



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



# **Polimento de Efluente de Tratamento de Emulsões Oleosas por Coagulação/Floculação e Oxidação**

*Autor: Amanda Moschen*

*Orientador: Liliana Amaral Féris*

Porto Alegre, janeiro de 13

## Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Poluentes presentes no efluente tratado	2
2.2	Processo de coagulação e floculação	2
2.2.1	Mecanismos de coagulação	4
2.2.2	Tipos de coagulantes/floculantes	5
2.3	Processo de Oxidação por Reagente de Fenton	8
2.3.1	Efeitos sobre a eficiência da reação	9
3	Metodologia	11
3.1	Caracterização do Efluente	11
3.2	Processo de coagulação e floculação	12
3.2.1	Metodologia	12
3.2.2	Reagentes	13
3.2.3	Métodos	14
3.3	Processo de Oxidação por Reagente de Fenton	14
3.3.1	Metodologia	14
3.3.2	Reagentes	15
3.3.3	Métodos	15
4	Resultados	17
4.1	Ensaio de coagulação/floculação	17
4.2	Ensaio de Oxidação por Reagente de Fenton	24
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
5.1	Ensaio de coagulação/floculação	29
5.2	Ensaio de Oxidação por Reagente de Fenton	29
6	Referências	31

---

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Carlos e Ivanyr, e meu irmão Fernando pelo incentivo durante todo o curso e pelo carinho, mesmo à distância.

À minha orientadora, professora Liliana Amaral Féris, pelo apoio, pela paciência e pela orientação, que permitiram finalizar este trabalho.

Aos engenheiros Mario Saffer e Guilherme Duarte pela confiança, amizade e aprendizado adquirido.

Ao sr. Luiz Carlos Madureira pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos amigos e colegas que tornaram mais fácil essa jornada.

## Resumo

O tratamento de efluentes industriais é uma atividade obrigatória de acordo com a legislação federal e estadual, podendo o tratamento de alguns resíduos ser bastante complexo devido à sua natureza. No presente estudo, com o propósito de aprimorar o tratamento dos resíduos de uma empresa do Rio Grande do Sul, foram realizados experimentos visando à introdução de técnicas adicionais ao processo atualmente utilizado pela empresa. Os resíduos, em sua maioria, são emulsões oleosas, constituídas de fluidos de usinagem, com uma grande fração de água. Objetivou-se a redução das concentrações de DQO. As técnicas de coagulação e oxidação foram estudadas, a fim de encontrar a técnica mais compatível para o tratamento e as dosagens ótimas de reagentes a serem utilizadas. O processo de coagulação é utilizado, principalmente, para a remoção de material em suspensão ou coloidal. Na oxidação por reagente de Fenton, o peróxido de hidrogênio é empregado para a geração de radicais hidroxila, que podem oxidar os compostos orgânicos presentes no efluente a ser tratado. Os ensaios utilizando coagulante a base de aminas e floculante apresentaram boa clarificação do efluente e o menor volume de lodo entre os coagulantes testados. A média de remoção de DQO nos ensaios com esses reagentes foi de 47%. O tratamento por oxidação apresenta eficiência de remoção de DQO em torno de 50%, mas torna a operação da ETE complexa. A coagulação atingiu uma remoção de 52%, mas são necessários estudos adicionais para refinar a dosagem de coagulante utilizada.

Palavras-chave: tratamento, coagulação, oxidação, efluentes industriais

## Lista de Figuras

Figura 1: Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Pavanelli, 2001). .....	4
Figura 2: Fluxograma simplificado do tratamento de resíduos emulsionados.....	11
Figura 3: Equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado nos ensaios.....	13
Figura 4: Aspectos visuais da solução final clarificada resultante dos ensaios com: (a) efluente antes do ensaio, (b) Acquapol OF,(c) Acquapol FLOC, (d) Acquapol T832 (400 e 600 ppm), (e) Acquapol T832 (800 e 1000 ppm), (f) Sulfato ferroso, (g) Sulfato de alumínio férrico, (h) Sulfato de alumínio isento de ferro, (i) Acquapol C1 18, (j) Acquapol S5T, (k) Sulfloc 1001, (l) Sulfloc 2000. ....	20
Figura 5: Aspecto visual ao término dos ensaios sem adição de floculante, com reagente Acquafloc FLC com dosagens de: (a)400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1000 ppm, (e) 1200 ppm e (f) 1400 ppm. ....	22
Figura 6: Aspecto visual ao término dos ensaios com adição de 5 ppm de floculante, com reagente Acquafloc FLC com dosagens de: (a)400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1000 ppm, (e) 1200 ppm e (f) 1400 ppm. ....	23
Figura 7: Aspecto ao final dos ensaios com 5 ppm e 10 ppm de floculante.....	23
Figura 8: Aspecto final dos ensaios #63 a #67.....	24
Figura 9: Aspecto visual ao final dos ensaios. (a)ensaio #1, (b) ensaio #2, (c) ensaio #3, (d) ensaio #4, (e) ensaio #5, (f) ensaio #6, (g) ensaio #7, (h) ensaio #8, (i) ensaio #9, (j) ensaio #10, (k) ensaio #11 e (l) ensaio #12.....	26
Figura 10: Aspecto visual ao final dos ensaios: (a) ensaio #13, (b) ensaio #15 e (c) ensaio #19. ....	28

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Caracterização do efluente bruto.....	12
Tabela 2: Valores médios das análises do efluente após tratamento biológico.....	12
Tabela 3. Concentrações dos reagentes testados utilizadas em cada ensaio. ....	14
Tabela 4: Planejamento dos ensaios de oxidação com as relações de reagentes utilizadas. ....	15
Tabela 5: Dosagens utilizadas de cada coagulante e eficiência apresentada nos ensaios da primeira etapa. ....	18
Tabela 6: Condições experimentais e resultados de remoção de DQO para ensaios com coagulante e floculante na primeira etapa do estudo. ....	21
Tabela 7: Condições experimentais utilizadas nos ensaios da segunda etapa. ....	24
Tabela 8: Resultados dos ensaios de oxidação.....	25
Tabela 9: Proporção de reagentes utilizados e resultados obtidos em ensaios de oxidação por Fenton. ....	27

---

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

DCE – Dupla Camada Elétrica

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

NBR – Norma Brasileira

POA – Processos Oxidativos Avançados

RPM – Rotações Por Minuto

SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and. Wastewater



## 1 Introdução

O tratamento de efluentes industriais é uma atividade obrigatória de acordo com a legislação federal e estadual. As indústrias necessitam garantir o tratamento adequado de seus resíduos para seu próprio funcionamento, conforme a Licença de Operação concedida pelo órgão responsável. O tratamento de alguns desses resíduos é bastante complexo, por serem perigosos, contaminantes, reativos e, por vezes, constituírem-se de misturas de substâncias.

A empresa em estudo recebe resíduos específicos de diversas origens, tratando-os de maneira correta. Os resíduos, em sua maioria, são emulsões oleosas, constituídas de fluidos de usinagem e uma grande fração de água. A empresa em estudo, com o propósito de aprimorar cada vez mais seu processo, realizou uma análise para a implantação de uma nova etapa de tratamento na estação de tratamento de efluentes. Essa etapa será responsável pelo polimento do efluente proveniente da digestão biológica, produzindo um efluente tratado com concentrações cada vez menores, principalmente, de DQO, nitrogênio e fósforo.

O presente trabalho apresenta o estudo realizado para a implantação de um sistema terciário na estação de tratamento de efluentes já existente na empresa. Foram avaliados dois processos diferentes, por oxidação e por coagulação/floculação. Serão determinados a eficiência de remoção de DQO e o aspecto visual final das amostras.

### 1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os processos de coagulação e oxidação como alternativas de melhorar o tratamento de efluentes já realizado na empresa. Foram feitos estudos visando à implantação de um tratamento terciário, que reduza ainda mais o parâmetro DQO.

Antes da implantação do tratamento de polimento é necessário que seja realizada uma etapa preliminar de avaliação da técnica mais compatível para o tratamento e as dosagens ótimas de reagentes a serem utilizadas. Assim, como objetivos específicos estão:

- investigação experimental de tratamento por coagulação e floculação, com a realização de ensaios de tipos e dosagens de reagentes de diversas características – orgânicos e inorgânicos;
- estudo experimental do tratamento através de oxidação por reagente de Fenton, avaliando a melhor dosagem de cada reagente e o melhor pH para a reação.

## 2 Revisão Bibliográfica

O presente capítulo apresenta os fundamentos teóricos mais relevantes para compreensão do trabalho.

### 2.1 Poluentes presentes no efluente tratado

Muitas empresas são responsáveis pelo tratamento de resíduos gerados por outras atividades industriais. Neste caso, os resíduos tratados são, em sua maioria, resultado da mistura de água e fluidos de usinagem, utilizados largamente nas indústrias metal-mecânica, de aço, alumínio, petroquímica, entre outras. Esses fluidos possuem composições complexas podendo conter aditivos químicos, de acordo com o tipo de operação a ser executada (Cheryan e Rajagopalan, 1998).

Cada fluido de corte possui características particulares, vantagens e limitações distintas, que os classifica em fluidos integrais (isentos de água) – podem ser minerais, sintéticos ou vegetais-, fluidos à base de água, fluidos base mineral, fluidos sintéticos e fluidos semi-sintéticos. Podem ser compostos por óleos de petróleo de base parafínica ou naftênica, ésteres, diésteres ou até canola, de acordo com o tipo de fluido.

