

## II-504 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE POLÍMEROS CATIÔNICOS E ANIÔNICOS NA CLARIFICAÇÃO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

### **Mariana Santos Lemos<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ). Especialista em Engenharia de Processamento Petroquímico pela Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense (UFF). Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica (EQ/UFRJ). Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos TPQB/UFRJ.

### **Leonardo Nascimento de Mattos<sup>(2)</sup>**

Graduando do curso de Química pelo Instituto de Química (IQ/UFRJ).

### **Jorge Alberto Senos Lacerda<sup>(3)</sup>**

Químico de Petróleo da Petrobras (Cenpes).

### **Priscilla Lopes Florido<sup>(4)</sup>**

Engenheira Química da Petrobras (Cenpes).

### **Lidia Yokoyama<sup>(5)</sup>**

Professora da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Engenheiro Coelho Cintra, 195 casa 102 – Portuguesa – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21920-420 - Brasil - Tel: (21) 987893334 - e-mail: marianasantoslemos@yahoo.com.br

### **RESUMO**

No processo de produção de biodiesel, o produto é lavado diversas vezes para remoção de impurezas como ácidos graxos, catalisador, álcool, glicerol gerando grandes volumes de efluentes com alta turbidez e sólidos suspensos que precisam ser tratados. Um dos tratamentos usualmente utilizados para remoção de efluente com alta turbidez e sólidos suspensos é a coagulação/floculação/sedimentação (clarificação). Neste processo, é muito comum a utilização de polímeros como auxiliares de coagulação para obtenção de boa eficiência de coagulação/floculação. Sendo assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência de coagulantes, polímeros e tempo de sedimentação na remoção de turbidez da etapa de clarificação do efluente da produção de biodiesel. Foram avaliados os coagulantes: cloreto férrico e cloreto de polialumínio e os polímeros catiônicos: Superfloc C494 e Praestol 50013, e aniônicos: Praestol 2515 e Superfloc A130. Os resultados mostraram que a adição de polímero no processo de clarificação utilizando PAC e cloreto férrico como coagulantes aumenta a remoção de turbidez atingindo níveis de 96 e 95%, respectivamente. O tempo de sedimentação para a faixa estudada não influencia na remoção de turbidez. O efeito da dosagem de polímero foi verificado na clarificação com cloreto férrico, onde o polímero aniônico Praestol\_2515 aumentou sua eficiência de remoção chegando a 91% na dosagem de 1mg/L contra 86% da dosagem de 0,5 mg/L.

**PALAVRAS-CHAVE:** Clarificação, coagulação, efluente biodiesel, polímeros.

### **INTRODUÇÃO**

No processo de produção de biodiesel, o produto é lavado diversas vezes para remoção de impurezas como ácidos graxos, catalisador, álcool, glicerol gerando grandes volumes de efluentes com alta turbidez e sólidos suspensos que precisam ser tratados [1,2,3]. Daud *et al* [4] e Suehara *et al* [5] afirmam que esta lavagem pode ser repetida de 2-5 vezes gerando mais de 20 L de efluente para cada 100L de biodiesel produzido. Ngamlerdpokina *et al* [6] confirmam essa proporção, afirmando que na Tailândia, onde a produção de biodiesel é maior que 350.000L/dia, mais de 70.000 L de efluente pode ser gerado por dia.

É importante salientar que a quantidade de lavagens e conseqüentemente o volume gerado de efluente dependem da matéria-prima e do processo utilizados na produção de biodiesel, da quantidade de impurezas presentes bem como do grau de pureza do produto requerido [3,4].

