

ENGENHARIA AMBIENTAL NA INDÚSTRIA

INVESTIGAÇÃO DE TANINO COMO COAGULANTE PRIMÁRIO ASSOCIADO À POLIACRILAMIDA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL

Nicolle Santos Rozeno – nicollerozeno@gmail.com

LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes -
Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Elaine Angélica Mundim Ribeiro – eamundim@yahoo.com.br

Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Sheila Cristina Canobre – scanobre@yahoo.com.br

LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes -
Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Guimes Rodrigues Filho – guimes.rodriguesfilho@gmail.com

Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Fábio Augusto do Amaral – fabioamaral@yahoo.com.br

LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes -
Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Resumo: A produção de biodiesel gera efluentes com grande capacidade poluidora se lançados em corpos d'água ou diretamente sobre o solo sem algum tipo de tratamento prévio. A presença de ácidos graxos livres, terpenóides, fosfatídeos e proteínas nos efluentes origina uma alta carga orgânica nos resíduos e impossibilita o tratamento biológico pela falta de nutrientes necessários para metabolização. Assim, o resíduo produzido deve ser tratado de forma adequada. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar o tratamento de efluente de biodiesel por coagulação, investigando a influência do uso de tanino como coagulante primário obtido de fontes renováveis, estabelecendo assim uma rota de tratamento físico-químico do efluente em questão. O tratamento foi realizado inicialmente variando-se o pH de alcalinização e o pH de coagulação para investigar a melhor faixa de pH para atuação do tanino, e, posteriormente fez-se um ajuste de polieletrólito (poliacrilamida) para uma atuação mais efetiva do polímero estudado. Analisaram-se os valores de remoção de turbidez e redução de volume de lodo. A aplicação de 0,86 g/L de tanino sozinho resultou em uma redução de turbidez de >1100 NTU iniciais para 37 NTU em pH de alcalinização igual a 12 e pH de coagulação igual 8. Já após aplicação do polieletrólito, conseguiu-se uma remoção de turbidez de até 93% em relação ao tratamento apenas com tanino, e uma redução do volume de lodo de 120,3 cm³ do tratamento apenas com tanino para 111,1 cm³ após aplicação da poliacrilamida.

Palavras-chave: Efluente de biodiesel, Coagulação, Poliacrilamida, Taninos.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A água é um recurso natural continuamente contaminada, desde o desenvolvimento agrícola e industrial até a produção de vários bens de consumo atuais. Por isso há uma extrema necessidade do tratamento da água devido às contaminações.

Um dos métodos mais utilizados nos pré-tratamentos de efluentes industriais consistem na coagulação/floculação. No cenário atual, os coagulantes mais comumente utilizados para remoção de sólidos em suspensão em processos de tratamento de águas residuárias, são os coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio e o sulfato férrico (CORAL *et al.*, 2009). Apesar da comprovada eficiência, todos esses compostos se tratam de compostos inorgânicos não biodegradáveis e que acrescentam alumínio à água tratada podendo provocar problemas à saúde, por isso, se têm buscado novas opções de coagulantes para o tratamento de efluentes (MARTINS *et al.*, 2014).

Os avanços quanto às tecnologias alternativas para “reparar” os problemas causados por efluentes têm contribuído significativamente para a gerência da qualidade ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2004). Uma das alternativas de tratamento hoje estuda a utilização de coagulantes naturais derivados de fontes renováveis, como aqueles retirados de plantas, no qual representa um grande desenvolvimento nas questões sustentáveis e tecnológicas ambientais (MARTINS *et al.*, 2014).

Segundo Jorge e colaboradores (2001), os taninos são polímeros naturais e podem ser definidos como qualquer composto fenólico, de peso molecular suficientemente elevado que contém um número suficiente de grupos hidroxilos ou outros grupos adequados, de forma a possibilitar a formação de complexos estáveis com proteínas e outras macromoléculas, nas condições particulares de ambiente em estudo.

De acordo com Queiroz e colaboradores (2002), nas plantas, os taninos podem ser encontrados em raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira. No Brasil, o tanino é extraído principalmente da casca da planta Acácia Negra de reflorestamento.

Depois de extraído, o tanino passa por um processo de cationização e após esse processo ele apresenta características que possibilitam sua aplicação a processos de tratamento primário (como coagulação e floculação), dentre estas características destacam-se a solubilidade em água, propriedades eletrolíticas e peso molecular adequado (SILVA, 1999).