Devido às características inerentes ao processo de usinagem, as propriedades dos fluidos são modificadas (fenômeno conhecido como stress mecânico), podendo ser contaminados com uma série de substâncias, como água, óleos externos procedentes de vazamento dos circuitos hidráulicos e de engraxe, lubrificantes, partículas sólidas metálicas, microrganismos, restos de panos de limpeza, poeiras, entre outros. Diz-se então que o fluido está esgotado (Maia, 2007).

Os fluidos esgotados são recebidos pela empresa em estudo, apresentando altas concentrações de óleos e graxas, partículas metálicas sólidas, cavacos, restos de plásticos, entre outros. Os principais componentes e/ou contaminantes presentes nos fluidos de usinagem esgotados são metais pesados, partículas metálicas, nitritos, aminas, derivados de boro, hidrocarbonetos solubilizados, óleos livres, fenóis, parafinas cloradas, óleos sulfurados, fosforados e sulfoclorados e compostos policíclicos (Rodrigues, 2006).

### 2.2 Processo de coagulação e floculação

O processo de coagulação é utilizado, principalmente, para a remoção de material em suspensão ou coloidal. Colóides são misturas heterogêneas, de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases finamente dividida, apresentando dimensões entre 1 e 1000 nm. Já as partículas em suspensão exibem dimensões maiores, entre  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$  mm (Cardoso, 2003).

As partículas em suspensão e/ou coloidais são geralmente responsáveis pela cor (sólidos em suspensão) e turbidez (material dissolvido) nos efluentes, já que não sedimentam naturalmente, impossibilitando sua remoção através de processos de tratamento físicos convencionais de sedimentação.

Os colóides possuem propriedades elétricas que criam uma força de repulsão, impedindo sua aglomeração e posterior sedimentação. A desestabilização por meio da adição de produtos químicos provoca a aglomeração das partículas, seguida de sua remoção por meio de sedimentação, flotação ou filtração (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Em uma solução com uma grande concentração de partículas coloidais, umas se aproximam das outras ou se chocam, devido ao seu movimento contínuo e desordenado, acarretando em uma interação entre as camadas difusas das partículas. Durante essa interação ocorre atração devido à força de van der Waals e repulsão devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica.

As forças de van der Waals originam-se da interação entre dipolos e são associadas às flutuações na densidade eletrônica dos átomos. Já a força da dupla camada elétrica tem sua origem na superfície das partículas sólidas, onde ocorre a adsorção ou dessorção de íons entre a partícula e o meio. As partículas coloidais possuem cargas predominantemente negativas e atraem íons de carga positiva da solução, porém devido às dimensões das superfícies das partículas, um limitado número de íons positivos é adsorvido. Os íons adsorvidos permanecem de maneira rígida sobre a superfície da partícula, originando a camada compacta ou Camada Stern. Quando íons negativos aproximam-se da camada compacta, atraindo íons positivos, resulta então na formação da camada difusa, que engloba a camada compacta. A camada difusa resulta da atração de íons positivos, repulsão eletrostática de íons negativos e difusão térmica.

O Potencial Zeta é utilizado para avaliar a estabilidade e a tendência à floculação de sistemas coloidais, sendo considerado um parâmetro razoável para medir a magnitude das interações repulsivas entre partículas. A medida do Potencial Zeta, ou potencial eletrocinético, corresponde à carga eletrostática superficial dos colóides presentes no efluente (Pavanelli, 2001).

O conjunto daquelas duas camadas, chamado de dupla camada elétrica (DCE) e o Potencial Zeta estão representados na Figura 1.

A coagulação anula as forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio de mecanismos de ligação e adsorção em sua superfície, através da adição de agentes químicos. O processo de coagulação depende de vários parâmetros, tais como a alcalinidade, cor, pH, temperatura, turbidez, força iônica, presença de metais, entre outros. Quando os reagentes coagulantes são administrados na dosagem ótima, as cargas presentes na superfície das partículas são minimizadas pelas cargas opostas das espécies hidrolisadas do coagulante. Como resultado, há a formação dos coágulos e então de flocos que sedimentam facilmente pela ação da gravidade, devido à sua massa.

O início do tratamento de coagulação consiste em realizar a mistura do coagulante com o efluente. Nesta etapa, a mistura é feita rapidamente para alcançar as condições necessárias para a distribuição uniforme do reagente. Essa fase do processo pode variar de alguns segundos até poucos minutos, mas é dependente do tipo de efluente a ser tratado e de suas características, como pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas, entre outros.

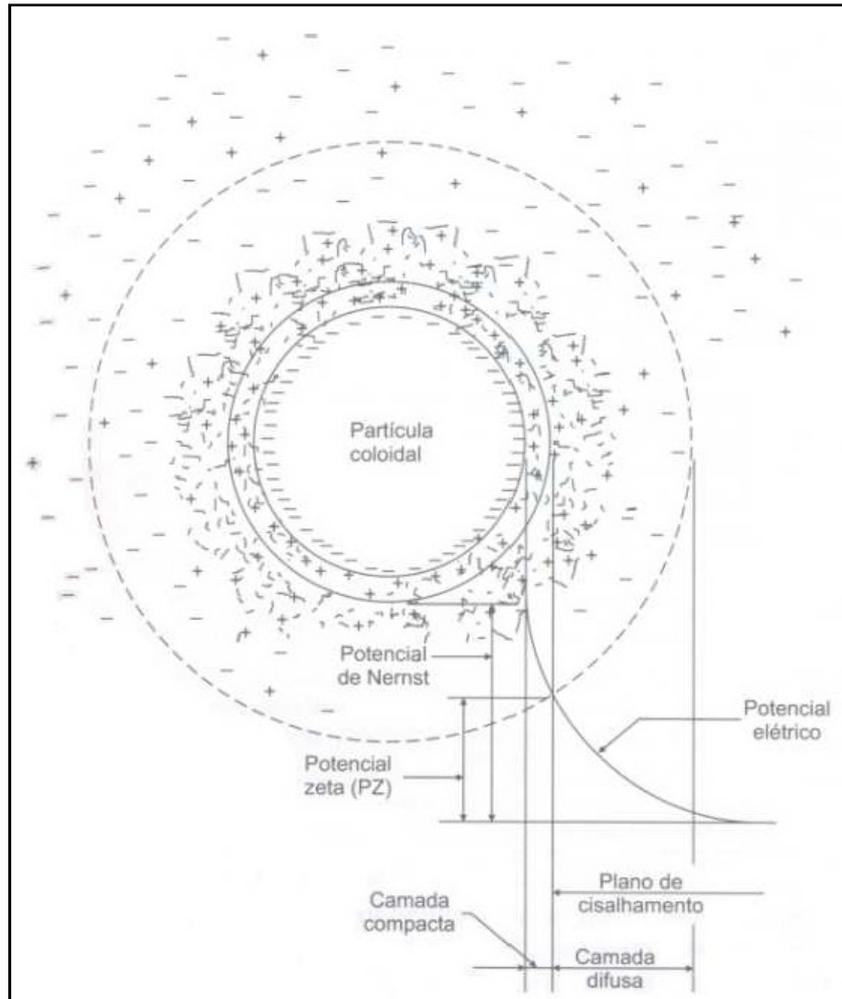


Figura 1: Configuração esquemática da dupla camada elétrica (Pavanelli, 2001).

Em seguida, na fase de floculação, com a adição do reagente floculante, inicia-se a etapa de agitação lenta. Essa fase geralmente é mais demorada, durando normalmente de 15 a 30 minutos. O floculante tem como objetivo agrupar os coágulos formados durante a agitação rápida formando partículas maiores, denominadas flocos, que devido à sua massa ainda maior, sedimentam com mais facilidade e rapidez. A agitação mecânica deve ser em nível moderado, ou poderá provocar a desagregação dos flocos já formados, inviabilizando a remoção dos sólidos.

### 2.2.1 Mecanismos de coagulação

O fenômeno de coagulação é o resultante da ação individual ou combinada de quatro mecanismos, que estão apresentados a seguir.

- *Compressão da camada difusa*: consiste na desestabilização das partículas coloidais através adição de íons de carga contrária a das partículas em suspensão no efluente. De acordo com Spinelli (2001), os principais aspectos relacionados a este mecanismo de coagulação são a quantidade de eletrólitos necessária, que é

independente da concentração de colóides no efluente, e a impossibilidade de reestabilizar as partículas, ou seja, reverter a carga dos colóides.

- *Adsorção e neutralização de cargas*: a desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. As espécies hidrolisáveis presentes no coagulante promovem a agregação das partículas em suspensão no efluente, através da neutralização das cargas. Dessa forma, aquelas espécies são adsorvidas pela superfície das partículas em suspensão.

A dosagem de coagulantes necessária para a desestabilização das partículas em suspensão está ligada à quantidade de colóides presentes no efluente, evidenciando a dependência estequiométrica entre dosagem de coagulante e concentração coloidal para a reversão de cargas, ou seja, nesse mecanismo é necessário utilizar uma dosagem ótima de coagulante para obter a coagulação das partículas. É possível a reverter a carga superficial das partículas coloidais através de superdosagem de coagulante.