O efluente da produção de biodiesel possui pH elevado; alto teor de óleos e graxas, matéria orgânica, sólidos suspensos e baixas concentrações de nitrogênio e fósforo tornando esta água residual desfavorável ao crescimento de microrganismos, inviabilizando o seu tratamento direto por tratamento biológico e necessitando, por tanto, de uma etapa físico-química de tratamento [3,4]

Um dos tratamentos usualmente utilizados para remoção de efluente com alta turbidez e sólidos suspensos é a coagulação/floculação/sedimentação (clarificação). Na coagulação ocorre desestabilização das partículas coloidais por espécies hidrolisadas do coagulante adicionado, formando agregados maiores. Na etapa de floculação, ocorre a aglomeração dos colóides descarregados até a formação de flocos sob agitação lenta, que facilita o contato dos coágulos uns com os outros e evita a quebra dos flocos formados. Na sedimentação, esses flocos sedimentam, devido à ação da gravidade, clarificando o meio líquido, ou seja, separando a fase líquida da sólida (lodo) [7,8].

É muito comum a utilização de polieletrólitos como auxiliares de coagulação. Os polieletrólitos são substâncias poliméricas que em função da característica iônica do seu grupo ativo, podem ser classificados em catiônicos, aniônicos ou ainda não iônicos [7]. Ebeling *et al* [9] relatam que o alto peso molecular dos polímeros é o responsável pela sua utilização como auxiliar de coagulação, pois possibilitam a formação de flocos mais pesados; afirmam também que quanto maior o seu peso molecular maior é a eficiência de floculação. Entretanto, os autores também apontam que um polímero com alto peso molecular pode produzir flocos grandes, mas frágeis.

Os autores retratam ainda, que a química do efluente tem um efeito significativo sobre o desempenho de um polímero. Sendo assim, a seleção de um tipo de polímero para utilização como auxiliar de coagulação/floculação requer ensaios (Ebeling), onde se avaliem dosagem, pH, tempo de sedimentação para obtenção da melhor eficiência de coagulação/floculação para cada efluente estudado.

Zenatti [10] observou em seu estudo, que a utilização de polímero no processo de clarificação do efluente da produção de biodiesel melhorava a eficiência de remoção de turbidez, cor, DQO e óleos e graxas. A combinação de coagulante e polímero que apresentou melhor eficiência foi sulfato de alumínio e polímero sintético polifloc em pH 6.

Não foram encontrados na literatura, trabalhos que estudem a eficiência do processo de clarificação do efluente da produção de biodiesel de uma usina brasileira utilizando cloreto de polialumínio (PAC) e cloreto férrico como coagulantes e polímeros catiônicos e aniônicos como auxiliares de coagulação, sendo esta a motivação do presente estudo.

Sendo assim, este estudo tem como objetivo avaliar a influência de coagulantes, polímeros e tempo de sedimentação na remoção de turbidez da etapa de clarificação do efluente da produção de biodiesel. Foram avaliados os coagulantes: cloreto férrico e PAC e os polímeros catiônicos: Superfloc C494 e Praestol 50013, e aniônicos: Praestol 2515 e Superfloc A130.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra proveniente do separador água e óleo de uma usina de biodiesel brasileira foi caracterizada quanto ao pH, DQO, turbidez, conforme descrito na Tabela 1.

**Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.**

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	UNIDADE
PH	Direto, Potenciométrico	-----
TURBIDEZ	Nefelométrico	NTU
DQO	Standard Methods, Refluxo Aberto	mg/L

Foram utilizados como coagulantes cloreto férrico e PAC. Os polímeros foram fornecidos pelos fabricantes sendo o catiônico Superfloc C494 e aniônico Superfloc A130 da empresa Kemira e o catiônico Praestol 50013 e o aniônico Praestol 2515 da Ashland.

Inicialmente, foi realizado ensaio de coagulação/floculação a diferentes dosagens de coagulante em pH=2, sem adição de polímero, para definir melhor dosagem para o segundo ensaio de avaliação de polímeros. A dosagem inicial de cloreto férrico para o primeiro ensaio foi 4 vezes maior que a de PAC, pois segundo Libanio [11] a dosagem máxima usual de cloreto férrico utilizada em processo de coagulação é 4 vezes maior que a de PAC, sendo assim estudou-se PAC nas dosagens de 50,100,150,200,250 e 300 mg/L e cloreto férrico nas de 200,250,300,350,400 e 450 mg/L. Após escolha da melhor dosagem, foi realizado os ensaios de clarificação nas dosagens de coagulante escolhidas, em pH=2 e com adição de polímeros.

As condições experimentais do primeiro ensaio foram semelhantes as adotadas por Oliveira [1]: foram colocados 300 mL de amostra em cada béquer de 600 mL e estes postos no aparelho de Jar Test, o coagulante foi adicionado e o pH rapidamente ajustado com hidróxido de amônio 6M e ácido sulfúrico 10%, quando necessário, sob agitação rápida (140 rpm), durante 1 min. Em seguida, a agitação foi reduzida para 40 rpm, permanecendo nesta condição durante 15 min. A agitação foi desligada e esperou-se 20 min de sedimentação. Após este período, foi coletada amostra do sobrenadante em duplicata para análise de turbidez.

Os testes utilizando polímeros seguiram mesma metodologia descrita na etapa anterior com a inclusão da adição de polímero na metade do tempo da mistura rápida. Após os 15 minutos da mistura lenta, a agitação foi desligada e de 10 em 10 minutos foi medida a turbidez em duplicata.

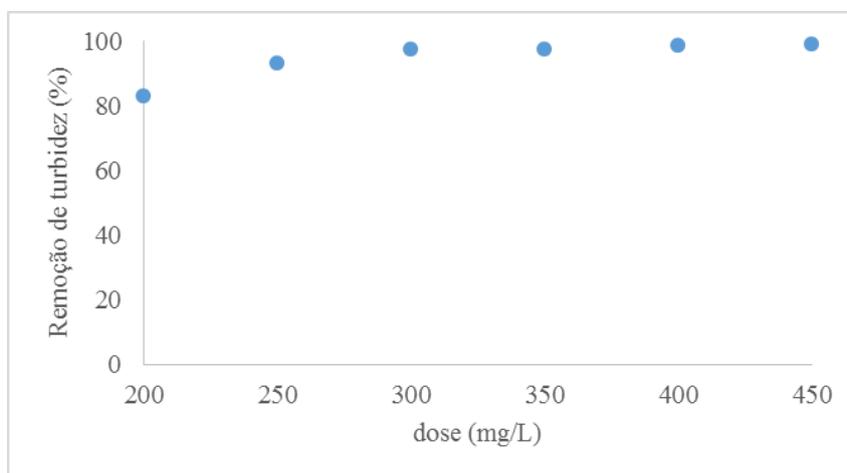
## RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização da amostra. Analisando a Tabela 2, pode-se notar a partir dos dados de turbidez e DQO que o efluente da produção de biodiesel possui alta concentração de sólidos suspensos e matéria orgânica.

**Tabela 2: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.**

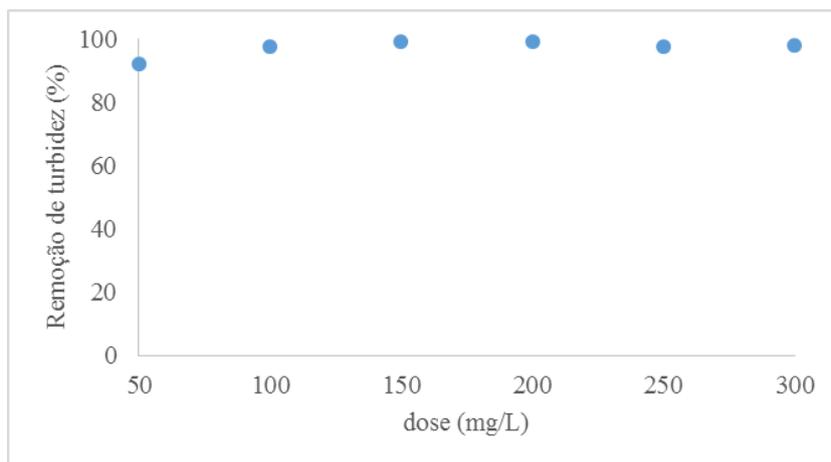
PARÂMETROS		UNIDADE
PH	5,8	-----
TURBIDEZ	739,0	NTU
DQO	355.333,0	mg/L

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados de clarificação utilizando o coagulante cloreto férrico e PAC respectivamente, a diferentes dosagens, em pH=2.



**Figura 1: Remoção de turbidez em função da dosagem de cloreto férrico em pH=2**

Analisando a Figura 1, observa-se que a partir da dosagem de 250 mg/L a coagulação/floculação com cloreto férrico já atinge remoção acima de 90% chegando até 98% a partir de 400 mg/L.

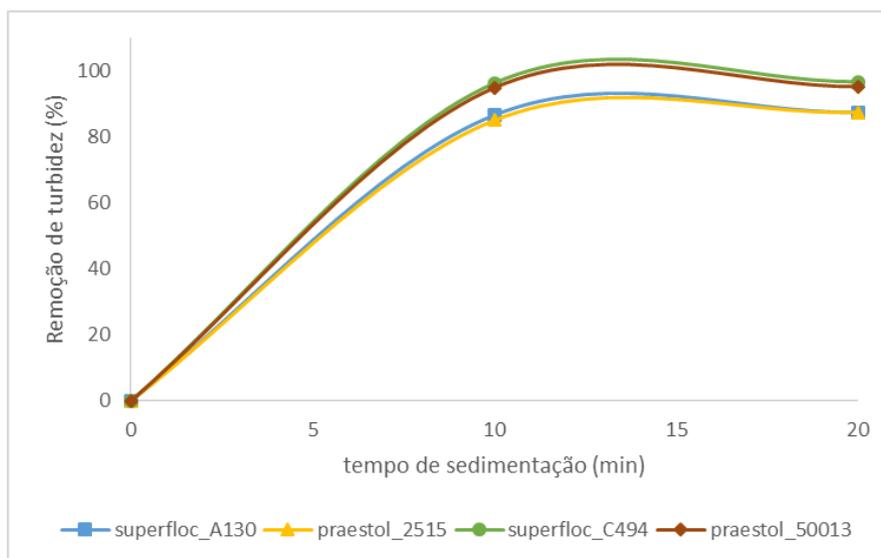


**Figura 2: Remoção de turbidez em função da dosagem de PAC em pH=2**

Observa-se pela Figura 2, que na coagulação com PAC na dosagem mínima empregada de 50 mg/L já se atinge eficiência de remoção acima de 90%. Em pH=2, PAC consegue obter remoção de turbidez de 92% a uma dosagem de 50 mg/L enquanto cloreto férrico só atinge essa eficiência a 250 mg/L, ou seja, com uma dosagem 5 vezes maior. A boa eficiência de remoção do PAC geralmente está relacionada a sua boa estrutura e alta densidade de carga [6,7].

Sendo assim, para poder avaliar a influência dos polímeros na eficiência de remoção de turbidez no processo de coagulação/floculação escolheu-se as dosagens mínimas utilizadas de cada coagulante, já que nessas dosagens se obtêm as menores eficiências de remoção.

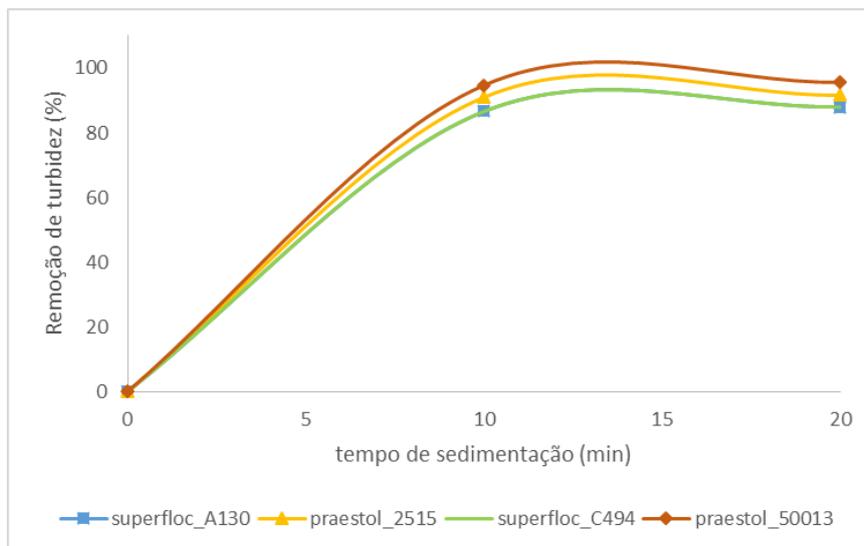
A Figura 3 apresenta os resultados de remoção utilizando os polímeros catiônicos: Superfloc C494 e Praestol 50013, e aniônicos: Praestol 2515 e Superfloc A130 na dosagem de 0,5 mg/L.



