unidade de Destilação

Em uma refinaria, a unidade de destilação é a primeira etapa do processamento, onde o petróleo é separado em misturas complexas de componentes, chamadas de cortes ou frações de petróleo.

A destilação é um processo físico de separação e, portanto, não ocorre alteração química dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo processado. Por este motivo, as propriedades físicas dos componentes separados não são modificadas, embora possa ocorrer craqueamento térmico de alguns componentes das frações mais pesadas, devido a elevadas temperaturas de operação, o que é indesejável, mesmo em pequena escala.

A capacidade de refino de uma refinaria é medida pela capacidade da unidade ou das unidades de destilação do petróleo. Dependendo da capacidade de processamento para a qual foi projetada a unidade e do esquema de refino previsto, uma unidade de destilação de petróleo pode apresentar várias etapas de fracionamento, ou seja, várias colunas ou torres de destilação.

As frações obtidas no processo de destilação necessitam passar por processos de tratamento para atender aos requisitos de qualidade, ou por processos de transformação (ou conversão) química para gerar os produtos finais desejados. Quando a fração for carga de outro processo de refino, ela será considerada produto intermediário. Apenas em algumas situações a fração obtida na destilação será um produto final.

As frações que podem ser obtidas na destilação do petróleo são as seguintes: gás combustível, gás liquefeito de petróleo, Nafta, Querosene, Gasóleos atmosféricos, gasóleos de vácuo, resíduo de vácuo.

2.1.2 Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (UFCC)

O craqueamento catalítico é o processo de refino mais utilizado para converter frações pesadas em derivados mais nobres, como gasolina e o GLP. O Craqueamento

Catalítico Fluidizado predomina nas refinarias atuais. Essa denominação é decorrente do emprego de um catalisador, na forma de um pó muito fino, que se comporta como um fluido quando “aerado” por uma corrente na fase vapor.

Ao entrar em contato com o catalisador em temperatura elevada, a carga do processo, constituída de frações pesadas do petróleo, se vaporiza e sofre decomposição, gerando uma mistura de faixa de destilação muito mais ampla do que a carga original e, portanto, mais rica em componentes leves. Paralelamente à produção de nafta e GLP, são também formados gás combustível e produtos mais pesados do que a nafta, que são o óleo leve de reciclo e o óleo decantado. Além disso, em decorrência das reações de craqueamento, ocorrem também a formação e a deposição de coque sobre o catalisador, o que torna necessária a sua remoção, por combustão, para que a ação catalítica seja restaurada a cada passagem do catalisador pela etapa de reação.

Para permitir a alternância das etapas de reação e de regeneração do catalisador, o esquema de processo é concebido de tal forma que o catalisador, após passar pelo equipamento onde ocorre a reação, conhecido como *riser*, é separado dos produtos da reação, no vaso separador, é regenerado no regenerador e, finalmente, retorna ao *riser* para iniciar um novo ciclo de reação-regeneração. Além de retornar ao *riser* com a atividade catalítica recuperada, o catalisador regenerado atua como veículo de transferência de calor no regenerador para a carga do reator.

2.1.3 Hidrorrefino (HDR)

O processo de hidrorrefino consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de um catalisador, sob condições operacionais definidas em função do objetivo dessa etapa do refino.

As unidades de hidrorrefino podem ser classificadas em:

- a) unidades de hidrotreatamento: possuem o objetivo de melhorar as propriedades de um produto sem alterar fortemente a sua faixa de destilação original;
- b) hidroconversão: possuem o objetivo de produzir frações mais leves e de melhor qualidade do que a carga.

O HDR vem crescendo em importância no Brasil, como no mundo inteiro pois:

- viabiliza o atendimento às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões contendo enxofre e nitrogênio, e de toxicidade dos produtos;
- melhora a qualidade dos produtos, pela saturação de olefinas, remoção de enxofre e nitrogênio e, em alguns casos, saturação de aromáticos;
- promove a redução da geração de derivados pesados, cuja demanda é decrescente, e de LCO, corrente de baixa qualidade para a formulação do óleo diesel;
- permite o processamento de petróleos pesados, elevando o rendimento em produtos de alto valor agregado.

Atualmente, os processos de HDT são empregados no tratamento de naftas, querosene, solventes, óleo diesel, gasóleos, óleos básicos lubrificantes e parafinas, com o objetivo de melhorar suas características.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais famílias de compostos que reagem com o hidrogênio, além dos aspectos negativos que sua presença confere à qualidade dos produtos.

Tabela 1. Compostos presentes nos derivados de petróleo que reagem com o hidrogênio nos processos de HDR.

Compostos	Efeitos negativos
Olefinas e diolefinas	Instabilidade de produtos
Aromáticos e poliaromáticos	Excessiva formação de coque nos processos de UFCC; formação de fuligem e emissões de particulados na combustão; potencial toxicológico e redução do número de cetano do óleo diesel
Sulfurados	Corrosão, poluição e envenenamento de catalisadores de processos como a reforma catalítica e de catalisadores automotivos
Nitrogenados	Instabilidade dos produtos e envenenamento de catalisadores de processo
Oxigenados	Acidez e corrosividade
Organometálicos	Envenenamento de catalisadores
Asfaltenos e resíduos	Elevação da cor dos produtos e desativação de catalisadores de processo

FONTE: BRASIL et.al., 2011.

Dentre os compostos listados anteriormente, os compostos de enxofre, heteroátomo mais abundante no petróleo, precisam ser reduzidos em quase todas as frações, principalmente pela questão ambiental de redução de emissões de SO_x .

2.1.4 Unidade de Coqueamento Retardado (UCR)

Tem o objetivo de converter termicamente resíduos de petróleo em correntes líquidas de maior valor agregado, com destaque para aquelas que irão compor a produção de óleo diesel. Nesse processo, também é formado coque, cujo rendimento e qualidade dependem da qualidade da carga processada e das variáveis de processo da unidade. O coque, apesar de ter menor valor de mercado em comparação com outros produtos da unidade, encontra mercado no Brasil e no exterior em uma série de aplicações, dependendo da sua qualidade: combustível para a indústria cimenteira; produção de anodo para indústrias de fabricação de alumínio e de produção de eletrodos de grafite para a siderurgia.

As principais vantagens desse processo são:

- aumento da conversão dos petróleos pesados, agregando valor a petróleos nacionais;

- aumento da produção de óleo diesel;

- consumo de resíduo de vácuo, base para a formulação do óleo combustível, cuja demanda tende a se reduzir cada vez mais;

- aumento da margem de refino das refinarias.

Os produtos da unidade são: gás combustível, GLP, naftas, gasóleos e coque. O coque produzido na UCR é denominado coque verde de petróleo, e será denominado coque pelo mercado consumidor somente após ser calcinado em indústrias de segunda geração. Por ser originário de resíduo de vácuo, o coque produzido apresenta altos teores de contaminantes: enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

2.1.5 Utilidades de Processos

Segundo Gonzaga (2003), a área de utilidades de uma refinaria é composta pelos processos que envolvem os sistemas elétricos, de águas, térmicos e de ar comprimido.

O sistema de águas é composto pelos processos de tratamento, onde a água é tratada para atender às várias demandas de uma refinaria como, por exemplo, reposição de circuitos de resfriamento, água industrial para processos e serviços, água potável, água desmineralizada para reposição de caldeiras, variando, em cada caso, a forma de tratamento e composição final da água, dependendo do seu uso.

O sistema térmico utiliza a água desmineralizada em caldeiras, que geram vapor com diferentes qualidades, variando entre alta, média e baixa pressão. Os principais usos do vapor d'água na indústria são: acionamento de bombas, turbinas e compressores, aquecimento de produtos em tanques e linhas, selagem, combustão nas tochas, e na produção de energia elétrica através de turbogeradores.

O sistema elétrico é composto por turbogeradores, nos quais o vapor gira uma turbina que, por estar interligada ao eixo do gerador, faz com que este entre em movimento, induzindo corrente elétrica, e gerando eletricidade. A energia elétrica em uma refinaria possui as mais diversas utilidades como movimentação de motores elétricos, iluminação, e uso geral.

Um sistema de ar comprimido é composto por compressores de ar e vasos pulmões. A pressão utilizada tipicamente é de 7 kgf/cm². O ar de serviço pode ser utilizado em instrumentos, quando um instrumento tem operação pneumática, além de ser utilizado como ar de serviço, para uso geral.

2.1.6 *Transferência e Estocagem*

A unidade de Transferência e Estocagem (TE) é como se denomina o setor das refinarias responsável pela armazenagem do petróleo bruto, transferência deste para as unidades de destilação, recebimento de produtos intermediários, transferência dos intermediários para as unidades de craqueamento catalítico, coqueamento retardado e hidrorrefino e misturas de componentes intermediários para produção dos produtos finais.

Além disto, conforme Macieira e Caulliriaux (2006), a Transferência e Estocagem é responsável pela movimentação, mistura, preparação, especificação (drenagem, homogeneização, amostragem), medição e estocagem de petróleo e derivados, intermediários e finais, de uma unidade refinadora. Além destas operações logísticas, este setor pode eventualmente ser o responsável pelo tratamento de efluentes e pela operação de sistemas de alívio e tocha.

Enquanto setor logístico, a TE possui interface com praticamente todas as áreas internas da refinaria como produção, comercial, otimização, meio ambiente, manutenção, laboratório, entre outras, e com diversos elos externos da cadeia de suprimentos, como companhias de abastecimento de derivados, por exemplo (MACIEIRA e CAULLIRAUX, 2006).

2.2 Descrição da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)

Neste item será apresentada a Estação de Tratamento de Despejos Industriais da empresa em estudo, bem como a origem dos principais efluentes gerados em uma refinaria de petróleo.

Os itens 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3 tiveram como base principal a literatura de Gomez (2003). Já o Item 2.2.2.1 teve como base a literatura de Oliveira (1995), enquanto que no item 2.2.2.2 utilizou-se a obra de Metcalf e Eddy (2003). O item 2.2.4 é baseado na literatura de Sperling (2005).

2.2.1 *Principais geradores de efluentes em uma refinaria de petróleo*

Os efluentes líquidos gerados em uma refinaria podem ser separados, em quatro correntes: esgoto oleoso, contaminado, cloacal e pluvial.

O efluente pluvial é proveniente da água de chuvas que passa pelas áreas administrativas. É encaminhado por galerias diretamente para o canal.

O efluente cloacal gerado nos prédios administrativos é encaminhado diretamente para a bacia de aeração, onde se une ao efluente oriundo do tratamento primário de efluentes, para posterior tratamento.

O efluente contaminado é constituído basicamente pelo gerado nas áreas de tancagem e purgas de torres de resfriamento. Este efluente é conduzido através de

galerias para a bacia de contenção (BAC), onde, após a remoção do óleo sobrenadante, se une à saída do tratamento do efluente oleoso, e segue para o poço de carga do flotador.

O efluente oleoso é composto pelos efluentes das unidades de destilação, craqueamento, hidrorrefino, parques de bombas de todas as unidades e descartes de dessalgadora. Este efluente se une nas galerias de esgoto oleoso e se dirige, por gravidade, para a calha parshall do esgoto oleoso. O início de seu tratamento ocorre nos separadores de água/óleo API e PPI, equipamentos que serão descritos a seguir.

2.2.2 Tratamento Primário realizado na ETDI

A Figura 2 apresenta o fluxograma geral do Tratamento Primário da estação de tratamento de efluentes.

