

II-485 - AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COAGULANTES NA CLARIFICAÇÃO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Mariana Santos Lemos⁽¹⁾

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).

Caio Marchon Ferreira⁽²⁾

Estudante de Nível Médio do Colégio de Aplicação da UFRJ.

Jorge Alberto Senos Lacerda⁽³⁾

Químico de Petróleo da Petrobras (Cenpes).

Priscilla Lopes Florido⁽⁴⁾

Engenheira Química da Petrobras (Cenpes).

Lidia Yokoyama⁽⁵⁾

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

Endereço⁽¹⁾: 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 gerando grandes volumes de efluentes com alta turbidez e sólidos suspensos, necessitando uma etapa de clarificação (coagulação/floculação/sedimentação). Neste processo vários fatores interferem na sua eficiência como: o agente coagulante e sua dosagem, pH, presença de compostos orgânicos. Sendo assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência de coagulantes na remoção de turbidez e DQO do efluente da produção de biodiesel, após etapa de separação água e óleo, utilizando como variáveis pH e dosagem de coagulante. Os testes de clarificação foram realizados em duas etapas: na primeira etapa, determinou-se o melhor pH para uma mesma dosagem de coagulante, já na segunda, fixou-se o melhor pH determinado na primeira e variou-se a dosagem de coagulante para definir as melhores condições de eficiência de remoção de turbidez e DQO total. Foram avaliados três coagulantes: cloreto férrico, cloreto de polialumínio (PAC) e Tanfloc. Os resultados mostraram que os coagulantes apresentaram maior eficiência de remoção de turbidez e DQO em diferentes valores de pH: 4 para o PAC, 6 para o Tanfloc e 2 para cloreto férrico sendo as dosagens ótimas nestes pHs de 10, 10 e 25 mg/L, respectivamente. Entretanto, a remoção de DQO total foi pequena (máximo 15%), indicando que a matéria orgânica e inorgânica presente estava sob a forma solúvel. O coagulante que obteve melhor resultado foi o Tanfloc com uma remoção acima de 90% de turbidez e 15% de remoção de DQO.

PALAVRAS-CHAVE: Clarificação, tratamento de efluente, biodiesel, coagulante.

INTRODUÇÃO

No processo de produção de biodiesel, o produto é lavado diversas vezes para remoção de impurezas gerando grandes volumes de efluentes com alta turbidez e sólidos suspensos, necessitando uma etapa de clarificação (coagulação/floculação/sedimentação) [1,2].

O efluente da produção de biodiesel passa preliminarmente por uma etapa de separação água e óleo para a remoção do óleo. Posteriormente, devido à alta turbidez e sólidos suspensos é submetido ao tratamento primário de coagulação/floculação/sedimentação visando a remoção de ambos para etapa subsequente, tratamento biológico anaeróbio. Há a necessidade de uma etapa físico-química antes da biológica no tratamento deste efluente, pois este possui em sua composição, componentes que não favorecem o crescimento microbiano tais como: alta concentração de óleos e graxas e matéria orgânica, baixo teor de nitrogênio e fósforo [3-6].

No processo de clarificação, 3 etapas ocorrem sequencialmente: coagulação, floculação e sedimentação. A coagulação é um processo que consiste na desestabilização das partículas coloidais ou neutralização das moléculas de substâncias húmicas através de fenômenos de natureza química e física. O de natureza química consiste nas reações do coagulante com a água e a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva ou os precipitados do metal do coagulante usado; o de natureza física consiste no transporte das espécies hidrolisadas ou dos precipitados para que haja contato com as impurezas presentes na água, de maneira que formem agregados maiores. Para que isto ocorra, utiliza-se agitação rápida. 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 apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica devido à ação da gravidade clarificando o meio líquido, ou seja, separando a fase líquida da sólida (lodo) [7,8].

É importante salientar que neste processo vários fatores interferem na sua eficiência e precisam ser considerados [9], como: o agente coagulante e sua dosagem, pH, força iônica, compostos orgânicos, velocidade e tempo de mistura, tempo de sedimentação [10,11].