**Figura 3: Remoção de turbidez em função do tempo de sedimentação na coagulação utilizando cloreto férrico a 200 mg/L e polímeros catiônicos e aniônicos na dosagem de 0,5 mg/L em pH=2**

Nota-se pela Figura 3, que na coagulação com cloreto férrico e dosagem de 0,5 mg/L de polímero, os polímeros catiônicos Superfloc C494 e Praestol\_50013 apresentaram a mesma eficiência de remoção, o mesmo ocorrendo com os polímeros aniônicos Superfloc\_A130 e Praestol\_2515. Entretanto, os polímeros catiônicos mostraram maior eficiência de remoção que os aniônicos apresentando 96% contra 87% dos aniônicos.

Outro fato importante de se notar, é que em 10 e 20 min obtém-se a mesma remoção para todos os polímeros, ou seja, o tempo de sedimentação na faixa estudada não influencia a remoção de turbidez.

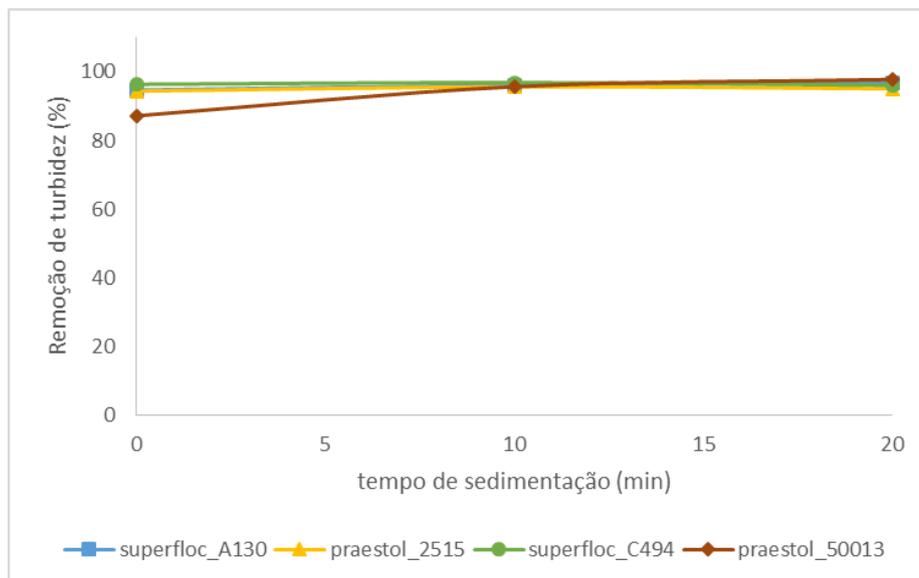


**Figura 4: Remoção de turbidez em função do tempo de sedimentação na coagulação utilizando cloreto férrico a 200 mg/L e polímeros catiônicos e aniônicos na dosagem de 1,0 mg/L em pH=2**

Analisando a Figura 4, nota-se que ao aumentar a dosagem de polímero para 1 mg/L, o polímero catiônico Praestol 50013 permaneceu com sua eficiência de remoção de 96%, já o Superfloc C494 diminuiu para 87% em comparação aos resultados da dosagem de 0,5 mg/L. O aniônico Praestol\_2515 aumentou sua eficiência de remoção chegando a 91%, entretanto o Superfloc\_A130 manteve-se em 87%. Na dosagem de 1mg/L, os polímeros Praestol catiônico e aniônico obtiveram eficiência de remoção acima de 90%, sendo o catiônico melhor que o aniônico. Também é possível notar que o tempo de sedimentação não influenciou na remoção de turbidez.

