



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo do Tratamento de Efluente de Curtume Utilizando Coagulação-floculação

Autor: Gabriela Martini Machado

Orientador: Marcio Schwaab

Coorientador: Vânia Queiroz da Silva

Porto Alegre, setembro de 2023

Autor: Gabriela Martini Machado

Estudo do Tratamento de Efluente de Curtume Utilizando Coagulação-floculação

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Marcio Schwaab
Coorientador: Vânia Queiroz da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Evandro Steffani, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(UFRGS)

Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes, Universidade Federal do Rio Grande do
Sul (UFRGS)

Porto Alegre

2023

AGRADECIMENTOS

Como já disse Clarice Lispector, “quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe”. Assim venho agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que esse momento fosse possível.

Agradeço à minha família, meus pais e meu irmão, por estarem sempre presente, me acompanhando e incentivando mesmo nos momentos mais difíceis. Pela compreensão, suporte e apoio durante todos esses anos, meu muito obrigada.

Agradeço todas as amizades feitas nesses anos de UFRGS por tornarem tudo mais leve e tranquilo. Alguns acompanham desde o início, outros foram se juntando ao longo dos anos, mas ninguém melhor do que vocês para entender esse período de faculdade.

À professora Caroline, por ter aberto as portas do LACOURO e aceitado me auxiliar nesse projeto de conclusão de curso; à Vânia, por estar presente e ajudando em todos os experimentos, durante o desenvolvimento do trabalho e sempre dizendo que ia dar tudo certo; e ao Márcio por ter aceitado ser meu orientador.

Agradeço à AAEE por ter me proporcionado as melhores experiências dos meus anos de faculdade. Me acompanhou desde a primeira semana de aula, e onde pude construir vínculos que vou levar para a vida. Com certeza a melhor parte da faculdade.

Agradeço também à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Departamento de Engenharia Química e todos os professores pelo ensino de excelência oferecido.

A todos que de contribuíram para que eu chegasse até aqui, seja de forma direta ou indireta, sou muito grata por fazerem parte da minha formação. Muito obrigada!

Me deixa sem ar

Me faz viajar, te arrepiar

Sobe a montanha que no pico você me conquista

E eu sei que vai gostar da vista 

RESUMO

Os seres humanos têm contato com a pele animal desde a pré-história. Os métodos de tratamento e processamento dela até chegar no couro que se conhece hoje foram diversos. O crescimento demográfico e nível de exigência da população foram os principais propulsores da indústria coureira, que se consolidou como uma das principais exportadoras do Brasil. O couro, como é conhecido e comercializado, passa por um processo de tingimento, o qual produz efluentes com cor e que são submetidos convencionalmente a um tratamento físico-químico para remoção dos sólidos suspensos e dissolvidos. A fim de ajustar parâmetros para melhorar e verificar a eficiência do tratamento primário de um efluente simulado da indústria coureira, o presente trabalho avaliou a coagulação-floculação com diferentes agentes coagulantes e floculantes com sedimentação para a remoção de cor e turbidez. O efluente foi simulado com adição de lodo do curtume Krummenauer (Portão, RS) e corante vermelho ácido. Nos experimentos, utilizou-se o equipamento *Jar Test* para comparação dos coagulantes sulfato de alumínio e poliamina, e dos floculantes polímeros aniônico e catiônico, além da determinação da dosagem ótima de coagulante. A concentração de lodo e de corante foram mantidas constantes entre os ensaios e o pH foi ajustado para 7 após a adição do coagulante. Os ensaios contaram com uma etapa de agitação rápida a 150 rpm por 2 minutos após a adição do coagulante e uma etapa de agitação lenta a 40 rpm por 10 minutos após a adição do floculante. O tempo de sedimentação foi de 20 minutos. Dentre os principais resultados, o sulfato de alumínio foi definido como melhor coagulante e o polímero aniônico como melhor floculante para as condições estudadas. Obteve-se uma remoção de turbidez ótima para todos os casos analisados superior a 98%. Já a remoção de cor não foi efetiva para nenhuma das combinações testadas, tendo seu melhor desempenho com 42,55% de remoção utilizando 200 mg.L⁻¹ de poliamina e polímero aniônico. Conclui-se, portanto, que o tratamento primário é eficiente e necessário para a remoção de turbidez, mas insuficiente para a remoção de cor, sendo necessária a aplicação de um tratamento terciário.

Palavras-chave: couro, efluente, coagulação, floculação, turbidez, cor, corante.

ABSTRACT

Animal skin is used by mankind since prehistoric times. Its methods of treatment and processing until it comes to leather as known today were diverse. Demographic growth and the population's demand levels were the main drivers of the leather industry, which has established itself as one of main exporters in Brazil. Leather, as it's known and marketed, undergoes a dyeing process, which produces colored effluents that are conventionally submitted to a physical-chemical treatment which removes suspended and dissolved solids. In order to adjust parameters for improving and verifying the efficiency of a primary treatment of a simulated effluent from the leather industry, this present work evaluated the coagulation-flocculation using different coagulant and flocculant agents with sedimentation for the removal of color and turbidity. The effluent was simulated by adding sludge from Krummenauer tannery (Portão, RS) and acid red dye. The Jar Test equipment was used in the experiments to compare aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and polyamine as coagulants, anionic and cationic polymer as flocculants, and furthermore to measure the optimal dosage of coagulant. The sludge and dye concentration were kept constant in all tests and the pH was adjusted to 7 after adding the coagulant. The tests included a fast agitation step at 150 rpm for 2 minutes after adding the coagulant and a slow agitation step at 40 rpm for 10 minutes after adding the flocculant. Sedimentation lasted 20 minutes. Amongst the main results, aluminum sulfate was defined as the best coagulant while anionic polymer was defined as the best flocculant. Optimum turbidity removal was obtained in all analyzed tests, with results greater than 98%. On the other hand, dye's removal wasn't effective in any of the tested combinations - its best performance was of 42,55%, using 200 mg.L^{-1} of polyamine and anionic polymer. It's concluded, therefore, that the primary treatment is efficient and necessary for the removal of turbidity, but insufficient for the color removal, which requires the application of a tertiary treatment.

Keywords: *leather, effluent, coagulation, flocculation, turbidity, color, dye.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Caminhos para a coagulação por adsorção-neutralização e por varredura utilizando sulfato de alumínio.....	6
Figura 2: Lodo seco antes e depois de ser peneirado.	9
Figura 3: Estrutura química do corante vermelho ácido 357.....	10
Figura 4: Ensaios de simulação em jarros do efluente simulado.	11
Figura 5: Curva de calibração para o corante utilizado.....	18
Figura 6: Efluente com cor após o processo de coagulação-floculação-sedimentação.....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Experimentos para determinação do coagulante.....	13
Tabela 2: Experimentos para determinação da concentração do coagulante.	14
Tabela 3: Resultado da caracterização do resíduo sólido (lodo).....	16
Tabela 4: Remoção da turbidez para os ensaios com sulfato de alumínio e poliamina com os dois tipos de polímero.....	17
Tabela 5: Remoção de corante para os ensaios com sulfato de alumínio e poliamina com os dois tipos de polímero.....	19
Tabela 6: Remoção da turbidez para os ensaios com sulfato de alumínio 1-6 g.L ⁻¹ com polímero aniônico.....	21
Tabela 7: Remoção de corante para os ensaios com sulfato de alumínio 1-6 g.L ⁻¹ com polímero aniônico.....	21
Tabela 8: Remoção de turbidez e de corante para o ensaio sem lodo, com 4 g.L ⁻¹ de sulfato de alumínio e polímero aniônico.....	22
Tabela 9: Resultado da caracterização do sedimentado.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al^{3+}	Íon Alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de Alumínio
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de Alumínio
CI	Carbono inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONP	Carbono orgânico não-purgável
COP	Carbono orgânico purgável
COPd	Carbono orgânico particulado
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido férrico
H^+	Cátion hidrogênio
H_2O	Água
LACOURO	Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
NBR	Norma Técnica
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OH	Hidroxila

pH	Potencial Hidrogeniônico
SO ₄ ⁻	Ânion Sulfato
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VOC	Carbono orgânico volátil