Apesar do objetivo principal da clarificação ser a remoção de turbidez e sólidos suspensos, muitos estudos foram eficazes na remoção de matéria orgânica por coagulação e floculação como os apresentados por Wang ZP *et al* e Lee MR *et al* [10,12]. Wang ZP *et al* conseguiram remover até 64% de DQO de lixiviado com processo combinado de tratamento de coagulação e foto-oxidação, já Lee MR *et al* afirmam que até 62,8% de remoção de DQO foi atingida no tratamento de lixiviado por coagulação utilizando sulfato de alumínio como coagulante.

Considerando, que o efluente tratado passará por uma etapa posterior biológica e que a remoção de DQO também é um fator importante, visto que diminui carga para o reator biológico, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência de coagulantes na remoção de turbidez e DQO do efluente da produção de biodiesel após etapa de separação água e óleo utilizando como variáveis pH e dosagem de coagulante.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra proveniente do separador água e óleo de uma usina de biodiesel brasileira foi caracterizada quanto a DQO, turbidez e pH, 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

Os testes de clarificação foram realizados em equipamento de reatores estáticos, Jar test (Figura 1), em duas etapas. A primeira etapa, consistiu na determinação do melhor pH de coagulação e floculação, onde variou-se o pH para uma mesma dosagem de coagulante. A segunda etapa, consistiu na avaliação da melhor dosagem, onde fixou-se o melhor pH definido na primeira etapa e variou-se a dosagem de coagulante. Essas duas etapas tiveram como objetivo determinar as melhores condições de eficiência de remoção de turbidez e DQO. Foram avaliados três coagulantes no processo: cloreto férrico, cloreto de polialumínio (PAC) e Tanfloc.

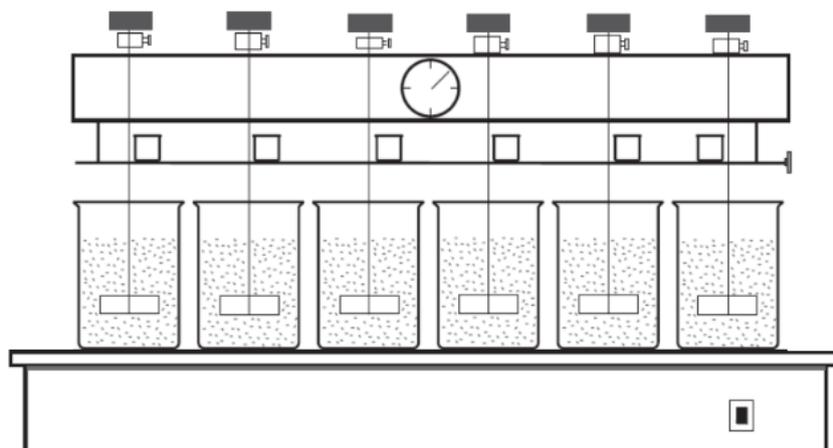


Figura 1: Figura esquemática de equipamento de reatores estáticos, Jar Test [13]

A escolha da dosagem de cada coagulante, na primeira etapa, baseou-se em dosagens usuais geralmente empregadas no processo de coagulação indicadas por Libânio [14], onde para cloreto férrico utiliza-se uma faixa de 5-40 mg/L e PAC <10 mg/L. Sendo assim, utilizou-se 25 mg/L para cloreto férrico, 10 mg/L para PAC e Tanfloc por não ter sido encontrado na literatura, utilizou-se 10 mg/L. Na etapa de avaliação da melhor dosagem, estudou-se 2 dosagens inferiores e superiores em relação a dosagem estipulada na etapa anterior, ou seja, para PAC e Tanfloc 0,5;7,5;10;12,5;15 mg/L, já para cloreto férrico 0,20,25,30,40 mg/L.

As condições experimentais 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 e triplicata para a de DQO [15].

RESULTADOS

A caracterização da amostra mostrou que esta apresentava DQO igual a 37.960 mg/L, turbidez de 12 NTU e pH=2,7.