Considerando que na coagulação com cloreto férrico sem polímero a eficiência de remoção de turbidez atingida foi de 83%, pode-se afirmar que todos os polímeros estudados conseguiram melhorar a eficiência de remoção, sendo os catiônicos melhores que os aniônicos em baixas dosagens, já em altas dosagens os polímeros Praestol catiônico e aniônico foram os melhores, ou seja, o Praestol catiônico foi melhor em ambas as dosagens sendo o mais indicado para o tratamento deste tipo de efluente com cloreto férrico como coagulante.

A Figura 5, apresenta os resultados de remoção de turbidez utilizando PAC como coagulante e todos os polímeros já mencionados na dosagem de 0,5 mg/L.

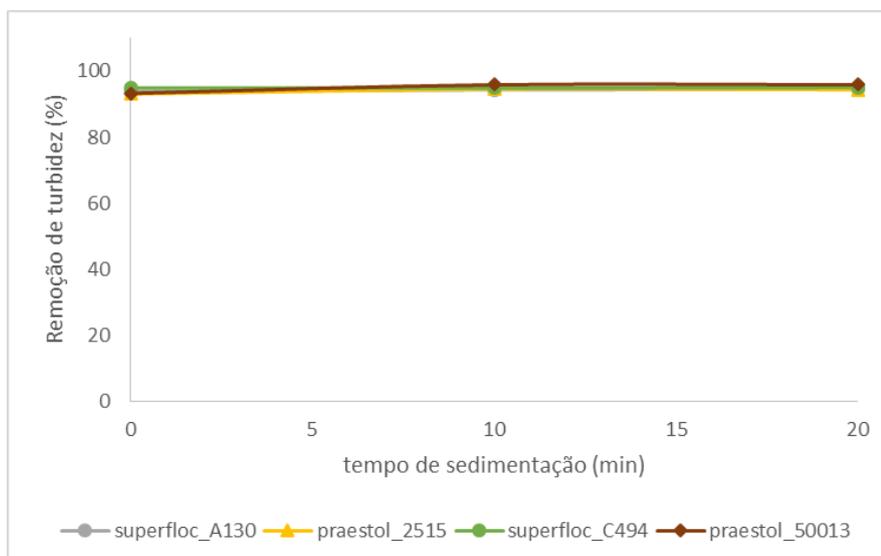


**Figura 5: Remoção de turbidez em função do tempo de sedimentação na coagulação utilizando PAC a 50 mg/L e polímeros catiônicos e aniônicos na dosagem de 0,5 mg/L em pH=2**

Analisando a Figura 5, nota-se que no tempo igual a zero, já ocorre remoção de turbidez acima de 90% para os polímeros aniônicos e para o catiônico Superfloc\_C494, na dosagem de 0,5 mg/L. O fato de neste tempo já haver essa alta remoção indica que após a adição de polímero, durante etapa de mistura lenta, os flocos ao se formarem já sedimentaram. O polímero catiônico Praestol\_50013 só consegue atingir remoção acima de 90% após 10 min de sedimentação.

Da mesma forma que foi observado com cloreto férrico, o tempo de sedimentação não influenciou na remoção de turbidez.

A Figura 6 apresenta os resultados de remoção na dosagem de 1 mg/L de polímeros.



**Figura 6: Remoção de turbidez em função do tempo de sedimentação na coagulação utilizando PAC a 50 mg/L e polímeros catiônicos e aniônicos na dosagem de 1,0 mg/L em pH=2**

Por meio da Figura 6, observa-se que os resultados são semelhantes aos resultados na dosagem de 0,5 mg/L, atingindo em torno de 95% de remoção para todos os polímeros. A única exceção, é que para o polímero Praestol\_50013 na dosagem de 1 mg/L, no tempo igual a zero já se obtém remoção acima de 90%, o que não foi observado para a dosagem de 0,5 mg/L.