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Processo de Produção do Couro	3
2.1.1	Tingimento do Couro	3
2.2	Características do tratamento dos efluentes e dos resíduos do processo de curtimento	4
2.2.1	Características do efluente líquido: pH, turbidez, cor	5
2.3	Tratamento Físico-químico	5
2.3.1	Coagulação-floculação	5
2.3.2	Cargas dos poluentes e produtos	7
2.3.2.1	Coagulantes	7
2.3.2.2	Floculantes	7
2.3.3	Sedimentação	8
2.3.4	Características do lodo da ETE	8
3	Materiais e Métodos	9
3.1	Efluente simulado	9
3.1.1	Lodo	9
3.1.2	Corante Vermelho Ácido 357	9
3.2	Reagentes e equipamentos	10
3.3	Ensaio de Coagulação-floculação	11
3.3.1	Preparação do efluente simulado	11
3.3.2	Ensaio em Jar Test	11
3.4	Análises físico-químicas	14
3.4.1	Turbidez	14
3.4.2	pH	14
3.4.3	Espectroscopia	15
3.4.4	COT (carbono orgânico total)	15
4	Resultados	16
4.1	Caracterização do lodo	16
4.2	Determinação do Coagulante e do Floculante	16
4.3	Determinação da Dosagem do Coagulante	20
4.4	Amostra sem lodo	22
4.5	Caracterização do sedimentado	22
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	24
	REFERÊNCIAS	26

1 Introdução

A utilização de peles animais pelos seres humanos ocorre desde a pré-história. O homem começou a usá-las como vestimenta e abrigo, servindo de amparo para quando ele ainda era nômade e não tinha um abrigo fixo. No decorrer dos anos, o processo de tratamento e preservação da pele animal já passou pela ação da fumaça, graxas e óleos, e substâncias minerais, para finalmente chegar no curtimento vegetal e mineral. Todavia, foi na década de 70 que a indústria coureira cresceu notavelmente, inclusive nos países em desenvolvimento. A indústria coureira tem grande representatividade para a economia brasileira, com crescimento significativo nas exportações nos últimos anos.

A produção de couro é um processo que envolve diversas etapas. Uma delas é a de tingimento do couro, considerada de grande importância comercialmente. Essa etapa define características como a cor e sua uniformidade, sendo uma das primeiras propriedades a serem avaliadas visualmente pelo consumidor. A diversidade gerada pelo tingimento do couro encanta as pessoas, responsáveis por movimentar esse setor da economia e pelo crescimento da indústria coureira, ao adquirirem calçados, bolsas, tecidos e até acabamento de automóveis nas mais variadas tonalidades.

Os corantes utilizados em curtumes podem ser de diversos tipos, mas os mais comuns são os corantes ácidos (COVINGTON, 2011). Para que bons resultados sejam alcançados na etapa de tingimento, a água e o corante são utilizados em excesso, fazendo com que parte disso vá diretamente para o efluente. Os efluentes gerados apresentam cor e níveis de toxicidade em decorrência da presença de corantes, óleos, agentes recorrentes, surfactantes, ácidos e bases (PICCIN, 2013). Devido a esses fatores, o reuso dessa água no processo de produção do couro torna-se inviável, uma vez que causaria um tingimento indesejável, sendo necessário o tratamento desse efluente, seja para reuso ou reciclo.

De acordo com a resolução nº 357/2005 do CONAMA, os efluentes lançados em corpos hídricos não podem conter materiais flutuantes e nem conferir mudança de cor ao corpo d'água receptor. A coagulação-floculação é uma técnica de tratamento primário que permite a remoção de sólidos suspensos (turbidez) e/ou dissolvidos (cor). Na maioria das vezes esse processo vem acompanhado da sedimentação, quando os flocos formados sedimentam pela ação da gravidade.

O processo de coagulação-floculação conta com a ação de um coagulante que é responsável pela desestabilização das partículas coloidais, permitindo a aproximação e aglomeração. Na sequência é adicionado um floculante, o qual provoca choques entre as partículas formadas na coagulação, de modo a produzir outras de maior volume e densidade, as quais são chamadas de flocos. Esses reagentes são carregados positiva ou negativamente, de modo a interagir com a parte negativa do lodo referente à matéria orgânica e parte positiva provinda dos aditivos.

O presente trabalho avaliou o mecanismo de coagulação-floculação com diferentes agentes coagulantes e floculantes, com sedimentação, para a remoção de cor e turbidez de um efluente simulado. As diferentes condições operacionais foram testadas em ensaios de

bancada e experimentos *Jar Test*, buscando ajustar parâmetros e melhorar a eficiência do tratamento primário da indústria coureira.

2 Revisão Bibliográfica

Esse capítulo traz uma revisão bibliográfica dos assuntos envolvidos neste trabalho. Primeiramente é abordado o processo de produção do couro com ênfase na etapa de tingimento. Posteriormente são apresentadas as características do tratamento dos efluentes e dos resíduos do processo de curtimento. Por fim, é comentado sobre o tratamento físico-químico do efluente em questão.

2.1 Processo de Produção do Couro

O processo de produção do couro, realizado em curtume, consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro acabado. Esse processamento pode ser dividido em três etapas principais: a ribeira, o curtimento e o acabamento. A ribeira consiste em operações de limpeza, que vão preparar a pele para o curtimento. O curtimento baseia-se no tratamento químico visando a estabilização da estrutura colagenosa da pele, transformando-a em couro. E, por fim, o acabamento, que se dá com operações de acabamento molhado, que compreende os tratamentos de desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe, a secagem, o pré acabamento e o acabamento (GUTTERRES, 2020).

2.1.1 Tingimento do Couro

O tingimento é a etapa responsável por definir a cor do couro, com a finalidade de adequar sua cor e aspecto e uniformizar a peça. Para um bom controle da cor, é necessário ter um bom controle dos fatores que podem afetar o processo, sendo eles temperatura, volume do banho, dimensões do fulão (máquina cilíndrica rotativa responsável pela agitação do couro junto de substâncias químicas), tipo de corante, tipo de curtimento e recurtimento (BECKER, 2010).

O tingimento é realizado no acabamento molhado e é feito principalmente em fulões. Nesse processo, ocorre a atuação de diferentes forças: ação de forças de atração entre íons formando-se uniões salinas, ação de forças de enlace que atuam dando lugar à formação de pontes de hidrogênio e os processos de desidratação e secagem, nos quais prevalecem forças de curto alcance que permitem uma combinação adicional entre o corante e o couro (GUTTERRES, 2020).

A escolha do corante também é muito importante para manter a qualidade do produto final. Os corantes são substâncias naturais ou sintéticas, coloridas e solúveis em água em condições normais. São solúveis em meio ácido, neutro ou básico, e possuem uma estrutura molecular não saturada, sendo considerados eletricamente instáveis. São substâncias capazes de conferir sua própria cor ao material ao qual se fixam (GOMES, 2014).

Os corantes podem ser classificados em corantes aniônicos: corantes ácidos, diretos, corantes especiais para couros e corantes complexo-metálicos 1:1 e 1:2; e corantes catiônicos: corantes básicos. Os mais utilizados na indústria coureira são os corantes ácidos, principalmente no tingimento de couro curtido ao cromo. São utilizados para o tingimento em profundidade e oferecem uma ampla variedade de cores. Por terem caráter aniônico, têm alta afinidade com couros com carga catiônica e devem ser aplicados em meios ácidos devido à presença do grupo sulfonato (GOMES, 2014).

Para garantir que bons resultados sejam alcançados nesta etapa, o tingimento ocorre com água e corantes em excesso, gerando efluentes coloridos (COVINGTON, 2011). Devido a problemas de afinidade do corante com a superfície do couro, dificuldade de difusão e fixação e equilíbrio, apenas uma porcentagem do corante se fixa ao couro. Estima-se que de 1 a 10% do corante que é adicionado não se fixa ao couro e permanece no efluente (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Os efluentes gerados no acabamento molhado, devido à presença de corantes e outros produtos, quando lançados nos corpos hídricos impedem a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, diminuindo a atividade fotossintética e afetando a fauna e a flora. Além disso, apresentam toxicidade devido à presença dos óleos, agentes recorrentes, corantes, sais de cromo, ácidos e bases (PICCIN, 2013). Devido à complexidade do efluente, os tratamentos convencionais podem não ser o suficiente para a adequação do efluente aos padrões determinados.

2.2 Características do tratamento dos efluentes e dos resíduos do processo de curtimento

Os tratamentos convencionais são normalmente utilizados na indústria do couro. Eles podem ser divididos em primários, secundários e terciários. No tratamento primário é feito o processo físico-químico por meio da coagulação-floculação do efluente. Geralmente, utilizam-se coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio, a fim de reduzir a DQO (Demanda Química de Oxigênio), sólidos suspensos e remover substâncias tóxicas (GUTTERRES, 2020).

No tratamento secundário, os processos biológicos reduzem o conteúdo orgânico e alguns nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, porém efluentes com alta concentração de taninos podem inibir o processo (GUTTERRES, 2020). Na indústria do couro utiliza-se bastante o sistema de lodo ativado, quando ocorre a depuração da matéria orgânica pela ação de microrganismos aeróbicos (VON SPERLING, 1997). Esse sistema é uma boa opção para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que depende apenas da ação dos microrganismos para o perfeito funcionamento, e promove uma remoção da carga poluente, deixando o efluente dentro dos padrões adequados para o lançamento.