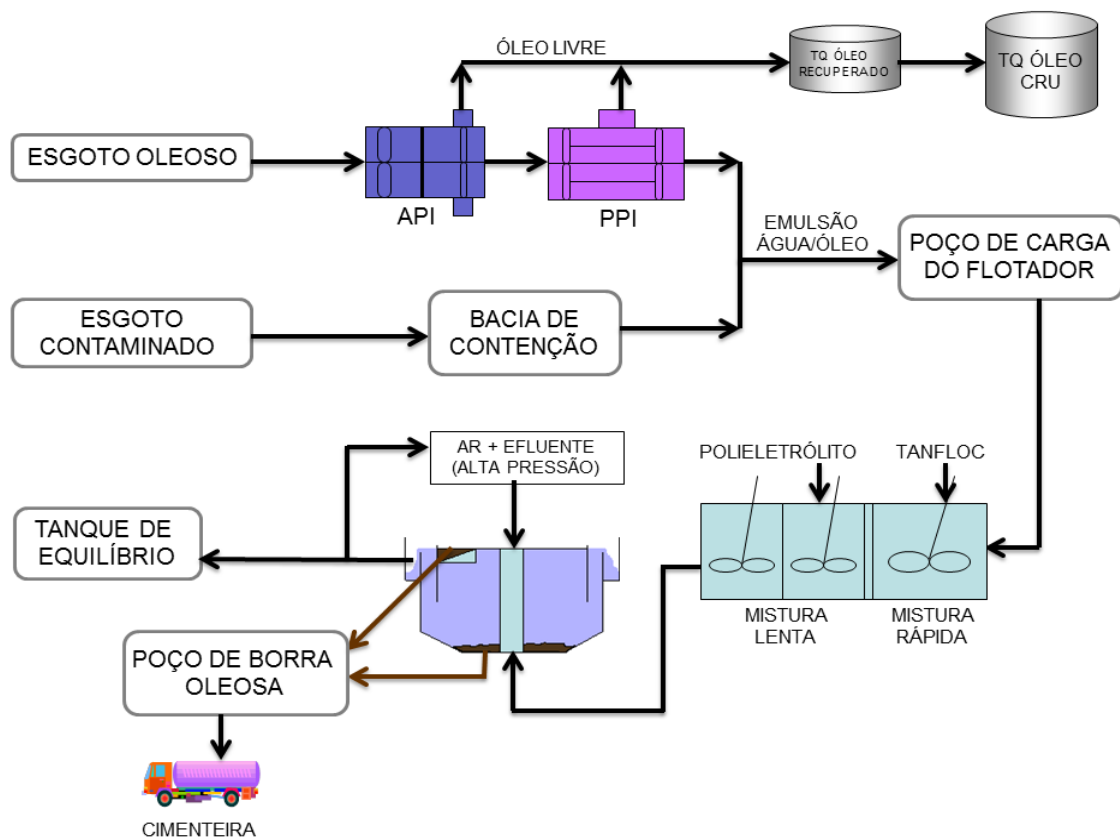


Figura 2. Fluxograma geral do Tratamento Primário da estação de tratamento de efluentes.

A corrente de água contaminada passa por um tratamento inicial de gradeamento, e segue para a área de desarenação, onde a areia presente decanta e onde se encontram flautas que coletam o óleo sobrenadante, e o enviam para a chegada do efluente oleoso, na chamada Coletora Geral. O efluente aquoso cascadeia para uma bacia de contenção de águas contaminadas (BAC) e se une com as águas oleosas provenientes da saída dos separadores água-óleo API e PPI.

O efluente oleoso desagua na Coletora Geral, onde a vazão é medida por uma calha parshall. Este efluente segue para um sistema de gradeamento e após, para o sistema de separação água-óleo API e, em seguida, PPI. O óleo recolhido nestes sistemas é encaminhado para tanques receptores do óleo recuperado, onde recebem tratamento térmico para facilitar a separação água-óleo. Após, o óleo é enviado por bombas para tanques de petróleo cru, de onde são encaminhados para as unidades de processamento de petróleo. A água resultante da drenagem neste tanque é enviada para a Coletora Geral. O efluente da saída do PPI se une à corrente de água contaminada e, por gravidade, segue para uma calha parshall para medição de vazão, e em seguida para o Poço de Carga do Flotador.

No Poço de Carga do Flotador, o efluente é transportado por bombas elevatórias para tanques agitados de mistura rápida e lenta, onde são dosados o coagulante e o floculante, respectivamente.

Após a adição dos produtos químicos, o efluente segue por gravidade para o flotador onde há a injeção de uma mistura que contém ar pressurizado com reciclo do efluente da saída do flotador, mistura responsável pela formação de microbolhas, necessárias para o processo de flotação.

O lodo e a borra sobrenadante gerados no processo são coletados por raspadores de fundo e de topo do flotador, e enviados para um poço de borra oleosa. Este lodo é encaminhado para queima em cimenteiras, devido ao seu elevado poder calorífico.

A água tratada no processo segue para um tanque de equalização, onde parte do efluente retorna para o flotador, junto com ar pressurizado, para a formação das microbolhas. O efluente restante recebe a adição de óxido de cálcio (CaO), para correção de pH, e é conduzido para o tratamento secundário.

2.2.2.1 Separadores API (American Petroleum Institute) e PPI (Parallel plate interceptor)

Conforme Oliveira (1995) os separadores gravitacionais API são projetados segundo as normas do API, Instituto Americano de Petróleo. Consistem em tanques de decantação retangulares cujo processo de separação está baseado na diferença de massa específica entre as fases envolvidas. A eficiência deste processo depende das condições hidráulicas do tanque de separação e está diretamente relacionada com a velocidade terminal das gotículas.

Os separadores API são projetados de forma a garantir a remoção, sob fluxo laminar, de todas as gotas com diâmetro superior a 150 μm . Em condições normais de operação, são capazes de reduzir o teor de óleo no efluente tratado para valores inferiores a 100 ppm.

Os separadores gravitacionais tipo PPI são tanques de decantação dotados de arranjos de placas corrugadas paralelas, construídas em material lipofílico, capazes de acelerar a coalescência das gotas presentes na fase oleosa.

São projetados de forma a garantir a remoção de gotas de óleo com diâmetro superior à 50 μm . Devido a sua maior eficiência, os separadores tipo PPI são geralmente

menores do que os separadores convencionais tipo API. Os separadores tipo PPI são capazes de reduzir o teor de óleo no efluente tratado para valores inferiores a 50 ppm.

2.2.2.2 Flotação

Flotação é a operação unitária utilizada para separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida. A separação é promovida pela introdução de finas bolhas de gás (usualmente ar) na fase líquida. As bolhas se incorporam ao material particulado, e a força de flutuação das partículas com as bolhas de gás é grande o suficiente para provocar a ascensão das partículas à superfície. Assim, pode-se fazer flotar partículas que têm uma maior densidade do que o líquido. O surgimento de partículas com menor densidade do que o líquido também é facilitada (METCALF e EDDY, 2003).

Em tratamento de águas residuais, a flotação é usada principalmente para remover matéria em suspensão, principalmente biosólidos. As principais vantagens da flotação sobre a sedimentação são de que as partículas muito pequenas ou partículas leves, que sedimentam lentamente, podem ser removidas com maior eficiência e em tempo mais curto. Uma vez que as partículas tenham sido flotadas para a superfície, elas podem ser recolhidas por uma operação de raspagem.

2.2.3 Tratamento Secundário realizado na ETDI

A Figura 3, a seguir, representa o fluxo geral do processo de secundário de tratamento de efluentes.

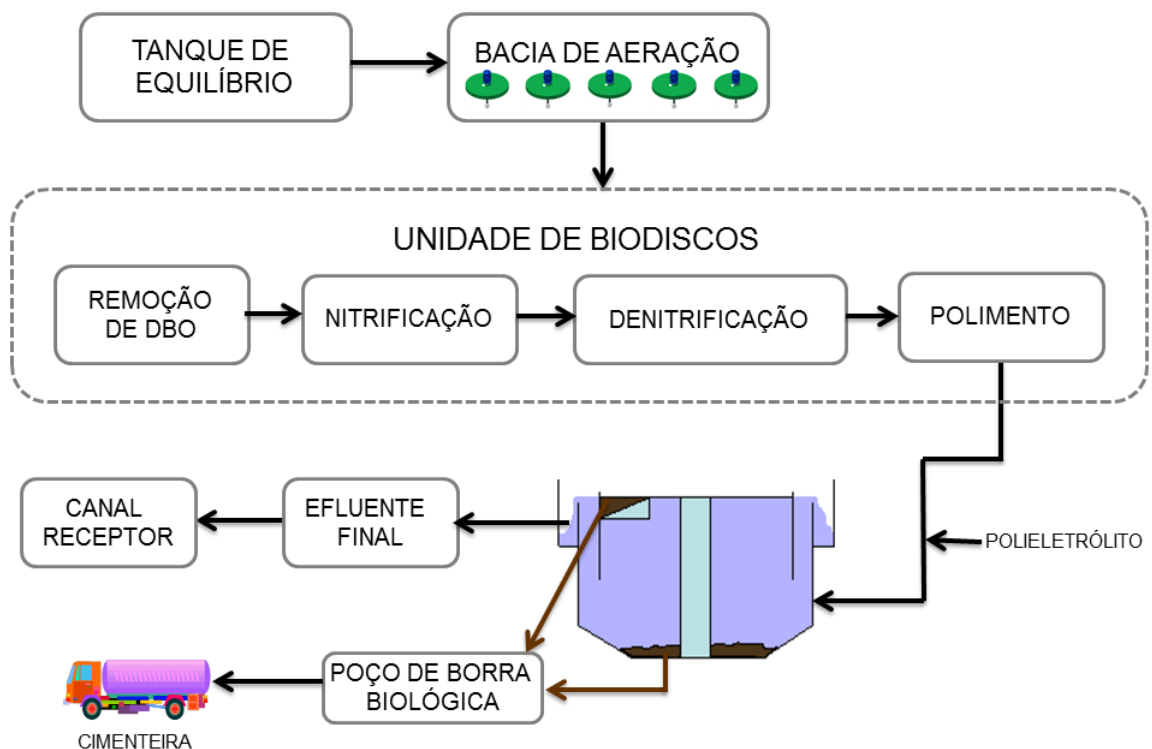


Figura 3. Fluxograma geral do Tratamento Secundário da estação de tratamento de efluentes.

Após sair do tanque de equilíbrio, onde o efluente recebe adição de óxido de cálcio para correção de pH, o efluente entra, por gravidade, na Bacia de Aeração (BAE), composta por vinte e um aeradores que garantem a aeração da bacia, na qual há decomposição de matéria orgânica e outros compostos, pela microbiota local.

Na sequência, o efluente chega ao poço de carga dos biodiscos, onde há correção de temperatura, através da injeção de vapor de baixa ou média pressão, conforme necessidade. Esta correção é necessária pois a microbiota presente nos biodiscos, etapa seguinte do tratamento, necessitam de temperaturas entre 19 e 30°C (GOMEZ, 2003).

O efluente com temperatura corrigida é enviado por bombas elevatórias para a unidade de Biodiscos. O funcionamento detalhado desta unidade será descrito a seguir. A Unidade de Biodiscos é composta por quatro grupos diferentes de biodiscos, cada um com um número diferenciado de discos. Os grupos de biodiscos são de Degradação de DBO, Nitrificação, Denitrificação e Polimento.

Na saída dos biodiscos de polimento, há a injeção de polieletrólito para floculação de materiais particulados, compostos basicamente por biomassa morta. O efluente é transferido para uma caixa equipartidora, que encaminha o efluente para clarificadores.

Os flocos e lodo gerados pela biomassa com o polímero são removidos por raspadores superficiais e de fundo, que recolhem o material para um poço de borra biológica. Este lodo é encaminhado para queima em cimenteiras, juntamente com o lodo retirado do poço de borra oleosa.

O efluente final segue para medição de vazão em uma calha parshall, onde também são coletadas amostras automaticamente para análise em linha de turbidez, pH, amônia, temperatura entre outras.

2.2.4 Biodiscos

Segundo Sperling (2005), biodiscos são reatores nos quais a biomassa cresce aderida a um meio suporte. O processo consiste em uma série de discos ligeiramente espaçados, montados num eixo horizontal. Os discos giram vagarosamente, e mantêm, em cada instante, cerca de metade da área superficial imersa no efluente, e o restante exposto ao ar. A biomassa cresce aderida aos discos, formando um biofilme. As finalidades dos biodiscos são:

- promover o contato da película microbiana com o efluente;
- promover a aeração do efluente que se juntou ao disco em cada rotação e do efluente situado na parte inferior, responsável pela imersão do disco.