A etapa de coagulação é imprescindível, sendo que se esta não alcançar uma boa eficiência, todas subsequentes estarão prejudicadas. Com o efluente em pH ideal para a coagulação, os coagulantes são adicionados com a finalidade de reduzir as forças eletrostáticas de repulsão, que mantém separadas as partículas em suspensão, para que haja aglutinação das mesmas, facilitando sua remoção. A preocupação em se escolher um coagulante para determinado tratamento deve ser amplamente investigada, pois nele se concentra 40% dos custos totais (FONTOURA, 2009).

Segundo Bolto (1995), existem poucos estudos que relacionam a estrutura do polímero e seu desempenho no tratamento de água ou efluente. A existência de mais estudos poderia facilitar o entendimento sistêmico que envolve a aplicação destes polímeros e, por sua

vez, tal conhecimento poderia ser orientado de forma a se obter melhor eficiência nas etapas de coagulação e floculação que, por sua vez, irão ocasionar melhores taxas de sedimentação e flotação.

Dessa forma, o presente trabalho visa estudar o tratamento de efluente industrial por coagulação, investigando o uso de tanino, obtidos de fontes renováveis, associada à poliácridamida, estabelecendo uma rota de tratamento físico-químico do efluente em questão.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização do efluente

Inicialmente foi analisado o índice de turbidez/NTU, pH inicial e cor aparente. Estes parâmetros de controle foram adotados como os padrões de comparação para a análise do tratamento e determinação da eficiência na remoção das partículas indesejadas. O efluente bruto apresentava inicialmente índices de turbidez igual a 1100 NTU, pH inicial de 5 e coloração variante entre esbranquiçado e amarelado bastante turvo. O pH do meio foi abaixado para pH 2 com o objetivo de se separar óleos e graxas do meio. Após a separação da parte aquosa, iniciou-se o tratamento do efluente de biodiesel por coagulação.

2.2. Etapas do tratamento do efluente

Os ensaios de foram realizados no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente (LAETE/UFU) em um aparelho *jar-test* – Nova Ética (modelo 218). As dosagens de coagulantes/floculantes foram otimizadas em função da turbidez e volume de lodo formado, e assim pôde-se determinar os melhores pHs de alcalinização e de coagulação do efluente. As medidas de pH das amostras de efluentes coletadas e tratadas foram realizadas utilizando um pHômetro (marca *Hanna instruments*®), sendo calibrado diariamente com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0. O índice de turbidez das amostras de efluentes bruto e tratado foi determinado utilizando um turbidímetro AP 2000 PoliControl®.

O processo de tratamento iniciou-se transferindo para um béquer o efluente de biodiesel bruto. Então, mediu-se o pH e a turbidez inicial da amostra. Posteriormente adicionou-se lentamente uma solução de NaOH (10 % m/v) sob agitação de 80 rpm até o pH de alcalinização desejado. Após esse processo de alcalinização, diminui-se a agitação do *jar-test* para 30 rpm e foi adicionado lentamente o tanino até o pH de coagulação desejado. Por fim, adicionou-se 1 mL de polieletrólito (poliacridamida) e sob agitação de 30 rpm agitou-se por um minuto. O efluente recém-tratado então foi transferido para Cones Imhoff e esperou-se 30 min para decantação, o volume de lodo formado foi anotado e a turbidez foi medida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Investigação da melhor faixa de pH para atuação do tanino

O tratamento iniciou variando-se o pH de alcalinização, e posteriormente o pH de coagulação, a fim de ajustar as faixas de atuação do coagulante estudado. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de índice de turbidez e de volume de lodo obtidos em diferentes pHs de alcalinização (etapa 1) com posterior aplicação de Tanino SG como coagulante (etapa 2).

Tratamento Tanino SG										
pH alcalinização	pH 12			pH 11			pH 10			
	C _{tanino} (g/L)	Turb. (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turb. (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turb. (cm ³)	V _{lodo} (cm ³)	
pH de coagulação	9	0,80	300	140	0,43	1100	-	0,22	1100	-
	8	0,86	37	120,3	0,53	1100	-	0,30	1100	-
	7	0,96	58	104,6	0,60	1100	-	0,32	1100	-
	6	1,19	200	62,9	0,85	1100	-	0,70	1100	-

Comparando-se as faixas de pH investigadas, pôde-se observar que o pH de alcalinização igual a 12 e pH de coagulação igual a 8, utilizando em torno de 0,86 g/L de tanino, apresentou o melhor resultado de tratamento, com menor turbidez residual, de 37 NTU, e um volume de lodo formado de 120,3 cm³. Observa-se que para os pHs de alcalinização 11 e 10, independentemente do pH de coagulação, não houve redução da turbidez, o que sugere que o tratamento nessa faixa de pH não foi satisfatório, e que para este efluente estas não são as faixas de atuação do tanino. Dessa forma, conclui-se que para ocorrer coagulação deve-se primeiro elevar o pH do efluente a 12, pois só assim, após aplicação do tanino ocorrerá formação de coágulos.