1ª ETAPA – AVALIAÇÃO DE PH

As Figuras 2,3 e 4 apresentam os resultados do teste de clarificação utilizando os três coagulantes estudados, em dosagem fixada, para determinação do melhor pH de eficiência de remoção de turbidez e de DQO para cada coagulante.

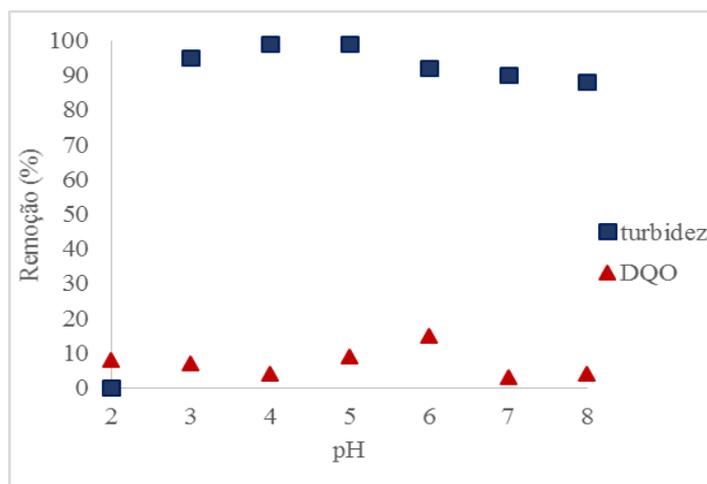


Figura 2 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante Tanfloc na dosagem de 10 mg/L a diferentes pHs

Analisando a Figura 2, observa-se que para o coagulante Tanfloc em um meio extremamente ácido (pH=2) não há remoção de turbidez. Entretanto, conforme o pH aumenta, a eficiência de remoção de turbidez aumenta significativamente chegando até a uma remoção acima de 90% (faixa de pH 3-6). Quando o pH se aproxima da neutralidade ou mesmo ligeiramente alcalino essa eficiência cai um pouco.

Já em relação a DQO, não se observa grande remoção como no caso da turbidez, entretanto na faixa de pH 5-6 nota-se um aumento na remoção de DQO. Pode-se dizer que para o coagulante Tanfloc em pH= 6, obtém-se a melhor remoção de DQO e turbidez.

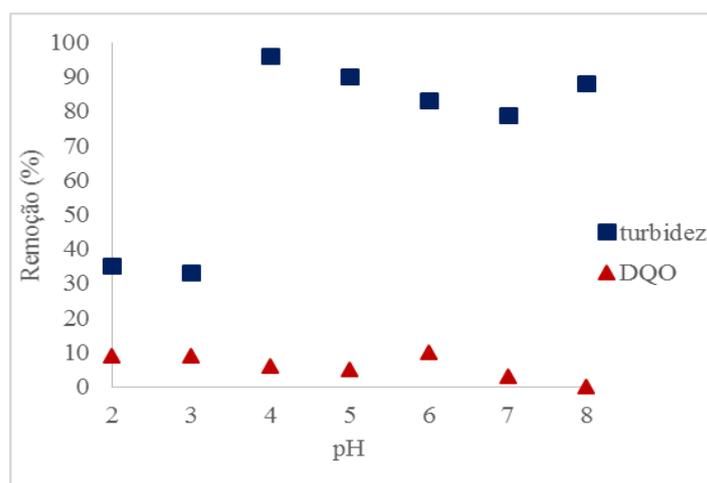


Figura 3 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante PAC na dosagem de 10 mg/L a diferentes pHs

A Figura 3 apresenta os resultados com o coagulante PAC. Nota-se que num meio extremamente ácido (pH=2) a remoção de turbidez não é muito alta ficando em torno de 35% devido a solubilidade do PAC em meio ácido [3,10,16,17], conforme aumenta-se este pH atinge-se o máximo de remoção em pH=4, contudo conforme o pH aproxima-se da neutralidade (faixa de pH 5-7) ele decai até 80%, aumentando até 88% num pH ligeiramente alcalino (pH=8).

Na faixa de pH de 4-5 obteve-se remoção acima de 90%, o que confirma os resultados encontrados por Kumjadpai *et al*[18] que obtiveram melhor eficiência de remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos na coagulação de efluente semelhante utilizando PAC em pH 4, e por De Boni *et al* [19] que obteve alta eficiência de desmulsificação na coagulação com o mesmo coagulante em pH=5.

Também houve pouca remoção de DQO. Entretanto, considerando os dois parâmetros de remoção, o pH=4 seria o melhor pH para eficiência de DQO e turbidez simultaneamente.

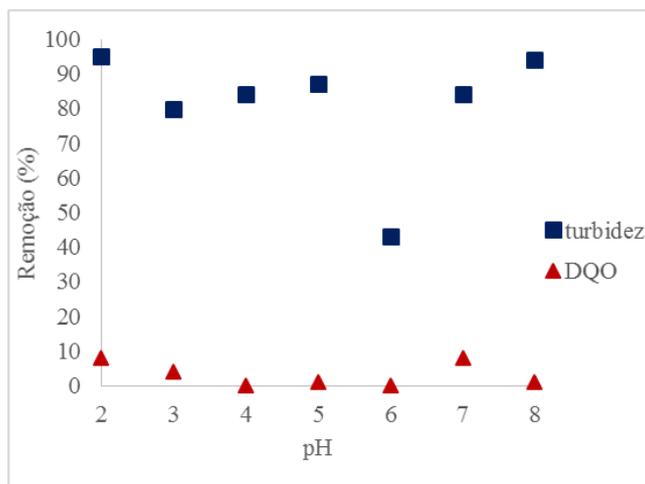


Figura 4 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante Cloreto Férrico na dosagem de 25 mg/L a diferentes pHs

Ao contrário do que ocorreu para os coagulantes Tanfloc e PAC, o cloreto férrico apresentou o máximo de remoção de turbidez em meio extremamente ácido (pH=2), manteve-se em torno de 75 a 85 % na faixa de 3-5, tendo uma queda acentuada em pH=6 chegando a 40% de remoção. Aproximando-se de um meio neutro atingiu 80% de remoção e num meio alcalino atingiu os 90% novamente. Pouca remoção de DQO também foi observada, sendo o pH=2, o melhor pH de remoção dos dois parâmetros analisados.

2ª ETAPA – AVALIAÇÃO DA DOSAGEM

Uma vez determinado o melhor pH da coagulação, variou-se as dosagens de coagulantes. Nas Figuras 5,6,7 são apresentados os resultados de remoção de turbidez e DQO para cada coagulante a diferentes dosagens.

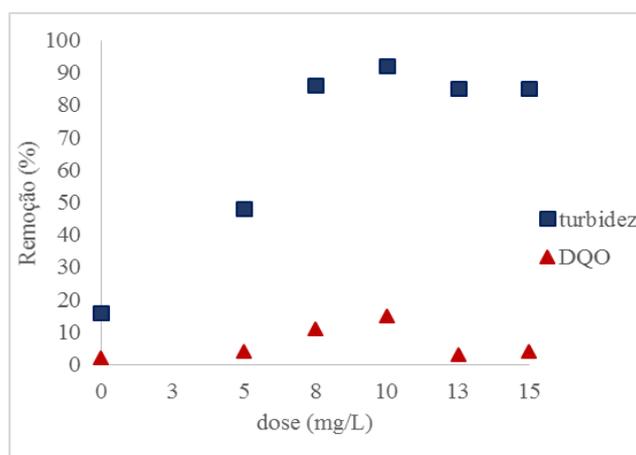


Figura 5 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante Tanfloc em pH=6 a diferentes dosagens

Observa-se pela Figura 5 que tanto a curva de remoção de DQO quanto a de turbidez possuem o mesmo comportamento, ou seja, conforme aumenta-se a dose de coagulante Tanfloc, a remoção vai aumentando até chegar a um máximo de 90% de remoção de turbidez e 15% de DQO (dose 10mg/L) e depois decai e mantém-se em 85% e 3%, respectivamente. Pode-se considerar que na dosagem de 10 mg/L onde ocorre o máximo de remoção de ambos seja a dosagem ótima.