- *Varredura*: dependendo da quantidade de coagulante adicionada, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons, poderá ocorrer a formação de precipitados metálicos do tipo  $Al(OH)_3$  ou  $Fe(OH)_3$ . As partículas coloidais são envolvidas por esses precipitados, independente da neutralização de sua carga. Os flocos formados por este mecanismo apresentam tamanho relativamente maior e velocidades de sedimentação mais altas se comparados aos flocos obtidos com a coagulação realizada por adsorção-neutralização.

- *Formação de pontes*: Alguns compostos orgânicos possuem cadeias moleculares longas o suficiente para atuar como coagulantes. Essas moléculas apresentam sítios ionizáveis ao longo de sua cadeia, servindo de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas. Esses compostos podem ser classificados, segundo os seus sítios ionizáveis, em catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros. Essa classificação é feita de acordo com a carga apresentada pelo coagulante – positiva, negativa, neutra ou ambas.

Nesse mecanismo, a superfície das partículas coloidais é adsorvida pelos sítios ativos dos coagulantes, seguido pela redução de carga ou entrelaçamento das partículas na longa cadeia coagulante.

Os polímeros de grandes cadeias moleculares funcionam como ponte entre a superfície em que estão aderidos e outras partículas (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Para Mendes (1989), o comportamento dos polímeros como coagulantes pode ser explicado baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas na cadeia do polímero.

### 2.2.2 Tipos de coagulantes/floculantes

Os agentes coagulantes mais utilizados são metálicos, a base de alumínio ou ferro, por serem de baixo custo e atividade coagulante comprovada. São utilizados comumente no tratamento de água para consumo humano. Mais recentemente, outras espécies têm sido testadas, muitas vezes como auxiliares de coagulação de sais metálicos, são os coagulantes naturais e polímeros.

A utilização de polímeros é bastante restrita devido ao seu alto custo. Por outro lado, a geração do lodo no processo é reduzida e livre de metais, comparando aos coagulantes metálicos. A utilização de coagulantes orgânicos vem sendo alvo de vários estudos a fim de determinar a sua eficiência e a viabilidade, substituindo os coagulantes a base de íons metálicos.

### **A) Sulfato de alumínio**

Os sais de alumínio são amplamente utilizados em todo o mundo como agentes coagulantes. O sulfato de alumínio é fácil de transportar e manejar, apresenta custo reduzido e é produzido em diversas regiões do Brasil. A coagulação com este coagulante é geralmente efetiva na faixa de pH entre 5,0 a 8,0. Os flocos resultantes da coagulação com este sal são essencialmente de natureza inorgânica, contendo alumínio em sua composição, portanto, o lodo não entra em decomposição biológica, isto é, não é biodegradável, dificultando sua disposição final. Além disso, o lodo é gelatinoso, volumoso e possui alto teor de umidade.

Identificado pela fórmula molecular  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  e com coloração branca-acinzentada, o sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado nas ETA brasileiras, devido ao seu baixo custo e eficiência. A reação que produz os flocos resultantes da ação dos hidróxidos gelatinosos se dá entre o coagulante e a alcalinidade natural. Nessa reação, é produzido dióxido de carbono, responsável pela diminuição da alcalinidade e o hidróxido de alumínio, formador dos flocos.

### **B) Cloreto férrico**

Possui a fórmula molecular  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , o cloreto férrico é amplamente utilizado no tratamento de esgotos domésticos e industriais. No tratamento de água, sua utilização é feita em associação com cal, porém o uso de cloreto férrico em estações de tratamento de água não é muito comum.

O cloreto férrico pode ser encontrado na forma líquida e sólida. Quando adicionado à água a ser tratada ocorre a hidrólise do cloreto férrico e os complexos de ferro formados adquirem cargas positivas. Reagem, neutralizando as cargas negativas dos colóides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. Devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados, eles podem agir sobre ampla faixa de pH, produzindo bons flocos do pH 5,0 a 11,0. Quando o cloreto férrico é adicionado em excesso ao meio, parte não participa da reação de coagulação, permanecendo em solução e aumentando os valores dos parâmetros cor e turbidez, produzindo uma coloração amarelada e turva à água.

### **C) Sulfato ferroso**

O sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) é um sólido cristalino de cor branca esverdeada, obtido como subproduto de outros processos químicos, principalmente a decapagem do aço. Pode ser encontrado na forma líquida e também sólido granular.

O sulfato ferroso, quando adicionado à água, precipita sob a forma oxidada de hidróxido de ferro (Ferro III), assim a adição de cal ou cloro é geralmente necessária para uma coagulação efetiva.

#### **D) Policloreto de alumínio**

É um sal de alumínio prepolimerizado, um tipo de polímero inorgânico de alto peso molecular. Ele é geralmente formulado como “Al<sub>n</sub> (OH)<sub>m</sub> Cl<sub>3 n-m</sub>” combinado com pequenas quantidades de outros compostos. Comercializado sob a forma de pó e em solução, é destinado à aplicações como tratamento de água, elevação da capacidade de estações de tratamento.

Policloreto de Alumínio forma flocos mais rapidamente que o sulfato de alumínio reduzindo consideravelmente o tempo de mistura. Como resultado uma menor quantidade de produto pode ser utilizada, ou uma maior quantidade de água pode ser tratada.

#### **E) Taninos vegetais**

Pertencem ao grupo de compostos polihidroxifenólicos, que são uma mistura de polifenóis simples, carboidratos, aminoácidos e gomas hidroxidolodais

São designados como moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais. Atuam em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, resultando na formação dos flocos e consequente sedimentação. A adição de taninos não altera o pH do efluente tratado, já que não consome a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0.

Silva (1999) atribui como vantagem ao uso de taninos vegetais, o fato de estes possuírem propriedade de adsorção dos metais dissolvidos na água, aglutinando-os por precipitação no meio, permitindo sua remoção.

O lodo gerado no tratamento com taninos é mais denso e fácil de ser desidratado, facilitando o manuseio e a disposição do mesmo, do que aquele formado através da adição de sais de alumínio.

#### **F) Poliaminas**

É um coagulante orgânico catiônico a base de aminas poli-quaternárias, de alto peso molecular, viscoso e de cor levemente amarelada. Promove a neutralização das cargas dos colóides e consequentemente sua coagulação. O volume de lodo gerado é bastante reduzido quando comparado a coagulantes inorgânicos.

Esse polímero contém radicais fortemente catiônicos que podem desestabilizar e flocular os sólidos em suspensão e partículas solúveis carregadas negativamente por meio de neutralização e formação de pontes. É muito eficaz em floculação, descoloração, e remoção de poluentes orgânicos.

Pode-se utilizar uma dosagem muito reduzida desse reagente e produzir lodo com grandes flocos, de precipitação rápida e efluente tratado com baixa turbidez. É adaptável à uma vasta gama de valores de pH, entre 5 e 14. Pode ser utilizado para tratar a água e esgotos sanitários.

### **G) Polieletrólitos**

Polieletrólitos são agentes floculantes, utilizados como auxiliares de coagulação. São compostos poliméricos com grupos ionizáveis em sua constituição, podendo ter origem natural ou sintética. São formados por monômeros que classificam os polieletrólitos como catiônicos, que absorvem colóides ou flocos negativos, aniônicos que permitem a ligação de hidrogênio entre o colóide e o polímero, e não iônico que absorve e forma flocos por ligações de hidrogênio entre as superfícies sólidas e os grupos polares no polímero.

Os polieletrólitos possuem alto peso molecular e comercialmente estão disponíveis na forma sólida (granular) necessitando de intensa agitação durante a dissolução em concentrações recomendadas entre 0,25 e 1,0% (p/v). Estes polímeros em geral são efetivos dentro de uma ampla faixa de pH, sendo eficientes em dosagens muito baixas. Além disso, por efeitos de adsorção e formação de pontes intermoleculares de partículas em suspensão, geram flocos maiores que serão mais facilmente sedimentáveis.

Os polieletrólitos possuem um custo elevado, mas necessitam de dosagens muito baixas. A utilização de polieletrólitos gera um lodo mais denso, que decanta mais rapidamente e facilitando sua disposição final. Em muitas ocasiões o uso de polieletrólito é feito em complementação a outros coagulantes, com a finalidade de reduzir sua dosagem.

Vaz et al (2010) testaram diversos tipos de coagulantes em efluente de galvanoplastia. Os coagulantes a base de sais metálicos, de alumínio e ferro, foram testados em dosagens que variaram de 10 a 60 ppm, enquanto a dosagem de taninos vegetais variou de 100 a 600 ppm. O melhor resultado para os reagentes foi obtida entre 30 e 40 ppm e, para os diferentes taninos testados, em 100 e 400 ppm.

Ariano (2009) atingiu até 75% de remoção de DQO utilizando cerca de 9 mg/L de policloreto de alumínio. Com 12 mg/L de sulfato de alumínio e 24 mg/L de cloreto férrico, atingiu 67% e 56% de remoção de DQO, respectivamente.

### **2.3 Processo de Oxidação por Reagente de Fenton**

A oxidação química é o processo em que elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio são, em geral, termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxil, podem ser obtidas taxas de reação muito mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos. A geração destes radicais é fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (Lange et al, 2006).