Segundo Martinez (1996) *apud* Coral e colaboradores (2009), o tanino atua como coagulante em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos. A coagulação ocorreu por um mecanismo de adsorção e formação de pontes. O tanino catiônico fez fios (ou fibras) que se ligou a várias partículas coloidais que foram vinculadas em conjunto, formando flocos estáveis.

Estabelecido o pH de alcalinização 12 e o pH de coagulação 8, a próxima etapa foi a investigação do floculante a ser adicionado no meio, para favorecer a formação de coágulos e melhorar a remoção de turbidez. Assim, foram adicionados diferentes tipos de polieletrólito, variando a natureza entre aniônico, catiônico e não iônico.

3.2. Ajuste da dosagem do polieletrólito (Poliacrilamidas)

Foram testados três polieletrólitos poliméricos (da classe das Poliacrilamidas) que se distinguíam pelos seus grupos ionizáveis, um negativo (aniônico), um positivo (catiônico) e outro sem carga, a fim de verificar qual deles seria o mais adequado para o método de separação por floculação. Os resultados de turbidez e volume de lodo obtidos na separação por sedimentação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Variação de índices de turbidez e de volume de lodo obtidos da aplicação do Tanino SG como coagulante primário e diferentes polieletrólitos com pH de alcalinização igual à 12.

Tratamento Tanino SG e polieletrólito										
Polieletrólito	Aniônico (Rapfloc 10)			Não iônico (Rapfloc 20)			Catiônico (Rapfloc 40)			
	pH	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)
Tanino SG	8	0,86	37	120,3	0,86	40	124,9	0,52	57	123,1
	7	0,96	58	104,6	0,96	58	106,4	0,63	54	117,5
	6	1,19	200	62,9	1,27	218	67,6	0,25	200	101,8
Tanino SG e Polieletrólito	8	0,86	3	111,1	0,86	3	185,1	0,52	9	143,4
	7	0,96	13	99,9	0,96	4	183,2	0,63	12	138,8
	6	1,19	193	175,8	1,27	155	183,2	0,25	20	144,4

Como pode ser observado na Tabela 2, os melhores resultados para os polieletrólitos estudados estão na faixa de pH 8, e que nessa faixa o tratamento físico-químico em todas as situações apresentaram remoções de turbidez superiores a 80%. Quanto ao lodo formado, pode ser observado que ele ocupa um grande volume, isso pode ser explicado pelo floco expansivo gerado pela coagulação com Tanino Tanfloc SG, que em condições de sedimentação apresenta dificuldade de compactação devido a sua baixa densidade.

O processo de decantação evidenciou que o polieletrólito aniônico (Tabela 3 e Figura 1) aplicado em um sistema por sedimentação foi mais eficiente, já que obteve remoções de turbidez perto de 92% e uma vantagem significativa, frente aos outros polieletrólitos no valor de lodo formado. O que sugere uma maior interação das partículas carregadas positivamente inicialmente no efluente, devido à utilização do Tanino Tanfloc SG, com o polieletrólito carregado de cargas negativas.

Tabela 3: Porcentagens de remoção de turbidez (%) em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.

Remoção da turbidez (%)			
pH	Aniônico (Rapfloc 10)	Não iônico (Rapfloc 20)	Catiônico (Rapfloc 40)
8	91,9	92,5	84,2
7	77,6	93,1	77,8
6	3,5	28,9	70,1