O tratamento terciário é realizado com o intuito de alcançar o aprimoramento do efluente, mesmo que após o tratamento secundário, na maioria dos casos, o efluente já esteja adequado para ser lançado de volta aos corpos hídricos. É composto de operações complementares, visando a remoção de poluentes específicos que não tenham alcançado os padrões de emissão exigidos pela legislação. A maior parte dos curtumes no Rio Grande do Sul não utiliza o tratamento terciário (BAUR, 2012).

Os curtumes gaúchos realizam um tratamento convencional dos efluentes. Esse processo segue um pré-tratamento, o qual remove areia, cascalho, fibras e substâncias flutuantes, e precede o tratamento físico-químico e/ou biológico. Esses processos são eficientes na remoção da maioria dos poluentes gerados, deixando o efluente adequado à legislação em termos de cloretos, cálcio, sulfetos, cromo, sólidos totais, pH, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO. Todavia, os processos convencionais não são eficientes na remoção de alguns contaminantes, como os corantes utilizados na etapa de tingimento (PICCIN, 2013).

2.2.1 Características do efluente líquido: pH, turbidez, cor

As principais características dos efluentes de curtume são as elevadas DBO e DQO, possuir sólidos em suspensão, nitrogênio orgânico, sulfetos e cromo, todos com altos teores no efluente do processo (GUTTERRES, 2020). A maior parte desses compostos pode ser removida por meio de tratamentos primários e secundários. Todavia, compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos provenientes do processo ainda são de difícil tratamento em curtumes.

O órgão que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos no Brasil é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Em 2005 foi publicada a Resolução CONAMA nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e cita as condições e padrões de lançamento dos efluentes. Para o lançamento de efluentes deve-se ter a ausência de materiais flutuantes. Para águas de classe I, tem-se um máximo de turbidez de até 40 unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

No estado do Rio Grande do Sul, a resolução nº 355/2017 do CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente) determina que a faixa de pH do efluente deve estar entre 6,0 e 9,0, enquanto a temperatura não deve ser superior a 40 °C. Com relação aos corantes, essa legislação não define padrões de emissão para cor, porém o efluente não pode conferir mudança de coloração ao corpo d'água receptor.

2.3 Tratamento Físico-químico

O tratamento por meio de processos físico-químicos tem como objetivo reduzir os sólidos suspensos, coloides, matéria flutuante, cor e compostos tóxicos. As principais técnicas utilizadas são a coagulação-floculação, precipitação e sedimentação. Os processos físico-químicos, geralmente, são associados aos processos biológicos, visando elevar a eficiência do sistema, e removem ou transformam a matéria refratária e compostos indesejáveis, possibilitando a oxidação biológica (GEWEHR, 2012).

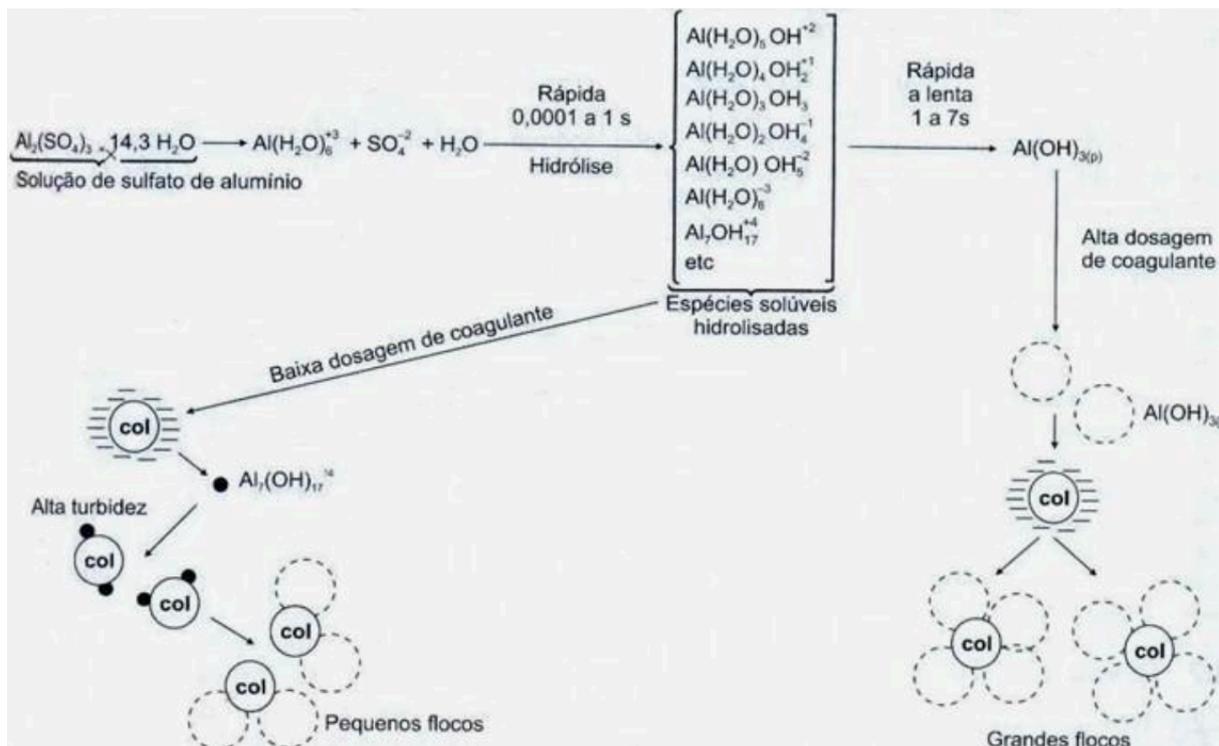
2.3.1 Coagulação-floculação

A técnica de tratamento de efluentes escolhida depende da qualidade da água que se deseja obter. Nesse caso, com a finalidade de remover substâncias coloidais, ou seja, material sólido suspenso (turbidez) e/ou dissolvido (cor), os métodos convencionais selecionados são à base de coagulação-floculação-sedimentação (VAZ, 2010).

A coagulação é um mecanismo de desestabilização das partículas coloidais. Essas partículas apresentam carga residual negativa na água e ao se aproximarem, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração (Forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática), impedindo a agregação de partículas e a consequente formação de flocos. Quando o coagulante é adicionado, ocorre a hidrólise e a reação com alcalinidade, formando hidróxidos, compostos com carga residual positiva. Uma vez que as partículas em suspensão apresentam cargas negativas em sua superfície, os íons formados na hidrólise do coagulante desestabilizam tais partículas, reduzindo o potencial zeta até próximo de zero (ponto isoelétrico), o que permite a aproximação e aglomeração de partículas (DI BERNARDO, 2005).

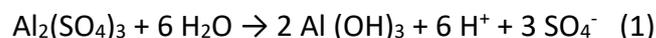
A coagulação pode ser considerada como resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, e varredura (DI BERNARDO, 2005). No mecanismo de adsorção e neutralização, com a dissolução do coagulante, os cátions neutralizam a carga negativa do colóide antes da formação visível do floco, sendo a agitação rápida bastante efetiva nessa etapa. Microflocos são formados, os quais retêm a carga positiva na faixa ácida devido à adsorção de H^+ (ECKENFELDER, 1989). O mecanismo de varredura depende da quantidade de coagulante adicionada, do pH da mistura e da concentração de alguns íons na água, para que ocorra a formação de precipitados do tipo $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$. Geralmente, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente do que os flocos obtidos pelo mecanismo de adsorção e neutralização (DI BERNARDO, 2005). Esses mecanismos de coagulação estão ilustrados na Figura 1.

Figura 1: Caminhos para a coagulação por adsorção-neutralização e por varredura utilizando sulfato de alumínio.



Fonte: Di Bernardo, 2005.

Os coagulantes são sais inorgânicos que se dissociam em solução aquosa. O sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) é um dos coagulantes mais utilizados na indústria. Quando acrescentado à água, libera os cátions Al^{3+} que neutralizam as cargas negativas das impurezas e formam o hidróxido de alumínio, responsável pela formação dos flocos de acordo com a reação química (1):



A floculação é um processo físico que ocorre em sequência à coagulação. É baseado na ocorrência de choques entre as partículas formadas na coagulação, de modo a produzir

outras de maior volume e densidade, as quais são chamadas de flocos. A formação de bons flocos está diretamente relacionada à adição de uma dosagem adequada de coagulante. Em pequenas doses, o ponto isoelétrico não é atingido e não ocorre floculação considerável; já o coagulante em excesso, pode reverter os sinais das cargas presentes no meio, levando a uma nova estabilização (GEWEHR, 2012).