Os processos oxidativos avançados produzem radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente reativos, capazes de oxidar substâncias orgânicas. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico, podendo alcançar sua completa mineralização, produzindo dióxido de carbono e água, ou em uma oxidação parcial, nesse caso, pode ocorrer um aumento da biodegradabilidade do efluente (Lange et al, 2006).

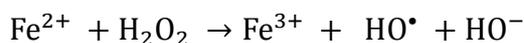
O reagente de Fenton é uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos. Esta combinação resulta comprovadamente em um forte oxidante em pH ácido e gera radicais livres. O processo de oxidação ocorre em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão.

### 2.3.1 Efeitos sobre a eficiência da reação

O resultado da reação de oxidação por reagente de Fenton é muito influenciado pelo tipo de efluente que está sendo tratado. Além disso, outros fatores que podem modificar o resultado da reação, são apresentados a seguir.

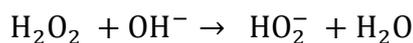
#### A) pH

A reação de oxidação de compostos através do reagente de Fenton ocorre com peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, gerando o radical hidroxila. Esse radical é produzido através da seguinte reação:



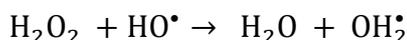
Essa reação deve ocorrer em pH ácido, geralmente em torno de 3, para evitar a formação de precipitados de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que diminui a quantidade de íons ferrosos dissolvidos e, por consequência, prejudica o rendimento do processo de oxidação. O hidróxido férrico tem baixa atividade e praticamente não reage com o peróxido de hidrogênio. Em valores de pH superiores a 4, a quantidade de peróxido de hidrogênio decomposta aumenta, sem contribuir para a oxidação.

Condições alcalinas tornam o peróxido de hidrogênio mais instável, podendo provocar a sua decomposição em oxigênio molecular e água, sem a produção do radical hidroxila, como mostra a reação:



#### B) Concentração de reagentes

A diminuição da eficiência de oxidação pode estar relacionada também ao excesso de peróxido, ocasionando reações secundárias. Este efeito negativo é observado quando ocorre o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pode ser explicado pela reação entre este excedente com os radicais hidroxila livres e, como resultado, o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) pode ser produzido, conforme a reação abaixo. Este é muito menos reativo que os radicais hidroxila e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos.



Assim como o peróxido, o excesso de ferro também pode afetar a eficiência do processo de oxidação. Quando há a aplicação de grandes quantidades de ferro pode ocorrer a formação de complexos de hidróxido de ferro, que atuam como coagulante na

precipitação de matéria orgânica solúvel e em suspensão (Lange, 2006). Quando isso ocorre, há a diminuição da matéria orgânica solúvel, mas também ocorre um aumento apreciável do volume de lodo produzido.

### **C) Relação $H_2O_2:Fe(II)$**

Outro fator de grande influência na eficiência de oxidação é a proporção entre os reagentes de Fenton. O tipo de efluente a ser tratado influencia diretamente a quantidade e a proporção entre os reagentes utilizados, assim essa proporção pode apresentar uma grande variação. Enquanto o peróxido é importante na eficiência da reação, o ferro influencia muito a cinética de reação. É comum encontrar a relação  $H_2O_2/Fe(II)$  entre valores de 1,5 a 20.

Zhang, Choi e Huang (2005) encontraram uma relação  $H_2O_2/Fe(II)$  com valores de 1,5, em experimentos com lixiviado de aterro sanitário, com DQO inicial variando de 1000 a 3000 mg/L, mostrando uma melhor sedimentação do lodo e uma eficiência mais alta. Lange et al (2006), também em estudo sobre oxidação de lixiviados de aterros sanitários mostrou 10:1 como relação de maior eficiência de remoção de carga orgânica, para amostra bruta com DQO média de 1800 mg/L.

Araújo, Cossich e Tavares (2009) encontraram como 4,25:1 a melhor razão entre  $H_2O_2/Fe(II)$ , na remoção de DQO para tratamento de efluente de indústria de celulose.

Moravia, Lange e Amaral (2011) utilizaram uma proporção de 1:5,3 para  $Fe(II):H_2O_2$  no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e obtiveram uma remoção de DQO de 76%.

Silva et al (2006), em seu estudo sobre tratamento de percolados de aterros sanitários com reagente de Fenton, utilizaram uma razão de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos igual a 20, atingindo remoções de até 88% de DQO, a partir de uma DQO inicial de 2807 mgO<sub>2</sub>/L.

### **D) Relação DQO: $H_2O_2$**

No trabalho de Moravia, Lange e Amaral (2011) foi utilizada uma razão de 1,7 grama de peróxido por grama de DQO de lixiviado de aterro sanitário bruto, atingindo 76,7% de remoção de DQO. Silva et al (2006) variaram essa relação entre 0,3 e 1,0 grama de peróxido por grama de DQO do efluente bruto. Lange et al (2006) utilizaram a relação de  $H_2O_2/DQO$  de 2,0 e 3,0, chegando a eficiências de remoção de DQO de até 88%.

### 3 Metodologia

Este capítulo apresenta a caracterização do efluente testado e os métodos utilizados nos ensaios por coagulação e oxidação.

#### 3.1 Caracterização do Efluente

O presente estudo é realizado utilizando o efluente de uma empresa que recebe resíduos de diferentes origens, os quais são armazenados em tanques de acúmulo na própria empresa, e após passam por um tratamento por evaporação. Dessa etapa, a fração evaporada e condensada, o efluente bruto, segue para tratamento na estação de tratamento de efluentes da empresa. O tratamento consiste em uma etapa de processo biológico, seguido pela sedimentação dos sólidos, conforme observa-se no fluxograma da Figura 2.

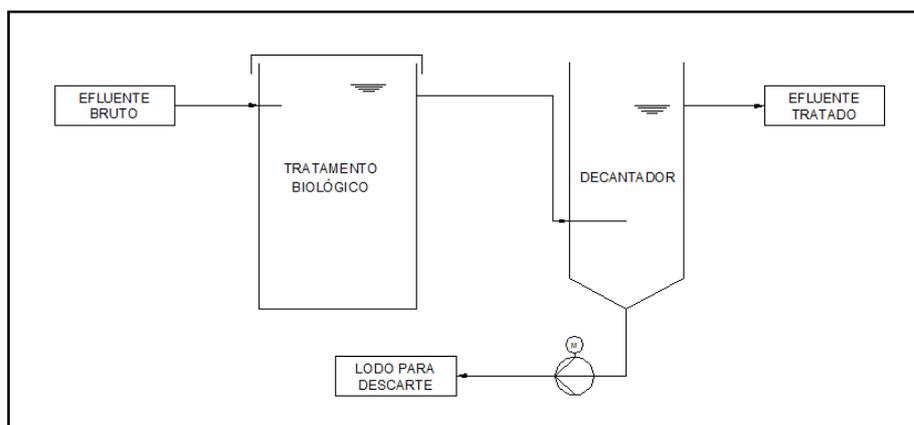


Figura 2: Fluxograma simplificado do tratamento de resíduos emulsão.

A operação da estação de tratamento tem enfrentado dificuldades, em parte devido ao manejo do grande volume de lodo gerado durante o tratamento biológico. Pela natureza do tratamento e pelo tipo de efluente tratado, o efluente chega ao fim do tratamento com sólidos suspensos, cor e turbidez. Com o intuito de facilitar a etapa de gerenciamento de lodo e para melhorar as características do efluente tratado, foi estudada uma alternativa para implantação de polimento do efluente.

As amostras testadas foram coletadas após o tratamento biológico, antes e após a passagem pelo decantador secundário. Foram realizados ensaios com diferentes coagulantes e avaliação dos parâmetros pH e DQO das amostras iniciais e finais para experimento.

O parâmetro DQO apresenta variações durante o tratamento, visto que o resíduo tratado é proveniente de diversas fontes. Devido ao processo de evaporação utilizado para o tratamento dos resíduos industriais, que separa as frações mais leves presentes nos resíduos recebidos, não são esperadas concentrações significativas de metais e outros compostos no efluente que segue para a ETE. Por isso, o principal parâmetro de referência para avaliação da eficiência dos ensaios foi a DQO.

A Tabela 1 apresenta as concentrações médias de alguns parâmetros analisados no efluente bruto, ou seja, o efluente resultante do tratamento por evaporação e condensação dos resíduos emulsionados. As análises de DQO foram realizadas no laboratório da empresa em estudo, enquanto o restante das análises foi realizado por laboratório contratado.

Tabela 1: Caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Efluente bruto	Método utilizado
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	4421,3	SMEWW 5220 B
COT (mg/L C)	146	ABNT NBR 10739
P total (mg/L P)	3,97	SMEWW 4500 P E
NTK (mg/L N)	287,7	SMEWW4500 NH;3 C
pH	8,12	pHmetro marca Quimis

O efluente após o tratamento biológico, aquele após a passagem pelo decantador secundário, possui a caracterização apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Valores médios das análises do efluente após tratamento biológico.