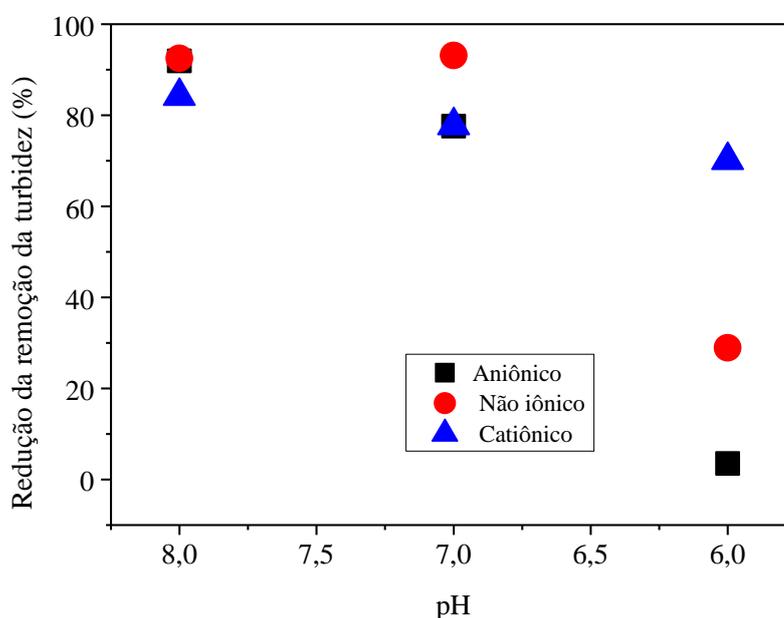


Figura 1: Redução da remoção de turbidez (%) em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.

O mecanismo de pontes ocorre frequentemente com o de adsorção e neutralização de cargas para possibilitar uma sedimentação mais rápida. Assim, o polímero catiônico (tanino) possibilitou a formação de flocos estáveis, e após a adição do polieletrólito, permitiu a formação de pontes, aumentando os valores de remoção de turbidez e na redução de lodo formado, em relação ao tratamento apenas com tanino.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma rota de tratamento físico-químico a partir de fonte renovável foi proposta, escolhendo as melhores faixas de pH, tanto de alcalinização (etapa 1) quanto para a

coagulação (etapa 2), sendo eles pH 12 e 8, respectivamente, no qual o Tanino atuou de forma efetiva, possibilitando maiores remoções de turbidez e menores volumes de lodo formados.

Podemos concluir que o uso do Tanino como coagulante apresentou boa resposta quando aplicado no tratamento do efluente de biodiesel. Além disso, o emprego do polieletrólito aniônico forneceu maiores remoções de turbidez quando comparado aos valores obtidos pelo uso do polieletrólito catiônico, e menores volumes de lodo formado, sugerindo assim uma maior interação polímero-partícula.

Conclui-se que de um modo geral, a metodologia desenvolvida e o estudo gerou informações imprescindíveis para o entendimento das condições de tratamento para o efluente oriundo da produção de biodiesel.

Coagulantes inorgânicos convencionais têm sua eficiência como agentes de coagulação e floculação comprovada por diversos autores, porém no que se referem à questão ambiental os mesmos apresentam características que são bastante prejudiciais ao meio ambiente. Logo, vale ressaltar que a proposta deste trabalho, além de permitir atuação eficiente em determinadas faixas de pH, possibilita uma nova proposta de tratamento com a formação de um lodo de maior biodegradabilidade, sendo esta uma vantagem do ponto de vista da sustentabilidade.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Uberlândia, pela infraestrutura oferecida e disponibilidade de recursos. A FAPEMIG (projeto APQ-01128-13) e a Rede Mineira de Química (RQ-MG) pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente (LAETE/UFU) pela disponibilidade do espaço físico concedido para a realização das atividades.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, 27, 818-824, 2004.

BOLTO, B. A. Soluble polymers in water - purification. *Polymer Science*, 20, 987-1041, 1995.

CARDOSO, R. G. Investigação da Floculação Aerada para Separação Sólido-líquido em Tratamento de Efluente de Transporte Rodoviário. Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de

Águas para Consumo. 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009

FONTOURA, D. A. Avaliação da eficiência: Tanino X Sulfato de Alumínio, como coagulantes no tratamento de água para consumo humano. Centro Universitário Fuvale Novo Hamburgo, 2009.

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. *Silva Lusitana*, 9, 225-236, 2001.

MARTINEZ, F. L. Taninos vegetais e suas aplicações. Universidade de Havana, Cuba, 1996.

MARTINS, A. A.; OLIVEIRA, R. M. S.; GUARDA, E. A. Potencial de uso de compostos orgânicos como, coagulantes, floculantes e adsorventes no tratamento de água e efluentes. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, 10, 2014.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). *Revista Árvore*, 26, 493-497, 2002.

SILVA, S. S. T. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. São Paulo, 1999.

YIN, C-Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 45,1437-1444, 2010.