Para auxiliar o processo de floculação, podem ser adicionados polímeros. Eles promovem a aglutinação das partículas em suspensão no meio e conseqüentemente seu aumento de massa. Os polímeros naturais ou sintéticos são chamados de polieletrólitos, apresentam cadeia molecular longa e um agrupamento de cargas elétricas distribuídas assimetricamente ao longo da molécula, podendo ser positivas (polieletrólitos catiônicos), negativas (polieletrólitos aniônicos) ou nulas (polieletrólitos não iônicos) (DUROUDIER, 2016).

2.3.2 Cargas dos poluentes e produtos

A caracterização das impurezas do efluente é fundamental para realizar uma boa coagulação. Por se tratar de um processo convencional para o tratamento de efluentes, a coagulação-floculação conta com uma ampla variedade de coagulantes e floculantes disponíveis no mercado, podendo assim utilizar o produto mais adequado às características físico-químicas do efluente.

Os efluentes de curtume, originalmente, apresentam uma carga negativa em decorrência da matéria orgânica. Todavia, ao longo do processamento são adicionados diversos produtos, como ácidos, corante, tanino e óleos, o que pode alterar a carga do efluente.

2.3.2.1 Coagulantes

- Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio é um coagulante do tipo mineral. Os coagulantes minerais apresentam como vantagem ter grande faixa de aplicação e baixo custo (SNF FLOERGER, 2011). Quando em contato com a água, o sulfato de alumínio libera o íon Al^{3+} , conferindo uma carga positiva a este coagulante (DI BERNARDO, 2005). Amplamente utilizado em ETES (estações de tratamento de esgoto), apresenta uma boa interação com o caráter aniônico da matéria orgânica do efluente.

- Poliamina

É um dos coagulantes orgânicos disponíveis no mercado. Tem como vantagem a baixa dosagem e o fato de não sofrer com a variação de pH. Apresenta um caráter catiônico e um alto grau de afinidade com as partículas coloidais que são rodeadas por partículas de caráter aniônico, causando uma desestabilização de carga (SNF FLOERGER, 2011). É um coagulante de alto peso molecular, podendo funcionar também como floculante.

2.3.2.2 Floculantes

Os floculantes apresentam um alto peso molecular (longa cadeia monomérica). A partir de seus conteúdos de cargas, fixam as partículas desestabilizadas ao longo de sua cadeia polimérica, aumentando o tamanho das partículas presentes e formando assim os flocos (SNF FLOERGER, 2011).

Os principais floculantes são determinados de polieletrólitos, polímeros de alta massa molecular que podem apresentar, ou não, regiões ionizáveis em sua cadeia. Os polímeros aniônicos são polieletrólitos carregados negativamente, os catiônicos apresentam carga positiva e os não-iônicos não possuem carga. Comercialmente são fornecidos na forma granular, necessitando de agitação intensa para uma dissolução satisfatória, sendo eficientes em baixas dosagens (ENTRY, 2002).

2.3.3 Sedimentação

A sedimentação é uma operação unitária que utiliza a força da gravidade sobre as partículas suspensas para a deposição das mesmas no fundo de tanques. Os sólidos sedimentam na base do decantador, de onde são removidos como lodo, enquanto o efluente clarificado decanta pelo vertedouro. Por apresentar uma facilidade operacional, é a técnica de separação sólido-líquido mais utilizada nas ETEs de curtumes em operação no Brasil (AZEVEDO, 2013).

No processo de sedimentação, a maior parte das partículas vai sedimentar pela ação da gravidade dentro de um determinado tempo. Partículas com densidade maior do que 1000 kg.m^{-3} tendem a sedimentar, enquanto partículas com densidade abaixo desse limite tendem a flotar (MIHELIC; ZIMMERMAN, 2015).

2.3.4 Características do lodo da ETE

O lodo produzido em curtume é constituído de materiais orgânicos de origem animal e de sais inorgânicos, entre eles nitrogênio, cálcio, enxofre, fósforo, magnésio e potássio (MARTINES, 2005). Tem em sua composição também Al(OH)_3 e impurezas suspensas removidas da água, e deve ser tratado e disposto conforme regulamentação específica para este tipo de resíduo de acordo com a NBR 10.004:2004.

3 Materiais e Métodos

Nesta seção iremos abordar os materiais utilizados nos experimentos, bem como os métodos utilizados, os quais foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente, o LACOURO, situado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI).

3.1 Efluente simulado

3.1.1 Lodo

O lodo utilizado na produção do efluente sintético é proveniente da estação de tratamento de efluentes (ETE) do curtume Krummenauer (Portão, RS/Brasil) coletado após o processamento do efluente das etapas de acabamento, após o tratamento primário e secundário. O lodo foi moído manualmente, seco em estufa a 100 °C, macerado e uniformizado quanto ao tamanho de partículas. Utilizou-se o material que passou pela peneira Tyler 200 para a simulação do efluente (Figura 2).

Figura 2: Lodo seco antes e depois de passar pela peneira Tyler 200.

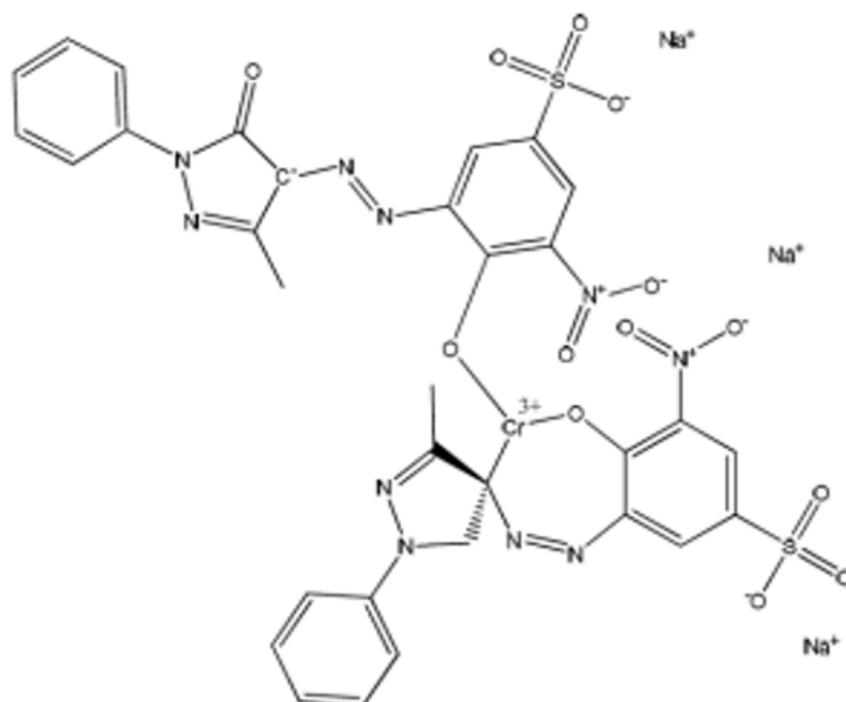


Fonte: da autora, 2023.

O lodo utilizado foi caracterizado por meio das análises de carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total.

3.1.2 Corante Vermelho Ácido 357

O corante utilizado no processo foi o Vermelho Ácido 357 – Baygenal Vermelho GT, da empresa Lanxess (CAS 57674-14-3). Sua fórmula química é $C_3H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$ e sua estrutura pode ser observada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura química do corante vermelho ácido 357.

Fonte: Piccin, 2013.

3.2 Reagentes e equipamentos

Os reagentes de materiais utilizados no presente trabalho foram:

- Sulfato de alumínio P.A - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \text{H}_2\text{O}$;
- Acquafloc PO - Comercial;
- Ácido sulfúrico - Reagente analítico - 95% H_2SO_4 ;
- Hidróxido de Sódio - Reagente analítico - 95% NaOH ;
- Polímero Aniônico - Comercial
- Polímero Catiônico – Comercial

Nos experimentos ainda foram usadas pipetas, peras, béqueres, provetas graduadas, balões volumétricos e frascos de polietileno para armazenar o lodo e o clarificado.

Os equipamentos disponíveis e empregados no presente trabalho foram:

- *Jar Test* marca PoliControl, modelo FlocControl com 6 jarros;
- pHmetro marca Digimed, modelo DM22;
- Turbidímetro marca Hanna, modelo HI88703;
- Espectrômetro marca Pró-Análise, modelo 1600A;
- Balança analítica marca Edutec.

3.3 Ensaio de Coagulação-floculação

3.3.1 Preparação do efluente simulado

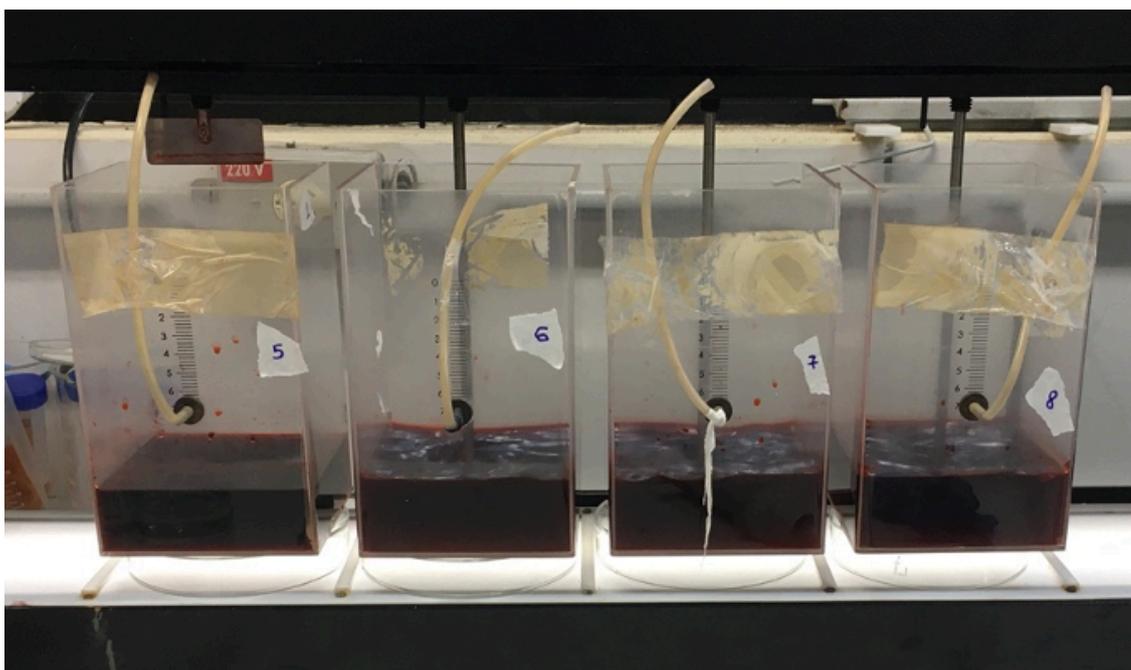
Foram pesadas alíquotas de 3 g do Corante Vermelho Ácido 357 e diluídas em 2 L de água deionizada. A quantidade de corante foi baseada em uma formulação típica do processo de tingimento, no qual se usa 3% de corante e 100% de água sobre o peso de couro a ser tingido. Por se tratar de um efluente, considerou-se que 5% desse corante não se fixaria ao couro, conforme média apresentada na literatura em que de 1-10% do corante não se fixa ao couro. A partir dessas considerações chegou-se no valor de 1,5 g/L de corante, que equivale a 5% dos 3% aplicados na etapa de tingimento.

Para os ensaios, em cada jarro, foram adicionados 500 ml da solução de corante, junto com 0,5 g de lodo peneirado. O lodo foi adicionado para que o efluente sintetizado apresentasse carga orgânica e aspecto físico equivalente ao que se pode encontrar nos efluentes reais devido à presença de produtos químicos utilizados (óleos, surfactantes, corante, recurtentes) e à matéria orgânica do couro. A mistura contendo corante e o lodo foi submetida a uma agitação de 250 rpm para homogeneização da solução.

3.3.2 Ensaio em Jar Test

Após a preparação do efluente simulado, seguiu-se para os Testes de Jarros – *Jar Test* (Figura 4). O *Jar Test* é um procedimento bastante utilizado nas estações de tratamento de água e efluentes para a determinação de dosagens ótimas dos coagulantes. É composto por seis recipientes retangulares, cada um com um agitador e controle de velocidade de rotação geral.

Figura 4: Ensaio de simulação em jarros do efluente simulado.



Fonte: da autora, 2023.

Para a realização das análises no equipamento foram preparados os seguintes reagentes:

- Solução de sulfato de alumínio a 100 g.L⁻¹;
- Solução de poliamina a 100 g.L⁻¹;
- Hidróxido de sódio e ácido sulfúrico (para ajuste de pH);
- Solução de polímero aniônico a 0,025 g.L⁻¹;
- Solução de polímero catiônico a 0,025 g.L⁻¹.

Os ensaios em *Jar Test* permitiram testar a polaridade dos coagulantes em questão, a polaridade dos floculantes e determinar a concentração ideal do melhor coagulante. O sulfato de alumínio foi utilizado em concentrações de 168, 336, 400, 800, mg.L⁻¹ e a poliamina em 200 e 400 mg.L⁻¹ na presença de ambos floculantes. Posteriormente o sulfato teve sua concentração aumentada e variou entre 1 e 6 g.L⁻¹ utilizando o floculante de melhor desempenho. A execução dos ensaios ocorreu nos parâmetros de velocidade de rotação usualmente utilizadas nos ensaios de coagulação-floculação com as seguintes condições:

- Etapa 1: Velocidade de rotação do equipamento a 150 rpm, durante 2 minutos (adicionou-se sulfato de alumínio nessa velocidade e ajustou-se o pH para 7);
- Etapa 2: Velocidade de rotação do equipamento a 40 rpm, durante 10 minutos (adicionou-se o polímero nessa velocidade de rotação);
- Etapa 3: Desligou-se o equipamento e deixou-se as amostras decantando por 20 minutos.

Ao longo do teste observou-se o tamanho dos flocos, a quantidade e a rapidez para sedimentação. Ao final dos 20 minutos de sedimentação, foram coletadas duas alíquotas: uma com o efluente clarificado do topo do jarro e outra do lodo formado no fundo do recipiente. Realizou-se análises de turbidez, pH, espectro e COT (carbono orgânico total) para fins de comparação. Os parâmetros aplicados em cada um dos experimentos podem ser conferidos na Tabela 1.

Tabela 1: Experimentos para determinação do coagulante.

Lodo (g)	Corante (g)	Coagulante	Conc. (mg.L ⁻¹)	Polímero	Conc. (mg.L ⁻¹)	Agitação Rápida		Agitação Lenta		Tempo de Sedimentação (min)
						Velocidade (rpm)	Tempo (min)	Velocidade (rpm)	Tempo (min)	
0,5	0,75	Sulfato	168	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	168	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	336	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	336	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	400	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	400	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	800	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Sulfato	800	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Poliamina	200	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Poliamina	200	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Poliamina	400	Catiônico	0,05	150	2	40	10	20
0,5	0,75	Poliamina	400	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20

Fonte: da autora, 2023.

Tabela 2: Experimentos para determinação da concentração do coagulante.

Lodo (g)	Corante (g)	Coagulante	Conc. (mg.L ⁻¹)	Polímero	Conc. (mg.L ⁻¹)	Agitação Rápida	Agitação Lenta	Velocidade (rpm)	Tempo (min)	Velocidade (rpm)	Tempo (min)	Tempo de Sedimentação (min)
						Velocidade (rpm)	Tempo (min)					
0,5	0,75	Sulfato	2.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	
0,5	0,75	Sulfato	3.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	
0,5	0,75	Sulfato	4.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	
-	0,75	Sulfato	4.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	
0,5	0,75	Sulfato	5.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	
0,5	0,75	Sulfato	6.000	Aniônico	0,05	150	2	40	10	20	20	

Fonte: da autora, 2023.

3.4 Análises físico-químicas

3.4.1 Turbidez

Foram realizadas análises de turbidez pelo método de medição em unidades nefelométricas de turbidez, NTU (APHA, 2005). O método foi usado para avaliar a eficiência dos diferentes coagulantes e floculantes aplicados na remoção de sólidos suspensos no efluente, bem como determinar a concentração ótima de coagulante.

O turbidímetro foi calibrado com soluções padrões antes de começarem as análises. Após cada ensaio, as amostras ficaram decantando por 20 minutos até que o clarificado fosse extraído em uma alíquota e analisado no turbidímetro.

3.4.2 pH

Para as medições de pH foi utilizado o método potenciométrico conforme descrito em APHA (2005).

O aparelho foi calibrado com soluções tampão de pH 3,0, 7,0 e 10,0. O pH foi medido no instante inicial de cada ensaio, após a adição do coagulante, ajustado para 7 e medido após adicionar o floculante. Todas as amostras tiveram o seu pH ajustado em 7 após a adição do coagulante, pois segundo Duroudier (2016), em um pH neutro ocorre o predomínio de espécies hidróxido, quando três grupos hidroxila se associam a um cátion trivalente, nesse caso o Al³⁺, agindo por aprisionamento e formando uma espécie de precipitado com os sólidos suspensos.

3.4.3 Espectroscopia

- Calibração das soluções

A concentração de corante presente nas soluções stock e dos sistemas após o tratamento, foi medida por espectrofotometria. As soluções foram calibradas conforme a lei de Lambert-Beer, segundo a qual, a absorvância (A) é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente, sendo α a constante de proporcionalidade e C a concentração de uma espécie absorvente (SKOOG et al., 2006). A lei de Lambert-Beer é dada por:

$$A = \alpha C \quad (2)$$

A concentração utilizada foi de 10, 20 e 30 mg.L⁻¹, sendo sempre realizadas em triplicatas para cada concentração. O parâmetro α foi estimado utilizando-se a função objetivo de mínimos quadrados, conforme a Equação 2. As medidas de absorvância foram realizadas no comprimento de onda do valor de máxima absorção para o corante vermelho ácido 357, $\lambda_{\max} = 494$ nm.

- Leitura das amostras

Após o ensaio de coagulação/floculação as amostras foram deixadas para decantação por 20 minutos. Findado esse tempo, as alíquotas do clarificados foram retiradas para aferição da concentração de corante remanescente no espectrofotômetro no comprimento de onda característico do corante, sendo feitas diluições com água deionizada para as amostras que se apresentavam muito concentradas.

3.4.4 COT (carbono orgânico total)

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro mais relevante para se quantificar a matéria orgânica em uma amostra de água ou em efluentes líquidos. Pode ser composto de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico volátil (VOC) (também chamado de carbono orgânico purgável, COP), carbono orgânico suspenso (ou também carbono orgânico particulado, COPd) e carbono orgânico não-purgável (CONP).

A determinação de carbono orgânico total das amostras de efluente simulado e clarificados foi realizada na Central Analítica do DEQUI. Para a análise foram determinados o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). O COT é dado por:

$$COT = CT - CI \quad (3)$$

Após as determinações em central analítica, pôde-se calcular o COT pela Equação 3.

4 Resultados

4.1 Caracterização do lodo

O lodo residual, proveniente do tratamento de efluentes de curtume de todas as etapas, foi caracterizado por meio das análises de carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 3: Resultado da caracterização do resíduo sólido (lodo).

CT (%)	CI (%)	COT (%)
18,44±1,24	2,53±0,95	15,92±0,29

Fonte: da autora, 2023.

Esse lodo foi adicionado ao efluente sintetizado com intuito de adicionar carga orgânica ao efluente e aproximar às características do resíduo real produzido na indústria.

4.2 Determinação do Coagulante e do Floculante

Os experimentos para determinação do coagulante contaram com dois tipos: sulfato de alumínio (coagulante mineral) e a poliamina (coagulante orgânico). Ambos apresentam um caráter catiônico, logo a interação com as moléculas do efluente ocorre de maneira semelhante.

Nesses experimentos também variou-se a carga do floculante. Para todas as concentrações de coagulantes, foram realizados experimentos utilizando o polímero catiônico e o aniônico, a fim de avaliar a influência das cargas na formação dos flocos.

Os ensaios de sulfato de alumínio compreenderam concentrações entre 160 e 800 mg.L⁻¹ (valores próximos aos de referência segundo Claas e Maia (1994)). Já a poliamina foi testada nas concentrações de 200 e 400 mg.L⁻¹, visando uma comparação com o sulfato de alumínio. As concentrações de ambos os floculantes foram fixadas em 25 mg.L⁻¹.

Na Tabela 3, são apresentados os valores de turbidez inicial, residual e remoção de cada amostra para as combinações de coagulantes e floculantes.

Tabela 4: Remoção da turbidez para os ensaios com sulfato de alumínio e poliamina com os dois tipos de polímero.

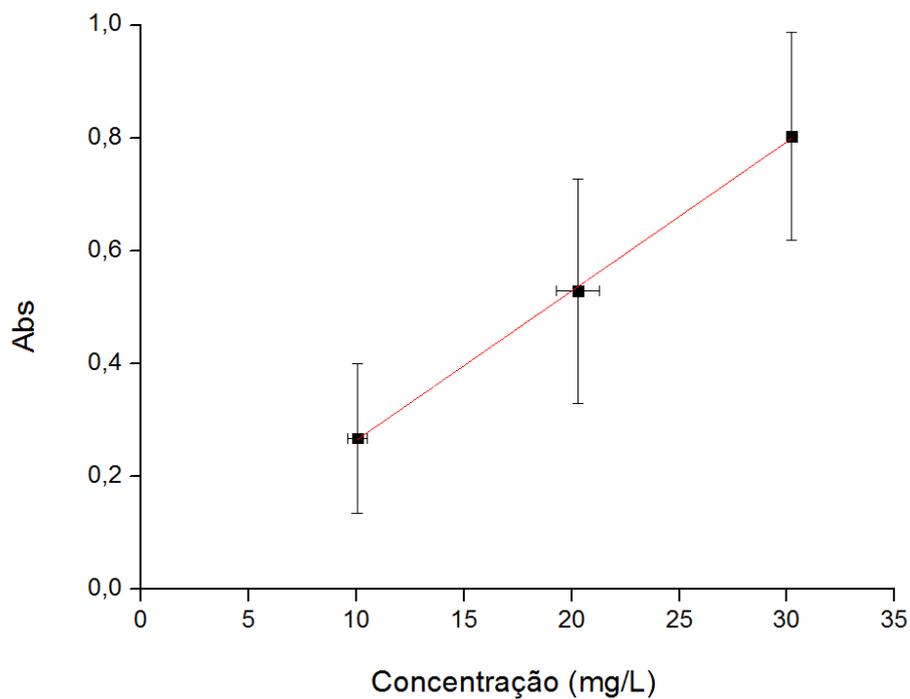
Exp.	Conc. (mg.L ⁻¹)	Carga do polímero	Turbidez (NTU)		Remoção (%)
			Inicial	Final	
Sulfato 1	168	+	343±80	1,10±0,57	99,68±0,23
Sulfato 2	168	-	380±00	0,32±0,07	99,92±0,01
Sulfato 3	336	+	400±00	0,68±0,07	99,83±0,01
Sulfato 4	336	-	370±00	0,45±0,00	99,88±0,00
Sulfato 5	400	+	270±70	1,40±0,00	99,48±0,03
Sulfato 6	400	-	347±80	0,40±0,00	99,88±0,03
Sulfato 7	800	+	363±29	0,50±0,07	99,86±0,03
Sulfato 8	800	-	297±72	0,26±0,00	99,93±0,01
Poliamina 1	200	+	387±37,95	1,90±0,00	99,51±0,05
Poliamina 2	200	-	370±0,00	0,60±0,29	99,84±0,07
Poliamina 3	400	+	383±14,34	2,10±0,07	99,43±0,02
Poliamina 4	400	-	357±14,34	0,55±0,07	99,85±0,02

Fonte: da autora, 2023.

Os resultados mostram que ambos os coagulantes analisados apresentam uma baixa turbidez residual, indicando altas remoções de sólidos suspensos, adequando-se aos padrões exigidos pelo CONSEMA. Apesar do lodo ser polivalente devido à mistura de diversos compostos e soluções com variadas cargas, a interação entre os coagulantes catiônicos e a matéria orgânica negativamente carregada do lodo foi expressiva.

Tanto o polímero catiônico, quanto o aniônico apresentaram resultados satisfatórios. Entretanto, as remoções do polímero aniônico apresentaram uma turbidez residual mais baixa. Uma hipótese é de que o coagulante positivo interagiu com a matéria orgânica negativa do lodo, e o floculante aniônico com as partículas positivamente carregadas do lodo, oferecendo uma coagulação-floculação abrangente para um lodo polivalente.

A remoção de corante de cada amostra foi estipulada por meio de análise no espectrofotômetro. Para determinar as concentrações de corante, foi necessária a construção de uma curva de calibração a partir da leitura da absorbância para três concentrações conhecidas, de 10, 20 e 30 mg.L⁻¹. Com essas concentrações e respectivas absorbâncias, traçou-se a curva de calibração para o corante, que pode ser conferida na Figura 5.

Figura 5: Curva de calibração para o corante utilizado.

Fonte: da autora, 2023.

Conhecida a inclinação da reta, mediu-se a absorbância das amostras antes e depois dos ensaios para determinar a concentração de corante e sua respectiva remoção. A Tabela 4 mostra os resultados para a remoção de corante em função das combinações de coagulantes e floculantes.

Tabela 5: Remoção de corante para os ensaios com sulfato de alumínio e poliamina com os dois tipos de polímero.