Parâmetro	Efluente testado	Método utilizado
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	834,7	SMEWW 5220 B
COT (mg/L C)	-	ABNT NBR 10739
P total (mg/L P)	9,36	SMEWW 4500 P E
NTK (mg/L N)	115,8	SMEWW4500 NH;3 C
pH	8,05	pHmetro marca Quimis

## 3.2 Processo de coagulação e floculação

### 3.2.1 Metodologia

Os ensaios de coagulação e floculação foram conduzidos em laboratório utilizando equipamento de Teste de Jarros microprocessado, marca SP Labor. Os experimentos foram realizados em condições controladas de teste, como velocidade de agitação e tempos de mistura. Além disso, esse equipamento admite a realização de seis (06) ensaios simultaneamente, o que permitiu a comparação visual do resultado final das amostras em ensaios sob as mesmas condições. A Figura 3 mostra o equipamento utilizado.

O estudo de coagulação foi feito em duas etapas distintas: a primeira consistiu em ensaios com o efluente antes da decantação e a segunda com o efluente coletado após a passagem pelo decantador secundário. As duas etapas foram propostas para verificar o melhor ponto de dosagem de reagentes coagulantes, tendo em vista as instalações da empresa, as características do efluente final, o volume e as características de sedimentação do lodo gerado.

Foram testados diferentes tipos de coagulantes com a finalidade de encontrar a maior eficiência de remoção, avaliada em termos de DQO.



Figura 3: Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios.

Antes da realização dos testes, foram coletadas alíquotas da amostra para análise de DQO do efluente. Após os ensaios, também foram feitas coletas, uma de cada teste, para a mesma análise, assim verificando-se a eficiência do teste. As análises de DQO foram através do método colorimétrico de refluxo fechado, de acordo com o procedimento 5220 da SMEWW.

### 3.2.2 Reagentes

Agentes coagulantes:

- Sulfato de alumínio em solução, 48%, férrico;
- Sulfato de alumínio em solução, 48%, isento de ferro;
- Cloreto férrico comercial em solução, 40%;
- Sulfloc® 1000 e Sulfloc® 2000 - Policloreto de alumínio (PAC);
- Acquapol® T832, OF, S5T, WW, Plus - Polímeros orgânicos a base de taninos vegetais;
- Acquafloc FLC – Coagulante de origem orgânica a base de amina;
- Sulfato ferroso comercial em solução, 40%;
- FX AS6 – Flocculante à base de polieletrólito sintético.

### 3.2.3 Métodos

Em cada copo do equipamento de Teste de Jarros foi adicionado o mesmo volume de amostra, dois litros. Durante o teste, a amostra permaneceu sob agitação rápida de 100 RPM nos 2 minutos iniciais. Nesse período, com auxílio de micropipeta de volume variável, foi adicionado coagulante ao sistema. Em sequência, inicia-se o período de agitação lenta, de 25 RPM, por 15 minutos. Terminada a agitação, as amostras permanecem em repouso por 30 minutos.

O pH das amostras não teve ajuste durante o teste, permanecendo o mesmo do efluente, variando entre 7,0 e 8,0. Nessa etapa foram testadas várias concentrações de cada coagulante, no efluente proveniente de tratamento biológico, para a verificação do conjunto coagulante-dosagem que promova melhor eficiência na remoção dos parâmetros de interesse. A Tabela 3 apresenta as concentrações dos testes de cada reagente.

O floculante utilizado como auxiliar de coagulação foi fornecido juntamente com o coagulante Acquafloc FLC, por isso foi utilizado somente com esse coagulante. A concentração de floculante utilizada nos ensaios foi de 5 ppm, de acordo com a indicação do fabricante.

Tabela 3. Concentrações dos reagentes testados utilizadas em cada ensaio.

Coagulante	Concentração (ppm)					
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
Sulfato de alumínio férrico	10	20	40	80	160	320
Sulfato de alumínio isento de ferro	10	20	40	80	160	320
Cloreto férrico	10	20	40	80	160	320
Policloreto de alumínio	100	200	300	400	500	600
Taninos vegetais	100	200	400	600	800	1000
Aminas	60	90	120	150	180	210
Sulfato ferroso	10	20	40	80	160	320

## 3.3 Processo de Oxidação por Reagente de Fenton

### 3.3.1 Metodologia

Tendo em vista a particularidade de cada efluente em relação ao processo de oxidação, faz-se necessário um estudo para encontrar as condições ótimas de reação para o efluente testado. Nos ensaios foram considerados os principais interferentes no resultado da reação de oxidação: pH, concentração de reagentes e proporção entre os reagentes.

### 3.3.2 Reagentes

Foram utilizadas nos testes soluções de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e solução de sulfato ferroso heptahidratado 400 g/L, adicionadas à amostra com uso de micropipeta volumétrica.

A solução de peróxido de hidrogênio, fornecida pela empresa Quimicamar, foi adquirida pronta, na concentração indicada. O sulfato ferroso, marca Synth, foi utilizado na forma de sólida, sendo necessário o preparo da solução, com água destilada. Além disso, foi utilizado ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste de pH.

### 3.3.3 Métodos

As amostras foram coletadas na saída do decantador secundário e foram avaliadas as condições iniciais da amostra de pH e DQO. Os testes foram realizados com auxílio de um agitador magnético, utilizando 0,5 litro de amostra em um copo de béquer. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

A dosagem de reagentes foi calculada com base no valor médio de DQO do efluente testado, visando encontrar as concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso que obtêm melhor eficiência de remoção de DQO. Foram testadas razões de DQO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,5, 0,75, 1,5 e 3,0. As proporções de Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram de 5 e 10. Além dos reagentes também foi verificada a influência do pH durante a reação. Foram realizados ensaios em pH ácido, em torno de 3,5 e com o pH do efluente, aproximadamente 8,0. O planejamento dos testes está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento dos ensaios de oxidação com as relações de reagentes utilizadas.

#	pH	DQO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)
1	8,00	0,50	5
2	8,00	0,50	10
3	8,00	0,75	5
4	8,00	0,75	10
5	8,00	1,50	5
6	8,00	1,50	10
7	8,00	3,00	5
8	8,00	3,00	10
9	3,5	0,50	5
10	3,5	0,75	5
11	3,5	1,50	5
12	3,5	3,00	5

Os ensaios iniciaram com concentrações altas de reagentes, que diminuíram sistematicamente, de modo a tentar encontrar uma dosagem ótima para o efluente em teste.

Foram testadas várias concentrações de Fe e  $H_2O_2$  diminuindo-se a concentração de reagente, mas mantendo as relações de DQO-peróxido e ferro-peróxido. Os ensaios #9 a #12 foram feitos reduzindo-se a concentração de peróxido, mas mantendo constante a razão Fe/  $H_2O_2$ .

Em cada ensaio foi adicionada a dosagem de solução de sulfato ferroso determinada para o mesmo e, após, houve a adição de peróxido de hidrogênio. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. Após esse período, a amostra foi mantida em repouso por 10 minutos e foi coletada uma alíquota do clarificado para a análise da DQO ao final do ensaio.

## 4 Resultados

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de coagulação e oxidação, bem como a eficiência alcançada em cada teste, através dos resultados das análises de DQO e do aspecto visual ao término dos ensaios

### 4.1 Ensaios de coagulação/floculação

A primeira etapa dos ensaios de coagulação foi feita utilizando o efluente antes da passagem pelo decantador secundário. Na segunda etapa, as amostras para teste foram retiradas após a passagem pelo decantador.

Na primeira etapa, nos ensaios de coagulação que chegaram a uma boa clarificação final da amostra, por determinação visual, foram realizados testes de DQO. A relação dos resultados obtidos está apresentada na Tabela 5. A menor eficiência de remoção de DQO obtida foi de 5,8% e a maior de 67%, relacionando os diferentes tipos de coagulantes testados. A maior eficiência reduziu a DQO inicial de 497 mgO<sub>2</sub>/L para 163 mgO<sub>2</sub>/L.

A Figura 4 (a) apresenta o aspecto visual das amostras antes dos testes. As Figura 4 (b) e (c) apresentam as amostras após os ensaios com Acquapol OF. Com esse coagulante o lodo resultante do ensaio das dosagens 800 e 1000 ppm flota, ao invés de sedimentar como seria o esperado. Nos ensaios com o reagente Acquapol Floc - Figura 4 (d) – e Acquapol T832 - Figura 4 (e) e (f) – ocorre o mesmo. Ao mesmo tempo em que o lodo desses ensaios tende a flutuar, o clarificado permanece com alguma turbidez e muitas partículas coaguladas permanecem suspensas, o que prejudicaria o manejo do lodo.

As amostras apresentaram boa clarificação, sendo que em somente dois ensaios o resultado final permaneceu turvo. Nos testes utilizando o tanino Acquapol C1 18 o resultado final (Figura 4 (j)), de todas as dosagens, apresentou coloração vermelha/marrom (característica do coagulante). Os ensaios com outros coagulantes não apresentaram essa coloração.

Os resultados dos ensaios com coagulantes inorgânicos, sulfato ferroso, sulfato de alumínio férrico e sulfato de alumínio isento de ferro apresentaram clarificação ruim, encontrando-se muitos sólidos em suspensão e turbidez, de modo que não foram realizados testes de DQO. A Figura 4 (g) mostra o aspecto final dos ensaios com sulfato ferroso. Os testes com sulfato de alumínio férrico aparecem na Figura 4 (h) e os testes com sulfato de alumínio isento de ferro, na Figura 4 (i). As Figura 4 (l) e (m) mostram o resultado final dos testes utilizando os coagulantes Sulfloc 1001 e Sulfloc 2000, respectivamente.