São usualmente construídos com polímero de baixo peso molecular, e seu formato usual pode ser observado na Figura 4.

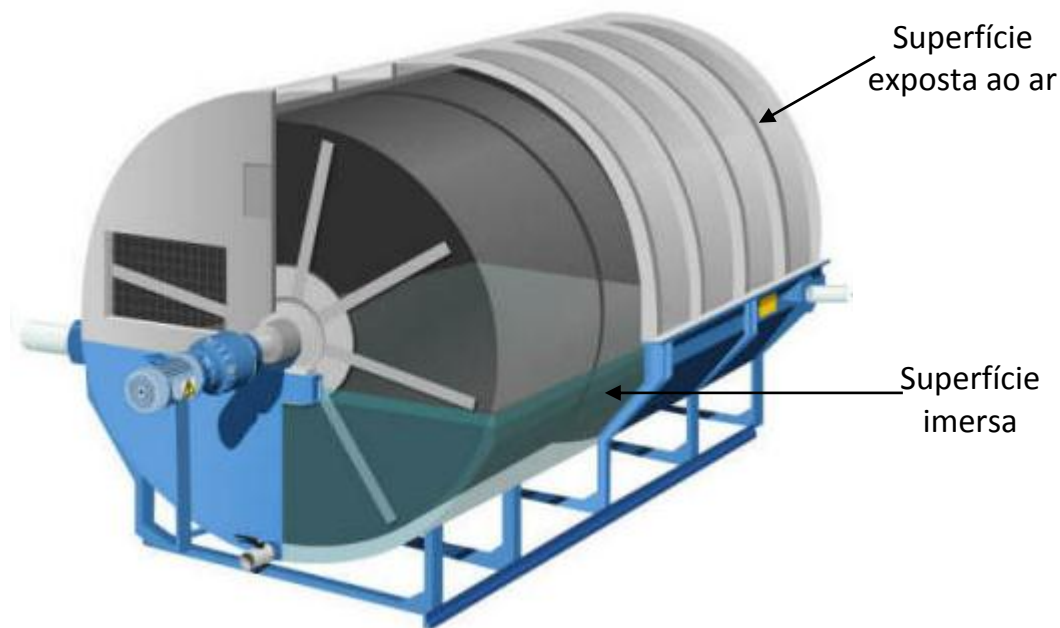
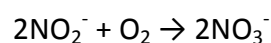
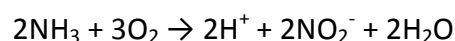


Figura 4. Formato usual de um biodisco.
 FONTE: Adaptado de Vidal (2011).

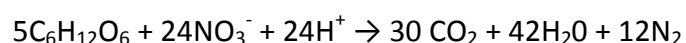
Quando o sistema é colocado em operação, os micro-organismos do efluente se aderem às superfícies rotativas e crescem por toda a superfície do disco, formando uma fina camada biológica, com poucos milímetros de espessura. À medida que os discos giram, a parte exposta ao ar traz uma película de efluente, permitindo a absorção de oxigênio através da percolação junto à superfície dos discos. Quando os discos completam sua rotação, esse filme mistura-se com a massa líquida, trazendo ainda algum oxigênio e misturando os efluentes parcialmente e totalmente tratados. Com a passagem dos micro-organismos aderidos à superfície do disco pelo esgoto, estes absorvem uma nova quantidade de matéria orgânica, utilizada para sua alimentação.

O crescimento da película biológica é similar em conceito ao filtro biológico, com a diferença de que os micro-organismos passam através do efluente, ao invés do efluente passar através dos micro-organismos, como nos filtros. Como no processo de filtros biológicos, os decantadores secundários são também necessários, visando à remoção dos organismos em suspensão.

Os biodiscos de remoção de DBO degradam a matéria orgânica presente no efluente. Biodiscos de nitrificação transformam a amônia presente sob a forma de NH_3 em nitratos (NO_3^-), através das seguintes reações:



Os biodiscos de desnitrificação servem para reduzir os íons nitratos formados, na etapa de nitrificação, utilizando glicose presente na matéria orgânica do efluente, liberando dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) no meio, através da seguinte equação:



Os biodiscos de polimento têm a função de remover o material orgânico ainda presente no efluente, semelhantemente aos biodiscos de remoção de DBO.

2.3 Mecanismos de Coagulação-Floculação

Este subcapítulo está baseado na bibliografia de Reynolds e Richards (1996).

Coagulação e floculação consistem na adição de reagentes químicos formadores de flocos em um efluente, para agrupar ou combinar sólidos coloidais não sedimentáveis com sólidos suspensos, a fim de produzir um floco de sedimentação rápida. Os flocos, na sequência, são removidos por processos de sedimentação, flotação ou filtração. Coagulação é a adição e mistura de um coagulante, resultando na desestabilização dos coloides e das finas partículas de sólidos, e a agregação inicial das partículas desestabilizadas. Floculação é a agitação lenta ou suave, que serve para desestabilizar partículas e para agregá-las, formando um floco de rápida sedimentação.

No tratamento de efluentes industriais, a coagulação é aplicada na coalescência de partículas dos efluentes que possuem uma apreciável concentração de sólidos suspensos. Os principais coagulantes utilizados são sais de alumínio e ferro, além de polieletrólitos.

Grande parte dos sólidos dispersos em águas são materiais suspensos não sedimentáveis que possuem tamanho de partícula variando entre 10^{-7} mm até 10^{-1} mm. Como os coloides têm um tamanho de partícula variando entre 10^{-6} mm e 10^{-3} mm, uma fração significativa da matéria não sedimentável é formada por partículas coloidais. Muitas das partículas nesta fração possuem certas características coloidais, como, por exemplo, velocidade de sedimentação insignificante.

2.3.1 Características coloidais

Dispersões coloidais são classificadas de acordo com a fase dispersa e o meio de dispersão. Os sistemas principais encontrados em águas residuais são sólidos dispersos em líquidos (sóis) e líquidos dispersos em líquidos (emulsões). Quando suspensos em água, material orgânico, tal como micro-organismos, matéria inorgânica e argilas, são exemplos de um sistema constituído de sólidos dispersos em um líquido. Um óleo disperso em água é um exemplo de um líquido disperso num líquido. Em tratamento de águas residuais, os sólidos dispersos em líquidos (sóis) são de particular interesse. Uma característica importante de um coloide sólido disperso em água é a de que as partículas sólidas não sedimentam pela força da gravidade. Quando um coloide sólido permanece em suspensão e não se sedimenta, o sistema está numa condição estável.

Coloides têm uma área de superfície extremamente grande por unidade de volume de partículas. Por causa da grande área superficial, coloides em água tendem a adsorver substâncias, tais como moléculas de água e íons.

Sólidos coloidais em água podem ser classificados como hidrofílicos ou hidrofóbicos, de acordo com a sua afinidade com a água. Coloides hidrofílicos têm uma afinidade com a água por causa da existência de grupos solúveis em água na superfície coloidal. Os

principais grupos são o amino, carboxila, sulfônico e hidroxila. Estes grupos promovem a hidratação e produzem um filme de água que coleta e rodeia o coloide hidrófilo. Frequentemente, esta camada de água ou filme é denominado água de hidratação ou água ligada. Geralmente coloides orgânicos, tais como proteínas e seus produtos de degradação, são hidrofílicos. Coloides hidrofóbicos têm pouca ou nenhuma afinidade com a água, como resultado, eles não têm qualquer película de água significativa ou água de hidratação. Coloides inorgânicos, tais como argilas, geralmente são hidrófobos.

Partículas coloidais têm forças eletrostáticas que são importantes na manutenção da dispersão do coloide. A superfície de uma partícula coloidal tende a adquirir uma carga eletrostática, devido à ionização da superfície e da adsorção de íons da solução. Além disso, coloides minerais, tais como argilas, têm uma carga eletrostática devida ao déficit iônico dentro da rede mineral. Coloides hidrofílicos, tais como proteínas e micro-organismos, têm cargas devido à ionização de grupos como o amino e carboxílico, que estão localizados na superfície coloidal. Quando o pH está no ponto isoelétrico, a carga líquida ou global é igual a zero uma vez que os grupos amino e carboxílico estão ionizados. Em um pH abaixo do ponto isoelétrico, o grupo carboxílico é ionizado e o coloide está carregado positivamente, como resultado do grupo amino ionizado. Em um pH acima do ponto isoelétrico, o grupo amino perde um hidrogênio, produzindo um grupo neutro, e o coloide é carregado negativamente por causa do grupo carboxílico ionizado. Em geral, a maior parte de ocorrência natural de coloides hidrofílicos, tais como a matéria proteínica e micro-organismos, têm uma carga negativa se o pH é igual ou próximo à zona neutra. Alguns materiais coloidais, tais como gotículas de óleo e algumas outras substâncias quimicamente inertes, irão adsorver preferencialmente íons negativos, em particular o íon hidroxila, desde a sua estrutura cristalina, resultando em uma carga líquida negativa. Normalmente, a maioria das ocorrências naturais de coloides hidrofóbicos, tais como argilas, são materiais inorgânicos e têm uma carga negativa. O sinal e magnitude da carga de um coloide irá depender do tipo de matéria coloidal e das características da solução circundante.

Na maioria dos sistemas coloidais, os coloides são mantidos em suspensão, ou seja, estabilizados, como um resultado das forças eletrostáticas dos próprios coloides. Uma vez que a maioria dos coloides que ocorrem naturalmente são carregados negativamente e como cargas opostas se repelem, os coloides permanecem em suspensão por causa da ação das forças de repulsão.

Uma partícula coloidal negativa atrairá íons de carga oposta à sua, os contra-íons, como representado na Figura 5. A camada compacta de contra-íons é frequentemente chamada de camada fixa, enquanto que a camada de fora é conhecida como difusa. Ambas as camadas irão conter íons carregados positiva e negativamente, no entanto haverá um número muito maior de íons positivos do que os íons negativos. As duas camadas representam a região em torno da partícula onde não existe um potencial eletrostático devido à partícula, tal como ilustrado na Figura 5. A concentração dos contra-íons é maior na superfície da partícula, que diminui à da solução bulk no limite exterior da camada difusa. O plano de corte ou de superfície de cisalhamento em torno da partícula encerra o volume de água-ligada que se move com a partícula. O potencial zeta é o potencial eletrostático na superfície de cisalhamento, como mostrado na Figura 5. Este potencial está geralmente relacionado com a estabilidade de uma suspensão coloidal.