Exp.	Conc. (mg.L ⁻¹)	Carga do polímero	Concentração de corante (mg.L ⁻¹)		Remoção (%)
			Inicial	Final	
Sulfato 1	168	+	1499,9	1168,12±0,52	22,12±5,87
Sulfato 2	168	-	1499,9	1173,94±87,99	21,73±1,02
Sulfato 3	336	+	1499,9	1172,38±15,28	21,84±10,83
Sulfato 4	336	-	1499,9	1170,18±162,48	21,98±5,18
Sulfato 5	400	+	1499,7	1137,93±7,30	24,12±0,49
Sulfato 6	400	-	1499,7	1188,92±457,84	20,72±30,53
Sulfato 7	800	+	1499,7	1141,14±362,79	23,91±10,77
Sulfato 8	800	-	1499,7	1143,58±161,54	23,75±0,03
Poliamina 1	200	+	1501,1	1002,20±77,68	33,24±5,18
Poliamina 2	200	-	1501,1	862,43±16,00	42,55±1,07
Poliamina 3	400	+	1501,1	1011,94±4,44	32,59±0,30
Poliamina 4	400	-	1501,1	871,35±5,78	41,95±0,38

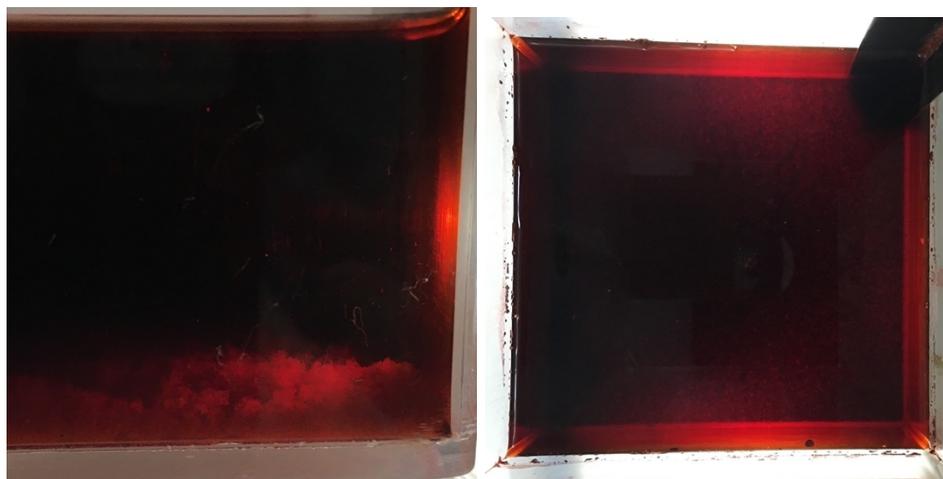
Fonte: da autora, 2023.

Nos ensaios que tiveram sulfato de alumínio como coagulante, o aumento da concentração não apresentou mudança significativa, mantendo-se no mesmo patamar entre 21 e 25% de remoção de corante. Ao passo que se forem comparados os dois tipos de polímero, na presença do sulfato de alumínio, também não apresentaram diferenças relevantes.

Já nos experimentos com a poliamina, pode-se notar uma melhora na remoção de corante, elevando-se para uma faixa de 32 até 42% de remoção. Na presença da poliamina, o polímero aniônico obteve um melhor desempenho para remoção dos sólidos dissolvidos.

Como era esperado, a coagulação-floculação não apresentou resultados satisfatórios para a remoção do corante. Além de uma alta concentração ao final do ensaio, obteve-se também um efluente com cor bastante aparente, o que não está de acordo com os padrões para lançamento de efluentes segundo o CONSEMA, que diz que o efluente não pode conferir mudança de coloração ao corpo d'água receptor. A Figura 6 ilustra a forte presença de cor mesmo após os 20 minutos de sedimentação.

Figura 6: Vista lateral e superior, respectivamente, do efluente com cor após o processo de coagulação-floculação-sedimentação.



Fonte: da autora, 2023.

Apesar de os resultados para remoção de corante na presença da poliamina terem sido mais satisfatórios, optou-se por dar seguimento aos experimentos utilizando o sulfato de alumínio, por ser em geral mais barato, disponível e mais utilizado na indústria. O mecanismo de coagulação apresentado por ele tem uma maior eficiência comprovada. Para o floculante, decidiu-se seguir com o aniônico, por apresentar flocos maiores e com maior densidade aparente tanto na presença do sulfato, quanto da poliamina.

4.3 Determinação da Dosagem do Coagulante

Após a escolha do sulfato de alumínio como coagulante e do polímero aniônico como floculante, seguiu-se para a determinação da dosagem ótima do coagulante. Após os primeiros experimentos e novas pesquisas na literatura, constatou-se que a quantidade de sulfato de alumínio era muito baixa. Para uma boa coagulação por varredura, mecanismo pelo qual os flocos obtidos são maiores e sedimentam mais facilmente, é necessária uma alta dosagem de coagulante (DI BERNARDO, 2005).

Os experimentos para determinação da dosagem ótima do sulfato de alumínio compreenderam uma faixa entre 1 e 6 g.L⁻¹, tiveram a adição de polímero aniônico como floculante e o pH novamente ajustado em 7. A Tabela 5 mostra os valores de turbidez inicial, residual e a remoção para cada concentração.

Tabela 6: Remoção da turbidez para os ensaios com sulfato de alumínio 1-6 g.L⁻¹ com polímero aniônico.

Sulfato (g.L ⁻¹)	Turbidez (NTU)		Remoção (%)
	Inicial	Final	
1	463,3±87,24	0,5±0,19	99,87±0,06
2	422,5±50,94	0,45±0,06	99,89±0,02
3	385±47,74	0,34±0,08	99,91±0,02
4	385±9,19	0,25±0,17	99,94±0,04
5	370±12,99	0,36±0,25	99,90±0,07
6	390±31,89	0,53±0,17	99,87±0,04

Fonte: da autora, 2023.

Os resultados mostraram que todas as amostras atingiram os parâmetros do CONSEMA. Como era esperado a partir de pesquisas na literatura, o aumento da concentração não apresentou uma redução na turbidez final expressiva que justificasse o aumento do reagente. Como visto em outras pesquisas, o aumento exacerbado da dosagem de coagulante pode acabar resultando na inversão das cargas eletrostáticas das partículas, aumentando as forças de repulsão entre as mesmas e aumentando novamente o potencial zeta, diminuindo a eficiência na remoção de turbidez a partir de uma certa dosagem de coagulante. Todavia, esse fenômeno não foi observado na faixa de dosagens utilizadas neste trabalho.

Avaliou-se também a remoção de corante em função do aumento da concentração de sulfato de alumínio. A Tabela 6 mostra os resultados para esta análise.

Tabela 7: Remoção de corante para os ensaios com sulfato de alumínio 1-6 g.L⁻¹ com polímero aniônico.

Sulfato (g.L ⁻¹)	Concentração de corante (mg.L ⁻¹)		Remoção (%)
	Inicial	Final	
1	1500,5	1124,85±122,17	25,04±8,14
2	1501,5	1147,65±46,70	23,57±3,11
3	1501,5	1131,84±242,82	24,62±16,17
4	1501,5	1144,90±339,26	23,75±22,59
5	1500,5	1129,07±228,20	24,75±15,21
6	1500,5	1101,18±84,05	26,61±5,60

Fonte: da autora, 2023.

Quanto à remoção de corante, o aumento da concentração de sulfato de alumínio também não impactou na remoção dos sólidos dissolvidos responsáveis pela cor do efluente. Sendo assim, é preferível manter uma dosagem baixa do coagulante buscando uma economia de reagentes.

4.4 Amostra sem lodo

A turbidez mede a dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água, representando proporcionalmente a presença de sólidos suspensos na amostra. O espectrofotômetro, por sua vez, mede a concentração de corante a partir da absorção em um determinado comprimento de onda.

Após obter-se altos percentuais de remoção de turbidez utilizando o sulfato de alumínio e a poliamina, decidiu-se testar uma amostra sem a presença de lodo, somente com corante. O objetivo era verificar a remoção de sólidos e cor do corante, desconsiderando o lodo. Utilizou-se 4 g.L^{-1} de sulfato de alumínio ajustado para pH 7 e polímero aniônico, reagentes e condições para os quais se obteve a menor turbidez residual. A Tabela 7 ilustra os resultados obtidos para a condição testada.

Tabela 8: Remoção de turbidez e de corante para o ensaio sem lodo, com 4 g.L^{-1} de sulfato de alumínio e polímero aniônico.

	Inicial	Final	Remoção (%)
Turbidez (NTU)	28±0,80	0,50±0,48	98,20±1,69
Concentração de corante (mg.L^{-1})	1500,5	1156,21±116,90	22,95±7,79

Fonte: da autora, 2023.

A turbidez inicial, que já era baixa, teve uma remoção bastante eficiente. Já a remoção de corante foi pouca, assim como nos experimentos anteriores. Esse ensaio mostrou que os sólidos suspensos do lodo não eram um problema para a remoção de corante, pois a turbidez manteve-se baixa. No entanto, a remoção de corante seguiu sendo um desafio não solucionado nos experimentos realizados.

4.5 Caracterização do sedimentado

Assim como o lodo residual, o sedimentado obtido com os processos de coagulação-floculação-sedimentação realizados foi caracterizado por meio das análises de carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 9: Resultado da caracterização do sedimentado.

Exp.	Conc. (mg/L)	Carga do polímero	CT (%)	CI (%)	COT (%)
Sulfato 1	168	+	22,19	0,73	21,46
Sulfato 2	168	-	22,71	1,14	21,57
Sulfato 3	336	+	20,56	0,24	20,32
Sulfato 4	336	-	20,66	0,01	20,64
Sulfato 5	400	+	23,72	0,01	23,71
Sulfato 6	400	-	24,12	0,82	23,30
Sulfato 7	800	+	23,17	0,04	23,13
Sulfato 8	800	-	23,97	1,18	22,79
Poliamina 1	200	+	29,95	0,01	29,94
Poliamina 2	200	-	30,25	0,00	30,25
Poliamina 3	400	+	29,86	0,00	29,86
Poliamina 4	400	-	28,95	1,30	27,65

Fonte: da autora, 2023.

Em comparação aos resultados do resíduo sólido (lodo) inicial, o percentual de COT aumentou em todos os experimentos, isso ocorreu em decorrência da sedimentação da parte orgânica já existente no lodo, do coagulante e floculante adicionados, e da porção do corante que foi removido. Já o CI do sedimentado diminuiu em comparação ao inicial, isso se deve ao fato de que o inorgânico presente no lodo foi dissolvido e não sedimentou em sua totalidade ao final do processo.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Após a realização dos experimentos e análise dos resultados, foi possível comprovar a eficiência do tratamento físico-químico no tratamento de efluentes da indústria coureira. Os altos índices de remoção de turbidez obtidos proporcionaram um clarificado quase que totalmente sem sólidos suspensos, reforçando o caráter indispensável desse modelo de tratamento.

Na comparação dos coagulantes sulfato de alumínio e poliamina, não se obteve diferenças expressivas para a remoção de turbidez. Quanto à remoção de corante, a poliamina alcançou resultados melhores, mas ainda assim fora dos padrões desejados. Apesar de tratar-se de um coagulante inorgânico e outro orgânico, as cargas de ambos são semelhantes, logo a hipótese é que tenham interagido com partes semelhantes do lodo. Para fins de determinação de dosagem ideal do coagulante, optou-se pelo sulfato de alumínio, por apresentar um mecanismo de coagulação mais eficiente e um menor custo.

O mecanismo de coagulação por varredura sugere que uma alta dosagem de coagulante leva à formação de precipitados de hidróxido de alumínio, proporcionando flocos maiores e que sedimentam mais facilmente. Todavia, os resultados obtidos na determinação de dosagem do coagulante não demonstraram mudança expressiva, mantendo um índice de remoção aproximado. De acordo com os experimentos, o ideal é a utilização de uma menor quantidade de sulfato de alumínio, como 1 g.L^{-1} , uma vez que atinge os parâmetros de turbidez residual necessários e ainda oferece uma economia de reagente.

Ao analisar-se dois tipos de floculantes com cargas opostas, verificou-se um melhor desempenho do floculante com carga oposta ao do coagulante utilizado. Os valores de turbidez residual obtidos com a utilização do polímero aniônico foram inferiores aos obtidos nos experimentos que levaram polímero catiônico, bem como os flocos apresentaram maior tamanho e densidade aparente.

Após analisar diferentes tipos e concentrações de coagulantes, e diferentes floculantes, percebeu-se que a melhor combinação para tratar o efluente em questão foi o sulfato de alumínio com o polímero aniônico. Estima-se que por tratar-se de um lodo polivalente, um coagulante com carga positiva, e um floculante carregado negativamente, conseguiram capturar as partículas de diferentes cargas no lodo, proporcionando uma coagulação-floculação completa em termos de cargas.

Apesar de ter-se obtido índices de remoção de turbidez superiores a 99%, a coagulação-floculação não foi eficiente para remoção de cor. A remoção de cor foi inferior a 42% em todos os casos, resultando em um efluente tratado quase que totalmente sem sólidos suspensos, mas com cor bastante aparente, o que não é admitido pelo CONSEMA.

Por apresentar uma composição química muito instável, o lodo é facilmente estabilizado pelo coagulante, seja ele o sulfato ou a poliamina, como pode-se perceber a partir dos resultados obtidos. Já a molécula do corante apresenta uma maior estabilidade, tornando mais difícil a sua remoção.

O tratamento físico-químico é, portanto, indispensável para o tratamento de efluentes da indústria coureira, por oferecer uma excelente remoção de partículas. Todavia, é insuficiente, uma vez que não proporcionou um clarificado límpido, o tratado ainda apresentava corante. Uma possibilidade é a aplicação de um tratamento terciário, como adsorção ou ozonização, visando a remoção do corante e adequação aos padrões de emissão exigidos pela legislação.

A maioria das estações de tratamento de efluentes no Rio Grande do Sul utiliza-se apenas do tratamento primário e secundário, o que se percebeu não ser suficiente para a remoção do corante. Na indústria são gerados outros efluentes além do efluente em questão. Uma hipótese para a remoção de cor aparente é possibilidade de mistura dos diferentes efluentes, gerando uma diluição do corante e ausência de cor aparente, adequando-se aos parâmetros exigidos pelo CONSEMA, não conferindo cor ao corpo d'água receptor.

Como sugestão para trabalhos futuros destaca-se: o estudo da utilização de um coagulante de carga diferente na presença de floculantes de ambas as cargas; estudo de cinética de sedimentação com objetivo de reduzir o tempo de sedimentação e verificar a partir de quanto tempo já é possível obter uma turbidez residual desejada; avaliar a aplicação de um tratamento terciário para a remoção de corante; e avaliar o efeito da diluição dos efluentes para a remoção do corante.

REFERÊNCIAS

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association) & WEF (Water Environmental Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. Washington: Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. 2005.

AZEVEDO, A. C. **Estudos de flotação por ar dissolvido com bomba multifásica (FAD-B) e sedimentação lamelar (SL) no tratamento de água bruta para abastecimento público (Canoas-RS)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

BAUR, L. **Estudo de identificação de nitrogênio em efluentes de curtume**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

BECKER, A. L. **Controle e formulação de cor na indústria coureira**. Revista do Couro 211, 34-37, 2010.

CHRISTIE, R. M. Colour chemistry. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.

CICB. Estudo de Competitividade do Setor de Curtumes do Brasil.

CLAAS, Isabel Cristina; MAIA, Roberto Augusto Moraes. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume. Porto Alegre: SENAI, 1994.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> > Acesso em: julho, 2023.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente, 2017. Resolução no 355, de 19 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: < <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf> > Acesso em: julho, 2023.

COVINGTON, A. D. Tanning Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, v. 1, 2005.

DUROUDIER, J. P. Liquid-Solid Separators. London, UK. Elsevier, 2016.

ECKENFELDER W. Industrial water pollution control. 2ed., 1989.

ECYCLE. Perigo Colorido: azocorantes podem trazer problemas à saúde.

ENTRY, J. A.; SOJKA, R. E.; WATWOOD, M.; ROSS, C. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. Environment Pollution, 2002.

GEWEHR, A. G. **Tratamento por coagulação-floculação de lixiviado bruto de aterro sanitário com e sem pré-tratamento biológico em reator sequencial em batelada.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

GOMES, C. S. **Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GUTTERRES, Mariliz. **Tecnologia do Couro para Engenharia Química.** Departamento de Engenharia Química, UFRGS, 2020.

GUTTERRES, Mariliz. Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo II.

GUTTERRES, Mariliz. Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo III.

GUTTERRES, Mariliz. Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo IV.

JUNIOR, B.; XIMENES, L. Produção E Perspectiva Do Setor De Couro E Calçados Do Brasil, Nordeste, Ceará E Bahia. **Caderno Setorial ETENE**, Ano 5, N° 148, janeiro, 2021.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A., BRILLAS, Enric. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review." *Applied Catalysis B: Environmental* 87, no. 3-4 (2009): 105-145.

MIHELICIC, James R; ZIMMERMAN, Julie Beth. **Engenharia Ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto.** 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

OLIVEIRA, H. A. **Avanços na remoção de íons, micro e nano partículas de suspensões aquosas usando cloreto férrico e amido gelatinizado.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

PICCIN, J. S. **Resíduo Sólido Da Indústria Coureira Como Adsorvente Alternativo De Corantes.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PRETTO, Felícia. História do Couro: O Tecido mais Antigo do Mundo.

SCULP, Leather Store. História do Couro - Parte 1 – Antiguidade.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Thomson, 2006.

SNF FLOERGER (França) (Comp.). Water Soluble Polymers. 2009. Disponível em: <<http://www.skillsquimica.com.br/>>. Acesso em: jul. 2023.

SNF FLOERGER (França) (Comp.). Coagulation and Flocculation. 2011. Disponível em: <<http://www.skillsquimica.com.br/>>. Acesso em: jul. 2023.

VAZ, L. et al. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** *Eclética Química*, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.

VON SPERLING, M. Lodos ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1997