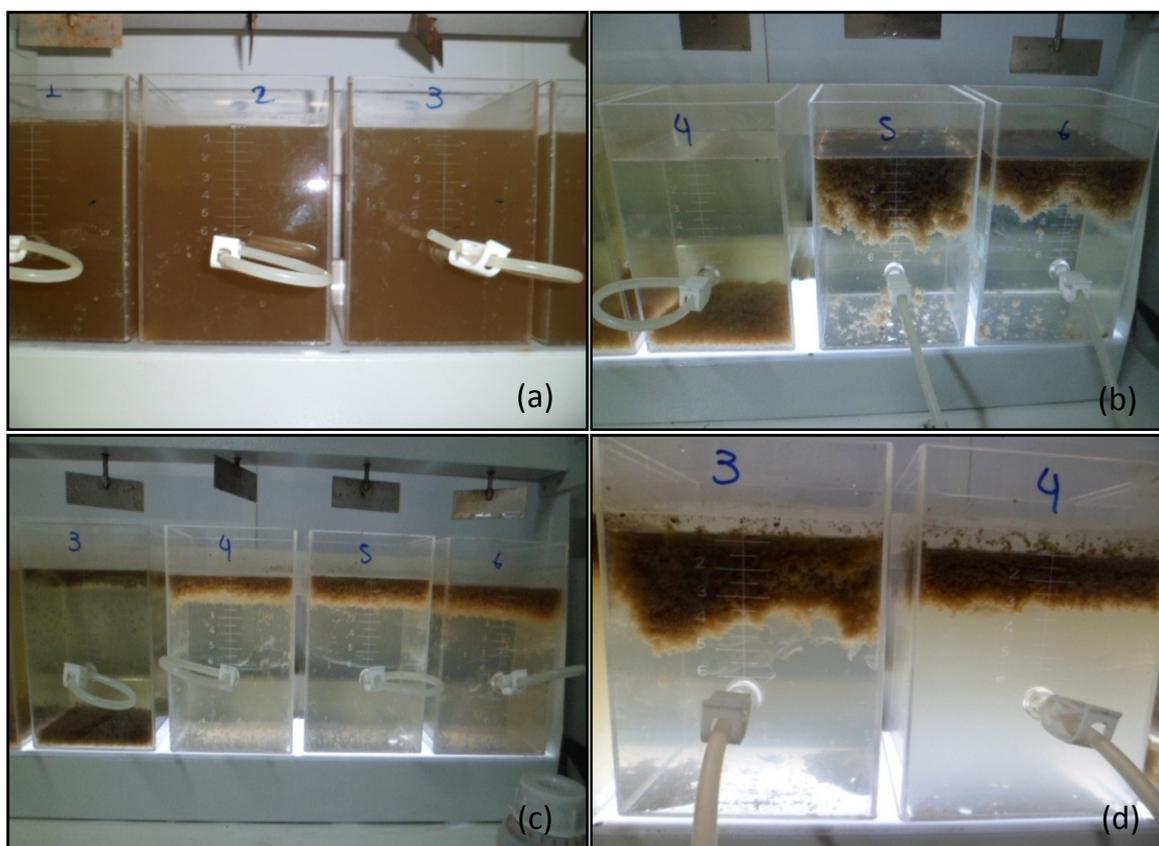
A Tabela 5 apresenta as condições experimentais e valores de DQO dos ensaios.

Tabela 5: Dosagens utilizadas de cada coagulante e eficiência apresentada nos ensaios da primeira etapa.

Ensaio #	Coagulante	Dosagem coagulante (ppm)	Início		Fim		Eficiência de remoção (%)	Volume de lodo gerado (mL)	
			pH	DQO (mg/L)	pH	DQO (mg/L)		Após 15 minutos	Após 30 minutos
1	Acquapol OF	100	8,0	497	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
2		200	8,0	497					
3		400	8,0	497					
4		600	8,0	497	7,5	179,1	64	150	150
5		800	8,0	497	7,4	205,6	58,6	200	200
6		1000	8,0	497	7,5	278,2	44	200	200
7	Acquapol Floc	100	8,0	497	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
8		200	8,0	497					
9		400	8,0	497	7,7	162,6	67,3	100	100
10		600	8,0	497	7,7	208,8	58	200	200
11		800	8,0	497	7,6	208,8	58	150	150
12		1000	8,0	497	7,4	268,3	46	150	140
13	Acquapol T832	100	8,0	497	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
14		200	8,0	497					
15		400	8,0	497	7,6	225,4	54,6	300	300
16		600	8,0	497	7,4	251,8	49,3	250	250
17		800	8,0	497	7,2	202,2	59,3	300	300
18		1000	8,0	497	7,2	225,4	54,6	300	300
19	Acquapol C1 18	100	7,5	832	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
20		200	7,5	832					
21		400	7,5	832	7,2	777	6,6	100	100
22		600	7,5	832	7,0	712	14,4	150	150
23		800	7,5	832	6,9	784	5,8	150	150
24		1000	7,5	832	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
25	Acquapol S5T	100	7,5	832	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
26		200	7,5	832	7,3	661	20,6	150	150
27		400	7,5	832	6,9	661	20,6	150	150
28		600	7,5	832	6,7	722	13,2	150	150
29		800	7,5	832	6,74	705	15,3	150	150
30		1000	7,5	832	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.				
31	Sulfloc 1001	100	Não foram realizadas análises devido à baixa clarificação ao término do ensaio.						
32		200	7,7	671	6,5	425	36,7	400	300
33		300	7,7	671	6,3	425	36,7	500	400
34		400	7,7	671	6,0	414	38,3	600	500

Ensaio #	Coagulante	Dosagem coagulante (ppm)	Início		Fim		Eficiência de remoção (%)	Volume de lodo gerado (mL)	
			pH	DQO (mg/L)	pH	DQO (mg/L)		Após 15 minutos	Após 30 minutos
35		500	7,7	671	5,8	404	39,8	700	600
36		600	7,74	671	5,5	435	35,2	900	700
37	Sulfloc 2000	100	7,74	671	6,7	425	36,7	600	450
38		200	7,74	671	5,9	424	36,8	1000	680
39		300	7,74	671	4,8	384	42,8	1150	742
40		400	7,74	671	4,3	-	-	714	500
41		500	7,74	671	4,2	-	-	714	450
42		600	7,74	671	4,27	-	-	550	400

Na Figura 4 é apresentado o aspecto do efluente antes dos ensaios da primeira etapa e também a aparência do clarificado e do lodo formado após o término dos testes. Observa-se que houve flutuação do lodo em alguns ensaios. Cabe salientar que não houve introdução de bolhas de ar no sistema que pudessem causar a flotação das partículas. Este fato não era esperado.