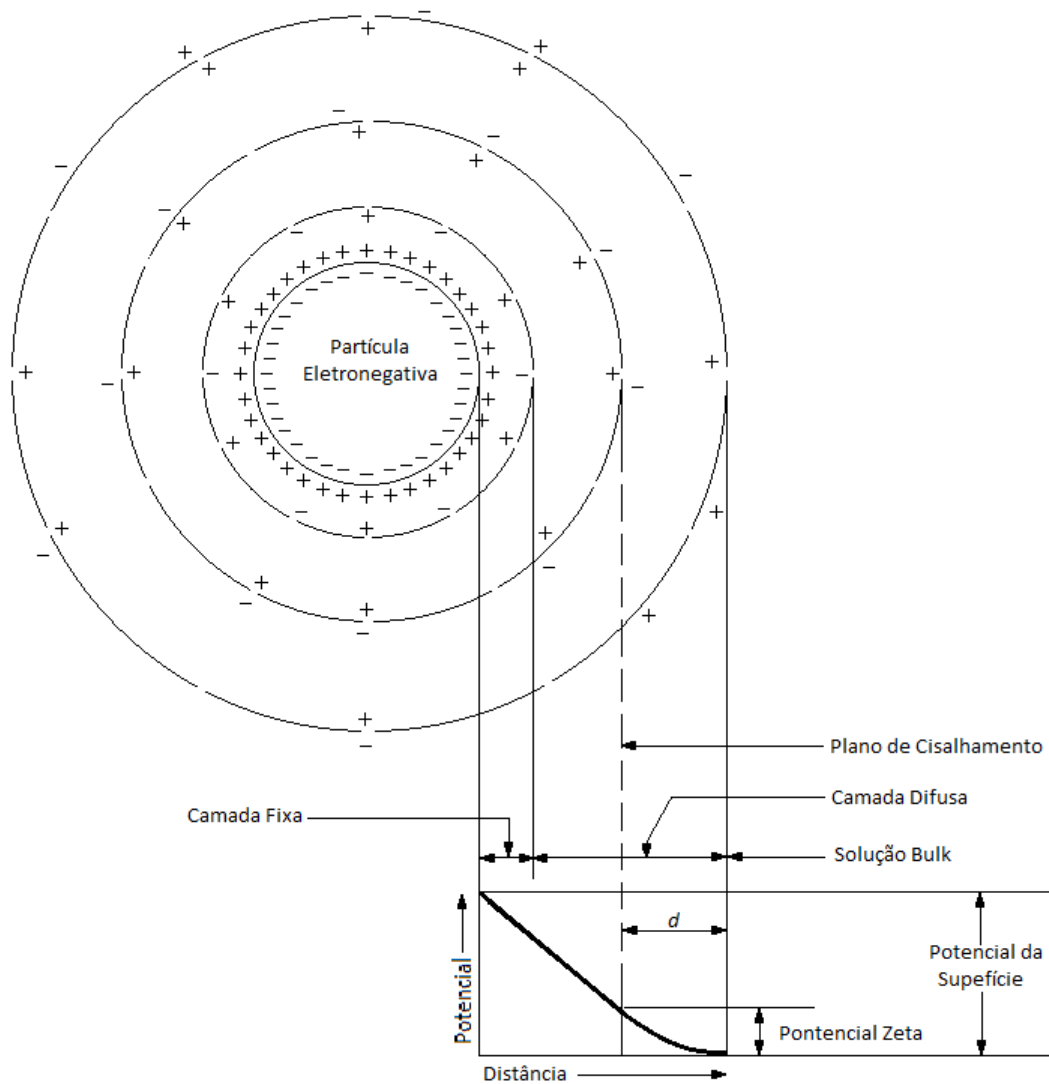


Figura 5: Partícula coloidal negativa com a representação do campo eletrostático.
 FONTE: Adaptado de Reynolds e Richards (1996).

Uma suspensão coloidal é estável se as partículas permanecerem em suspensão e não coagularem. A estabilidade coloidal depende da magnitude relativa das forças de atração e de repulsão. As forças de atração são devidas às forças de van der Waals, que são eficazes apenas na vizinhança próxima à partícula coloidal. As forças de repulsão são devidas às forças eletrostáticas da dispersão coloidal. A magnitude destas forças é medida pelo potencial zeta

$$\xi = \frac{4\pi qd}{D} \quad \text{Equação 1}$$

onde, ξ : potencial zeta; q : carga por unidade de área; d : espessura da camada em torno da superfície de cisalhamento através da qual a carga é eficaz, como mostrado na figura 5; D : constante dielétrica do líquido.

Assim, o potencial zeta mede a carga da partícula coloidal, e é dependente da distância através da qual a carga é eficaz. Daqui resulta que para o maior potencial zeta,

as maiores forças são as de repulsão entre os coloides e, portanto, o mais estável é a suspensão coloidal. Além disso, a presença de uma camada de água-ligada e a sua espessura afeta a estabilidade coloidal, uma vez que esta camada impede as partículas de entrarem em contato.

2.3.2 Desestabilização e Coagulação de Coloides

Quando um coagulante é adicionado a uma água residual, a desestabilização dos coloides ocorre e um coágulo é formado. Então, ocorrem interações como: a redução do potencial zeta a um grau em que as forças de van der Waals e a agitação fornecidos fazem com que as partículas coalesçam; a agregação das partículas por pontes entre as partículas através de grupos reativos presente nos coloides; e a aglutinação de partículas no floco precipitado que é formado. As forças repulsivas se devem ao potencial eletrostático zeta, enquanto que as forças atrativas são devido às forças de van der Waals que atuam entre as partículas.

Quando um sal coagulante é adicionado à água, dissocia-se, e o íon metálico sofre hidrólise e cria complexos iônicos hidróxi-metálicos carregados positivamente. Os complexos hidróxi-metálicos são polivalentes, possuindo grande densidade de cargas positivas, e são adsorvidos para a superfície dos coloides negativos. Isto resulta numa redução do potencial zeta a um nível onde os coloides podem ser desestabilizados. As partículas desestabilizadas, juntamente com os complexos hidróxi-metálicos adsorvidos, são agregados por atração entre as partículas, devido às forças de van der Waals. Estas forças são auxiliadas pela agitação suave da água. No processo de agregação, a agitação é muito importante, uma vez que faz com que as partículas desestabilizadas se aproximem ou colidam e, em seguida, coalesçam.

A agregação das partículas desestabilizadas também acontece por interações químicas, que ocorrem através de grupos reativos nas partículas desestabilizadas. A agitação da água é também importante no tipo de agregação, uma vez que provoca os contatos entre as partículas.

Os sais de coagulantes utilizados no tratamento de águas residuais são usualmente adicionados em excesso apreciável em relação à quantidade necessária para produzir complexos hidróxi-metálicos positivos. O excesso de complexos continua a polimerizar até formar um hidróxido insolúvel metálico, e a solução ficar supersaturada com o hidróxido. Na formação do hidróxido metálico, há a aglutinação dos coloides negativos com o precipitado que se forma. Este tipo de aglomeração da coagulação é por vezes referido como a coagulação do precipitado ou raspagem.

Originalmente, pensava-se que a redução do potencial zeta fosse causada pela adsorção dos íons metálicos a partir do sal coagulante. No entanto, sabe-se agora que a ação principal é a adsorção dos complexos hidróxi-metálicos carregados positivamente. As espécies de complexos de íons metálicos polivalentes são muito mais eficazes na coagulação de uma dispersão coloidal do que os complexos monovalentes, assim, sais metálicos polivalentes são geralmente usados na coagulação.

Para suspensões coloidais diluídas, a taxa de coagulação pode ser extremamente lenta devido à baixa concentração, o que causa um número insuficiente de contatos entre

as partículas. Em muitas instalações de tratamento de efluentes, verificou-se que a reciclagem de uma pequena porção do lodo estabilizado, antes ou após a mistura rápida, mantém a concentração coloidal a um nível onde a rápida coagulação e floculação ocorrem. Quando isto ocorre, os colóides carregados negativamente tornam-se carregados positivamente, devido à existência de sítios reativos carregados positivamente nas superfícies coloidais.

A coagulação de colóides por polímeros orgânicos ocorre por uma interação química ou por ponte. Os polímeros têm grupos ionizáveis, tais como carboxila, amina, e sulfônico, e estes grupos se ligam com sítios reativos ou grupos da superfície dos colóides. Desta maneira, vários colóides podem ser ligados a uma única molécula de polímero para formar uma estrutura em ponte. A ligação entre as partículas é ótima quando os colóides são semi-cobertos com segmentos adsorvidos dos polímeros.

A coagulação e floculação adequada dos colóides de um efluente são muito importantes na remoção dos coágulos da água, pois a velocidade de sedimentação é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula. Assim, a produção de grandes flocos de partículas resulta em rápida sedimentação.

2.3.3 *Coagulantes e Floculantes*

Os fatores principais que afetam a coagulação e floculação de águas residuárias são turbidez, os sólidos em suspensão, temperatura, pH, composição e concentração catiônica e aniônica, a duração e grau de agitação durante a coagulação e a floculação, dosagem e natureza do coagulante, e, se necessário, do coagulante auxiliar.

O sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais amplamente utilizados no tratamento de água. Geralmente coagulantes auxiliares são necessários para produzir um floco de rápida sedimentação. Apesar de ser mais barato quando comparado a outros coagulantes como sais de ferro, o sulfato de alumínio apresenta características não desejáveis como a não biodegradabilidade e fácil bioacumulação, acumulando-se nos solos na forma insolúvel e em organismos vivos na forma de íon (INDUKERN, 2007).

Coagulantes à base de tanino são agentes coagulantes/floculantes para tratamento de águas. São polímeros orgânicos, catiônicos, de baixo peso molecular e de origem essencialmente vegetal, extraídos da casca de Acácia Negra. Não consomem a alcalinidade do meio onde atuam, agem em uma ampla faixa de pH, dispensando, na maioria das vezes, a utilização de agentes alcalinizantes, são biodegradáveis e não se acumulam nos lodos gerados durante o tratamento (ACQUASOLUTION, 2012).

Polieletrólitos são utilizados geralmente como agentes floculantes, e são classificados de acordo com suas características iônicas. Existem aniônicos (carga negativa), catiônicos (carga positiva), e polianfóteros, que possuem grupos com cargas negativas e positivas. Podem ser de origem natural, tais como gomas de amido ou polissacarídeo, ou de origem sintética. A maioria dos polieletrólitos utilizados no tratamento de águas residuais são produtos químicos orgânicos sintéticos. Quando usado como coagulante auxiliar, ajuda na coagulação, principalmente por ponte química ou interação entre os grupos reativos do polieletrólito e do floco. Em alguns casos, polieletrólitos podem ser utilizados como o

único coagulante, sem a necessidade de outros produtos químicos (REYNOLDS e RICHARDS, 1996).

A seleção de um coagulante requer a utilização de laboratório ou estudos piloto de coagulação nas plantas, uma vez que uma dada água residuária pode mostrar resultados de coagulação ótimos para um coagulante particular. Normalmente, estudos de laboratório utilizando o teste de jarros, são adequados para a seleção de um coagulante para uma estação de tratamento de água, enquanto estudos em laboratório e plantas-piloto são frequentemente utilizados para águas residuais.

2.3.4 Outras definições de interesse

2.3.4.1 Turbidez

Conforme HELLER e PÁDUA (2006) a turbidez da água deve-se à presença de matéria particulada em suspensão, tal como matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, fitoplâncton e outros organismos microscópicos planctônicos ou não. A turbidez expressa, de forma simplificada, a transparência da água. A turbidez da água bruta tem grande importância, à medida que é um dos principais parâmetros para seleção de tecnologia de tratamento e controle operacional dos processos de tratamento.

Valores de turbidez em torno de 8 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), ou menos, geralmente são imperceptíveis visualmente. A menos de 5 NTU de turbidez, a água é usualmente aceitável pelos consumidores. Entretanto, por causa da possível presença de micro-organismos, é recomendado que a turbidez da água potável seja tão baixa quanto possível, preferencialmente menor que 1NTU. Valores elevados de turbidez de origem orgânica podem proteger micro-organismos dos efeitos da desinfecção e estimular o crescimento bacteriano no sistema de distribuição. Em todos os casos, a turbidez precisa ser baixa para que a desinfecção seja eficiente, requerendo valores menores que 1 NTU para águas potáveis (HELLER e PÁDUA, 2006).

2.3.4.2 Óleos e Graxas

Segundo a NBR 14063 de 1998, óleos e graxas são grupos de substâncias, de origem mineral, que incluem gorduras, graxas, ácidos, graxas livres, óleos minerais e outros materiais graxos, determinados em ensaios padronizados.

Óleos e graxas normalmente estão presentes nas águas como emulsão de despejos industriais ou similares, embora a decomposição do plâncton ou de formas superiores da vida aquática possam também originá-lo (BENETTI e BIDONE, 1993). Raramente são encontrados em águas naturais, normalmente oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas. A constatação desse material nos corpos d'água acarreta problemas de origem estética e diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo, dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Por essa razão são elementos indesejáveis, devendo estar sempre ausentes das águas (MACHADO, 2010).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Reagentes. Os reagentes comercialmente reconhecidos utilizados foram o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synt) e o floculante Mafloc 2880A (Masterquímica), aniônico. Foram utilizados os reagentes empregados na empresa em estudo, denominados neste trabalho de FLOC C (coagulante), catiônico, e FLOC F (floculante), catiônico. As soluções para ajuste do pH foram preparadas com NaOH (Quimex), HNO_3 (Anidrol) e água destilada.

Efluentes. O trabalho experimental foi dividido em duas bateladas de experimentos, utilizando-se lotes diferentes de efluente em cada etapa. Primeiro lote: coletado 20 L no dia 10/04/12, turbidez inicial de 116 NTU, e pH 6,36; Segundo lote: coletado 20 L no dia 15/05/12, turbidez inicial de 24 NTU, concentração de óleos e graxas de 39,9 ppm e pH 7,16. Observa-se que o efluente industrial apresenta características que variam conforme o processo e operação de rotina da empresa. Por esta razão as duas amostras coletadas apresentam valores de turbidez diferentes.

Equipamentos. Agitador Magnético, modelo 706, série 20.007, marca Fisatom, utilizado velocidade 1 para agitação lenta e 3 para agitação rápida. Turbidímetro, modelo AP 2000, série 079, marca Policontrol, padrões de calibração 11, 402, 1032 NTU. Medidor de pH e condutividade, modelo pHB-500, padrões de calibração pH 7 e pH 4.

3.2 Métodos

Ensaio com coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Adicionou-se o volume de efluente bruto em um Becker (300 mL ou 250 mL) sob agitação magnética. Adicionou-se a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ calculada para cada experimento. Ajustou-se o pH da solução com NaOH e/ou HNO_3 entre 6,8 e 7,2. Agitou-se com velocidade rápida por 1 min. Após, agitou-se com velocidade lenta por mais 40 s. Desligou-se a agitação e deixou-se sedimentar por 5 min. Coletou-se o clarificado com o auxílio de uma pipeta, e analisou-se a turbidez da amostra e o pH final. Repetiu-se o procedimento para diferentes concentrações de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, que variaram de 20 a 500 ppm. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) da UFRGS.

Ensaio com coagulante FLOC C. Adicionou-se o volume de efluente bruto em um becker (200 mL ou 250 mL) sob agitação magnética. Adicionou-se a concentração de FLOC C calculada para cada experimento. Não se ajustou o pH da solução. Agitou-se com velocidade rápida por 1 min. Após, agitou-se com velocidade lenta por mais 40 s. Desligou-se a agitação e deixou-se sedimentar por 5 min. Coletou-se o clarificado com o auxílio de uma pipeta, e analisou-se a turbidez da amostra e o pH final. Repetiu-se o procedimento para diferentes concentrações de FLOC C, que variaram de 2 a 180 ppm.

Ensaio com coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + floculante. Adicionou-se o volume de efluente bruto em um becker (200 mL ou 250 mL) sob agitação magnética. Adicionou-se a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ escolhida como a melhor nos ensaios com o coagulante. Ajustou-se o pH da solução com NaOH e/ou HNO_3 entre 6,8 e 7,2 sob agitação lenta para homogeneizar. Introduziu-se o floculante na concentração calculada para cada experimento, sob agitação rápida, sem ajustar o pH. Agitou-se com velocidade rápida por

30 s. Após, agitou-se com velocidade lenta por mais 1 min. Desligou-se a agitação e deixou-se sedimentar por 5 min. Coletou-se o clarificado, com o auxílio de uma pipeta, e analisou-se a turbidez da amostra e o pH final. Repetiu-se o procedimento para diferentes concentrações de floculante, que variaram entre 0,5 a 60 ppm, mantendo a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ constante em todos os ensaios.

Ensaio com coagulante FLOC C + floculante. Adicionou-se o volume de efluente bruto em um becker (200 mL ou 250 mL) sob agitação magnética. Adicionou-se a concentração de FLOC C escolhida como a melhor nos ensaios com o coagulante, sob agitação lenta para homogeneizar. Não se ajustou o pH da solução. Introduziu-se o floculante na concentração calculada para cada experimento, sob agitação rápida. Agitou-se com velocidade rápida por 30 s. Após, agitou-se com velocidade lenta por mais 1 min. Desligou-se a agitação e deixou-se sedimentar por 5 min. Coletou-se o clarificado com o auxílio de uma pipeta, e analisou-se a turbidez da amostra e o pH final. Repetiu-se o procedimento para diferentes concentrações de floculante, que variaram entre 0,5 a 60 ppm, mantendo a concentração de FLOC C constante em todos os ensaios.

Observa-se que a escolha dos melhores resultados nos ensaios com reagentes coagulante e floculante foi realizada com base nos índices de remoção de turbidez obtidos para cada condição experimental aplicada.

Análises de óleos e graxas. Analisaram-se as amostras coletadas provenientes dos melhores resultados experimentais. O método utilizado foi Standard Methods 5520- Oil and Grease (2001). As análises foram feitas em laboratório pertencente à empresa fornecedora das amostras de efluente do presente estudo.

Combinações de reagentes utilizadas nos ensaios. As análises foram feitas uma única vez para cada ponto, sendo repetidos apenas os ensaios que apresentaram valores incoerentes. As combinações de reagentes utilizadas nos diferentes ensaios são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Combinações de reagentes utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação do primeiro e segundo lotes de efluente.

Lote de Efluente	Ensaio	Coagulante	Floculante
PRIMEIRO LOTE	1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-
	2	FLOC C	-
	3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (200 ppm)	Mafloc
	4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (200 ppm)	FLOC F
	5	FLOC C (90 ppm)	Mafloc
	6	FLOC C (90 ppm)	FLOC F
SEGUNDO LOTE	7	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-
	8	FLOC C	-
	9	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (140 ppm)	Mafloc
	10	FLOC C (25 ppm)	FLOC F

4 Resultados e Discussão

4.1 Ensaios com o primeiro lote de efluente

Na primeira etapa analisou-se o efeito da concentração de reagentes na turbidez do efluente após a sedimentação, utilizando-se os coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FLOC C e os floculantes Mafloc e FLOC F. As combinações de coagulante e floculante utilizadas são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Os resultados de turbidez encontrados nos ensaios com as combinações foram expressos em gráficos de Turbidez (NTU) pela Concentração (ppm) de reagente, que podem ser observados nas Figura 6, 7, 9 e 10.

4.1.1 Avaliação da eficiência dos reagentes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FLOC C na primeira batelada de efluentes

A eficiência dos reagentes coagulantes foi avaliada através de ensaios variando-se a concentração dos coagulantes. Na Figura 6 é representado o Ensaio 1, no qual se observa o efeito da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na turbidez do efluente.

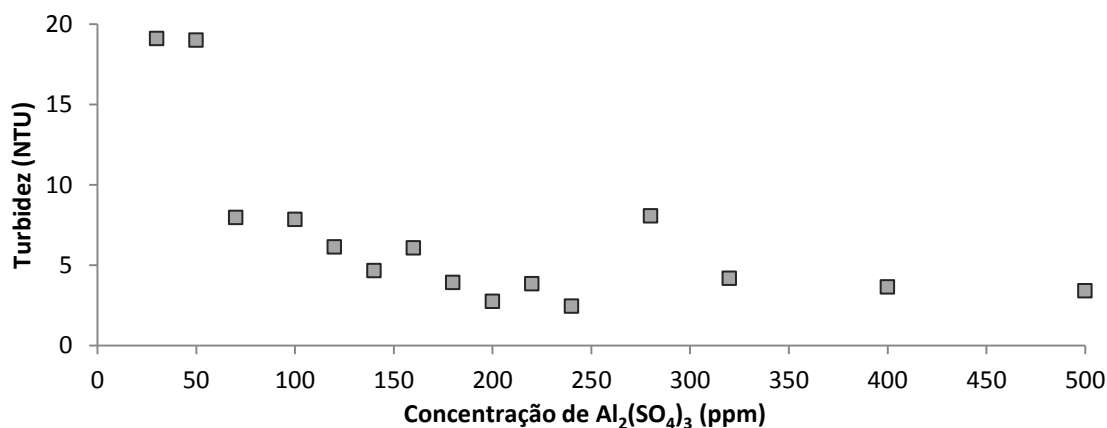


Figura 6. Ensaio 1: efeito da concentração de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na turbidez residual do efluente.

Na Figura 6 observa-se que o uso do coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou resultados de valores inferiores a 5 NTU na maioria dos experimentos em que a concentração de sulfato de alumínio foi superior a aproximadamente 140 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Pode-se observar também que para valores de concentração superiores a 300 ppm, os resultados de turbidez se mantêm numa média aproximadamente constante. Ou seja, apesar de aumentar-se a quantidade de coagulante utilizado no procedimento, os resultados de turbidez não foram alterados significativamente. A concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ escolhida para utilização nos Ensaios 3 e 4 foi a de 200 ppm, que apresentou turbidez do clarificado pós-sedimentação de 2,75 NTU.

A Figura 7, apresenta os resultados do Ensaio 2, onde o efeito da concentração de coagulante FLOC C na turbidez do efluente pode ser observado.

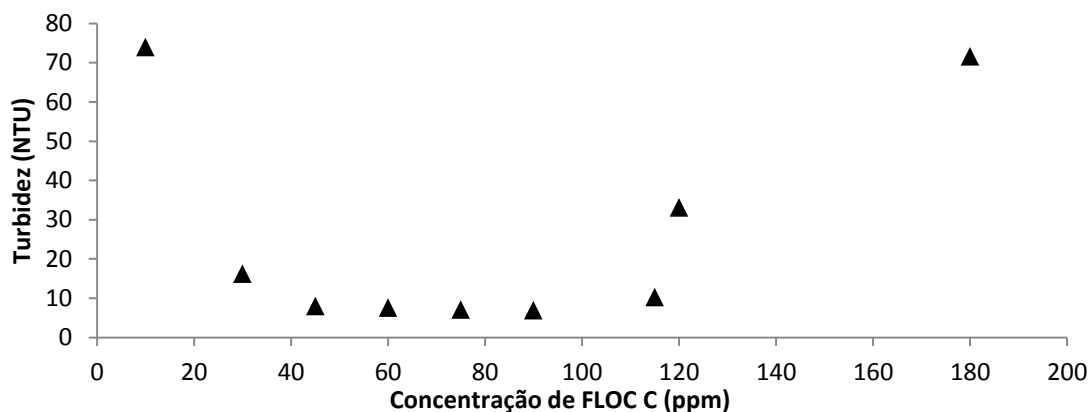


Figura 7. Ensaio 2: efeito da concentração de coagulante FLOC C na turbidez residual do efluente.

Pode-se observar que para concentrações de FLOC C na faixa de 40 a aproximadamente 115 ppm, os valores de turbidez obtidos com o uso do coagulante FLOC C foram de aproximadamente 7 NTU, sendo estes os melhores resultados obtidos para o coagulante utilizado. Observa-se também que para valores de concentração superiores a esta faixa, a turbidez apresenta tendência de elevação. Isto pode ser explicado pelo fato de que dosagens de coagulante relativamente altas podem causar a reestabilização dos coloides (REYNOLDS e RICHARDS, 1996), ou seja, grandes concentrações de um reagente polar faz com que as partículas se distanciem devido à repulsão eletrônica, dificultando a aproximação para coalescência e formação de flocos. A concentração de FLOC C escolhida para utilização nos Ensaio 5 e 6 foi a de 90 ppm, que apresentou turbidez pós-sedimentação de 6,97 NTU.

A Figura 8 apresenta o aspecto visual dos melhores resultados de coagulação/floculação encontrados para os Ensaio 1 e 2.

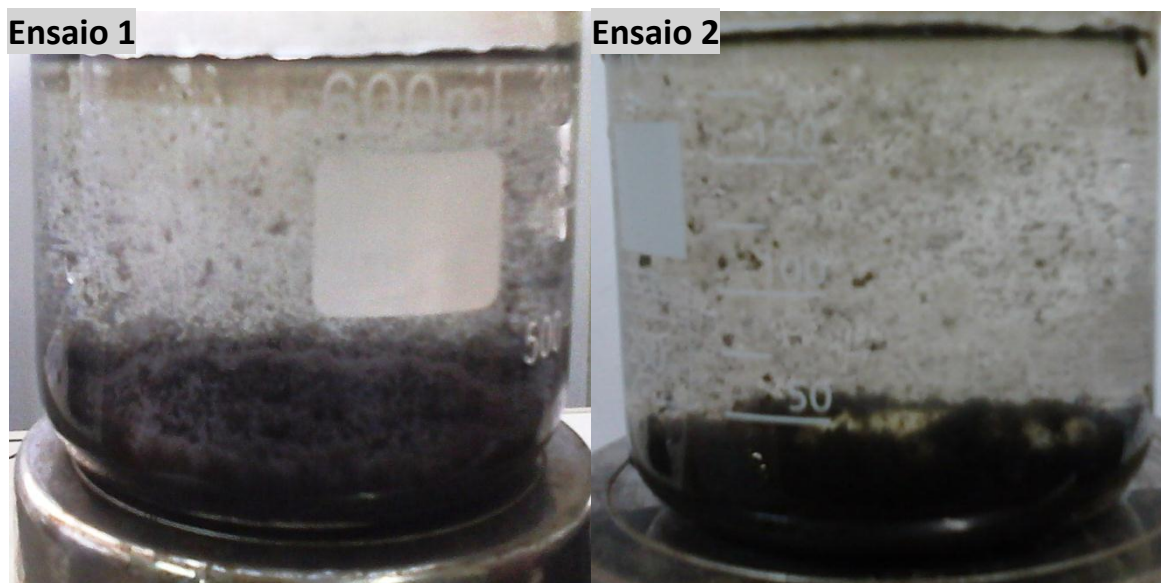


Figura 8. Aspectos visuais dos resultados dos melhores ensaios com os coagulantes. Ensaio 1: concentração de 200 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e turbidez pós-sedimentação de 2,75 NTU. Ensaio 2: concentração de 90 ppm de FLOC C e turbidez pós-sedimentação de 6,97 NTU.

Comparando-se os resultados obtidos com os dois coagulantes, observou-se que os melhores resultados de turbidez foram encontrados utilizando-se o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. No entanto, a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ escolhida para os ensaios posteriores foi bastante superior à concentração de FLOC C, sendo a de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pouco mais que duas vezes a concentração utilizada de FLOC C.

4.1.2 Avaliação da eficiência dos reagentes Mafloc e FLOC F na primeira batelada de efluentes

A eficiência da utilização dos floculantes Mafloc e FLOC F foi comparada através da realização de ensaios nos quais a concentração dos reagentes foi variada, mantendo-se constantes as concentrações dos coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FLOC C, definidas nos ensaios preliminares dos coagulantes. As concentrações utilizadas dos coagulantes foram 200 ppm para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 90 ppm para o FLOC C.

A Figura 9 apresenta o efeito da concentração dos floculantes Mafloc e FLOC F, Ensaios 3 e 4, respectivamente, para a concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ constante de 200 ppm.

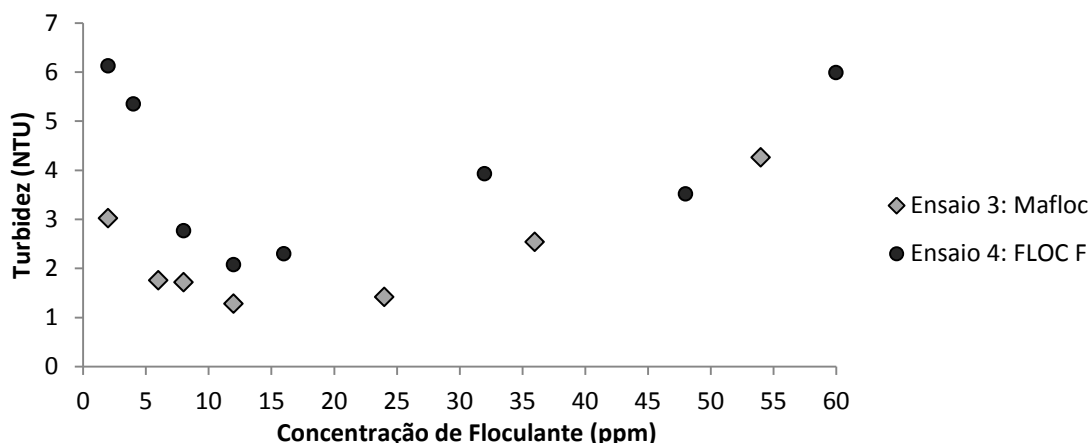


Figura 9: Ensaios 3 e 4: efeito da concentração dos flocculantes Mafloc e FLOC F na turbidez do efluente, com concentração constante de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ de 200 ppm.

Na Figura 9 se observa que os resultados obtidos com o flocculante Mafloc (Ensaio 3) foram melhores do que os encontrados para o flocculante FLOC F (Ensaio 4), ao longo de todo o intervalo estudado. Valores de turbidez menores que 2 NTU foram encontrados para concentrações de Mafloc na faixa de 5 a 25 ppm, enquanto que os melhores resultados obtidos para o FLOC F ficaram entre 2 e 3 NTU, na concentrações entre 5 e 20 ppm de reagente. Para aplicação de concentrações maiores que 30 ppm dos dois flocculantes observa-se que há uma tendência à elevação da turbidez, possivelmente por repulsão das partículas em altas concentrações, dificultando a aproximação das mesmas para coalescência.

Na Figura 10 são representados os dados dos Ensaios 5 e 6, nos quais se observa os comportamentos dos flocculantes Mafloc e FLOC F para a concentração constante de 90ppm de coagulante FLOC C. A figura permite a comparação dos dados experimentais obtidos.

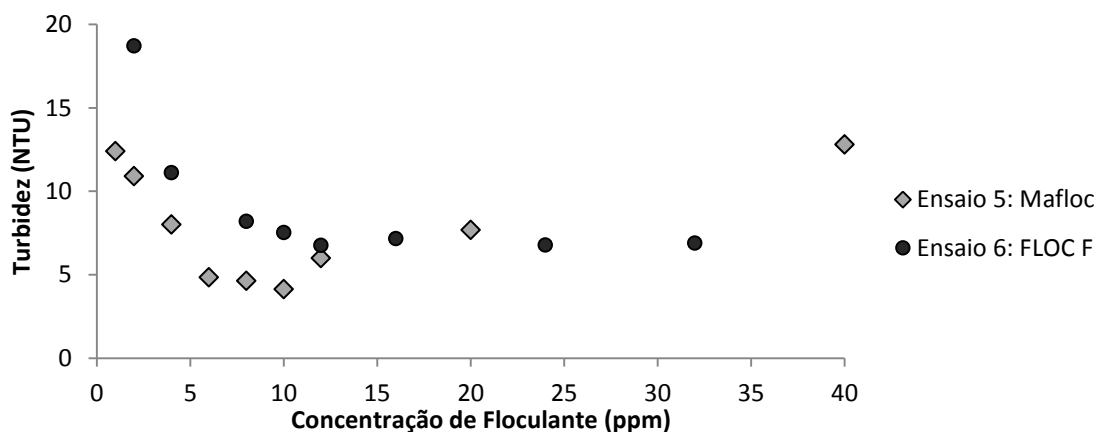


Figura 10. Ensaios 5 e 6: efeito da concentração dos flocculantes Mafloc e FLOC F na turbidez do efluente, com concentração constante de coagulante FLOC C de 90 ppm.

Pode-se observar que o floculante Mafloc obteve menores índices de turbidez do que o FLOC F para o intervalo até aproximadamente de 12 ppm. Acima deste valor, o comportamento dos dois floculantes foi parecido, aumentando a turbidez para aproximadamente 15 NTU na concentração de Mafloc de 40 ppm, concentração na qual não se testou o floculante FLOC F.

Os aspectos visuais dos melhores resultados obtidos para os Ensaios 3, 4, 5 e 6 são mostrados na Figura 11.

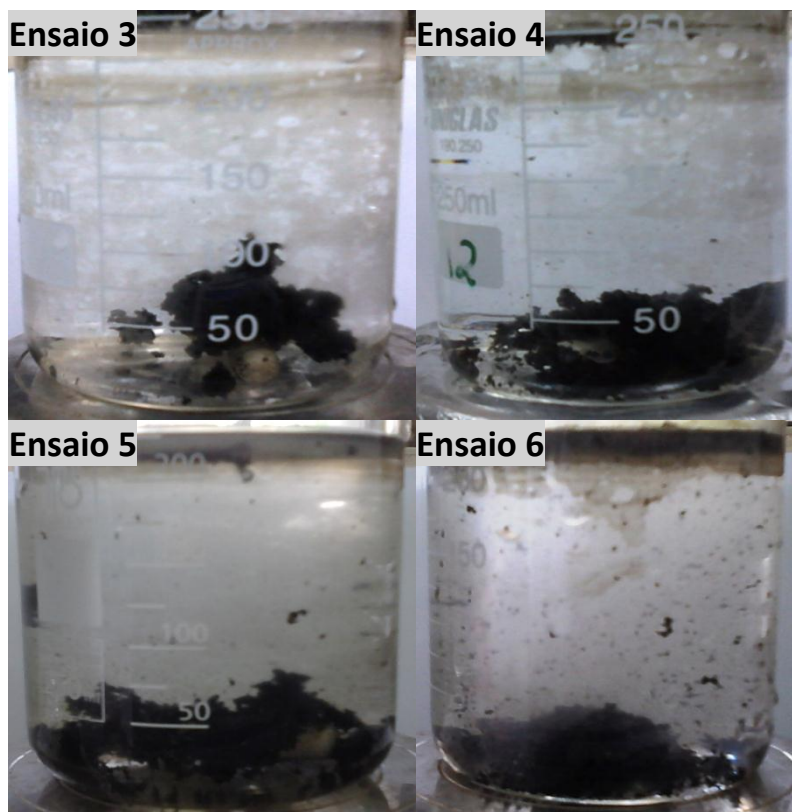


Figura 11. Aspectos visuais dos ensaios que mostraram melhores resultados com os coagulantes e floculantes. Ensaio 3: concentração de 12 ppm de Mafloc e 200 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Ensaio 4: concentração de 12 ppm de FLOC F e 200 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Ensaio 5: concentração de 10 ppm de Mafloc e 90 ppm de FLOC C. Ensaio 6: concentração de 12 ppm de FLOC F e 90 ppm de FLOC C.

Na Figura 11 pode-se observar que na comparação entre o uso dos coagulantes, os Ensaios 3 e 4, nos quais se utilizou o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o aspecto visual é de uma melhor clarificação do efluente do que nos Ensaios 5 e 6. Já na comparação entre os floculantes, nos Ensaios 3 e 5, com Mafloc, pode-se notar que a quantidade de flocos em suspensão no clarificado é inferior à apresentada nos Ensaios 4 e 6, com FLOC F.

Na Tabela 3 são apresentados as concentrações, os valores de turbidez encontrados nos melhores resultados de cada ensaio, e a remoção da turbidez em comparação com a turbidez inicial do efluente.

Tabela 3. Melhores resultados de concentração de reagente e turbidez encontrada para cada ensaio do primeiro lote de efluente. Turbidez inicial do efluente de 116 NTU.

Ensaio	Coagulante/ Concentração	Floculante/ Concentração	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)
1	Al ₂ (SO ₄) ₃ 200 ppm	-	2,75	97,63
2	FLOC C 90 ppm	-	6,97	93,99
3	Al ₂ (SO ₄) ₃ 200 ppm	Mafloc 12 ppm	1,28	98,90
4	Al ₂ (SO ₄) ₃ 200 ppm	FLOC F 12 ppm	2,08	98,20
5	FLOC C 90 ppm	Mafloc 10 ppm	4,12	96,45
6	FLOC C 90 ppm	FLOC F 12 ppm	6,76	94,17

Na Tabela 3 se observa que a maior eficiência do processo foi encontrada nos Ensaio 3, 4 e 1, respectivamente. Nestes experimentos foi utilizado o coagulante Al₂(SO₄)₃. Nota-se que inclusive o ensaio contendo apenas o coagulante Al₂(SO₄)₃, Ensaio 1, o resultado de turbidez foi melhor do que todos os outros nos quais se utilizou o coagulante FLOC C. Este comportamento pode ser devido ao fato do Al₂(SO₄)₃ agir apenas como coagulante, apresentando melhor eficiência do que o FLOC C, que tem comportamento de coagulante e floculante, dependendo das condições de seu uso. No Ensaio 6, que apresentou a menoreficiência de remoção de turbidez entre os ensaios do primeiro lote, os reagentes utilizados FLOC C e FLOC F possuem ambos caráter catiônico, o que pode provocar um efeito repulsivo na solução, reestabilizando a emulsão, e dificultando a coagulação das partículas.

Na comparação entre os dados obtidos utilizando-se os floculantes, os melhores resultados de remoção de turbidez foram os obtidos com o floculante Mafloc.

4.2 Ensaio com o segundo lote de efluente

Na segunda etapa analisou-se o comportamento da turbidez resultante do tratamento do efluente através das combinações de reagentes descritas na Tabela 2.

As escolhas das combinações foram em função da combinação do Ensaio 10 ser a utilizada atualmente na planta em estudo, e a 9 ser composta pelos reagentes escolhidos para estudo neste trabalho para comparação aos utilizados na planta.

Para as combinações cujas concentrações de reagente apresentaram os menores índices de turbidez foram realizadas análises de concentração de óleos e graxas no clarificado final.

Os resultados de turbidez encontrados nos ensaios com as combinações foram expressos em gráficos de Turbidez (NTU) versus Concentração de reagente, que podem ser observados nas Figura 12, 13, 15 e 16.

4.2.1 Avaliação da eficiência dos reagentes $Al_2(SO_4)_3$ e FLOC C na segunda batelada de efluentes

Na Figura 12 estão representados os resultados do Ensaio 7, na qual se observa o efeito da concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ na turbidez do clarificado.

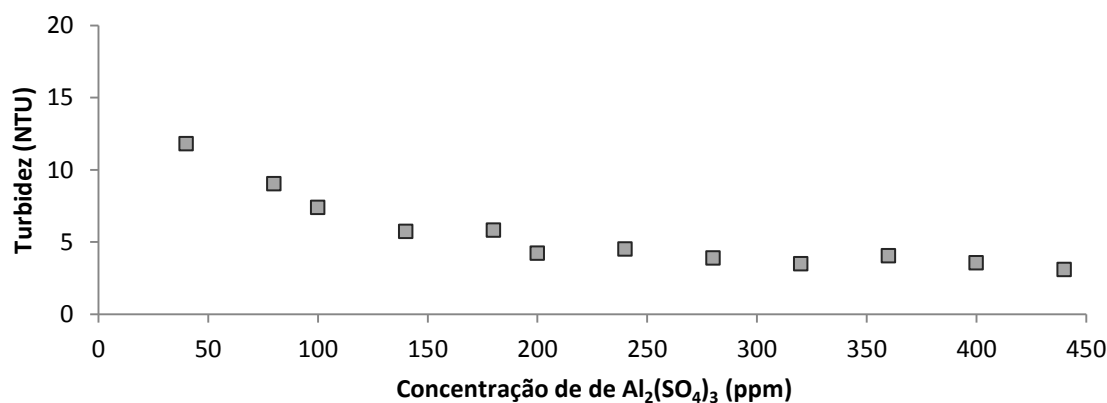


Figura 12. Ensaio 7: efeito da concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ na turbidez do efluente.

Na Figura 12 observa-se que para concentrações acima de aproximadamente 140 ppm de $Al_2(SO_4)_3$, os resultados de turbidez encontrados foram abaixo de 6 NTU. Como se observou que as reduções dos valores de turbidez acima desta concentração de coagulante não foram significativas, sendo que os menores valores encontrados foram de aproximadamente 3 NTU, optou-se por escolher a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ de 140 ppm para ser utilizada posteriormente no Ensaio 9.

A Figura 13, apresenta os resultados do Ensaio 8, nos quais se observa efeito da concentração de FLOC C na turbidez do clarificado.

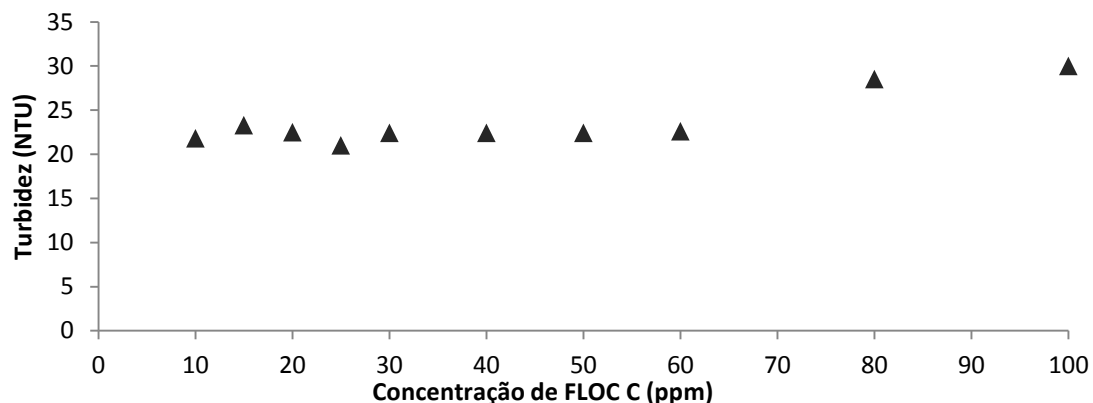


Figura 13. Ensaio 8: efeito da concentração de coagulante FLOC C na turbidez do efluente.

Na Figura 13, observa-se que o coagulante FLOC C apresentou resultados não satisfatórios nos ensaios, visto que, na maior parte dos resultados (faixa de 10 a 60 ppm de concentração de FLOC C), a turbidez encontrada ficou na faixa de 20 a 25 NTU, sendo que a turbidez inicial do efluente foi de 24 NTU. Acima da concentração de 60 ppm, observa-se um aumento progressivo da turbidez, possivelmente pelo aumento da concentração de FLOC C, que é um reagente que apresenta cor e turbidez por sua natureza química.

A Figura 14 apresenta o aspecto visual dos melhores resultados de coagulação/floculação encontrados para os Ensaio 7 e 8.

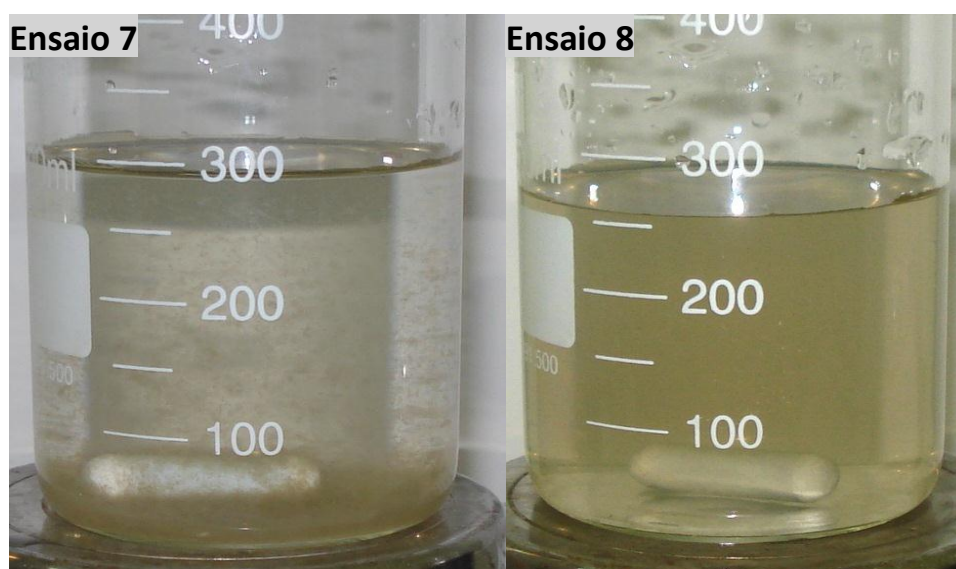


Figura 14. Aspecto visual dos melhores resultados nos ensaios com a segunda batelada de efluentes. Ensaio 7: concentração de 140 ppm de $Al_2(SO_4)_3$. Ensaio 8: concentração de 25 ppm de FLOC C.

Na Figura 14 nota-se que o Ensaio 7 apresentou melhor formação de flocos que o Ensaio 8. Nota-se ainda que o Ensaio 8 apresentou coloração amarelada, possivelmente pelos flocos formados ficarem em suspensão e não terem sedimentado.

4.2.2 Avaliação da eficiência dos reagentes Mafloc e FLOC F na segunda batelada de efluentes

A Figura 15 apresenta os resultados do Ensaio 9, na qual se observa o efeito da concentração do floculante Mafloc na turbidez do efluente.

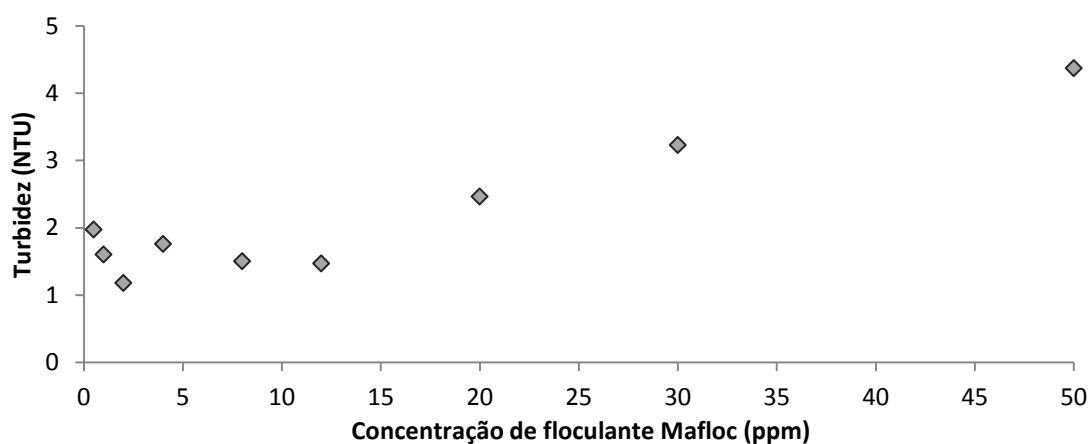


Figura 15. Ensaio 9: efeito da concentração de floculante Mafloc na turbidez do efluente, utilizando concentração constante de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ de 140 ppm.

Observa-se que para concentrações na faixa de 0,5 a 12 ppm, os resultados de turbidez encontrados ficaram abaixo de 2 NTU. A partir de 20 ppm de Mafloc, a turbidez é elevada, possivelmente em função da reestabilização dos coloides na solução, em função da alta concentração de reagente.

A Figura 16 apresenta os resultados do Ensaio 10, na qual se observa o efeito da concentração do floculante FLOC F na turbidez do efluente.

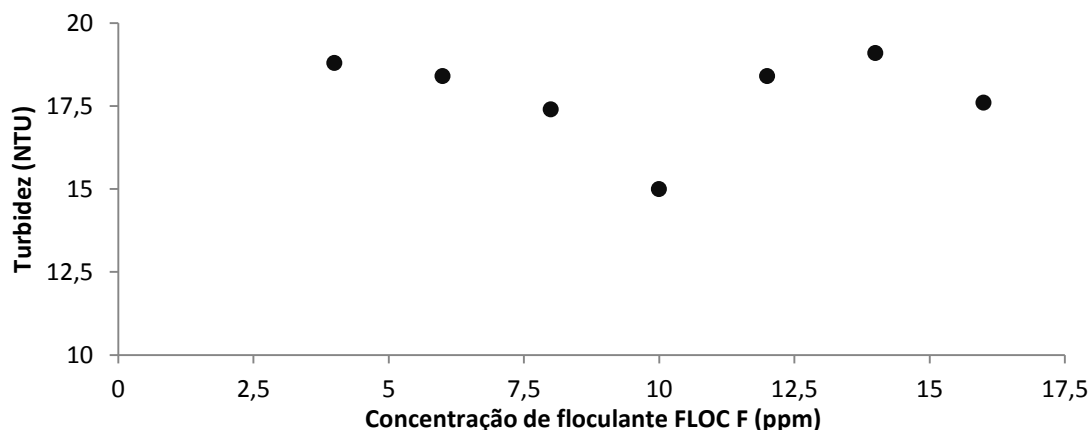


Figura 16. Ensaio 10: efeito da concentração de flocculante FLOC F na turbidez do efluente, utilizando concentração constante de coagulante FLOC C de 25 ppm.