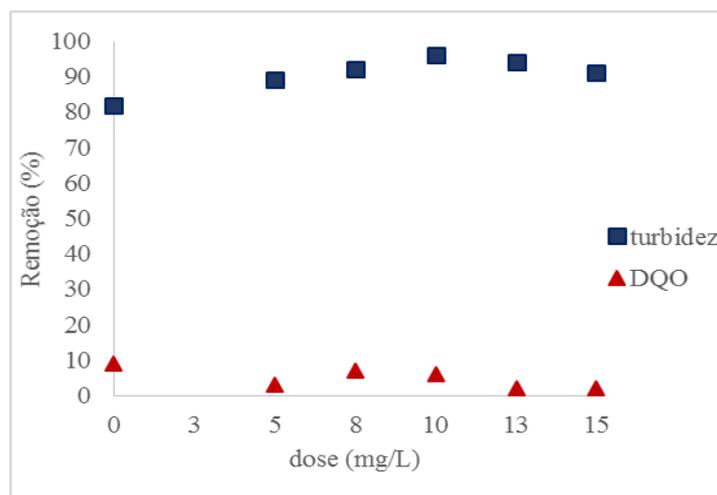


Figura 6 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante PAC em pH=4 a diferentes dosagens

Com o coagulante PAC, não ocorre o mesmo do que com o Tanfloc (Figura 6). A partir da dosagem de 5mg/L já atinge-se 90 % de remoção de turbidez e esta se mantém até 15 mg/L chegando ao seu máximo em 10 mg/L, onde atinge-se 96%. É importante salientar, que sem o coagulante obtém-se 82% de remoção, indicando que só o ajuste de pH para 4 já remove boa quantidade de turbidez, evidenciando mais uma vez a influência do pH no processo de coagulação. Pouca remoção de DQO foi observada. Pode-se considerar que 10 mg/L é a melhor dosagem por atingir o máximo de remoção de DQO e turbidez.

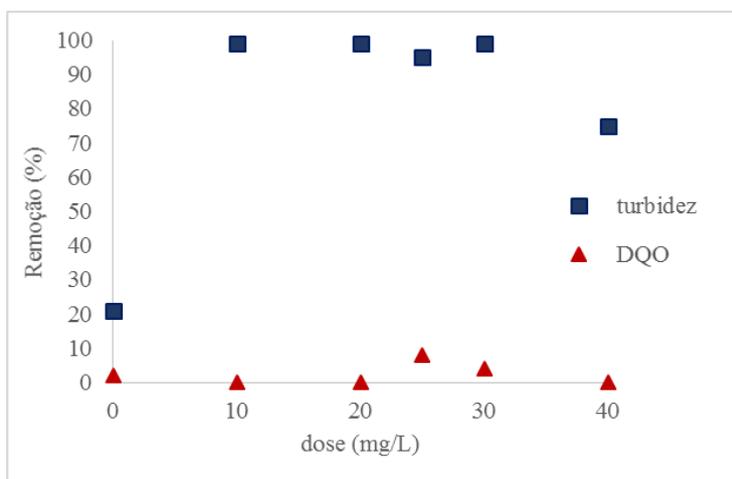


Figura 7 : Remoção de turbidez e DQO para coagulante cloreto férrico em pH=2 a diferentes dosagens

Analisando a figura 7, observa-se que a partir da dosagem de 10 mg/L até 30 mg/L atinge-se eficiência de remoção de turbidez acima de 90 % e em relação à matéria orgânica observa-se uma pequena, mas máxima remoção de DQO na dosagem de 25 mg/L. Sendo assim, pode-se afirmar que está dosagem seria a ótima.

O decréscimo na remoção de turbidez e matéria orgânica a partir da dosagens ótimas de 10 mg/L para PAC e Tanfloc e 30 mg/L para cloreto férrico, provavelmente, se deve ao que já foi relatado por Nasir e Daud [3]: em dosagens mais altas que as ótimas, os flocos formados são pequenos e menos compactos e não são favoráveis a formação de lodo, ou seja, ocorre a restabilização das partículas coloidais diminuindo a eficiência de remoção [6]. Esse fenômeno também é explicado por Verma *et al* [20]. Segundo os autores, com a adição de uma dosagem maior do coagulante, a carga superficial das partículas é invertida devido à adsorção contínua de espécies de hidrólise mono- e polinuclear de coagulante. À medida que as partículas coloidais se tornam positivamente carregadas, elas não podem ser removidas por floculação pericinetica.

CONCLUSÕES

O processo de clarificação de efluente da produção de biodiesel foi eficiente para remoção de turbidez entretanto não houve remoção significativa de DQO, indicando que a matéria orgânica presente estava sob a forma solúvel.

Parâmetros como pH e dosagem de coagulante mostraram ser fatores determinantes no processo de clarificação para cada coagulante utilizado, uma vez que os coagulantes apresentaram eficiências de remoção de turbidez e DQO em pHs e dosagens diferentes. Os coagulantes apresentaram maior eficiência de remoção de turbidez e DQO em pHs: 4 para o PAC, 6 para o Tanfloc e 2 para cloreto férrico. As dosagens ótimas de coagulação e floculação nestes pHs foram: 10 mg/L para Tanfloc e PAC, e 25 mg/L para cloreto férrico.

Para o efluente estudado, o coagulante que seria mais indicado para seu tratamento por clarificação é o Tanfloc, pois este apresentou melhor resultado, com uma remoção acima de 90% de turbidez e 15% de DQO.

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. 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. NASIR N, DAUD Z. Performance of aluminium sulphate and polyaluminium chloride in biodiesel wastewater. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences (JMES)*, v.7, p. 1189-1195, dez. 2014.
4. 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.
5. NEVES T.A. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada, 2011. Dissertação de mestrado- Engenharia de Edificações e Ambiental-Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.
6. DAUD Z, AWANGB H, LATIF A.Z.A, NASIR N, RIDZUANA M.B, 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.
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. WANG J.P, CHEN Y.Z, GE X.W, YU H.Q. Optimization of coagulation –flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.302, p. 204-210, fev.2007.
10. LEE M.R, Daud Z, Abdul L.A.A. Treatment of leachate by CoagulationFlocculation using different coagulants and polymer. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, v.2, p.1-4, 2012.
11. STEPHENSON R.J, DUFF S.J.B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, v.30, p.781-92,1996.
12. WANG Z.P, ZHANG Z, LIN Y.J, DENG N.S, TAO T, ZHUO K. Landfill leachate treatment by a coagulation–photooxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v.95, p.153-9,2002.
13. CETESB. Operação e manutenção de E.T.A. São Paulo, v.2, 1973.
14. LIBANIO M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água, 3ª ed, p.163.
15. APHA,AWWA,WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21ªed. Washington: American Public Health Association.
16. RUI L.M, DAUD Z, LATIF A.A. Treatment of leachate by coagulation-flocculation using different coagulants and polymer: a review. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, v.2, p.1-4,2012.
17. GUPTA B.S, HASHIM M.A. Coagulation and flocculation. In *Water Treatment Plants*. New Delhi, India: Narosa Publisher,1996.

18. KUMJADPAI S, NGAMLERDPOKIN K, CHATANON P, LERTSATHITPHONGS P, HUNSOM M. Management of fatty acid methyl ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.89, p.369-76, 2011.
19. DE BONI L.A.B, GOLDANI E, MILCHAREK C.D, SANTOS C.D, DOS F.A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. *Periódico Tchê Química*, v.4, p.41-50, 2007.
20. VERMA, S; PRASAD, B; MISHRA, I.M. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p. 1055-1064, 2009.