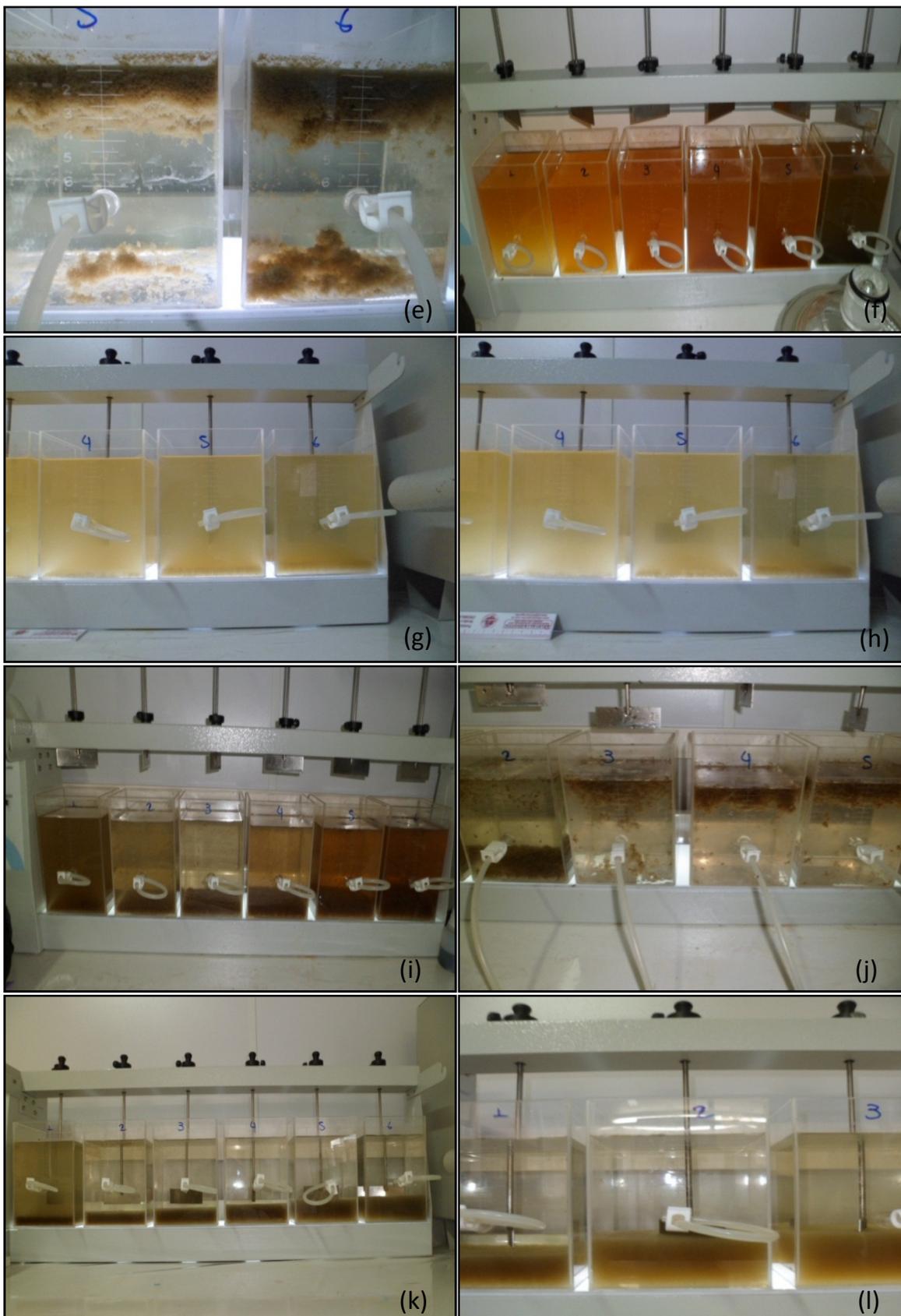


Figura 4: Aspectos visuais da solução final clarificada resultante dos ensaios com: (a) efluente antes do ensaio, (b) Acquapol OF, (c) Acquapol FLOC, (d) Acquapol T832 (400 e 600 ppm), (e) Acquapol T832 (800 e 1000 ppm), (f) Sulfato ferroso, (g) Sulfato de alumínio férrico, (h) Sulfato de alumínio isento de ferro, (i) Acquapol C1 18, (j) Acquapol S5T, (k) Sulfloc 1001, (l) Sulfloc 2000.

Em relação aos taninos vegetais, a formulação utilizada nos coagulantes Acquapol, em cada produto prioriza a remoção de um tipo de parâmetro específico. Aqueles que apresentaram melhor eficiência são utilizados principalmente para redução de cor (Acquapol FLOC), parâmetros diversos (Acquapol T832) e DQO (Acquapol OF). Já os coagulantes utilizados para redução de fósforo (Acquapol S5T) e condutividade (Acquapol C1 18) mostraram os piores resultados. Ressalta-se que todos os coagulantes utilizados apresentam caráter catiônico.

Ressalta-se que os íons metálicos presentes nos coagulantes inorgânicos possuem uma diluição maior em pH mais ácido, reduzindo seu efeito coagulante. Então, é comum que seja usado algum alcalinizante, como, por exemplo cal, nesse tipo de tratamento. Nos primeiros ensaios realizados com coagulantes inorgânicos não foi adicionado qualquer tipo de auxiliar.

Ainda na primeira etapa de testes, foram feitos ensaios com coagulante a base de aminas, Acquafloc FLC, com e sem auxílio de floculante. As condições experimentais desses ensaios estão especificadas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições experimentais e resultados de remoção de DQO para ensaios com coagulante e floculante na primeira etapa do estudo.

Ensaio #	Dosagem coagulante (ppm)	Floc.	Dosagem floc. (ppm)	Início		Fim		Eficiência de remoção DQO (%)	Volume de lodo gerado (mL)	
				pH	DQO (mg/L)	pH	DQO (mg/L)		15 min	30 min
43	400	-	0	7,69	883	7,61	494	44,1	1210	1000
44	600		0			7,51	459	48,0	1310	1070
45	800		0			7,41	456	48,4	1570	1280
46	1000		0			7,46	463	47,6	1570	1360
47	1200		0			7,33	456	48,4	1710	1430
48	1400		0			7,32	370	58,1	1710	1430
49	400	FX AS6	5	7,69	883	7,62	422	52,2	1000	930
50	600		5			7,36	446	49,5	930	860
51	800		5			7,19	576	34,8	1000	930
52	1000		5			7,08	483	45,3	930	860
53	1200		5			7,11	521	41,0	1000	930
54	1400		5			7,01	459	48,0	1000	930
55	100	FX AS6	5	8,04	509,5	7,52	288,9	43,3	286	286
56	200		5			7,68	261,7	48,6	286	278
57	400		5			7,41	261,7	48,6	300	300
58	600		5			7,39	278,7	45,3	305	286
59	800		5			7,21	367	28,0	305	286
60	100		10			7,67	224,4	56,0	300	300
61	200		10			7,65	244,7	52,0	330	330
62	400		10			7,63	255	50,0	260	260

Ao final dos ensaios as amostras apresentaram boa clarificação em todas as dosagens. Os coágulos de lodo formados sedimentaram rapidamente e formaram um lodo bastante denso. A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios #43 a #48, em que foi utilizado somente coagulante. A Figura 6 apresenta o resultado final dos ensaios #49 a #54, utilizando as mesmas dosagens de coagulante, mas com adição de 5 ppm de solução de floculante.

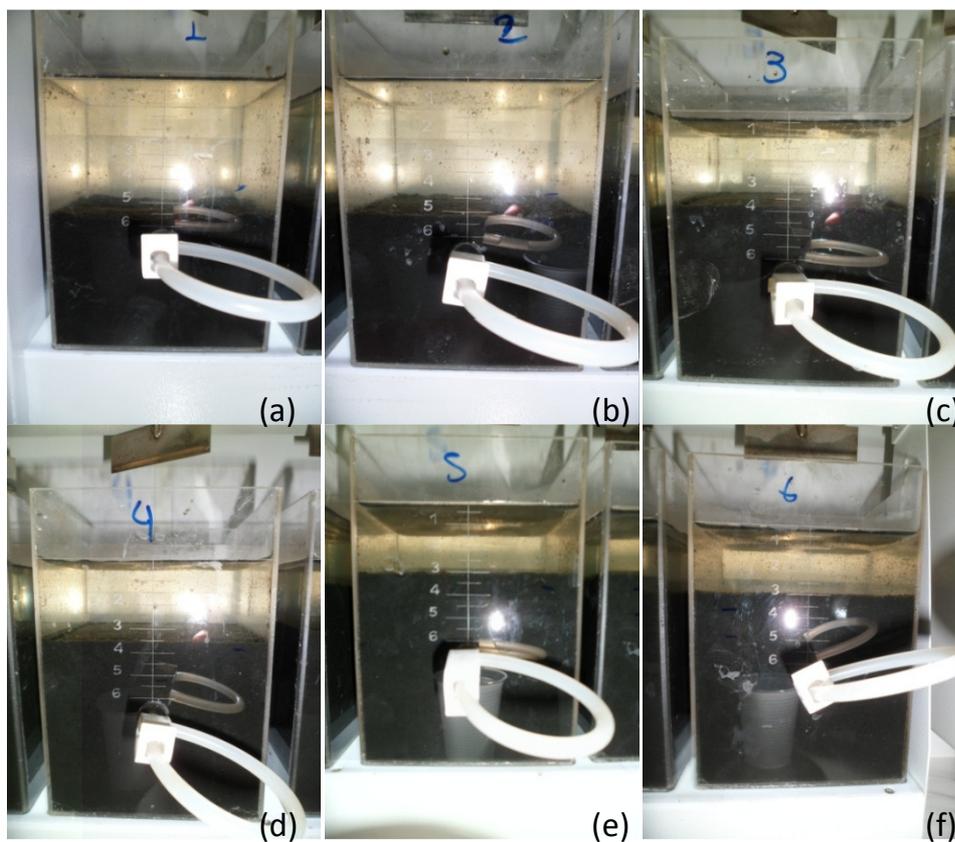


Figura 5: Aspecto visual ao término dos ensaios sem adição de floculante, com reagente Acquafloc FLC com dosagens de: (a)400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1000 ppm, (e) 1200 ppm e (f) 1400 ppm.

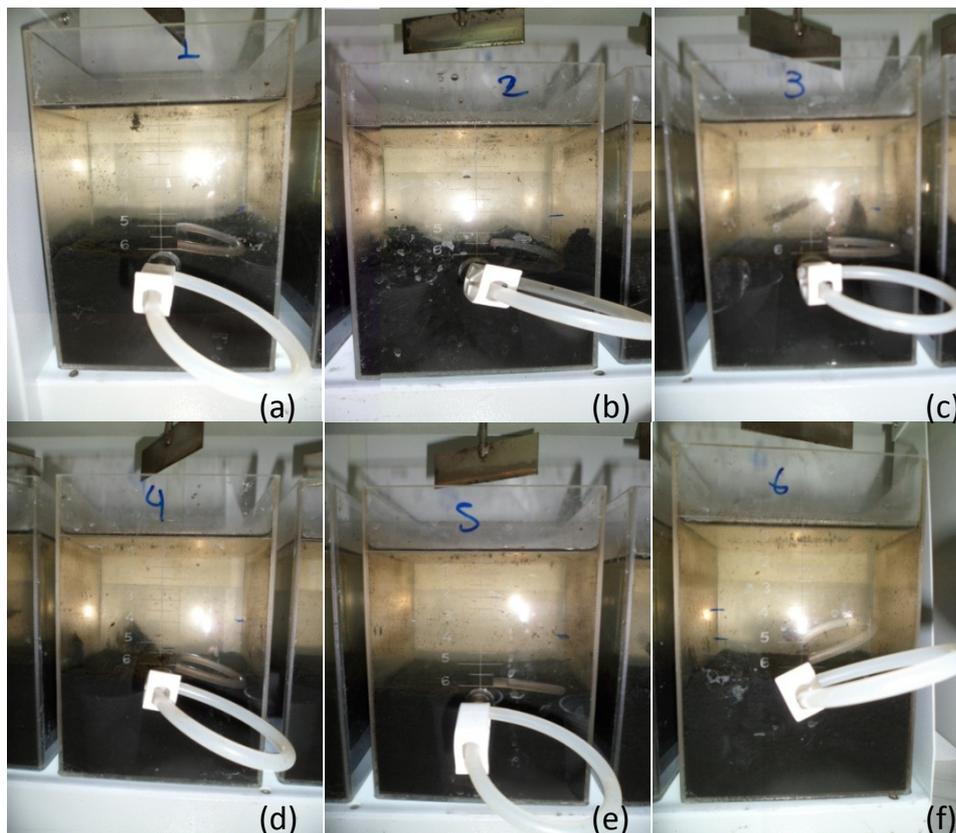


Figura 6: Aspecto visual ao término dos ensaios com adição de 5 ppm de floculante, com reagente Acquaflor FLC com dosagens de: (a) 400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1000 ppm, (e) 1200 ppm e (f) 1400 ppm.