Outro fato importante a considerar é que seja na dosagem de 0,5 mg/L ou seja na de 1 mg/L, os polímeros catiônicos tiveram o mesmo desempenho que o aniônicos na clarificação utilizando PAC como coagulante.

Considerando que na coagulação com PAC sem polímero, a eficiência de remoção de turbidez atingida foi de 92%, pode-se dizer que todos os polímeros estudados conseguiram melhorar a eficiência de remoção, pois atingiram em torno de 95% de remoção. Entretanto, é importante salientar que uma análise de custo seria necessária para saber se é viável a adição destes polímeros para melhorar a remoção em 3% apenas.

## CONCLUSÕES

A adição de polímero no processo de clarificação utilizando PAC e cloreto férrico como coagulantes aumenta a remoção de turbidez atingindo níveis de 96 e 95%, respectivamente.

O tempo de sedimentação para faixa estudada não influencia na remoção de turbidez, ou seja, após 10 min de sedimentação não há grande diferença na remoção de turbidez.

Na clarificação utilizando cloreto férrico como coagulante, os polímeros catiônicos obtiveram melhor eficiência de remoção que os aniônicos em baixas dosagens, já em altas dosagens os polímeros Praestol catiônico e aniônico foram os melhores, ou seja, o Praestol catiônico foi melhor em ambas as dosagens sendo o mais indicado para o tratamento deste tipo de efluente utilizando cloreto férrico como coagulante.

O efeito da dosagem de polímero foi verificado na clarificação com cloreto férrico, onde o polímero aniônico Praestol\_2515 aumentou sua eficiência de remoção chegando a 91% na dosagem de 1mg/L contra 86% da dosagem de 0,5 mg/L.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OLIVEIRA, H.B. Tratamento de efluente da indústria de biodiesel visando o aproveitamento energético. Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
2. SANTOS, A.M.M. 2014. Tratamento de efluentes de biodiesel pelo processo combinado de coagulação-floculação e Fenton. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento-Meio Ambiente e Recursos Hídricos-Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
3. DAUD NM, ABDULLAH S.R.S, HASAN H.A, YAAKOB Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v.94, p. 487-508, 2015.
4. DAUD Z, AWANGB H, LATIF AZA, NASIR N, RIDZUANA MB, AHMADA Z. Suspended Solid, Color, COD and Oil and Grease Removal from Biodiesel Wastewater by Coagulation and Flocculation Processes. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, v.195, p. 2407 – 2411, 2015.
5. SUEHARA K-I, KAWAMOTO Y, FUJII E, KOHDA J, NAKANO Y, YANO T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.100, p. 437-42, 2005.
6. NGAMLERDPOKINA K, KUMJADPAIA S, CHATANONA P, TUNGMANEEA U, CHUENCHUANCHOMA S, JARUWATB P, LERTSATHITPHONGSC P, HUNSOMA M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical and electrocoagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2454-60, 2011.
7. DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Escola Piloto de Engenharia Química. 2008.
8. DI BERNARDO L, PAZ L.P.S. Seleção de Tecnologia de Tratamento de Água, v.1, 2008.
9. EBELING J.M, RISHHEL KL, SIBRELL P.L. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacultural Engineering*, v. 33, p. 235–249, 2005.

10. ZENATTI, D.M. Tratamento e Aproveitamento de Resíduos da Produção de Biodiesel: Água Residuária e Glicerol de efluentes de biodiesel pelo processo combinado de coagulação-floculação e Fenton. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola-Universidade do Oeste do Paraná, 2011.
11. LIBANIO M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água, 3ª ed, p.163.
12. ZAINOL N.A., AZIZ H.A., YUSOFF, M.S, UMAR, M. The use of Polyaluminum Chloride for the treatment of Landfill Leachate via Coagulation and Flocculation processes. Research Journal of Chemical Sciences, v.1, 2011.