Na Figura 16 observa-se que os valores de turbidez encontrados localizam-se todos na faixa de 15 a 20NTU, sendo que o melhor foi o de concentração de 10 ppm de flocculante.

A Figura 17 apresenta o aspecto visual dos melhores resultados de coagulação/floculação encontrados para os Ensaios 9 e 10.

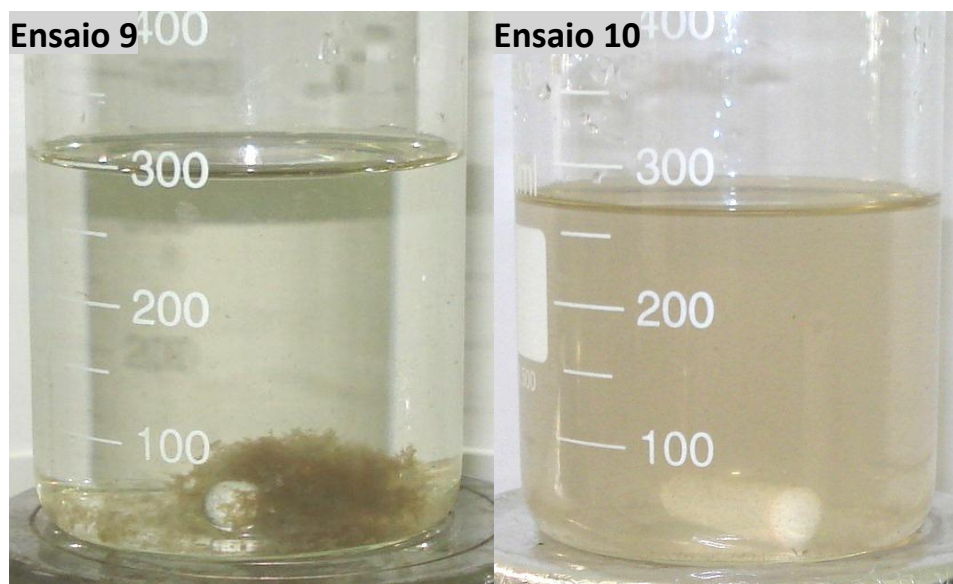


Figura 17. Aspecto visual dos melhores resultados encontrados nos ensaios 9 e 10 da segunda batelada de efluentes. Ensaio 9: concentração de 2 ppm de Mafloc, 140 ppm de $Al_2(SO_4)$. Ensaio 10: concentração de 10 ppm de FLOC F, 25 ppm de FLOC C.

Na Figura 17 nota-se que o clarificado e o lodo obtidos no Ensaio 9 apresentaram um aspecto bem diferente do Ensaio 10, sendo que neste praticamente não é possível notar a diferença entre lodo e clarificado. Assim, observou-se que o FLOC C não foi eficiente na coagulação/floculação da segunda batelada de efluente, que apresentou composição bastante inferior à primeira batelada.

Na Tabela 4 são apresentados as melhores concentrações, os valores de turbidez, a remoção da turbidez em comparação com a turbidez inicial do efluente, o resultado de óleos e graxas encontrados e a remoção da concentração de óleos e graxas em comparação com a concentração de óleos e graxas inicial do efluente, para os melhores resultados de cada ensaio.

Tabela 4. Melhores resultados de concentração de reagente, turbidez, remoção de turbidez, óleos e graxas e remoção de óleos e graxas encontrados para cada ensaio do segundo lote de efluente. Turbidez inicial de 24 NTU, concentração de óleos e graxas de 39,9 ppm.

Ensaio	Coagulante/ Concentração	Floculante/ Concentração	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)	Óleos e Graxas (ppm)	Remoção de Óleos- Graxas (%)
7	Al ₂ (SO ₄) ₃ 140 ppm	-	5,70	76,3	19,1	52,1
8	FLOC C 25 ppm	-	21,00	12,5	25,6	35,8
9	Al ₂ (SO ₄) ₃ 140 ppm	Mafloc 2 ppm	1,20	95,0	15,6	60,9
10	FLOC C 25 ppm	FLOC F 10 ppm	15,00	37,5	21,3	46,6

Na Tabela 4 se observa que os melhores resultados de remoção de turbidez do clarificado e remoção de óleos e graxas foram encontrados no Ensaio 9 e 7. Novamente os ensaios nos quais se utilizou Al₂(SO₄)₃ como coagulante apresentaram os melhores resultados quando comparados com os experimentos onde se utilizou o FLOC C como coagulante.

Considerando-se que a turbidez inicial da segunda batelada de efluente foi de 24 NTU, e que a turbidez dos melhores resultados obtidos nos Ensaio 8 e 10, nos quais o coagulante foi o FLOC C, foram de 21 e 15 NTU, respectivamente, nota-se que o coagulante FLOC C não apresentou eficiência de coagulação para efluente com menor turbidez inicial, quando comparado ao Al₂(SO₄)₃, que apresentou efetiva redução de turbidez, sendo que a redução de turbidez obtida no ensaio 8 foi de somente 12,5% enquanto que o ensaio 10 apresentou remoção de 37,5%.

Quanto aos óleos e graxas, percebe-se que em todos os ensaios houve redução de concentração, sendo que a redução mais significativa foi observada no Ensaio 9, cuja redução de concentração foi de aproximadamente 60,9%.

A Figura 18 apresenta o aspecto visual da evolução de formação de flocos, ao se utilizar coagulante Al₂(SO₄)₃ e floculante Mafloc.

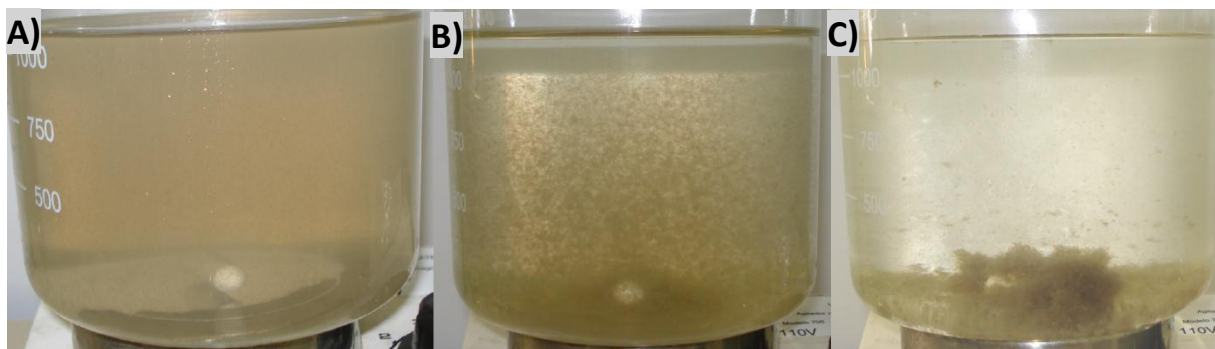


Figura 18. Aspecto visual da evolução de formação de flocos utilizando coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e floculante Mafloc. A) Efluente bruto com a adição do coagulante e floculante sob agitação. B) Efluente no início do repouso. C) Efluente após o tempo de repouso de 5 min.

Na Figura 18 é possível observar que, quando um coagulante é adicionado a uma água residual, sob agitação, provoca a desestabilização dos colóides e formação de coágulos. Isto ocorre devido a interações entre as partículas, como forças de van der Waals, fazendo com que as partículas coalesçam. A agregação dos coágulos por pontes favorece a aglutinação de partículas e os flocos são formados. A agitação da mistura é fundamental para a agregação, uma vez que provoca os contatos entre as partículas.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de coagulação e floculação, é possível verificar que na comparação entre os coagulantes sulfato de alumínio e FLOC C, os resultados das análises de turbidez e de óleos e graxas obtidos com o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram melhores do que os encontrados com o FLOC C.

Na comparação dos floculantes Mafloc e FLOC F, os ensaios com Mafloc apresentaram melhores resultados do que o FLOC F ao longo da maioria dos experimentos, não sendo significativa a diferença nos ensaios com concentrações maiores do que 15 ppm no uso com o coagulante FLOC C.

Para o primeiro lote de efluentes, constatou-se que o melhor resultado foi obtido utilizando-se a combinação de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (200 ppm) e floculante Mafloc (12 ppm) (Ensaio 3), que resultou na turbidez final de 1,28 NTU no melhor ensaio desta combinação.

Já nos ensaios do segundo lote de efluentes, os melhores resultados foram obtidos com a combinação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (140 ppm) com o floculante o Mafloc (2 ppm) (Ensaio 9). Os resultados do melhor ensaio foram de 1,20 NTU de turbidez e 15,6 ppm de óleos e graxas no efluente clarificado.

Estes resultados mostraram que o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e o floculante Mafloc apresentam eficiência na coagulação/floculação de efluentes contendo emulsões oleosas.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo dos efeitos que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, que é um composto não biodegradável e bioacumulativo, e pode causar nas etapas subsequentes do tratamento de efluentes, que é constituído basicamente por processos biológicos.

Referências

ACQUASOLUTION. **Tanac: Tanfloc**. Montenegro: 2012. [acesso em 15 de maio de 2012]. Disponível em: <http://www.acquasolution.com/site/tanac.asp/>.

BENETTI, Antônio; BIDONE, Francisco. O meio Ambiente e os recursos hídricos. In: TUCCI, Carlos Eduardo Morelli. **Hidrologia: Ciência e Aplicação**. Porto Alegre: UFRGS – ABRH, 1993, p. 849-875.

BRASIL, Nilo Indio do; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; SOUSA, Elisabeth Cristina Molina de. **Processamento de Petróleo e Gás – Petróleo e seus Derivados; Processamento Primário; Processos de Refino; Petroquímica; Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOMEZ, Marcos Antonio. **Manual de Operação ETDI**. Canoas: Refap, 2003.

GONZAGA, Pedro Fernando. **Utilidades**. Brasília: SENAI, 2003.

HELLER, Léo; PÁDUA, Valter Lúcio de. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

INDUKERN DO BRASIL QUÍMICA LTDA. **Ficha de Informações sobre Produtos Químicos: Sulfato de Alumínio**. Osasco: 2007; [acesso em 15 de maio de 2012]. Disponível em: http://www.indukern.com.br/arquivosUp/170_SULFATO_DE_ALUMINIO.pdf/.

MACHADO, Pedro José de Oliveira. **Diagnóstico Físico-Ambiental da Bacia Hidrográfica do Córrego São Pedro**. Juiz de Fora: 2010, p. 92-103.

MACIEIRA, André; CAULLIRAUX, Heitor. **Modernização da Transferência e Estocagem das Refinarias do Sistema Petrobras**. Revista TN Petróleo n. 46, 2006.

METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. Nova York: McGraw-Hill Companies, 2003, 4.ed. p.419-424.

ABNT. **NBR 14063 - Óleos e graxas: Processos de tratamento em efluentes de mineração**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1998.

OLIVEIRA, Roberto Carlos Gonçalves de. **Estudo de Variáveis Interfaciais e Operacionais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1995.

REYNOLDS, Tom D.; RICHARDS, Paul A. **Unit Operations and Processes in Environmental Engineering**. Boston: PWS Publishing Company, 1996.

ROSA, Jailton Joaquim da. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – Processo FF**. Porto Alegre: UFRGS – Escola de Engenharia, 2002.

SPERLING, Marcos von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

VIDAL, X. **Totagua: Depuradoras Urbanas**. Tarragona (ESP): Depuradoras TOTAGUA S.L; 2009 [atualizada em 30 de abril de 2011; acesso em 17 de maio de 2012]. Disponível em: <http://www.depuradoras.eu/depuradoras-urbanas-biodiscos.html/.6>