Nos ensaios #55 a #62 testou-se a influência da variação da dosagem de floculante. Os ensaios anteriores, que receberam floculante, produziram lodo mais adensado do que aqueles realizados somente com coagulante, reduzindo seu volume, que é uma característica favorável ao manejo de lodo na planta da estação de tratamento. A visualização das amostras ao final dos ensaios está representada na Figura 7.



Figura 7: Aspecto ao final dos ensaios com 5 ppm e 10 ppm de floculante.

Na segunda etapa dos ensaios as amostras foram coletadas na linha de saída do decantador secundário. Esse efluente possui uma quantidade menor de sólidos suspensos por isso acredita-se numa maior eficiência caso a etapa de polimento seja implantada nesse ponto da estação de tratamento. A Tabela 7 a seguir apresenta as condições experimentais desses ensaios

Tabela 7: Condições experimentais utilizadas nos ensaios da segunda etapa.

Ensaio #	Coagulante	Dosagem coagulante (ppm)	Início		Fim		Eficiência de remoção (%)	Volume de lodo gerado (mL)	
			pH	DQO (mg/L)	pH	DQO (mg/L)		15 min	30 min
63	Acquafloc FLC	90	8,11	924	7,97	438	52,6	50	50
64		120			7,76	560	39,4	50	50
65		150			7,80	519	43,4	50	50
66		180			7,69	597	35,4	50	50
67		210			7,62	608	34,2	50	50

A Figura 8 mostra o aspecto visual das amostras ao término do período de sedimentação estabelecido. Em todas as dosagens testadas ocorreu uma boa clarificação do efluente, e pode-se observar um volume reduzido de lodo sedimentado, sem a presença de sólidos suspensos.



Figura 8: Aspecto final dos ensaios #63 a #67.

#### 4.2 Ensaios de Oxidação por Reagente de Fenton

As dosagens de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso foram calculadas com base no valor médio de DQO encontrado por análises imediatamente anteriores aos testes, estimado em 600 mgO<sub>2</sub>/L. Salienta-se que ocorre uma variação muito grande na DQO do

efluente, por isso foi o valor médio obtido pelas análises realizadas. A análise de DQO da amostra testada apresentou um valor de 605 mgO<sub>2</sub>/L. O pH da amostra de efluente para teste era de 8,26. Os ensaios #1 a #8 foram realizados sem ajuste inicial de pH e nos ensaios #9 a #12 o pH inicial foi ajustado para 3,5.

O valor de pH final que consta na Tabela 8 é o resultado logo após o ensaio sem qualquer correção. A eficiência foi calculada com base na remoção de DQO.

Tabela 8: Resultados dos ensaios de oxidação.

Ensaio	DQO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m)	DQO final (mg/L)	pH final	Volume de lodo (mL)	Eficiência (%)
1	0,50	5	265	8,16	133	56,2
2	0,50	10	321	8,34	121	46,9
3	0,75	5	291	8,24	109	51,9
4	0,75	10	355	8,42	96,8	41,3
5	1,50	5	345	8,40	96,8	43,0
6	1,50	10	401	8,45	60,5	33,7
7	3,00	5	428	8,05	48,4	29,3
8	3,00	10	478	8,18	48,4	21,0
9	0,50	5	595	2,79	121	1,7
10	0,75	5	458	2,95	109	24,3
11	1,50	5	375	3,16	84,7	38,0
12	3,00	5	315	3,33	72,6	47,9

Buscando a dosagem ótima de reagentes, verificou-se que o melhor resultado obteve cerca de 50% de remoção de DQO do efluente. Foram obtidos bons resultados de remoção de DQO tanto em pH levemente alcalino, quanto em pH ácido. A eficiência de remoção em pH ácido chegou a 47,9%, e em pH alcalino a um máximo de 56,2%.

Considerando os ensaios de maior eficiência de remoção de carga orgânica, aqueles feitos em pH de 8,26 produziram um volume de lodo consideravelmente maior daqueles realizados em pH ácido. Observando os melhores resultados em eficiência nas duas condições de pH, nota-se que o lodo gerado na reação com pH alcalino, cerca de 133 mL é próximo do dobro quando comparado ao teste com pH ácido, em torno de 73 mL. Percebeu-se também que ao final dos ensaios de oxidação as amostras ficaram bastante turvas e com cor, como mostra a Figura 9.

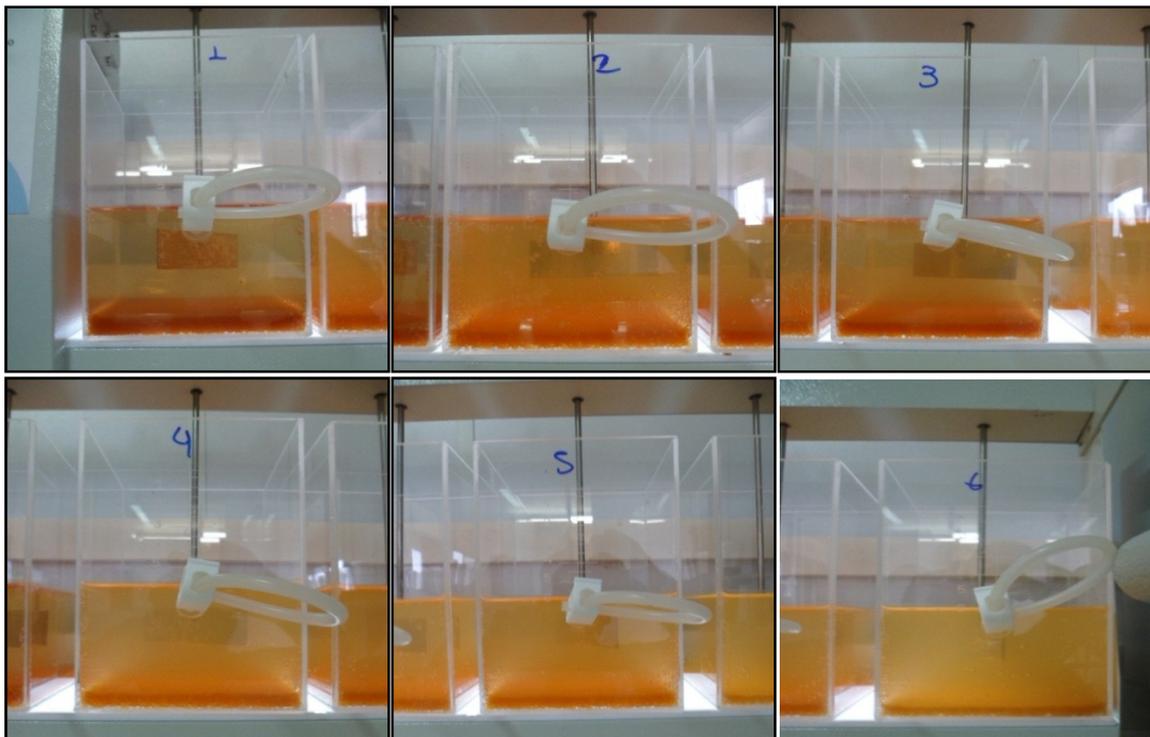


Figura 9: Aspecto visual ao final dos ensaios. (a)ensaio #1, (b) ensaio #2, (c) ensaio #3, (d) ensaio #4, (e) ensaio #5, (f) ensaio #6, (g) ensaio #7, (h) ensaio #8, (i) ensaio #9, (j) ensaio #10, (k) ensaio #11 e (l) ensaio #12.

Foram realizados também ensaios com dosagens mais baixas de reagentes, a fim de verificar a eficiência de remoção de DQO com um custo menor para esse tratamento. Os ensaios inicialmente utilizaram uma razão de  $DQO/H_2O_2$  e de  $Fe/H_2O_2$  de 1,40 e 0,20, respectivamente. Foi verificada a eficiência de remoção dessas concentrações de

ERROR: undefined  
OFFENDING COMMAND: '~

STACK: