

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA COM ÊNFASE AMBIENTAL

MARCIA MARA WAMBIER

**REMOÇÃO DE DETERGENTES EM EFLUENTES DE USINA ELÉTRICA A
GÁS POR TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA

2015

MARCIA MARA WAMBIER

**REMOÇÃO DE DETERGENTES EM EFLUENTES DE USINA ELÉTRICA A
GÁS POR TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Regina Xavier

CURITIBA

2015

MARCIA MARA WAMBIER

REMOÇÃO DE DETERGENTES EM EFLUENTES DE USINA ELÉTRICA A GÁS POR TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), do Câmpus Curitiba, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dr. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Departamento Acadêmico de Química e Biologia
(UTFPR)

Membro 2 – Prof. Ms. Alessandro Feitosa Machado
Departamento Acadêmico de Química e Biologia
(UTFPR)

Orientadora – Profa. Dra. Cláudia Regina Xavier
Departamento Acadêmico de Química e Biologia
(UTFPR)

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 25 de novembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho só foi possível graças a oportunidade oferecida pela COPEL e a UEGA que abriu as portas e me permitiu a experiência de auxiliar na melhoria do processo de geração de energia térmica. Agradeço ao Flávio Chiesa, que permitiu minha entrada na usina e ofereceu todo o apoio técnico necessário, além de me proporcionar uma experiência em uma nova área, à Luciane Faustino e Solange de Fatima da Silva, que me ajudaram com várias informações que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e para minha formação profissional, à Professora Doutora Claudia Regina Xavier, que aceitou o convite para me orientar e propor o projeto a ser estudado e à Professora Erika Pereira Felix que disponibilizou seu laboratório para a realização de alguns ensaios.

Agradeço à minha família, Emilia Alves de Lima, Marcela Wambier e Cezar Marcio Wambier, que sempre me proporcionaram a melhor educação, apoiaram minhas decisões e me encorajaram a continuar nos momentos difíceis.

E por fim, agradeço aos meus amigos, Débora Biasi, Luciana Westphal, Ludmila Holz, Leandro S. Medeiros, Giovana C. Melatti e Lucas Scremin que também sempre me apoiaram, especialmente ao meu amigo Henrique Zavattieri Ruiz que me auxiliou para a execução da pesquisa.

RESUMO

WAMBIER, Marcia Mara. Remoção de detergentes em efluentes de usina elétrica a gás por tratamento físico-químico, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

A geração de energia elétrica pela Usina Elétrica a Gás de Araucária (UEGA) requer a utilização de grande volume de água para a geração de vapor e para reposição das perdas do sistema de resfriamento aberto. Esse sistema é composto por uma torre de resfriamento com tiragem a ar e tem uma reposição média de $24.325 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, quando a usina está operando a plena carga. A água utilizada para reposição desse sistema já é uma água de reuso, captada e tratada pela Estação de Tratamento de Água (ETA) industrial da Sanepar. Entretanto, devido à escassez deste recurso e ao aumento na pressão pelo seu uso, se considera a aplicação de tratamento que possibilite o reuso da água descartada (purga) da torre de resfriamento ou ao menos uma economia através da redução do volume descartado atualmente. Na água utilizada pela UEGA persistem ainda detergentes (alquilbenzeno sulfonato linear - LAS) devido ao grande emprego destes pela população em geral. Na torre de resfriamento, em consequência da agitação da água e da presença de detergentes, há formação de espumas que geram incômodos operacionais. Este trabalho teve por objetivo testar dois métodos de remoção de surfactantes para evitar a formação de espumas na torre de resfriamento, como um tratamento setorial e com fim de reuso interno. Foram avaliados processos de coagulação/ floculação/ sedimentação e coagulação/ floculação/ flotação separadamente empregando sulfato de alumínio como coagulante. As análises físico-químicas de DQO e turbidez, para caracterizar o efluente, foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias – LATAR, enquanto as análises de LAS e sólidos dissolvido totais foram feitas no Laboratório da UEGA, seguindo a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR). As condições ótimas de remoção na sedimentação foram obtidas ajustando a concentração de coagulante e o pH, obtendo a melhor remoção de LAS na concentração de $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfato de alumínio em pH 7. A remoção de LAS na flotação, sob as mesmas condições, foi semelhante à da sedimentação, aproximadamente 30%. Além da remoção de LAS, foi possível observar remoção de DQO de 26% para sedimentação e 56% para flotação. Um incremento médio de 341% na turbidez e de 9% nos SDT para a sedimentação, enquanto na flotação o incremento médio foi de 79% na turbidez e de 49% nos SDT. Sendo assim, a melhor condição para o tratamento de efluente da Usina Elétrica a Gás - UEGA foi obtida no pH 7 e na concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, empregando a sedimentação como método de separação de sólidos no tempo de 30 minutos.

Palavras chave: Remoção de detergente. Tratamento físico-químico de efluente. Sedimentação. Flotação. Sulfato de Alumínio.

ABSTRACT

Wambier, Marcia Mara. Detergent removal in gas power plant effluent by physical-chemical treatment, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

The generation of electricity by the Usina Elétrica a Gás de Araucária (UEGA) requires the use of large amount of water for producing steam and for replacement of losses from open cooling system. This system consists of a cooling tower with a air circulation and has an average replacement at $24\ 325\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, when the plant is operating at full load. The water used for replacement of this system is already a reuse water, collected and treated by the Sanepar industrial Water Treatment Plant (WTP). However, due to the shortage of this resource and the increase in pressure for its use, it is considered the application of treatment that enables the reuse of cooling tower waste water (purge) or at least an economy by reducing the volume currently discharge. In the water used by UEGA persist detergents (linear alkyl benzene sulfonate - LAS) due to the large use of these by the general population. In the cooling tower, due to the agitation of the water and the presence of detergents, are formed foams that generate operational annoyances. This study aims to test two surfactants removal methods to avoid foaming in the cooling tower as a sectoral treatment and to internal reuse. It was evaluated the processes of coagulation/ flocculation/ sedimentation and coagulation/ flocculation/ flotation separately using aluminum sulfate as coagulant. The physical-chemical analysis of COD and turbidity, to characterize the effluent, were held at the Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias - LATAR, while the analysis of LAS and total dissolved solids were made at the UEGA's Laboratory, following the methodology of *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* and standards of the Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR). The optimum removing conditions in the sedimentation were obtained by adjusting the concentration of the coagulant and the pH, obtaining better removal of LAS at a concentration of $400\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of aluminum sulphate at pH 7. The removal of LAS in flotation under the same conditions was similar to that of sedimentation, approximately 30%. Besides the removal of LAS, it was observed COD removal of 26% for sedimentation and 56 % for flotation. An average increment of 341 % in turbidity and 9% in the TDS for the sedimentation, while for flotation the average increment was 79% in turbidity and 49 % in the TDS. Thus, the best condition for the treatment of gas power plant - UEGA effluent was obtained at pH 7 and the concentration of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $400\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, using sedimentation as solids separation method for 30 minutes.

Keywords: Detergent removal. Physical-chemical treatment of effluent. Sedimentation. Flotation. Aluminum sulfate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico da capacidade instalada de geração elétrica por tipo de usina em MW.	15
Figura 2: Fluxograma de uma usina termelétrica de ciclo combinado.....	18
Figura 3: Classificação dos surfactantes de acordo com a carga da região hidrofílica.	21
Figura 4: Reação de síntese do ABS a partir do benzeno com o tetrâmero de propileno.	22
Figura 5: Exemplos de tensoativos aniônicos.	23
Figura 6: Exemplo de produtos com LAS na composição.	24
Figura 7: Fluxograma da metodologia aplicada no tratamento do efluente.....	33
Figura 8: Equipamento de Jarrest e a disposição dos jarros quanto ao pH.	37
Figura 9: Equipamento de Jarrest e a disponibilização dos jarros quanto à concentração de coagulante.	38
Figura 10: Equipamento de Flotatest.	39
Figura 11: Disposição dos jarros no Flotatest, sendo a) o branco e b) e c) as réplicas.	40
Figura 12: Formação de sedimento no pH 4 e 8.	43
Figura 13: Gráficos da concentração e remoção de LAS em função do pH, nas diferentes sedimentações com 500 mg.L ⁻¹ de Al ₂ (SO ₄) ₃	44
Figura 14: Gráficos de concentração e remoção de LAS, do pH 6 a 8, após 30 e 60 minutos de sedimentação.....	45
Figura 15: Gráfico das médias das remoções de LAS na sedimentação do pH 4 ao 8.	46
Figura 16: Gráficos da concentração e acréscimo de turbidez em função do pH, nas diferentes sedimentações com 500 mg.L ⁻¹ de Al ₂ (SO ₄) ₃	48
Figura 17: Gráficos de concentração e remoção de turbidez, do pH 6 a 8.	49
Figura 18: Gráfico das médias de acréscimo de Turbidez na sedimentação em função do pH.	49
Figura 19: Gráficos da concentração e acréscimo de SDT em função do pH, para diferentes sedimentações com 500 mg.L ⁻¹ de Al ₂ (SO ₄) ₃	51
Figura 20: Gráficos de sólidos dissolvidos totais e acréscimo, no pH entre 6 e 8.	52
Figura 21: Gráfico das médias dos acréscimos de sólidos dissolvidos totais na sedimentação em função do pH.....	52
Figura 23: Gráficos da demanda química de oxigênio para oxidação do efluente não filtrado e a redução na demanda.	55
Figura 24: Gráficos da DQO filtrada e DQO bruta e as respectivas remoções, em pH entre 6 e 8.....	56
Figura 25: Gráfico das médias das remoções de DQO filtrada na sedimentação em função do pH.	57
Figura 26: Formação de sedimento na concentração de 400 mg.L ⁻¹ de Al ₂ (SO ₄) ₃ comparado ao branco.....	58
Figura 27: Gráficos da concentração e remoção de LAS em função da concentração de Al ₂ (SO ₄) ₃ , nas diferentes sedimentações em pH 7.	59
Figura 28: Gráfico das médias das remoções de LAS na sedimentação da concentração de 250 a 1000 mg.L ⁻¹ de sulfato de alumínio.	60

Figura 29: Gráficos da concentração e acréscimo de turbidez em função da concentração de $Al_2(SO_4)_3$, nas diferentes sedimentações em pH 7.	62
Figura 30: Gráfico das médias dos acréscimos de turbidez na sedimentação em função da concentração de sulfato de alumínio.	63
Figura 31: Gráficos da concentração e acréscimo de SDT em função da concentração de $Al_2(SO_4)_3$, nas diferentes sedimentações em pH 7.	64
Figura 32: Gráfico das médias dos acréscimos de sólidos dissolvidos totais na sedimentação em função da concentração de sulfato de alumínio.	65
Figura 33: a) gráficos da concentração e remoção de DQO filtrada, b) gráficos da concentração e remoção de DQO bruta.	66
Figura 34: Gráfico das médias das remoções de DQO filtrada nas sedimentações.	68
Figura 35: Equipamento de Flotatest, com o branco no jarro da esquerda e as duas réplicas no jarro do meio e da direita. Destaque para a formação de sólido flotante.	69
Figura 36: Gráfico comparativo das remoções na sedimentação e flotação. ...	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem de remoção de LAS por diferentes tratamentos de efluentes.....	28
Tabela 2: Características físico-químicas do efluente da torre de resfriamento.	42
Tabela 3: Concentração de LAS presente no efluente bruto e tratado, e a respectiva remoção.	70
Tabela 4: Concentração de turbidez presente no efluente bruto e tratado, e o respectivo acréscimo.....	71
Tabela 5: Concentração de sólidos dissolvidos totais presente no efluente bruto e tratado, e o respectivo acréscimo.....	71
Tabela 6: Concentração de DQO filtrada e bruta presente no efluente bruto e tratado, e as respectivas remoções.....	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

% - por cento
 μm – micrometro
 $^{\circ}\text{C}$ – grau Celsius
ABIPLA – Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins
ABS – Alquilbenzeno sulfonato
 Ag_2SO_4 – Sulfato de prata
 AlCl_3 – Cloreto de alumínio
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Sulfato de alumínio
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA – Análise de variância
APHA – American Public Health Association
CGH – Central Geradora Hidrelétrica
 cm^3 – centímetro cúbico
 CO_2 – Dióxido de carbono
COPEL – Companhia Paranaense de Energia
DQO – Demanda química de oxigênio
EPE – Empresa de Pesquisa Energética
ETA – Estação de Tratamento de Água
 FeCl_3 – Cloreto de ferro
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – Sulfato de ferro
GWh – gigawatt-hora
 H_2SO_4 – Ácido sulfúrico
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – Dicromato de potássio
 $\text{kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ – quilograma por habitante-ano
 km^2 – quilômetro quadrado
kW – quilowatt
L – litro
LAB – Alquilbenzeno linear
LAS – Alquilbenzeno sulfonato linear
LATAR – Laboratório de Tratamentos de Águas Residuárias
 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ – metro cúbico por hora
 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – miligrama por litro
mL – mililitro
 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ – miliSiemens por centímetro quadrado
MW- megawatt
nm - nanômetro
PCH – Pequena Central Hidrelétrica
pH – Potencial hidrogeniônico
R\$ - Real
rpm – Rotação por minuto
Sanepar – Companhia de Saneamento do Paraná
Sed - Sedimentação
 SO_3 – Trióxido de enxofre
t - Tonelada
TWh – terawatt-hora
UEGA – Usina Elétrica a Gás de Araucária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA NO BRASIL	15
3.2	USINA TERMELÉTRICA	17
3.3	SURFACTANTES	20
3.3.1	Tensoativos Aniônicos	22
3.3.2	Alquilbenzeno sulfonato linear (LAS)	23
3.3.3	Impacto Ambiental	25
3.3.4	Produção e Uso de LAS no Brasil	26
3.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES E A REMOÇÃO DE LAS	27
3.5	COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO	29
3.6	SEDIMENTAÇÃO	31
3.7	FLOTAÇÃO	32
4	METODOLOGIA	33
4.1	FLUXOGRAMA	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	34
4.2.1	Amostragem	34
4.2.2	LAS	34
4.2.3	Turbidez	35
4.2.4	Sólidos dissolvidos totais (SDT)	35
4.2.5	Demanda química de oxigênio (DQO)	36
4.3	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO PARA SELEÇÃO DO pH ÓTIMO	37
4.4	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO PARA SELEÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE COAGULANTE	38
4.5	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ FLOTAÇÃO	39
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	42
5.2	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO	43
5.2.1	Melhor faixa de pH	43
5.2.1.1	Remoção de LAS	43
5.2.1.2	Acréscimo de turbidez	46
5.2.1.3	Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)	50
5.2.1.4	Remoção de demanda química de oxigênio (DQO)	53
5.2.2	Concentração de coagulante	58

5.2.2.1	Remoção de LAS.....	59
5.2.2.2	Acréscimo de turbidez	61
5.2.2.3	Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)	63
5.2.2.4	Remoção de demanda química de oxigênio (DQO).....	65
5.3	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/ FLOTAÇÃO	69
5.3.1	Resultados do ensaio de coagulação/floculação/flotação.....	69
5.3.1.1	Remoção de LAS.....	70
5.3.1.2	Acréscimo de turbidez	70
5.3.1.3	Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)	71
5.3.1.4	Remoção de demanda química de oxigênio (DQO)	72
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE A COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO E A COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ FLOTAÇÃO	73
6	CONCLUSÃO	75
7	SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	76
8	REFERÊNCIAS	77
	ANEXO A	80

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2014 a taxa de consumo de energia elétrica no Brasil foi de 473,4 TWh, um aumento de 2,2% em relação a 2013, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014). O maior consumidor foi da indústria, mesmo em período de recessão. As usinas hidrelétricas foram as principais geradoras de eletricidade, com capacidade instalada, ou potência de produção, de 79.811 MW em 2013, correspondendo a 64% da produção nacional (EPE, 2014). Apesar das usinas hidrelétricas serem consideradas geradoras de energia limpa, por não produzirem gases do efeito estufa, essas usinas trabalham com elevados volumes de água.

Em períodos de escassez de água, como o enfrentado ultimamente pela região Sudeste do país, se torna necessária a busca por fontes alternativas para que a água possa ser destinada ao consumo doméstico e industrial sem afetar a produção energética. As usinas termelétricas se mostram como uma alternativa eficiente para auxiliar na geração de energia elétrica em períodos de crise energética e de água.

A geração de energia elétrica a partir do gás natural é relativamente recente, após a Segunda Guerra Mundial, tendo maior emprego nos últimos 15 ou 20 anos. As vantagens são o curto prazo para instalação da usina e a flexibilidade para atendimento de cargas de ponta (carga necessária em horários de pico de consumo de energia elétrica). As desvantagens são a sensibilidade das turbinas a gás às condições climáticas, alterações de rendimento térmico em operações com cargas parciais e o custo elevado para a geração de energia (ANEEL, 2008).

A geração de energia elétrica com gás natural pode ser realizada de duas maneiras. No ciclo simples o gás é queimado na turbina, fornecendo energia mecânica que será convertido em energia elétrica no gerador. No ciclo combinado o gás queimado fornece energia mecânica para o gerador de energia elétrica e o gás da queima, com temperatura em torno de 550 °C, é direcionado para uma caldeira de recuperação de calor que produzirá vapor que movimentará a turbina a vapor, essa turbina é ligada a outro gerador de energia elétrica (COPEL, 2014).

O ciclo combinado foi proposto nos anos 1960, mas só nos anos 70 e 80 é que as primeiras usinas passaram a ser implantadas, com potencial em torno de 15 a 20 MW e rendimento de 40%. Com o aumento da disponibilidade de gás natural, a diminuição do preço e os avanços tecnológicos, as usinas elétricas a gás com ciclo combinado tornaram-se uma importante alternativa para geração de energia elétrica. As usinas atuais funcionam com potencial de 2 até 800 MW e com rendimento de 60% (ANEEL, 2008).

A água utilizada pela Usina Elétrica a Gás de Araucária (UEGA) provem da Estação de Tratamento de Água (ETA) Industrial da Sanepar, que capta a água do rio Iguaçu, a jusante do rio Barigui. Na UEGA a água é destinada à geração de energia e torre de resfriamento. O ciclo da água na geração de energia é a seguinte: primeiramente a água vai para uma caldeira onde é aquecida até o estado de vapor, passa pela turbina a vapor e segue para torre de resfriamento, voltando à caldeira, o ciclo é repetido duas vezes. Após o uso a água é tratada e lançada no rio Barigui (UEGA, 2015).

A água proveniente do rio Iguaçu possui alta carga de detergentes, que não são completamente removidos na ETA Industrial da Sanepar. Na torre de resfriamento a queda da água no reservatório provoca a agitação da mesma formando espumas. Em períodos em que a concentração de detergentes é maior e períodos de pouca chuva, a quantidade de espuma gerada é grande, podendo se dispersar pela usina.

Usualmente são empregados diversos tratamentos para efluentes industriais e domésticos com elevadas concentrações de surfactantes. As técnicas de tratamento incluem adsorção, absorção, osmose inversa, oxidação, coagulação/floculação, sedimentação e flotação (CARVAJAL MUÑOZ, 2011). No presente trabalho foi determinada a melhor condição e método para remoção de detergente presente no efluente da usina termelétrica. As técnicas de remoção aplicadas foram coagulação/ floculação/ sedimentação e coagulação/ floculação/ flotação, empregando sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, em sistema Jartest e Flotatest.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de detergentes em efluente da torre de resfriamento de usina elétrica a gás através de dois tratamentos físico-químicos, tratamento de coagulação/ floculação/ sedimentação e tratamento de coagulação/ floculação/ flotação, separadamente com sulfato de alumínio como coagulante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente da torre de resfriamento da usina quanto a: DQO, turbidez, sólidos dissolvidos totais e concentração de surfactantes aniônicos (LAS);
- Realizar o tratamento físico-químico de coagulação/ floculação/ sedimentação para propor a melhor condição de remoção com relação ao pH.
- Realizar o tratamento físico-químico de coagulação/ floculação/ sedimentação para propor a melhor condição de remoção com relação à concentração de coagulante ($Al_2(SO_4)_3$).
- Com a melhor condição de pH e concentração de coagulante determinada na sedimentação, realizar o tratamento físico-químico de coagulação/ floculação/ flotação para comparar os processos de separação de sólidos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA NO BRASIL

No Brasil são empregadas as seguintes fontes geradoras de energia elétrica: usinas hidrelétricas, usinas termelétricas, pequena central elétrica (PCH), central geradora hidrelétrica (CGH), usinas nucleares, usinas eólicas e solar. As suas contribuições na produção de energia em 2013 são apresentadas na forma de gráfico na Figura 1.

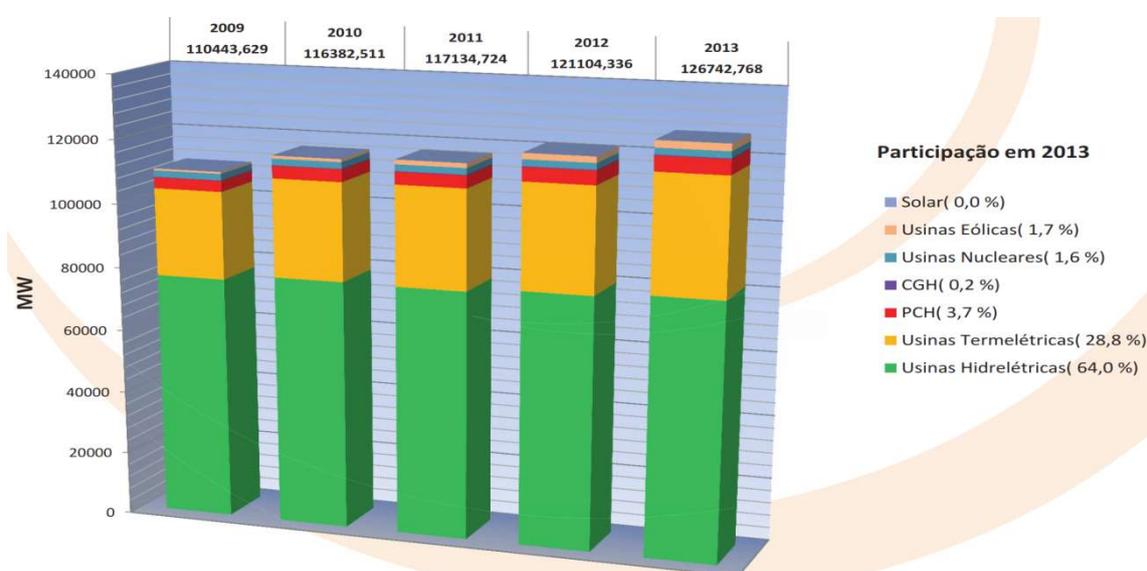


Figura 1: Gráfico da capacidade instalada de geração elétrica por tipo de usina em MW.
Fonte: EPE, (2014).

Pequena central hidrelétrica (PCH) são empreendimentos com potência superior a 1MW e igual ou inferior a 30MW, com área total de reservatório igual ou inferior a 3 km². Central geradora hidrelétrica (CGH) possui potencial hidráulico igual ou inferior a 1 MW, sendo sua capacidade de geração inferior à PCH (EPE, 2014). Tanto a PCH quanto a CGH são empreendimentos com capacidade de geração de energia inferior à usina hidrelétrica.

Em 2013 a fonte hidráulica foi responsável por 68,6% da geração elétrica no Brasil (390.992 GWh), tendo uma diminuição de 6% em relação ao ano anterior, seguida pela geração a gás natural que representou 12,1 % da geração elétrica total (69.003 GWh) e teve um aumento de 4% em relação ao ano anterior (EPE, 2014).

A região sudeste gerou 33,9% da energia elétrica no Brasil e consumiu 51,8%, seguida pela região sul com geração de 27,4% e consumo de 17,4%. As três maiores classes consumidoras de energia elétrica são a industrial, residencial e comercial, respectivamente (EPE, 2014).

3.2 USINA TERMELÉTRICA

Usina termelétrica é definida como um conjunto de obras e equipamentos com a finalidade de gerar energia elétrica. O processo convencional se dá através de três etapas: (i) na primeira etapa ocorre a queima do combustível fóssil (carvão, óleo ou gás), o calor da combustão transforma água em vapor; (ii) então, o vapor produzido gira a turbina, que aciona o gerador elétrico; (iii) finalmente o vapor é condensado em um circuito de refrigeração, e a água retorna à caldeira.

Usinas termelétricas com ciclo combinado geram energia elétrica por um processo que combina a operação de uma turbina a vapor com de uma turbina a gás, movida pela queima de gás natural ou óleo diesel. Na Figura 2 é apresentado um fluxograma do funcionamento de uma usina termelétrica com ciclo combinado (FURNAS, 2015).

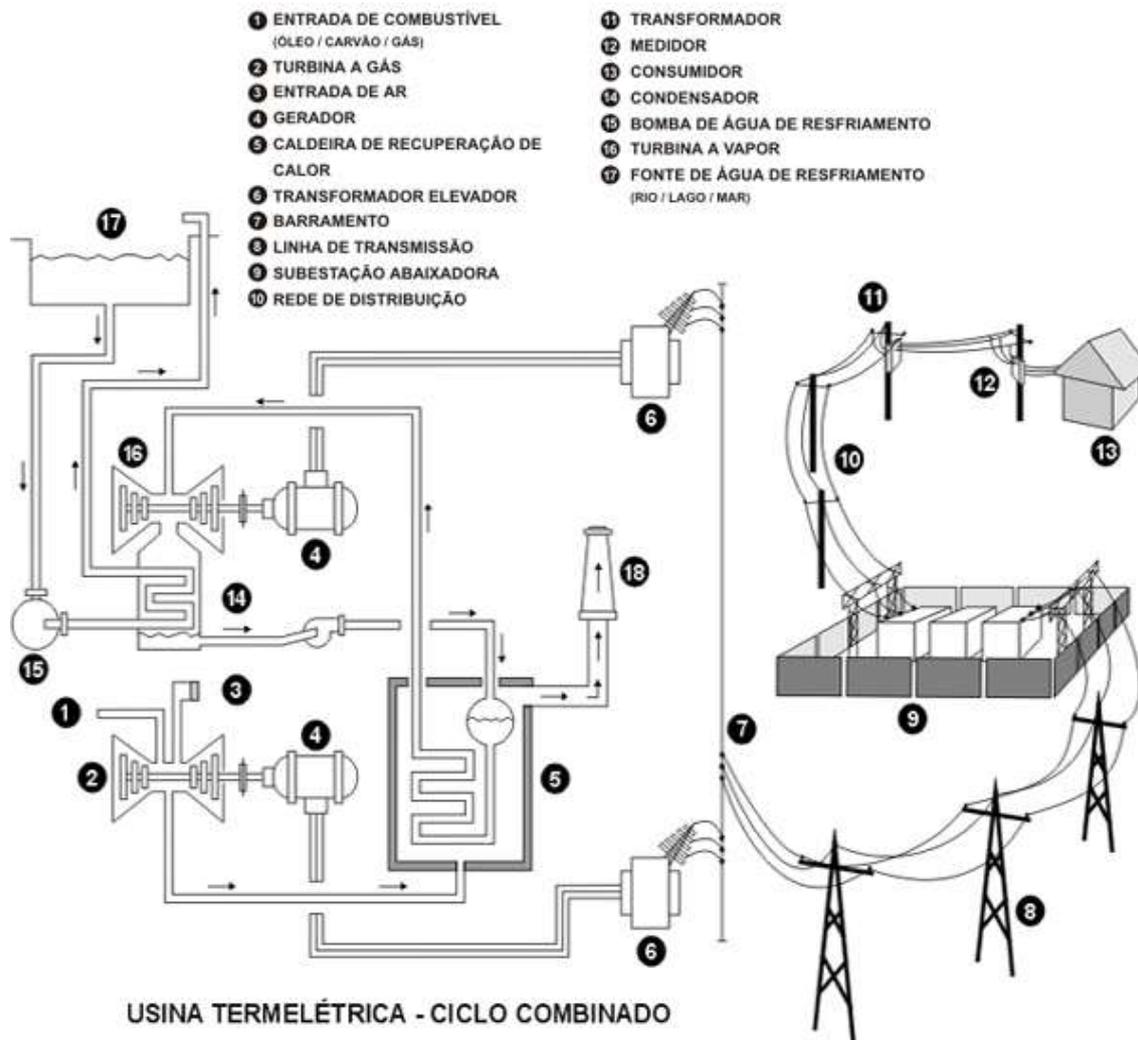


Figura 2: Fluxograma de uma usina termelétrica de ciclo combinado.
 Fonte: Furnas (2015).

Na Figura 2, a sequência pode ser descrita como: combustão do gás natural ou óleo diesel expande os gases que aciona a turbina a gás (2), que está acoplada a um gerador (4). Os gases de escape da turbina a gás, que possuem elevada temperatura, transformam a água em vapor que aciona a turbina a vapor (16), que também está acoplada a um gerador. A potência mecânica dos gases e do vapor que movimentam as pás da turbina é transformada em potência elétrica no gerador elétrico. A energia é levada por cabos dos terminais do gerador até o transformador elevador (6), que eleva a tensão para possibilitar a condução pelas linhas de transmissão até os centros de consumo. Os transformadores abaixadores (9) reduzem a tensão a níveis adequados de utilização pelos consumidores (FURNAS, 2015).

Em 2012 as usinas termelétricas participavam com 27,1% da geração de energia elétrica, com capacidade instalada de 32.778 MW, a geração a gás

natural correspondeu a 8,5%, com 46.760 GWh. De acordo com a ANEEL, em 2008 o Brasil possuía 85 usinas termelétricas.

Como já mencionado na Introdução a geração de energia elétrica a partir do gás natural teve início na pós Segunda Guerra Mundial, o processo de geração foi evoluindo ao longo dos anos, atualmente as usinas termelétricas podem operar de duas maneiras, ciclo simples ou ciclo combinado. A UEGA é uma usina que opera com o ciclo combinado.

A Usina Elétrica a Gás de Araucária, UEGA, utiliza o ciclo combinado na geração de energia. O gás natural, proveniente da Bolívia, chega à usina pelo gasoduto e é direcionado para as duas turbinas a gás, onde ocorre a mistura com o ar comprimido para haver a combustão. Os gases a alta temperatura movimentam as pás das turbinas que são conectadas aos geradores de eletricidade. Os gases em alta temperatura também são direcionados para as caldeiras de recuperação de calor, onde aquecem a água gerando vapor. O vapor d'água movimenta as pás da turbina a vapor, também ligada a um gerador de eletricidade. A energia elétrica é conduzida para a Subestação Gralha Azul da Copel, que se integra a rede elétrica de Curitiba e região metropolitana. A UEGA gera 469.000 kW (aproximadamente 500 MW) (UEGA, 2015).

3.3 SURFACTANTES

Surfactantes, ou tensoativos, são compostos orgânicos anfifílicos, ou seja, possuem uma região hidrofóbica e outra região hidrofílica, podendo solubilizar tanto em líquidos apolares quanto polares. A região hidrofóbica normalmente possui cadeias alquílicas ou alquilfenílicas com 10 a 18 átomos de carbono. Já a região hidrofílica possui grupos iônicos ou não-iônicos que ficam ligados à cadeia carbônica. Essa característica dos surfactantes permite a adsorção nas interfaces e a formação de colóides, micelas, cristais líquidos liotrópicos, entre outros (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006). São essas interações que permitem a aplicação dessas substâncias em diversos produtos como: sabões, detergentes, fármacos, produtos de cuidado pessoal, combate de vazamento de petróleo, tintas e pesticidas (OLKOWSKA, POLKOWSKA e NAMIESNIK, 2011; BELTRAN-HEREDIA, SANCHEZ-MARTIN E BARRADO-MORENO, 2012). A classificação dos surfactantes se baseia na carga da região hidrofílica, e pode ser aniônico, catiônico, não-iônico e anfotérico, (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006). Na Figura 3 a seguir são apresentadas as composições de diferentes surfactantes.

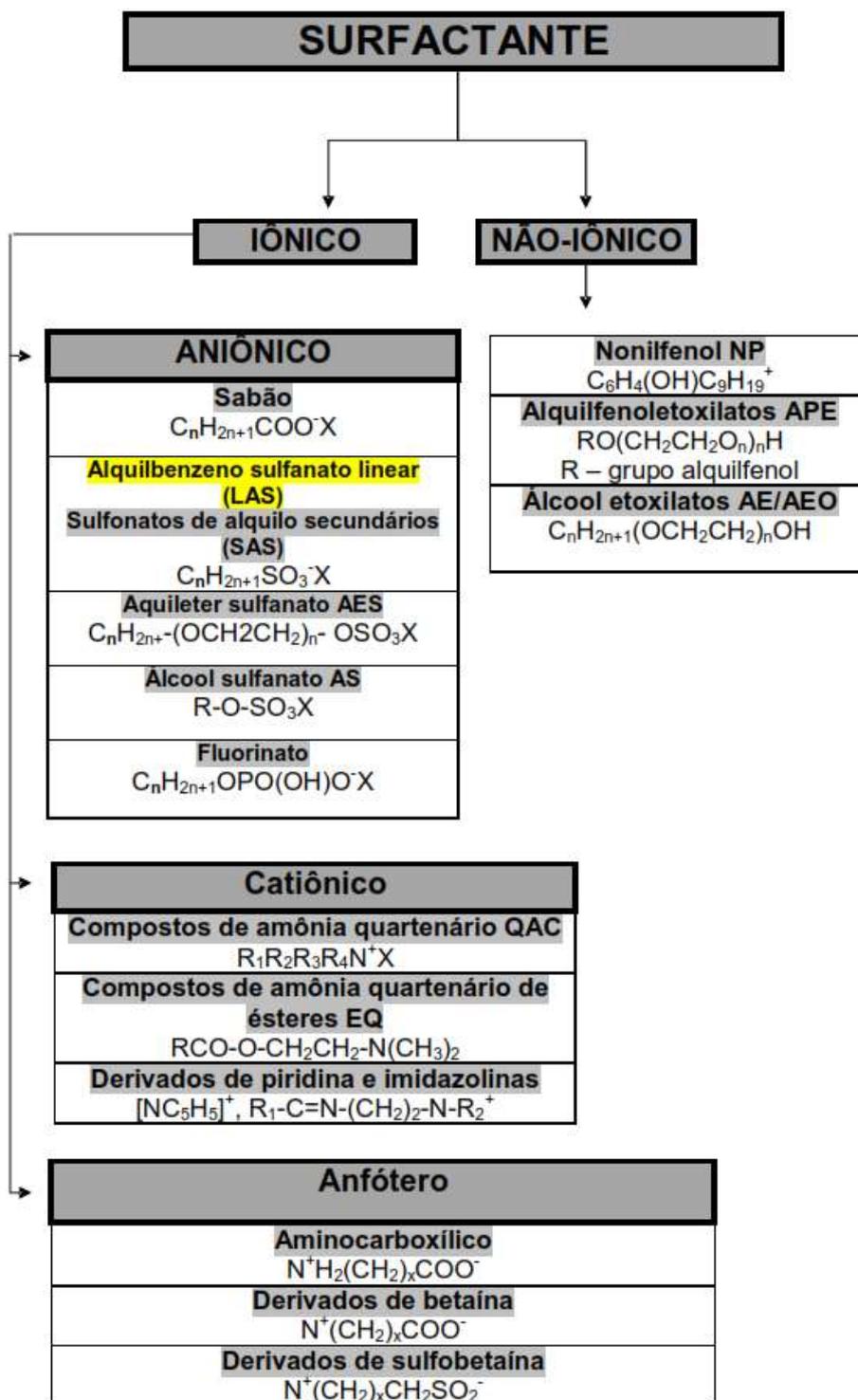


Figura 3: Classificação dos surfactantes de acordo com a carga da região hidrofílica.
Fonte: Olkowska, Polkowska e Namiesnik(2011)

Os surfactantes catiônicos possuem um cátion na região hidrofílica e são aplicados em amaciantes de roupas, condicionadores de cabelo, preparações cosméticas, na indústria têxtil, construção de estradas, desinfetantes, biocidas, emulsificantes, agentes umectantes, aditivos de processamento, mineração,

entre outros (KONER, PAL e ADAK, 2011). Os principais surfactantes anfóteros são os derivados de betaína com aplicação na indústria de cosméticos. Os surfactantes não-iônicos são geralmente empregados em cremes e loções.

Tensoativos aniônicos são sais de sódio que quando ionizados formam íons positivos de sódio e negativos da cadeia carbônica. A região hidrofóbica, nesse tipo de surfactante, possui uma cadeia alquil linear ou ramificada com 10 a 14 átomos de carbono. Os principais tensoativos derivam do íon sulfato ou sulfonatos, como o alquilbenzeno sulfonato (ABS) e o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) (CARVAJAL MUÑOZ, 2011).

3.3.1 Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos começaram a ser sintetizados na década de 1940 com o ABS, gerado a partir de benzeno e tetrâmero de propileno, como mostrado na Figura 4. Apesar da grande aceitação no mercado como detergente, esse composto causou problemas por ser resistente a biodegradação.

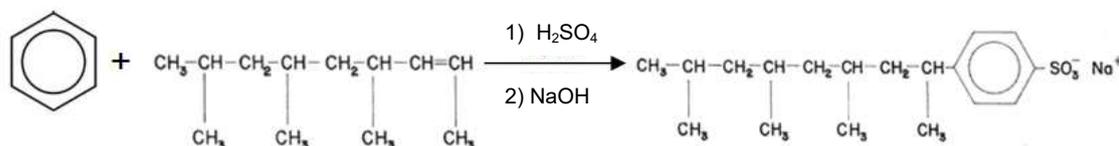


Figura 4: Reação de síntese do ABS a partir do benzeno com o tetrâmero de propileno.
Fonte: ProdutosKedna (2015).

O LAS possui maior biodegradabilidade que o ABS, e sua concentração letal observada, em cadeia de dez carbonos, para 50% da população de *Daphnia magna* foi de 13,9 mg.L⁻¹ (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006; CARVAJAL MUÑOZ, 2011; OLKOWSKA, POLKOWSKA e NAMIESNIK, 2011). Na Figura 6 a seguir são mostrados alguns exemplos de tensoativos aniônicos.

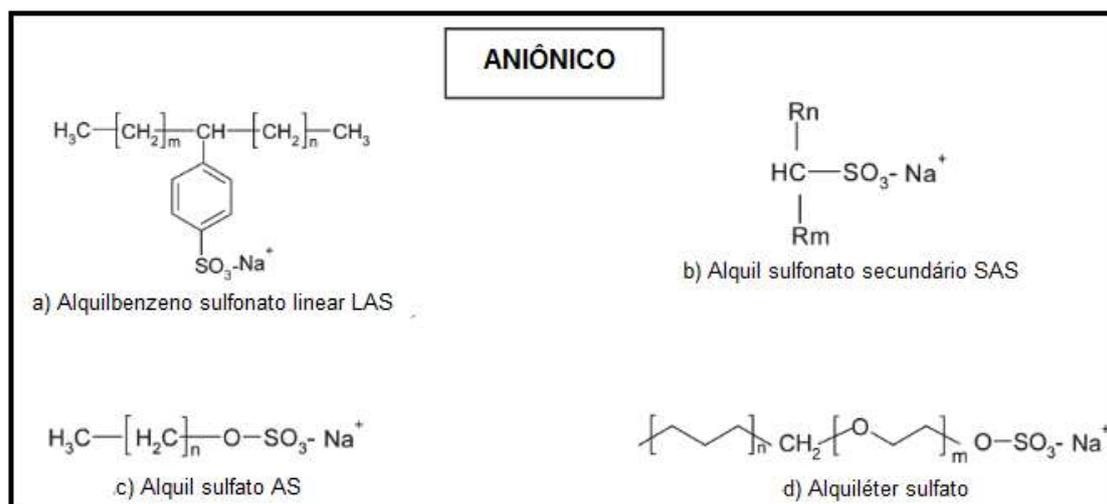


Figura 5: Exemplos de tensoativos aniônicos.

Fonte: *Olkowska, Polkowska e Namiesnik(2011)*

Na Figura 5 as letras m e n indicam a ocorrência de repetições da estrutura na qual essas letras aparecem subscritas. Por exemplo, no alquiléter sulfonato o radical (-CH₂-CH₂-CH₂-) da cadeia alquil pode se repetir de 10 a 12 vezes, enquanto o radical (-O-CH₂-CH₂-) pode se repetir de 2 a 3 vezes.

A Figura 5a apresenta a estrutura molecular do alquilbenzeno sulfonato linear que é o composto que será estudado neste trabalho.

3.3.2 Alquilbenzeno sulfonato linear (LAS)

Alquilbenzeno sulfonato linear possui a região hidrofóbica com cadeia alquil linear variando normalmente de 10 a 13 carbonos, mas podendo chegar a 16 carbonos. O grupamento fenil pode se posicionar em todos os átomos da cadeia alquil, com exceção do carbono 1. O número de átomos de carbonos e a posição do grupo fenil determinam propriedades físico-químicas diferentes aos LAS. A mistura de homólogos e isômeros é que constitui o LAS, os isômeros externos possuem o grupo fenila próximo ao carbono terminal da cadeia alquílica, facilitando a biodegradação, enquanto nos isômeros internos a fenila fica distante dos carbonos laterais. Os homólogos de maior cadeia são menos solúveis e mais biodegradáveis (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006; CAROSIA *et al.*, 2014).

A obtenção do alquilbenzeno linear ocorre pela reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com olefinas lineares ou haletos de alquilas. O catalisador empregado é o AlCl_3 suportado em sílica, que possui maior seletividade. O alquilbenzeno linear ao sofrer reação de sulfonação no reator com filme descendente de SO_3 gera o LAS (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006). LAS é o tensoativo aniônico mais usado em lavanderia e limpeza doméstica, essas aplicações representam aproximadamente 80% do mercado mundial desse produto, como mostrado na Figura 6, (CAROSIA *et al.*, 2014).



Figura 6: Exemplo de produtos com LAS na composição.

Fonte: <http://www.blendcolor.com.br/produto/Corante-p-Detergente-1Kg.html> e <http://www.blogodorium.com.br/aprenda-receitas-de-sabao-em-barras-e-em-po-caseiro/>

A concentração do LAS na entrada das estações de tratamento de efluentes varia de 1,2 a 9,2 mg.L^{-1} e em corpos hídricos Classe 1 e 3 pode chegar até 0,5 mg.L^{-1} , sendo apresentada como substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno (CONAMA, 357, 2005). A degradação aeróbica, do LAS ocorre por reações de oxidação convertendo em ácidos carboxílicos sulfonados, reações de desulfonação e quebra do anel aromático (CAROSIA *et al.*, 2014). Na biodegradação ocorre a quebra da cadeia hidrofóbica do LAS, aumentando a concentração micelar crítica que reduz a formação de espumas. Em seguida os produtos da quebra são convertidos em CO_2 , água e sais minerais (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006). A degradação anaeróbica ocorre pela conversão de LAS em ácido carboxílico sulfonado através da adição de fumarato, que foi degradado por sucessivas reações de β -oxidação. Ácido benzenosulfônico, benzaldeído, tolueno e benzeno são intermediários da degradação de LAS em condição anaeróbica (CAROSIA *et al.*, 2014).

3.3.3 Impacto Ambiental

A presença de tensoativos aniônicos nas águas acarreta diversos problemas como: inibição da degradação de outras substâncias, redução da capacidade de autodepuração, solubilização de metais pesados, aumento do pH, toxicidade causada pelos próprios tensoativos, contaminação de águas subterrâneas, geração de espumas, modificação das concentrações de alguns nutrientes presentes na água e eutrofização. No ser humano os tensoativos podem causar: irritação nos olhos e mucosas, asfixia, perda de consciência, perda da função motora, dor de cabeça prolongada, edema pulmonar e queimaduras (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006; CARVAJAL MUÑOZ, 2011).

Na vida aquática os efeitos envolvem a redução da disponibilidade de oxigênio pelo consumo para a oxidação do LAS ou pela diminuição da tensão superficial água/ar, isso pode levar a condições anóxicas (CARVAJAL MUÑOZ, 2011). A eutrofização impede a penetração da luz e contribui para o aumento da concentração de xenobióticos que se encontram no sedimento. Com a inibição na degradação dos xenobióticos ou a solubilização, esses se tornam disponíveis na água para os organismos, permitindo assim a bioacumulação ou biomagnificação (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006).

Os impactos do tratamento do efluente realizado pela UEGA para remoção de LAS também trazem contribuições ambientais, evitando problemas como: redução da disponibilidade de elementos essenciais para a vida aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, agravamento da bioacumulação de xenobióticos, entre outros. Portanto um tratamento da água para remoção de surfactantes será benéfico tanto para a usina quanto para o meio ambiente, pois o efluente poderá ser reutilizado sem gerar problemas operacionais e ser lançado no rio Barigui com os parâmetros permanecendo dentro do exigido pela Resolução CONAMA Nº 430 (CONAMA, 430, 2011).

3.3.4 Produção e Uso de LAS no Brasil

A indústria DETEN de Camaçari, Bahia é a única produtora nacional de LAB, precursor do LAS. Há dez anos o Brasil representava 10% da produção mundial de detergentes (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006). Em 2013, o Brasil ocupou o quarto lugar no mercado mundial de produtos de limpeza, atrás dos Estados Unidos, China e Japão (ABIPLA, 2014). No Brasil o decreto nº 79.094 de 1977 proíbe a fabricação, comercialização e importação de tensoativo aniônico que não seja biodegradável. A resolução normativa nº 1/78 de 1978 define, classifica e caracteriza as composições para detergentes e outros produtos de higiene e limpeza no país.

Em 2013, as indústrias brasileiras de detergentes para roupa obtiveram um faturamento de quase R\$ 5 bilhões, crescimento de 16% se comparado ao ano anterior, e produziram 883.176 t, 7,4% a mais que o ano anterior. O consumo per capita desse tipo de detergente foi de 5 kg.hab⁻¹.ano⁻¹ no Brasil em 2013, enquanto na Europa foi de 12 kg.hab⁻¹.ano⁻¹. Nesse mesmo ano a penetração dos detergentes em pó nos lares brasileiros foi de 98,7% e o gasto médio mensal com esse produto foi de R\$ 96,60, continuando na liderança no mercado de produtos de limpeza (ABIPLA, 2014).

Já as indústrias de detergente para louça obtiveram em 2013 um faturamento de quase R\$ 1077 bilhões, 9,6% a mais que o ano anterior, e produziram mais 420 mil litros deste produto. A penetração nos lares de detergentes líquidos foi de 96,3% com gasto médio de R\$ 27,80 (ABIPLA, 2014).

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES E A REMOÇÃO DE LAS

Com o elevado consumo de detergentes, tem-se a geração de um efluente doméstico com alto teor de LAS que não é totalmente removida nos processos convencionais, voltando aos corpos hídricos de onde são captadas para diferentes usos. No caso da UEGA esta água é captada para gerar energia na turbina a vapor e como trocador de calor na torre de resfriamento, parte da água evapora na torre de resfriamento, concentrando o LAS no efluente que é descartado em corpo hídrico. Os efluentes gerados podem ser tratados por (CARVAJAL MUÑOZ, 2011):

- **Tratamentos primários:** sedimentação, flotação, separação de óleos e graxas e precipitação química.
- **Tratamentos secundários:** lodos ativados, tanque de aeração entendida, lagoas de estabilização, lagoas de aeração, filtros biológicos, tratamento anaeróbio.
- **Tratamentos terciários:** microfiltração, precipitação e coagulação, adsorção em carbono ativado, osmose reversa, troca iônica, eletro-osmose, processos de eliminação de nutrientes, cloração e ozonização, processos oxidativos avançados.

Apesar dos surfactantes produzidos e empregados atualmente no Brasil serem biodegradáveis, a reação natural de degradação é muito lenta e pode gerar xenobióticos (substâncias químicas estranhas aos organismos dos corpos receptores). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes conseguem remover surfactantes, incrementar a biodegradabilidade e diminuir as intensidades de cor e DQO. A remoção de surfactantes em efluentes envolve preferencialmente tratamentos primários ou específicos como: adsorção, absorção, osmose reversa, incineração, floculação, coagulação, sedimentação, decantação, flotação e oxidação (CARVAJAL MUÑOZ, 2011). Outros métodos de remoção vêm sendo pesquisados e desenvolvidos, como a fotocatalise, emprego de microrganismos, ou enzimas específicas e até mesmo o de novos coagulantes como *Moringa oleifera*, planta tropical, cuja semente possui característica coagulante. Na Tabela 1 são mostrados cinco diferentes tratamentos e suas remoções de LAS em águas residuárias por tratamento biológico (secundário) (MCAVOY, ECKHOFF E RAPAPORT, 1993).

Tabela 1: Porcentagem de remoção de LAS por diferentes tratamentos de efluentes.

Tratamento	Remoção (%)
Lodo ativado	99,3
Lagoa aerada	98,5
Valo de oxidação	98
Reator biológico de contato	96,2
Filtro percolador	77,4

Fonte: Adaptado de Mcavoy, Eckhoff e Rapaport (1993).

Entre os tratamentos secundários para a remoção do LAS se nota que os tratamentos aeróbios são mais eficientes e removem altas quantidades de surfactantes no efluente. Ainda assim se seu teor for elevado, o tratamento permitirá que o efluente tratado tenha LAS em concentração que poderiam produzir impactos ambientais e prejudicar o seu uso tanto para abastecimento quanto industrial (CONAMA 357, 2005 e MS 2914, 2001).

3.5 COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO

A coagulação/ floculação é uma técnica química de tratamento de efluentes, onde as partículas ou colóides em meio líquido tendem a se aglomerar formando flocos. Esses flocos são posteriormente separados da fase líquida por processos de sedimentação ou flotação, produzindo um efluente clarificado.

A coagulação/ floculação ocorre pela neutralização das cargas negativas das partículas, permitindo que se aproximem umas das outras e se aglomerem, formando partículas maiores que sedimentam com maior velocidade. Esse processo é bastante empregado em tratamento de efluentes (MATOS *et al.*, 2007).

Em estações de tratamento a neutralização das cargas das partículas ocorre com o emprego de sais de metais catiônicos, como sais de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3) ou sais de alumínio como: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado e policloreto de alumínio básico.

O sulfato de alumínio é um coagulante muito utilizado na remoção de material particulado ou coloidal, negativamente carregado, dissolvido a água (GUEDES *et al.*, 2004). Sua ação acontece pela ionização do sal de alumínio em solução aquosa gerando íon alumínio que desestabiliza e agrega as partículas suspensas na água. O problema da utilização dos sais de alumínio é o lodo gerado que possui elevada quantidade do metal que é tóxico.

Uma das hipóteses para a remoção de surfactantes por coagulação é que primeiramente os colóides são desestabilizados pela interação entre as moléculas de coagulante catiônico e a região hidrofóbica do surfactante aniônico. Em seguida no processo de floculação os complexos coagulante-tensioativo começam a se aglomerar por meio de sorção, até determinado tamanho que os flocos precipitam por gravidade (BELTRAN-HEREDIA, SANCHEZ-MARTIN E BARRADO-MORENO, 2012).

A coagulação/ floculação é influenciada pela temperatura, alcalinidade, carbono orgânico total, concentração de coagulante, coagulante usado e pH (GUEDES *et al.*, 2004). Os flocos podem ser removidos do efluente por sedimentação, flotação ou filtração.

Portanto, neste trabalho se pretende avaliar a eficácia de tratamentos físico-químicos de coagulação/ floculação/ sedimentação e coagulação/ floculação/ flotação empregadas separadamente para remoção de LAS em efluentes de Usina Elétrica a Gás.

3.6 SEDIMENTAÇÃO

A sedimentação é uma técnica comumente empregada no tratamento de efluentes para a remoção da fase sólida em meio líquido, se trata de um fenômeno físico em que as partículas sólidas, de densidade maior, suspensas em meio líquido realizam movimento descendente pela ação da gravidade, proporcionando clarificação do meio líquido pela separação do meio líquido e do meio sólido (DI BERNADO e PAZ, 2009).

As partículas não coloidais são aceleradas pela ação da gravidade até que as forças de resistência viscosa e de deformação do líquido fiquem iguais ao peso efetivo da partícula. Quando a partícula não altera a forma, peso ou tamanho, durante a sedimentação, é denominada “partícula discreta”. Nas ETAs as partículas são floculadas e se agregam alterando o tamanho, peso e forma durante a sedimentação (DI BERNADO e PAZ, 2009).

O uso de decantadores para o tratamento de água começou no século XIX e até hoje é empregado pela simplicidade, alta eficiência e baixa sensibilidade a condições de sobrecarga. Comumente, a água contém materiais finamente divididas, coloides ou em solução, que não são facilmente removidos por sedimentação simples, logo se faz necessário a adição de coagulante para formar aglomerados ou flocos que sedimentam com maior facilidade (RICHTER, 2009).

3.7 FLOTAÇÃO

A flotação é uma técnica de tratamento de efluente mais empregada para a separação de óleos em meio líquido, por se tratar de um fenômeno físico de separação em que partículas suspensas, com densidade menor que a do líquido, sobem por adesão à micro-bolhas de ar. A produção dessas micro-bolhas pode ocorrer por flotação eletrostática, por ar disperso e ar dissolvido (DI BERNADO e PAZ, 2009).

Na flotação por ar dissolvido as micro-bolhas são produzidas pela redução de pressão de água saturada com ar. Possui as vantagens, se comparada a sedimentação: possibilidade de produção de água de melhor qualidade; operação em taxas de aplicação mais altas, resultando em estações de tratamento mais compactas; início de operação mais rápida; concentração significativa de sólidos no lodo (DI BERNADO e PAZ, 2009). A aplicação começou há cerca de 30 anos na Suécia e África do Sul. No Brasil, uma indústria de Joinville foi a primeira a empregar em 1992 (RICHTER, 2009).

4 METODOLOGIA

4.1 FLUXOGRAMA

Para uma melhor compreensão da metodologia aplicada neste trabalho, um fluxograma é apresentado na Figura 7, sendo um esquema resumido do trabalho realizado.

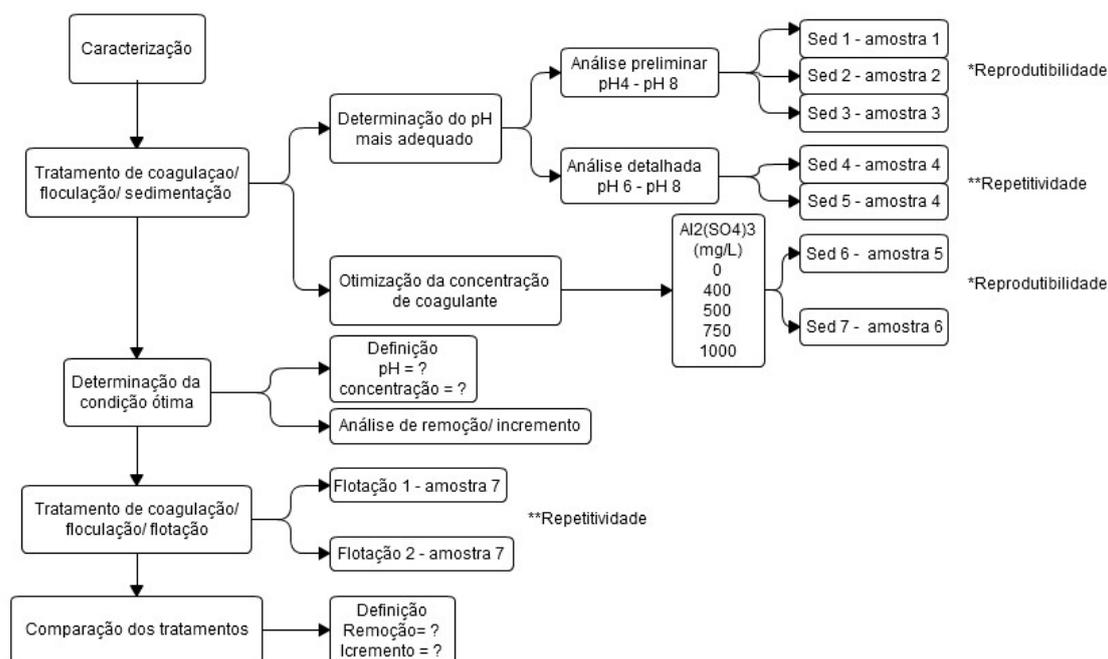


Figura 7: Fluxograma da metodologia aplicada no tratamento do efluente.

***Teste realizado sob as mesmas condições, porém com amostras diferentes.**

****Teste realizado sob as mesmas condições, com a mesma amostra.**

Nas sedimentações 1, 2 e 3, apesar terem sido realizadas sob as mesmas condições de pH e concentração de coagulante, os efluentes tratados eram diferentes, ou seja, coletados em diferentes dias com as amostras rotuladas como amostra 1, 2 e 3 para cada amostragem realizada. O mesmo ocorreu com a sedimentação 6 e 7. Assim espera-se maior variação nos resultados comparativo destes tratamentos. Na sedimentação 4 e 5 e flotação 1 e 2, o tratamento foi realizado sob as mesmas condições e com o mesmo efluente amostrado em cada um dos casos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização foi realizada nas amostras coletadas na torre de resfriamento da UEGA. Após a aplicação dos tratamentos físico-químicos de coagulação/ floculação/ sedimentação ou coagulação/ floculação/ flotação, separadamente, também se caracterizou o produto destes para avaliar o efeito dos tratamentos nos parâmetros estudados (LAS, turbidez, sólidos dissolvidos totais e DQO).

4.2.1 Amostragem

A amostragem foi realizada seguindo a NBR 9898, sendo o efluente coletado do encanamento proveniente da torre de resfriamento em bombonas plásticas de 20 L. Antes das amostragens os recipientes foram enxaguados três vezes com água da torneira, três vezes com água deionizada e invertidos para escorrer a água. As amostras foram mantidas em refrigeradores a 4 °C por não mais que uma semana (APHA, 2005). A caracterização foi feita nas primeiras 24h.

4.2.2 LAS

A metodologia empregada para a determinação de surfactantes aniônicos é a disponibilizada pelo kit 1.14697.0001 da Merck. Nesse método os agentes tensoativos aniônicos sulfonato e sulfato reagem com o corante catiônico azul de metileno formando um par iônico que, em seguida, é extraído com clorofórmio. A coloração azul indica a fase orgânica e foi determinada no espectrofotômetro UV-Vis (HACH DR-2500 – Laboratório da UEGA). Esse método é semelhante ao APHA 5540 C (APHA, 2005).

O método escolhido não é preciso, pois não determina exclusivamente LAS, mas também alquil sulfatos e sulfonatos, éteres alquil polioxietilênicos sulfatados e proteínas. Porém este método é recomendado pelos órgãos governamentais de vários países, sendo bastante empregado e de custo relativamente baixo. (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO, 2006).

Para isso, 5,0 mL do efluente da torre de resfriamento, a temperatura entre 10 e 20 °C, foi pipetada na célula de reação de 10 cm³. Em seguida 3 gotas do reagente T-1K (clorofórmio) e 2 gotas do reagente T-2K (corante catiônico azul de metileno) foram adicionados, nesta ordem, à célula de reação. A célula foi fechada e agitada lentamente por 30 segundos e deixada em repouso por 10 minutos, tempo este necessário para que a reação ocorra. Antes da medição no espectrofotômetro foi realizada mais uma agitação e no caso da solução apresentar turbidez, a célula foi aquecida entre as mãos, conforme instruções do kit da Merck apresentado no ANEXO A. A leitura da concentração de LAS, em mg.L⁻¹, foi efetuada em um espectrofotômetro (HACH DR-2500 – Laboratório da UEGA) com a curva de calibração já programada (MERCK, 2013).

4.2.3 Turbidez

O turbidímetro (PoliControlAP 2000 - UTFPR) era primeiramente calibrado com os padrões fornecido pelo equipamento. O efluente não filtrado foi inserido em um tubo de vidro, fechado e agitado para homogeneizar a amostra. Antes de fazer a leitura os tubos eram limpos com papel macio e seco. Cada amostra foi lida em triplicata (APHA, 2005).

4.2.4 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

O efluente passou por uma filtração a vácuo com membrana de fibra de vidro GF-3 Macherey-Nagel, o filtrado foi coletado e a leitura feita em triplicata em condutímetro Thermo Scientific 3-Star Plus Benchtop – Laboratório da UEGA, a condutividade, em mS.cm⁻², era multiplicado pelo fator 0,9, relativo a águas salinas ou de caldeiras (APHA, 2005), para obter o resultado dos sólidos dissolvidos totais em mg.L⁻¹, conforme metodologia empregada pela UEGA.

4.2.5 Demanda química de oxigênio (DQO)

Primeiramente foi realizada uma curva analítica seguindo a metodologia apresentada a seguir, porém no lugar da amostra foram utilizadas soluções padrão de biftalato de potássio com concentrações de 5, 10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹ (APHA, 2005).

Para a determinação da DQO filtrada o efluente foi filtrado em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm da Unifil. 2 mL da amostra foram colocadas em um tubo de 10 mL para DQO, em seguida 2 mL de solução digestora (K₂Cr₂O₇ e H₂SO₄) e 2 mL de solução catalítica (Ag₂SO₄ em H₂SO₄), exatamente nesta ordem. O tubo foi fechado e a mistura agitada suavemente. O tubo ficava no Digestor (CIENLAB Dry-Block - UTFPR) por 2 horas a 148 °C, em seguida foi resfriado à temperatura ambiente para enfim ser realizada a leitura no Espectrofotômetro UV-Vis (VarianCary 50 - UTFPR). A análise de DQO foi realizada em triplicata e o espectrofotômetro era programado para realizar a leitura também em triplicata (APHA, 2005). A DQO bruta foi realizada com o mesmo método descrito anteriormente, porém sem filtrar o efluente.

4.3 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO PARA SELEÇÃO DO pH ÓTIMO

O tratamento de coagulação/floculação/sedimentação do efluente da UEGA foi realizado em Jarrest (MILAN JT-203 - UTFPR), analisando primeiro o pH ideal. Cada jarro recebeu 2 L de amostra, um jarro recebeu o branco, amostra com o pH original, enquanto nos outros 5 jarros o pH da amostra foi ajustado para 4, 5, 6, 7 e 8, como mostrado na Figura 8, com NaOH 0,01 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,01 mol.L⁻¹.

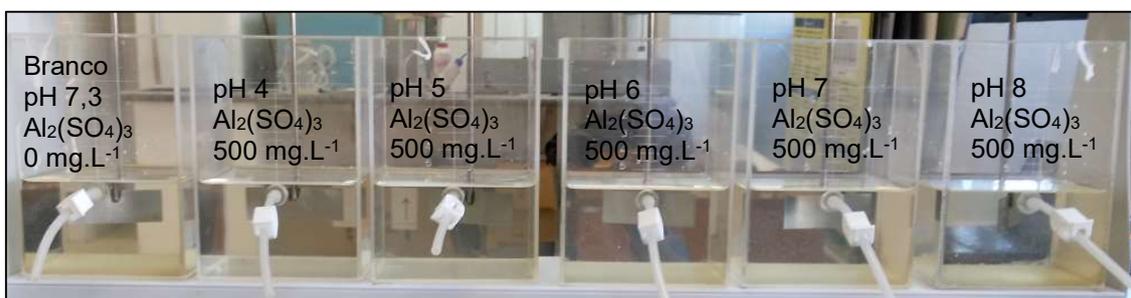


Figura 8: Equipamento de Jarrest e a disposição dos jarros quanto ao pH.

Foi acrescido, nos 5 jarros com pH ajustado, 500 mg.L⁻¹ de coagulante Al₂(SO₄)₃, as soluções foram agitadas a 120 rpm por 1 minutos e depois a 20 rpm por 15 minutos. Depois da agitação lenta as soluções foram deixadas em repouso por 30 e 60 minutos para ocorrer a sedimentação. Em cada tempo de sedimentação, 30 e 60 minutos, foram coletados 400 mL de amostra de cada jarro para as análises físico-químicas de LAS, DQO, turbidez e sólidos dissolvidos totais. Esse tratamento foi realizado três vezes com as amostras 1, 2 e 3 (Sed 1, 2, 3) para os pHs 4 a 8, em uma análise preliminar, e posteriormente em duplicata, com a amostra 4 (Sed 4 e 5), para confirmação de resultados, nos pHs 6 a 8, em uma análise detalhada.

4.4 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO PARA SELEÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE COAGULANTE

Dos pHs analisados, o melhor foi empregado na segunda parte do experimento, onde foi determinada a concentração ideal de coagulante. Em cada jarro foram adicionadas as seguintes concentrações de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 0, 250, 400, 500, 750 e 1000 mg.L^{-1} , também realizado duas vezes (Sed 6 e 7) com amostras 5 e 6. A Figura 9 mostra a disposição dos jarros.

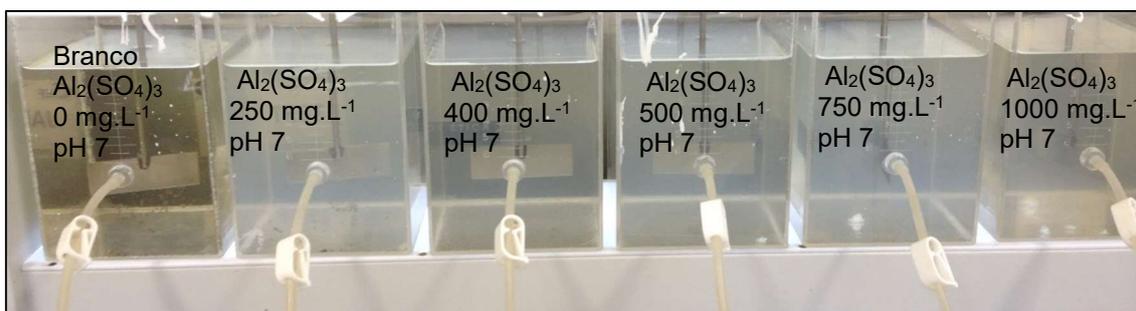


Figura 9: Equipamento de Jarrest e a disponibilização dos jarros quanto à concentração de coagulante.

Os tempos de agitação e sedimentação foram os mesmos do primeiro teste, 30 e 60 minutos, e as análises físico-químicas também foram realizadas para avaliar a concentração de LAS, turbidez, sólidos dissolvidos totais e DQO no efluente tratado.

Para avaliar condições de diminuição na concentração do parâmetro após o tratamento, ou seja, remoção do mesmo, se empregou a equação (1).

$$\text{Remoção (\%)} = 100 - ([P].100/[B]) \quad (1)$$

Onde, [P] é a concentração do parâmetro avaliado e [B] a concentração do mesmo parâmetro presente no branco.

Quando a concentração do parâmetro sofria um acréscimo após o tratamento se empregou a equação (2).

$$\text{Acréscimo (\%)} = ([P].100/[B]) - 100 \quad (2)$$

4.5 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ FLOTAÇÃO

A melhor condição de sedimentação foi aplicada na flotação por ar dissolvido, teste realizado em duplicata em um Flotatest, marca Ethiktechnology - UTFPR, apresentado na Figura 10, com o objetivo de comparar a remoção de LAS obtido pelo processo de sedimentação (Sed 1 – Sed 7) com aquela para o processo de flotação (Flotação 1 e 2).

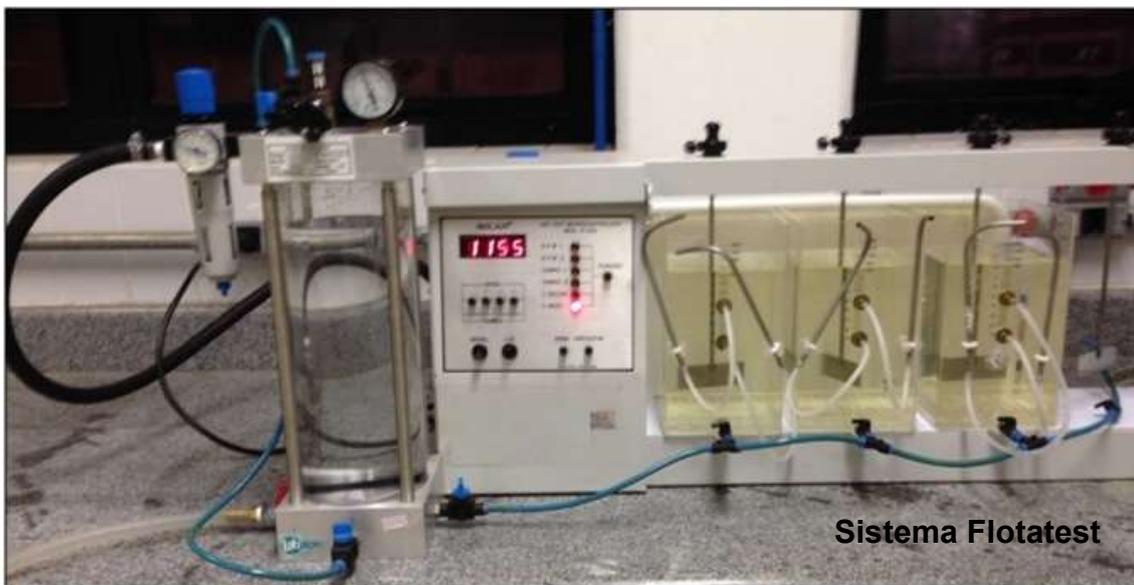


Figura 10: Equipamento de Flotatest.

No Flotatest um jarro continha o branco, amostra 7 sem ajuste de pH e adição de coagulante, e os outros dois jarros continham o efluente com pH ajustado para 7 e 400 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a Figura 11 apresenta a disponibilização dos jarros.

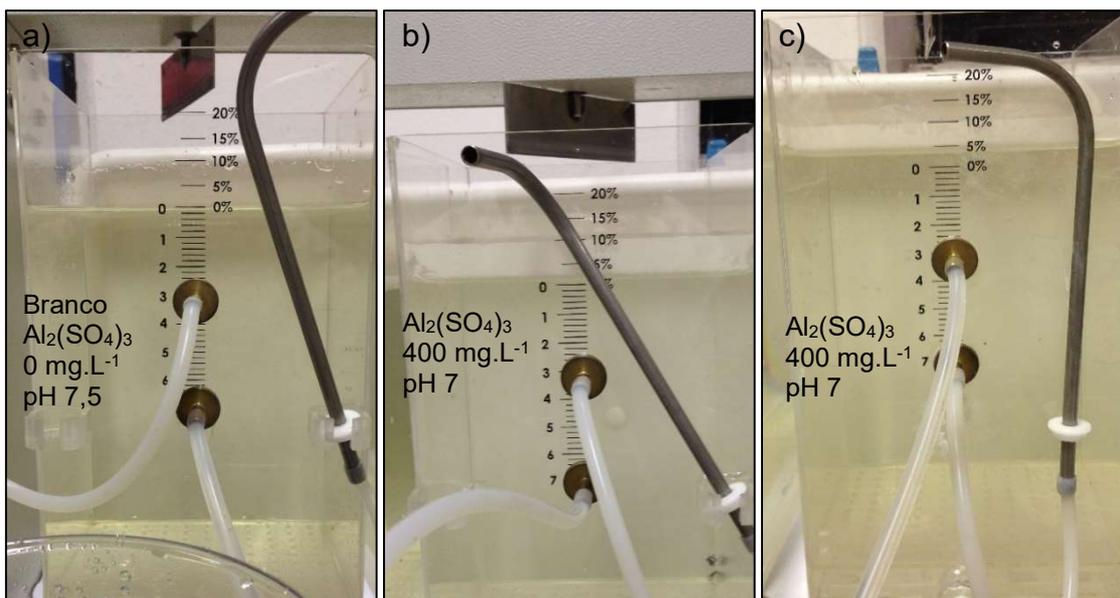


Figura 11: Disposição dos jarros no Flotatest, sendo a) o branco e b) e c) as réplicas.

Para os processos de coagulação e floculação as agitações e os tempos foram os mesmos usados anteriormente, agitação rápida de 120 rpm por 1 minuto e agitação lenta de 20 rpm por 15 minutos. Paralelamente à agitação do efluente, 2 L de água deionizada foi saturada de oxigênio com ar comprimido à pressão de 4 bar por 10 minutos em uma câmara de saturação de água. Assim, logo após o término da agitação lenta no Flotatest, a água saturada com oxigênio produzida foi adicionada a cada um dos jarros até atingir a marca de 10% de recirculação. As amostras do Flotatest foram coletadas 2 minutos e 24 segundos após a adição da água saturada com oxigênio. Os tempos de saturação e de coleta das amostras foram determinadas experimentalmente pelo laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) da UTFPR. Os parâmetros analisados foram os mesmo da sedimentação, LAS, turbidez, SDT e DQO.

Para avaliar condições de diminuição na concentração do parâmetro após o tratamento, ou seja, remoção do mesmo, se empregou a equação (1).

$$\text{Remoção (\%)} = 100 - ([P].100/[B]) \quad (1)$$

Onde, [P] é a concentração do parâmetro avaliado e [B] a concentração do mesmo parâmetro presente no branco.

Quando a concentração do parâmetro sofria um acréscimo após o tratamento se empregou a equação (2).

$$\text{Acréscimo (\%)} = ([P].100/[B]) - 100 \quad (2)$$

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância, ANOVA, foi empregada para verificar se há diferença entre as médias obtidas para cada parâmetro empregado no teste de sedimentação e entre as médias obtidas nos testes de sedimentação e de flotação. As médias de remoção de detergente foram comparadas pelo teste Tukey para determinar diferenças significativas nos dados. A significância estatística estabelecida foi para $p < 0,05$. As análises foram realizadas em programa estatístico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente da torre de resfriamento teve, em média, os valores dos parâmetros mostrados na Tabela 2. Esses resultados foram obtidos da caracterização das amostras. Para o tratamento foi avaliado o branco (amostra sem tratar) e os produtos resultantes dos processos, para fins de comparação de remoção ou incrementos nos parâmetros.

Tabela 2: Características físico-químicas do efluente da torre de resfriamento.

Parâmetros	Valores	Número de amostras
pH	7,3 ± 0,4	8
LAS (mg.L ⁻¹)	0,45 ± 0,02	8
DQO (mg.L ⁻¹)	58,5 ± 3,5	8
SDT (mg.L ⁻¹)	1355,3 ± 7,4	5
Turbidez (NTU*)	3,75 ± 0,06	8

*NTU - Unidade Nefelométrica de Turbidez

Nesta etapa foram coletadas 8 amostras, uma delas (amostra 0) foi empregada apenas na caracterização, para se conhecer o efluente a ser tratado. As demais amostras (1 – 7) foram empregadas tanto para a caracterização quanto para os tratamentos físico-químicos.

Se tratando de questões legais, o efluente lançado no Rio Barigui não ultrapassa os valores do corpo receptor, estipulados pela Resolução CONAMA 357/2005, como pH entre 6 e 9 e com concentração de LAS e turbidez inferiores aos padrões de qualidade de águas doce de classe 1 a 3, que é de 0,5 mg.L⁻¹ e 100 NTU. Porém o corpo receptor onde o efluente é lançado pode ser considerado de classe 4, pois não é mais destinado ao abastecimento, e os parâmetros acima citados não são tão relevantes (Comunicação pessoal, UEGA, 2014). Neste caso a remoção do LAS é necessário para evitar a geração de espumas e permitir reuso da água tratada na torre de resfriamento da UEGA. Apesar de não constar nos parâmetros de qualidade de água, nem de lançamento de efluentes, a DQO foi avaliada a fim de comparar sua remoção com a remoção de LAS.

5.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO

5.2.1 Melhor faixa de pH

Na etapa de tratamento de coagulação/ floculação/ sedimentação para determinação do pH mais adequado, entre 4 e 8, em uma análise preliminar, para a remoção do LAS, foi realizado conforme o apresentado na Figura 8 do item 4.3. Nesse tratamento de sedimentação observou-se maior quantidade de sedimento no pH 6 a 8, a Figura 12 apresenta os jarros correspondentes ao pH 4, no qual não houve formação de sedimento e o pH 8 no qual houve a maior quantidade visível de sedimento, após 30 minutos de sedimentação.

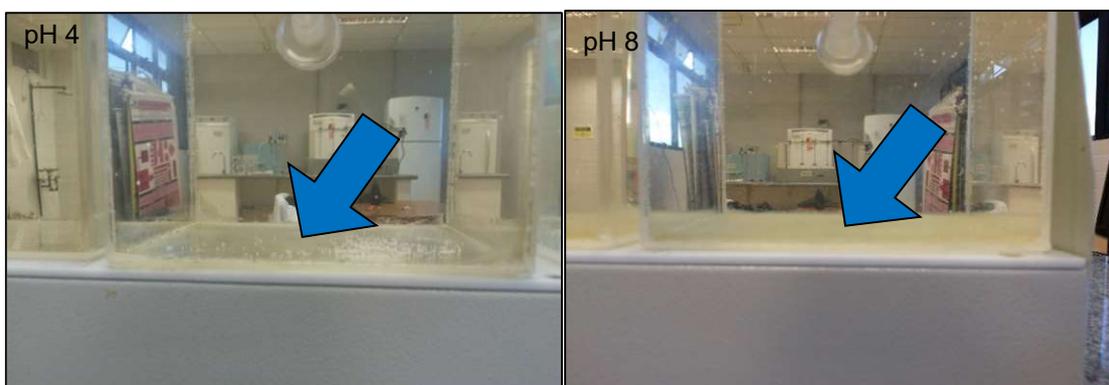


Figura 12: Formação de sedimento no pH 4 e 8.

A formação de sedimento na faixa de pH entre 6 e 8 é normal, visto que é considerado ótimo para a coagulação por arrasto (RICHTER, 2009). MATOS et al. (2007) e GONZALEZ-TORRES et al. (2014) também constataram que no tratamento de águas residuárias esta faixa de pH foi a que apresentou melhor características de tratamento.

5.2.1.1 Remoção de LAS

Na Figura 13 são apresentados os gráficos das concentrações de LAS no efluente antes (branco) e após o tratamento físico-químico de coagulação/ floculação/ sedimentação (Sed 1, 2 e 3), e os gráficos das respectivas remoções obtidas nas três sedimentações realizadas com amostras 1, 2 e 3.

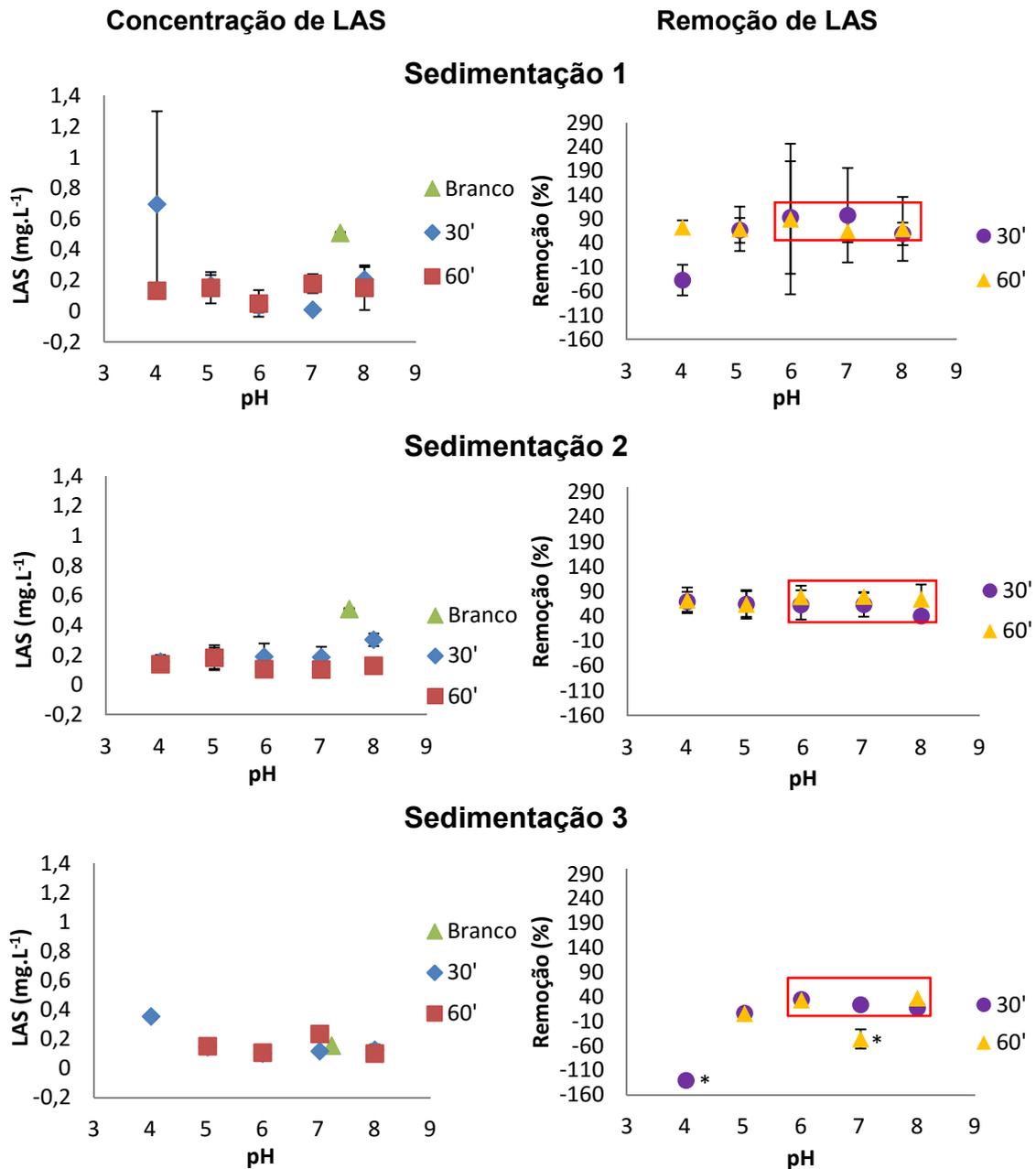


Figura 13: Gráficos da concentração e remoção de LAS em função do pH, nas diferentes sedimentações com 500 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
 * diferença significativa, $p < 0,05$.

A concentração inicial de LAS de $0,51 \text{ mg.L}^{-1}$, em média reduziu para, aproximadamente, $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ nas Sed 1 e 2 da Figura 13, com remoção de aproximadamente 70% para essas primeiras avaliações do tratamento. Na Sed 3 da Figura 13, a menor concentração de LAS no efluente dificultou sua detecção, a concentração antes do tratamento era $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$, após o tratamento ficou por volta $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, com remoção aproximada de 30%. O acréscimo na concentração de LAS no pH 4, observados nas Sed 1 e 3, se refere à interferência na análise causada possivelmente pelo íon sulfato,

proveniente do ácido sulfúrico empregado para o ajuste de pH. Os pHs com maiores remoções de LAS, obtidas em cada sedimentação, estão destacadas com o retângulo.

No teste Tukey relacionou-se a remoção de cada pH com os demais pHs, em cada tratamento de sedimentação, para determinar se havia ou não diferença significativa. Na remoção da Sed 3 se observa que apenas em 30 minutos de sedimentação, a remoção no pH 4 apresentou diferença com relação aos outros pHs, bem como o pH 7 em 60 minutos de sedimentação, nessas condições as diferenças significativas foram menores que 5%.

Com os dados obtidos da Figura 13 percebeu-se que a faixa de pH entre 6 a 8 era a que removia mais o LAS, porém não era possível identificar claramente o pH ótimo, logo, foi realizado um novo tratamento detalhado, em duplicata, com a amostra 4, nos pHs de 6 a 8, para comparar a remoção apenas entre eles. Os gráficos da concentração e remoção de LAS estão na Figura 14. Nelas são mostrados os valores das réplicas nas quais se empregou a amostra 4.

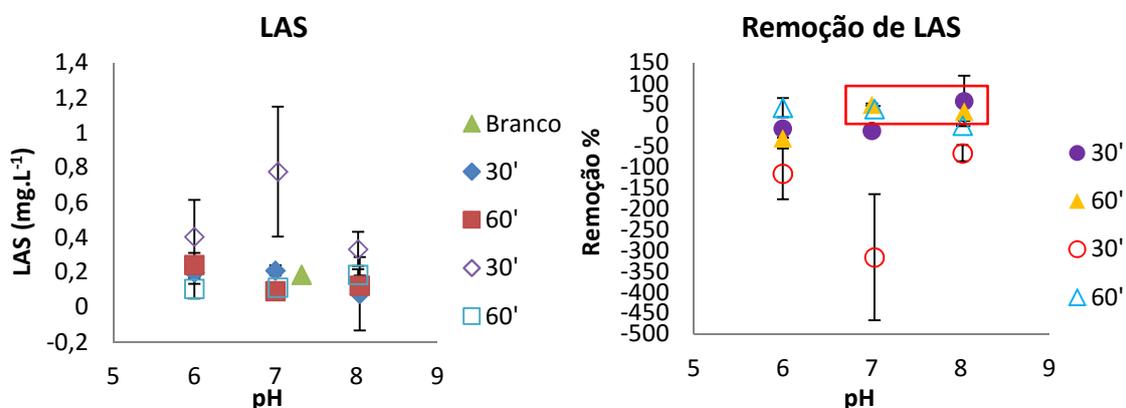


Figura 14: Gráficos de concentração e remoção de LAS, do pH 6 a 8, após 30 e 60 minutos de sedimentação.

Nos tratamentos realizados a sedimentação de 60 minutos não mostrou uma remoção muito superior à de 30 minutos. Neste último tratamento obteve-se uma remoção média de 18,9 % de LAS nos pH 7 e 8. Para este caso o pH 7 foi escolhido como ótimo para a sedimentação por ser próximo ao pH médio do efluente, o que proporciona uma economia de reagentes para ajuste de pH. O mesmo pH foi empregado no estudo de Aloui, Kchaou e Sayadi (2008) para o

tratamento de efluente de indústria de cosmético com 3148 mg.L^{-1} de LAS, a remoção foi de 53,3%.

Uma comparação das remoções foi realizada através da média das remoções de LAS nas Sed 1, 2 e 3, realizadas com as amostras 1, 2 e 3. O gráfico é apresentado na Figura 15.

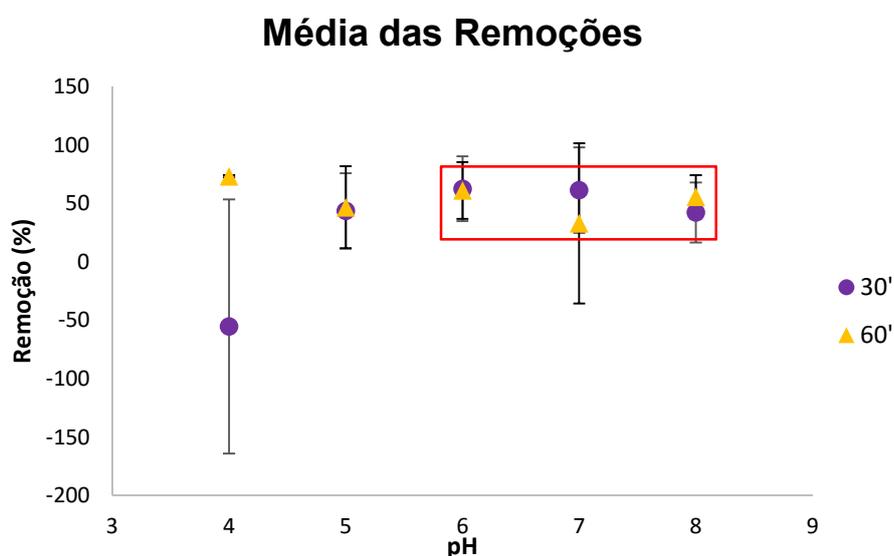


Figura 15: Gráfico das médias das remoções de LAS na sedimentação do pH 4 ao 8.

O gráfico confirma que as maiores remoções de LAS por sedimentação, ocorre na faixa de pH 6 a 8, destacados no retângulo. É possível perceber que não há uma diferença nas remoções de LAS com relação ao tempo de sedimentação, cujas médias se encontram interligadas no gráfico, e ao pH, onde as médias das maiores remoções ficaram em torno de 50%, destacados pelo retângulo. Como o efluente é suscetível às variações ambientais, o gráfico da Figura 15 demonstra a reprodutibilidade da remoção do LAS quanto ao pH, os desvios padrões são consequência das alterações no efluente, o que é comum em amostras industriais.

5.2.1.2 Acréscimo de turbidez

A Figura 16 apresenta os gráficos da turbidez do efluente (branco) e do efluente tratado em função do pH, além dos respectivos gráficos do incremento nas três sedimentações (Sed1, 2 e 3) realizadas preliminarmente com

amostras distintas. Houve um acréscimo na turbidez de boa parte das amostras, ocasionado pelos flocos suspensos em solução. O diagrama de coagulantes químicos construído por Pavanelli (2001, citado por Di Bernado e Paz, 2009) indica que a redução da turbidez de 100uT para 10uT ocorre na faixa de pH 6,50 a 7,50 e que a faixa de remoção amplia com o aumento na concentração de coagulante (DI BERNADO e PAZ, 2009). A pesquisa de Guedes et al. (2004) constatou que a turbidez inicial do efluente tratado passou de 2300 NTU para valores inferiores a 100 NTU na faixa de pH de 4 a 8 para as concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, dados esses confirmados pela pesquisa de Matos et al. (2007). Contudo, é necessário realizar testes para a determinação da melhor condição de remoção da turbidez em cada caso. Apesar desses dados foi observado nesse trabalho um acréscimo de turbidez e não sua redução para a maioria das amostras.

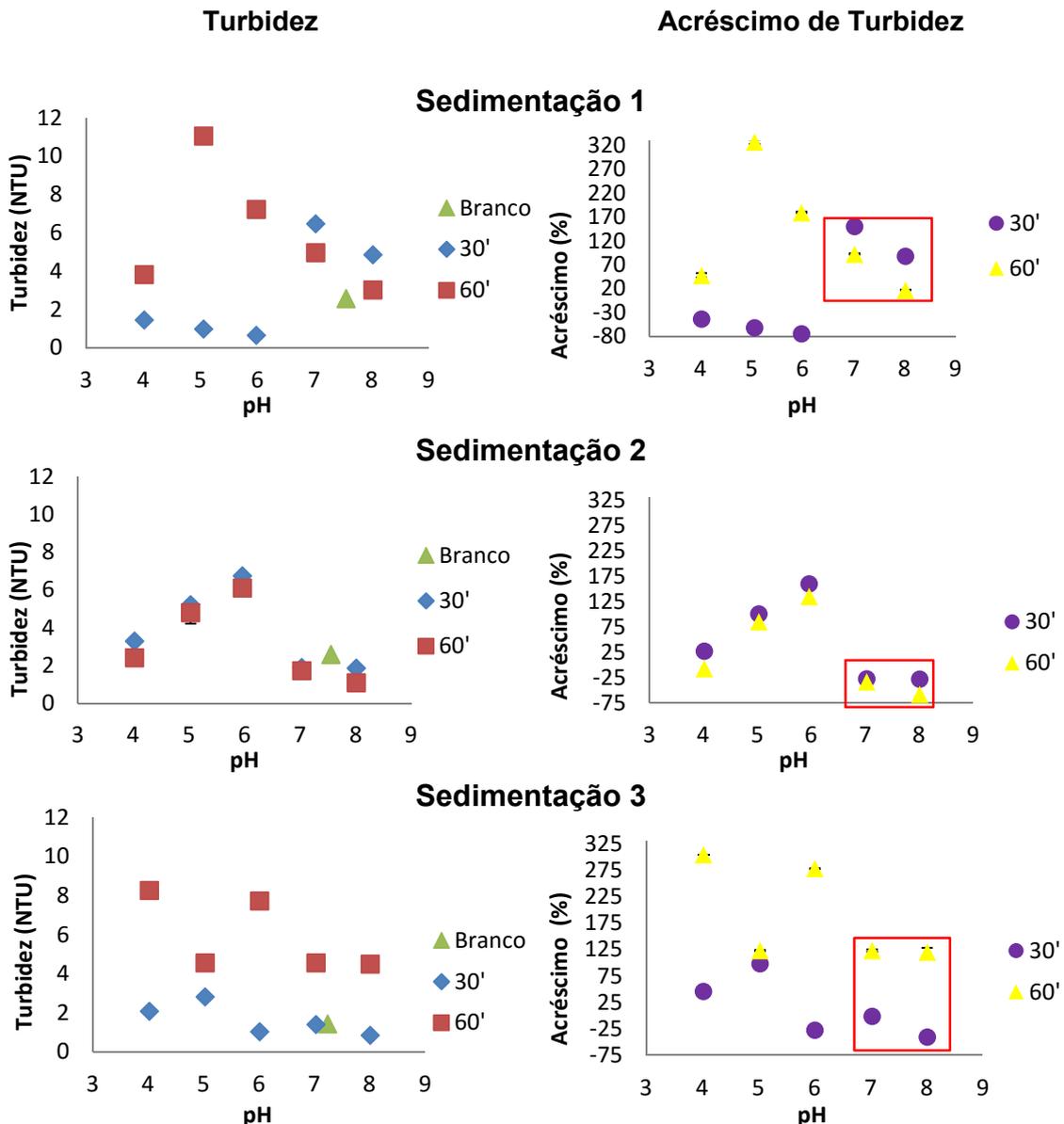


Figura 16: Gráficos da concentração e acréscimo de turbidez em função do pH, nas diferentes sedimentações com 500 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃.

Nas sedimentações realizadas as maiores remoções ou menores acréscimos na turbidez, destacados com retângulo, ocorreram nos pHs 7 e 8, sendo esta a mesma faixa de pH da remoção do LAS. Na Sed 2 da Figura 16 pode-se observar que os flocos ficaram suspensos no efluente em pH baixo. Na Sed 1 e 3 da Figura 16 acredita-se que houve resuspensão dos flocos no tempo de 60 minutos, que causou o aumento da turbidez.

Os dados obtidos com a sedimentação detalhada no pH 6 a 8 (Sed 4 e 5), empregando a amostra 4, são apresentados nos gráficos da Turbidez da Figura 17.

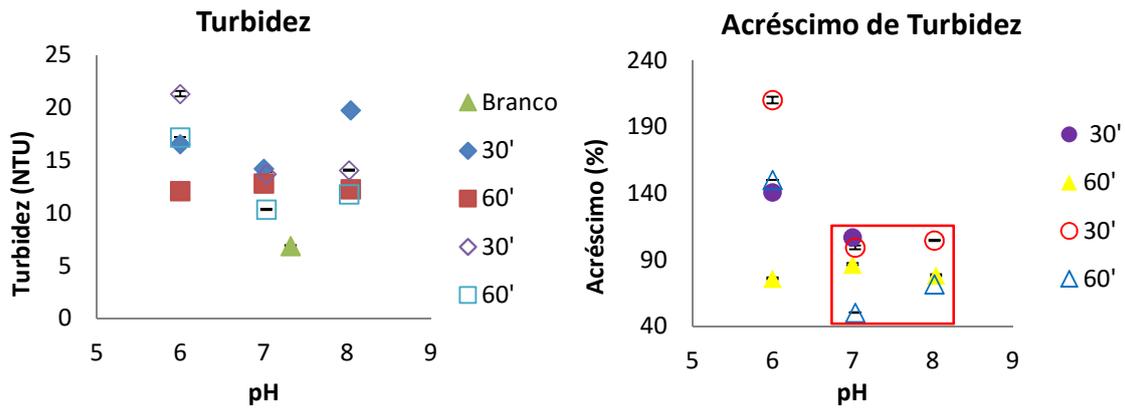


Figura 17: Gráficos de concentração e remoção de turbidez, do pH 6 a 8.

Neste último tratamento da Figura 17 não houve remoção, porém nos pH 7 e 8 houveram os menores acréscimos na turbidez, uma média de 75%. Neste parâmetro o pH 7 foi novamente o ótimo quanto aos efeitos na turbidez.

Uma comparação das remoções foi realizada através da média obtida em todos os tratamentos de sedimentação realizados preliminarmente (Sed 1, 2 e 3), o gráfico é apresentado na Figura 18.

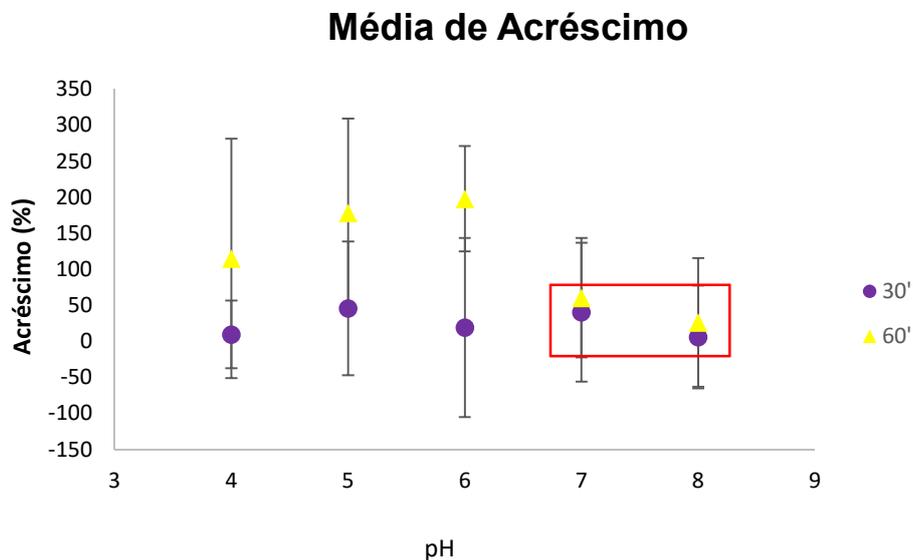


Figura 18: Gráfico das médias de acréscimo de Turbidez na sedimentação em função do pH.

As médias das remoções não possuem diferença significativa ($p > 0,05$) tanto para o pH quanto para o tempo de sedimentação e o menor acréscimo na turbidez ocorre na faixa de pH 7 a 8, remoções destacadas no retângulo. Essa ausência de diferença significativa pode ser atribuída ao fato das três amostras

de efluentes coletadas serem diferentes entre si na análise preliminar. O gráfico da Figura 18 representa a reprodutibilidade do tratamento de sedimentação, quando ao parâmetro de turbidez, sendo os desvios padrões os máximos e mínimos que o efluente tratado, em cada pH, pode obter de incremento na turbidez.

5.2.1.3 Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)

As amostras 1, 2 e 3 de efluente da torre de resfriamento foram coletadas para a realização de três tratamentos de coagulação/ floculação/ sedimentação. As concentrações de sólidos dissolvido totais nas três amostras (1, 2 e 3) de efluente (branco) e nos efluentes tratados são apresentados nos gráficos da Figura 19, bem como as respectivas remoções obtidas em cada tratamento de sedimentação. Nesse parâmetro também houve um acréscimo na concentração de sólidos dissolvidos totais nas amostras tratadas, isso se deve aos íons provenientes do ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, utilizados no ajuste de pH, e do sulfato de alumínio. Esses íons são medidos por um condutímetro, que foi empregado como método indireto para a determinação de sólidos dissolvidos totais (APHA, 2005).

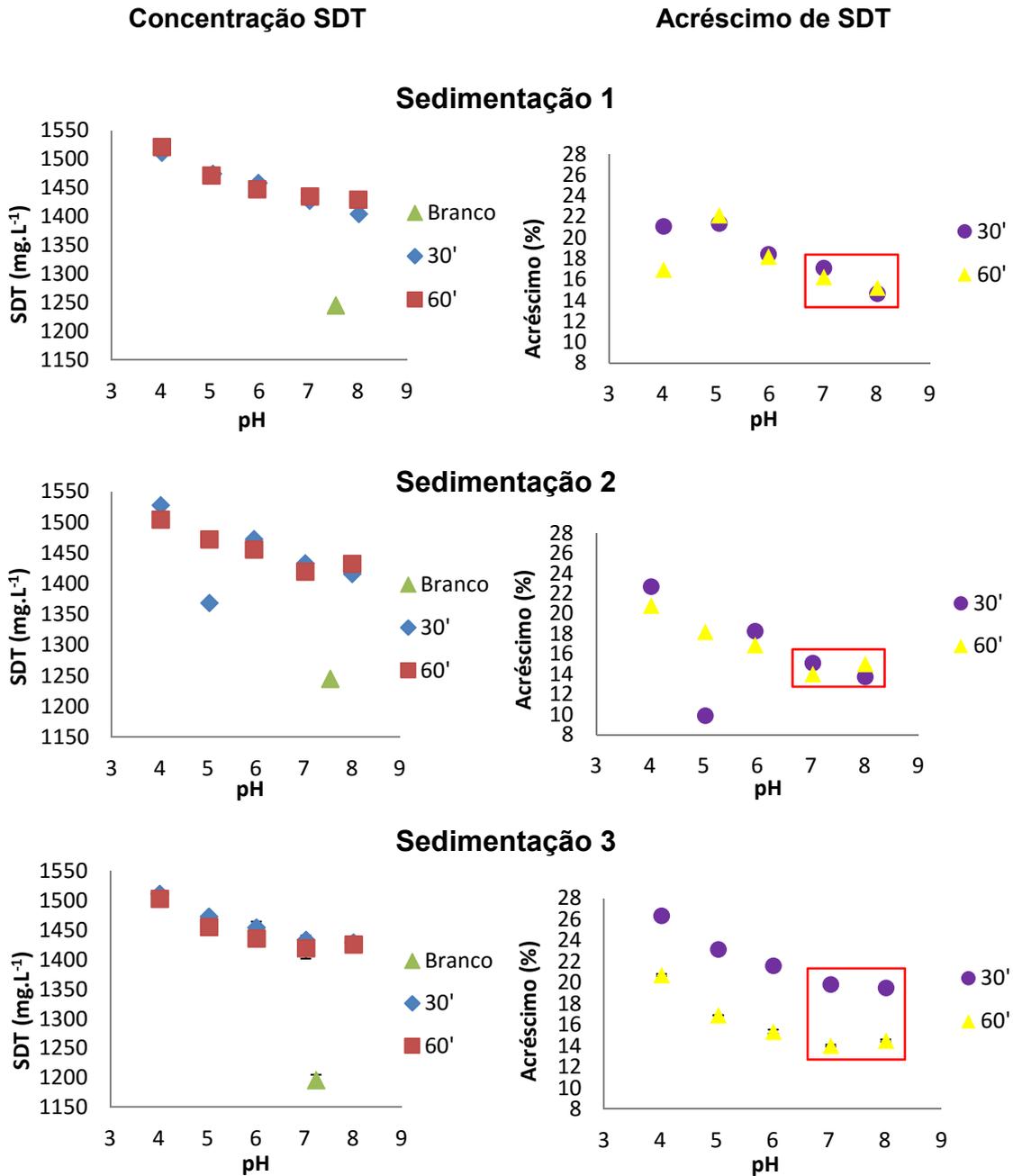


Figura 19: Gráficos da concentração e acréscimo de SDT em função do pH, para diferentes sedimentações com 500 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃.

Nas sedimentações realizadas os menores acréscimos nos SDT, destacados com retângulo, foram de aproximadamente 15%, nos pHs 7 e 8. Nas Sed 1 e 2 da Figura 19 não houve diferenças significativas nos acréscimos entre os tempos de 30 e 60 minutos, porém na Sed 3 houve diferença no acréscimo de sólidos entre 30 e 60 minutos, essa diferença fica nítida no gráfico de acréscimo da Sed 3 na Figura 19.

Os dados obtidos com a sedimentação mais detalhada no pH 6 a 8, com a amostra 4 (Sed 4 e 5) são apresentados nos gráficos dos sólidos dissolvidos totais e os acréscimos na Figura 20.

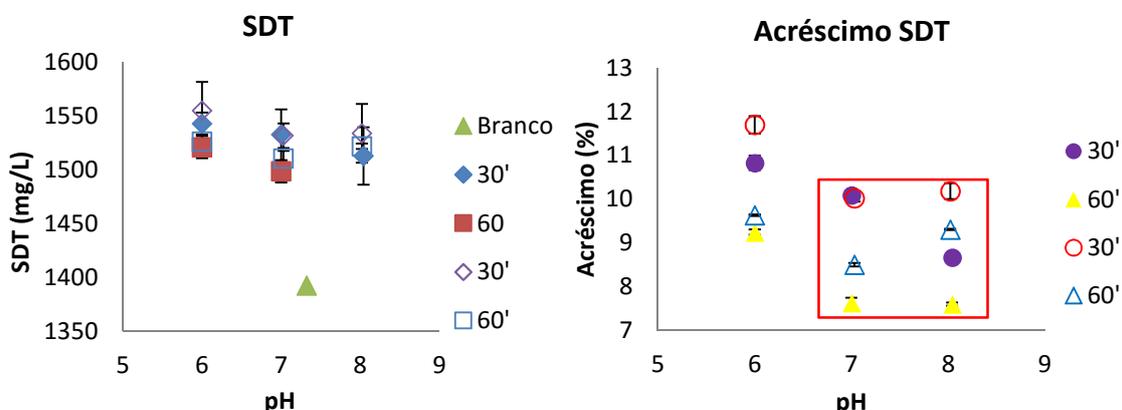


Figura 20: Gráficos de sólidos dissolvidos totais e acréscimo, no pH entre 6 e 8.

Neste último tratamento também não houve remoção, porém nos pH 7 e 8 novamente houveram os menores acréscimos de sólidos, uma média de 10%. Neste parâmetro o pH 7 foi observado como o melhor para o processo quanto ao acréscimo de SDT. Nesta sedimentação as amostras de 60 minutos apresentaram uma menor concentração de sólidos.

Uma comparação dos incrementos foi realizada através da média obtida nas Sed 1, 2 e 3, o gráfico é apresentado na Figura 21.

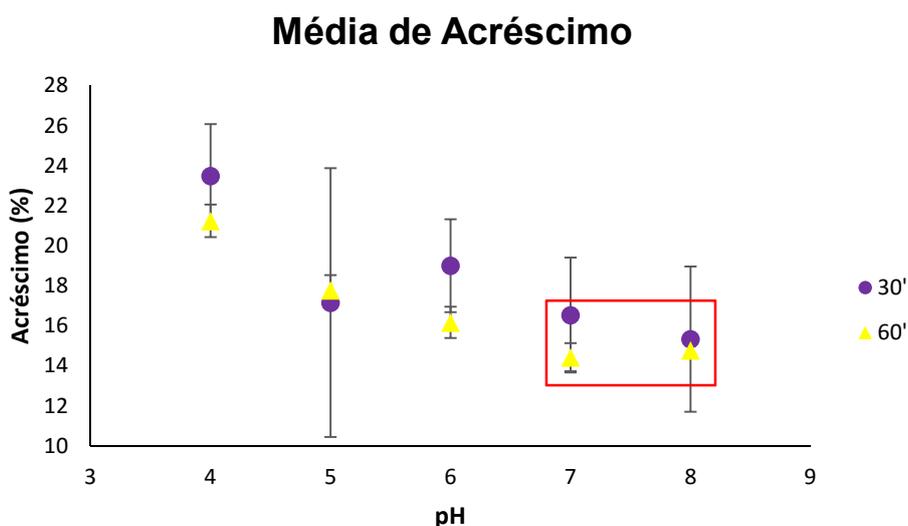


Figura 21: Gráfico das médias dos acréscimos de sólidos dissolvidos totais na sedimentação em função do pH.

Nesse parâmetro as médias confirmam que os menores incrementos nos SDT ocorrem entre o pH 7 e 8, destacados pelo retângulo. As médias dos acréscimos não possuem diferença significativa tanto para o pH quanto para o tempo de sedimentação ($p > 0,05$). Como já comentado, a variabilidade obtida no acréscimo de SDT, são provenientes de diferenças nas amostras 1, 2 e 3 que foram apresentadas na Figura 21. Assim, este gráfico representa a reprodutibilidade do tratamento de sedimentação em função do pH.

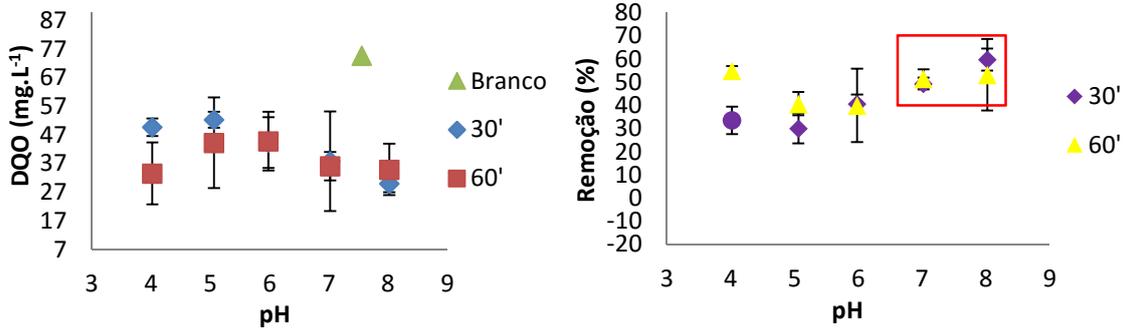
5.2.1.4 Remoção de demanda química de oxigênio (DQO)

Os resultados das concentrações da demanda química de oxigênio nas três amostras de efluente (1, 2 e 3), e nos efluentes tratados por sedimentação preliminar (pH4 – pH8), são apresentados nos gráficos da Figura 22, juntamente com os gráficos das remoções obtidas em cada tratamento (Sed 1, 2 e 3). A demanda química de oxigênio representa a presença de matéria orgânica e inorgânica oxidáveis.

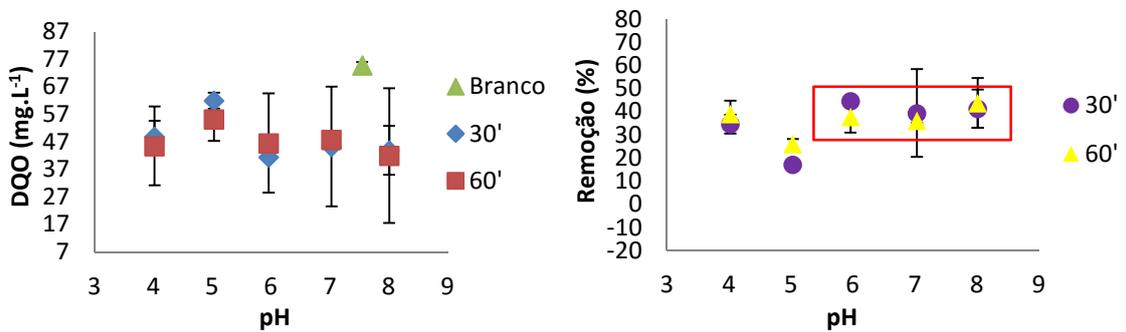
Concentração DQO filtrada

Remoção de DQO filtrada

Sedimentação 1



Sedimentação 2



Sedimentação 3

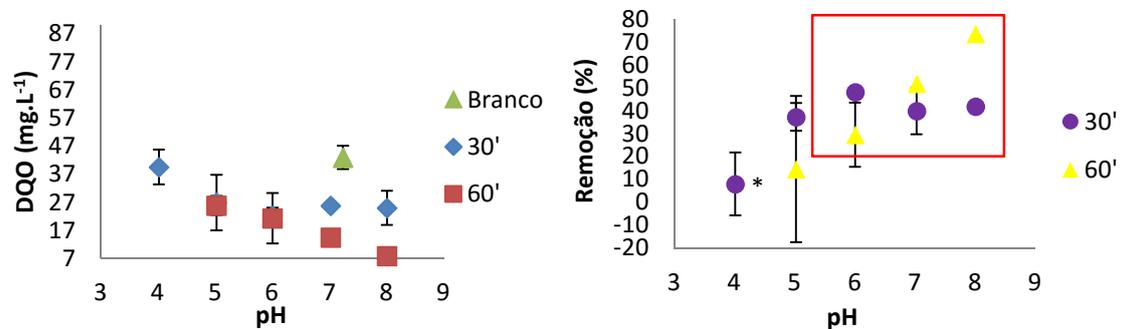


Figura 22: Gráficos da concentração e remoção de DQO filtrada em função do pH, nas diferentes sedimentações com 500 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃.

* diferença significativa, p<0,05.

Todas as sedimentações demonstraram que o tratamento foi eficiente por haver remoção de matéria orgânica dissolvida, pois as amostras analisadas após o tratamento apresentaram menor demanda de oxigênio para a oxidação química e a concentração de oxigênio consumido diminuía com o aumento do pH de tratamento, comprovando que pH entre 7 e 8 contribui para que ocorra a sedimentação com sulfato de alumínio. No pH 7 e 8 a redução na DQO filtrada ficou entre 40 e 70%, respectivamente se comparado ao efluente não tratado.

Com a análise de variância constatou-se que as diferenças de pH não são significativas ($p > 0,05$) para a remoção de matéria orgânica, considerando a variabilidade das amostras 1, 2 e 3. No teste Tukey houve diferença significativa entre as remoções de DQO na Sed 3 e tempo de 30 minutos com diferença de remoção no pH 4 em relação aos demais pHs.

Na Sed 3 foi realizada a análise da DQO bruta também, ou seja do efluente não filtrado, que é apresentada na Figura 23, para comparar quanto o material suspenso em solução contribui na DQO.

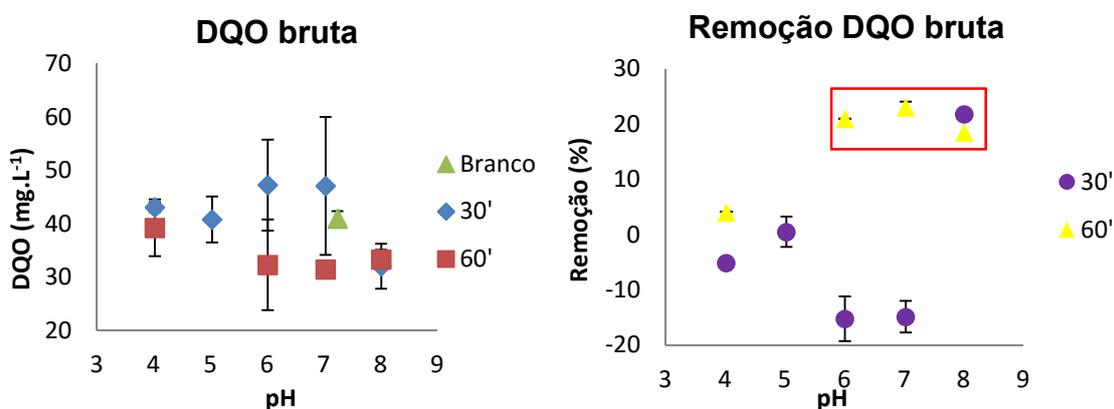


Figura 23: Gráficos da demanda química de oxigênio para oxidação do efluente não filtrado e a redução na demanda.

O gráfico da DQO bruta demonstra que o material em suspensão é oxidável, pois a demanda de oxigênio é maior que do efluente filtrado. O acréscimo na demanda química de oxigênio no efluente tratado em pH 6 e 7, no tempo de 30 minutos (Figura 23), indica um erro analítico. No tempo de 60 minutos é possível observar que no pH 7 e 8 a remoção foi em torno de 20%, que é inferior à remoção da DQO filtrada. Isso se deve ao fato de que na análise de DQO filtrada o sólido suspenso remanescente no efluente tratado é retirado por filtração, neste caso não contribui para o valor da DQO como ocorre na análise da DQO bruta.

Nos gráficos da Figura 24 são apresentados a DQO filtrada e DQO bruta da sedimentação efetuada no processo detalhado entre pH 6 a 8 (Sed 4 e 5) e suas respectivas remoções.

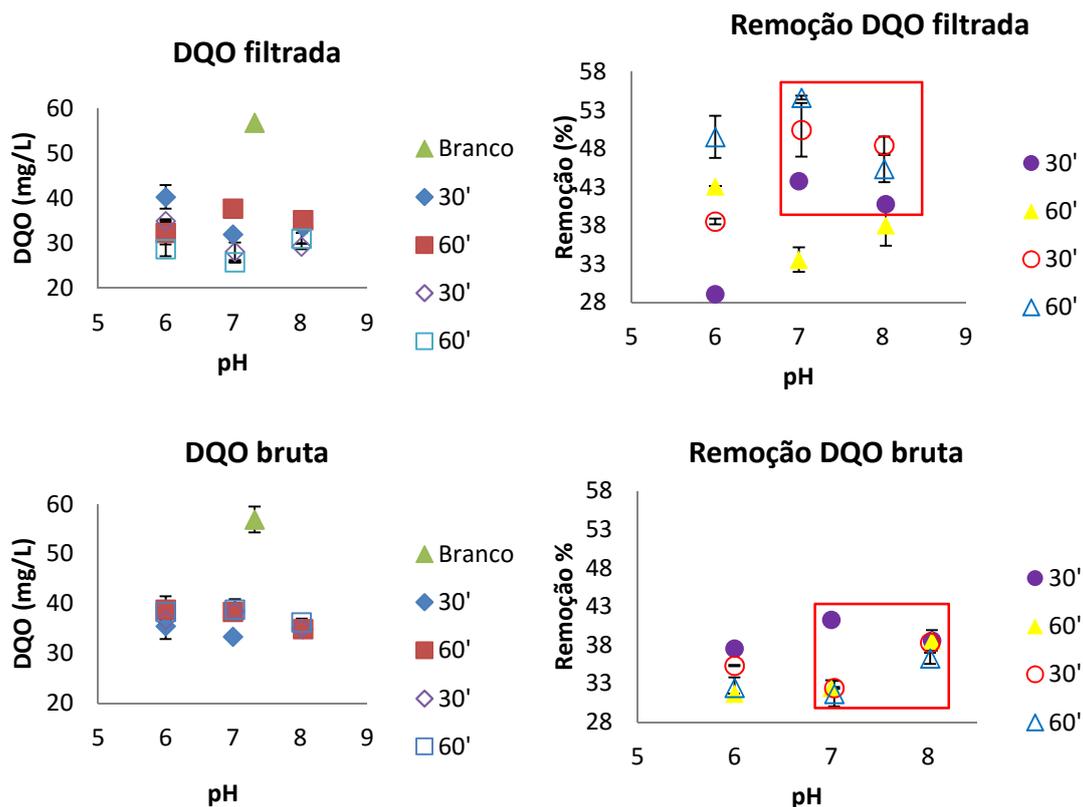


Figura 24: Gráficos da DQO filtrada e DQO bruta e as respectivas remoções, em pH entre 6 e 8.

Nesta sedimentação os resultados do branco demonstram que a DQO bruta foi um pouco superior à DQO filtrada, o que significa que os sólidos em suspensão originais da amostra não contribuem muito para a DQO. Na DQO filtrada a melhor remoção ficou nas amostras com 60 minutos de sedimentação, com remoção média de 50%, porém não houve muita variação de remoção entres os diferentes pH. Na coagulação/floculação/sedimentação realizada por Aloui, Kchaou e Sayadi (2008), a remoção de DQO no pH 7 foi de 37,3%. Na DQO bruta no tempo de 60 minutos a remoção em pH 6 e 7 ficou por volta de 32%, enquanto no pH 8 ficou em 38%. Em geral os tempos de sedimentação para a DQO não apresentam diferenças significativas nas remoções, portanto o tempo de 30 minutos já é eficaz na sedimentação e remoção de matéria orgânica, assim como de LAS.

A média das remoções dos tratamentos de sedimentação preliminares (Sed 1, 2 e 3) (Figura 22) é mostrada no gráfico da Figura 25.

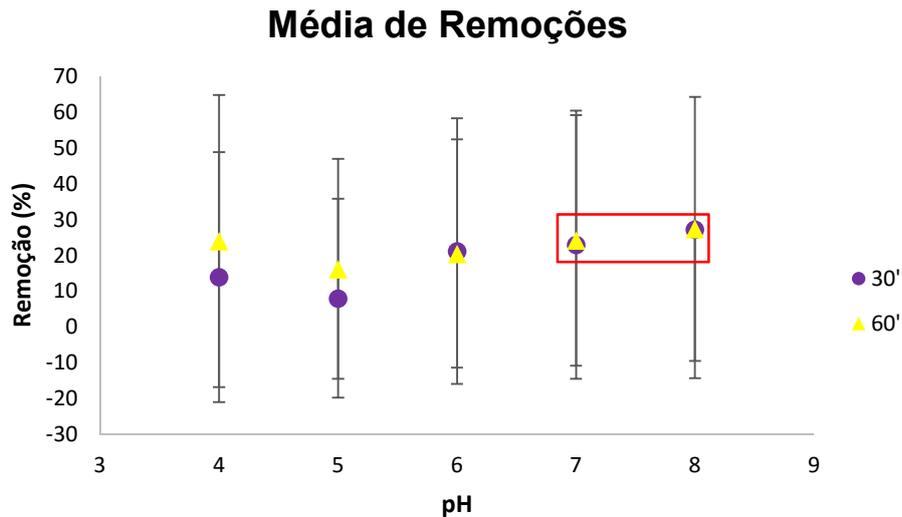


Figura 25: Gráfico das médias das remoções de DQO filtrada na sedimentação em função do pH.

Com o gráfico é possível perceber que não há uma diferença nas remoções de DQO filtrada com relação ao tempo de sedimentação, cujos pontos se encontram próximos no gráfico, e ao pH, onde as médias ficaram em torno de 20% de remoção. Novamente a diferença entre as amostras coletadas (1, 2 e 3) foi motivo responsável pela ausência de diferença significativa nas remoções de DQO filtrada.

Segundo os resultados da etapa de seleção de pH, ficou escolhido o pH 7, por ser próximo ao valor médio obtido nas amostras da UEGA, o que representa economia de reagente para ajuste de pH, e não havendo também diferença nas remoções obtidas em 30 ou 60 minutos.

5.2.2 Concentração de coagulante

Nessa etapa do tratamento de coagulação/ floculação/ sedimentação se buscou a melhor concentração de coagulante entre 250 e 1000 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, realizada no pH determinado na etapa anterior (item 5.2.1), ou seja pH 7 (Sed 6 e 7) com as amostras 5 e 6, respectivamente. Observou-se formação de flocos em todos os jarros, porém formou-se sedimento nas concentrações de 250 e 400 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, no jarro com 500 mg.L⁻¹ parte dos flocos sedimentaram, enquanto nos jarros com 750 e 1000 mg.L⁻¹ os flocos permaneceram suspensos. A Figura 26 apresenta os jarros correspondentes ao branco e ao efluente com 400 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃, sendo que neste é possível ver a sedimentação.

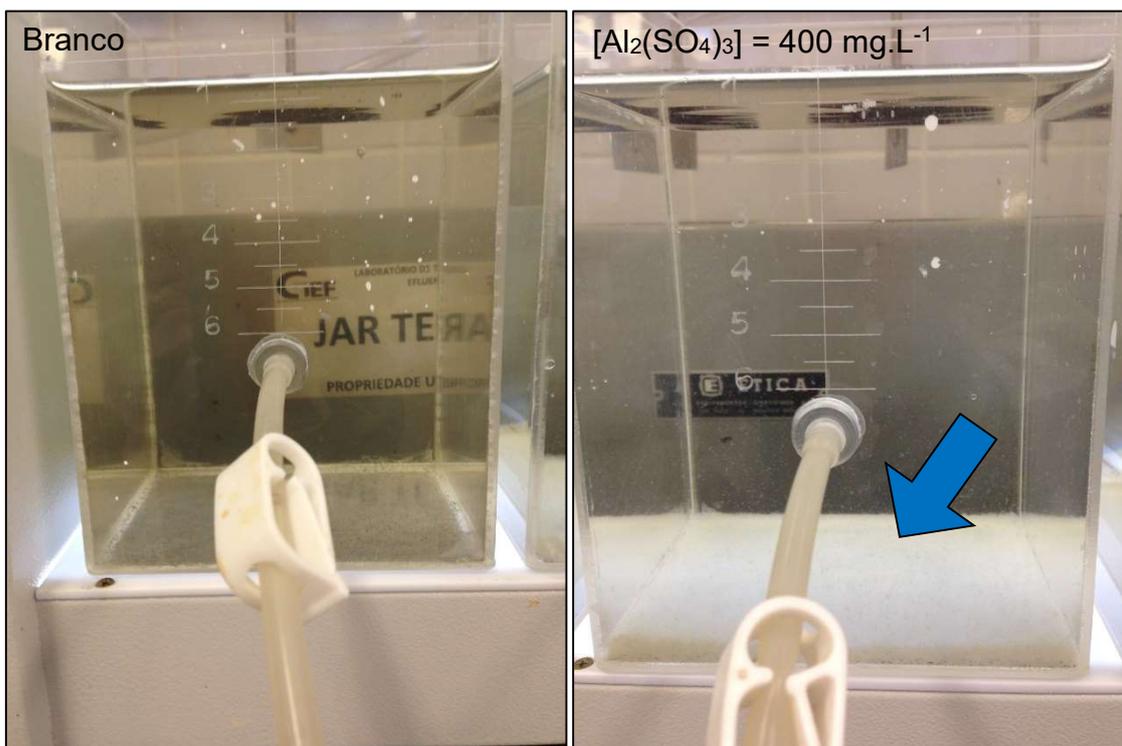


Figura 26: Formação de sedimento na concentração de 400 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ comparado ao branco.

É possível observar na Figura 26 que com a sedimentação já houve uma redução na coloração do efluente.

5.2.2.1 Remoção de LAS

Os gráficos da Figura 27 apresentam a concentração de LAS nas duas amostras coletadas do efluente da torre de resfriamento (branco) e as concentrações nos efluentes tratados em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, bem como os gráficos das remoções nas sedimentações 6 e 7 realizadas com as amostras 5 e 6, respectivamente. O efluente neste caso apresentou em média $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$ de LAS.

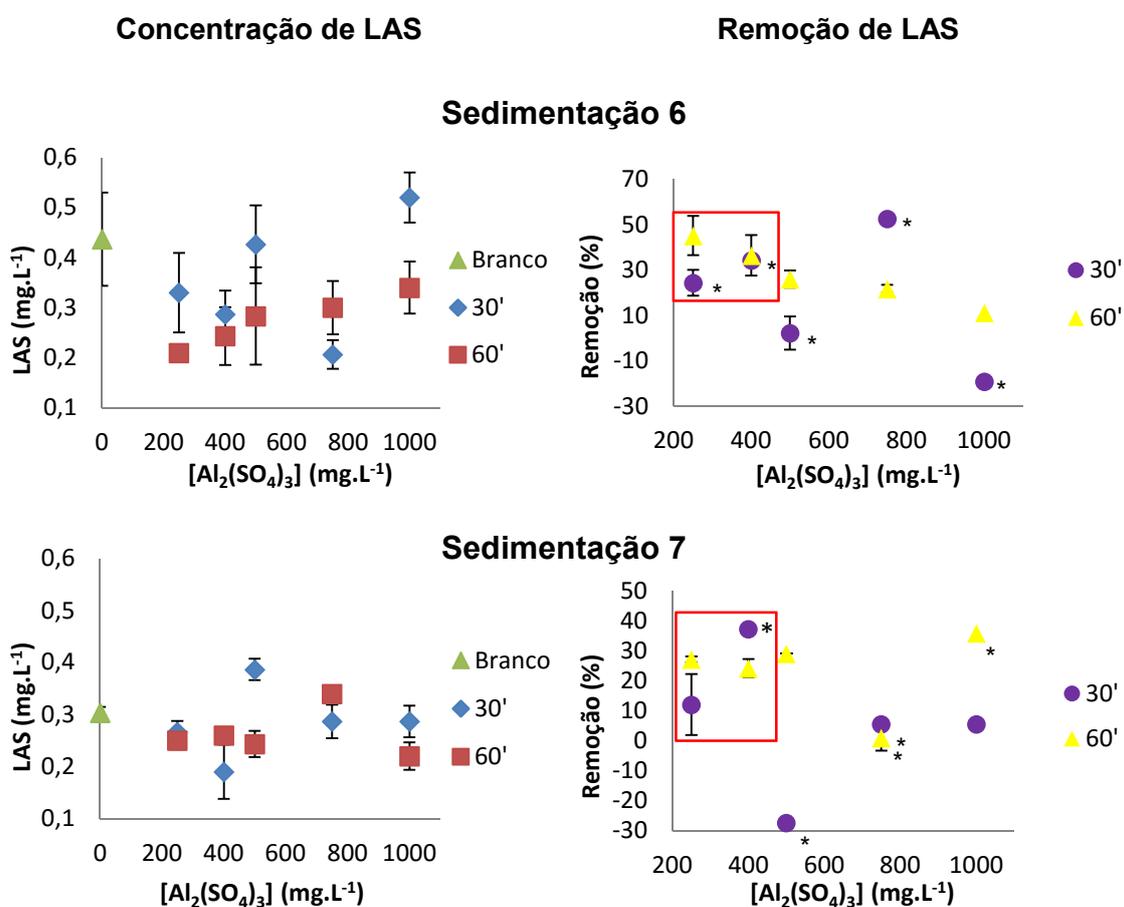


Figura 27: Gráficos da concentração e remoção de LAS em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nas diferentes sedimentações em pH 7.

* diferença significativa, $p < 0,05$.

A concentração de LAS reduziu para, aproximadamente, $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ nas concentrações de 200 a 500 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio nas sedimentações realizadas, como remoção média de 30%. Com o gráfico da Sed 6 é possível reparar que no tempo de 30 minutos, praticamente não há remoção de LAS com 500 mg.L^{-1} de coagulante, pois os flocos necessitam de maior tempo para

sedimentação, em função da redução da densidade, já na Sed 7 acredita-se que houve erro analítico. Nas concentrações de 750 e 1000 mg.L⁻¹ a remoção foi inferior devido aos flocos que ficaram em suspensão. Para este caso a concentração de 400 mg.L⁻¹ foi escolhida como ótima para a sedimentação por remover em média mais detergente do efluente. No estudo de Aloui, Kchaou e Sayadi (2008) para o tratamento de efluente com alta carga de LAS foi empregada uma concentração de 300 mg.L⁻¹ de coagulante, a remoção foi de 53,3%. Nesse tratamento, de modo geral, a sedimentação em 60 minutos remove mais LAS, com exceção da concentração de 400 mg.L⁻¹, em que a sedimentação em 30 minutos apresentou maior remoção, ou foi equivalente à de 60 minutos.

O teste ANOVA apresentou diferença significativa entre as remoções de cada concentração de coagulante, para ambas as sedimentações, com p<0,05. O teste Tukey confirmou a existência de diferença significativa (p<0,05) entre as remoções de LAS, em 30 minutos de sedimentação, nas concentrações de 400, 500 e 750 mg.L⁻¹ em comparação as remoções das demais concentrações. Porém, na Sed 6 e tempo de 60 minutos, Figura 27, não houve diferença significativa.

Uma comparação das remoções foi realizada através da média obtida nos tratamentos de sedimentação (6 e 7) realizados com as amostras 5 e 6 da torre de resfriamento. O gráfico é apresentado na Figura 28.

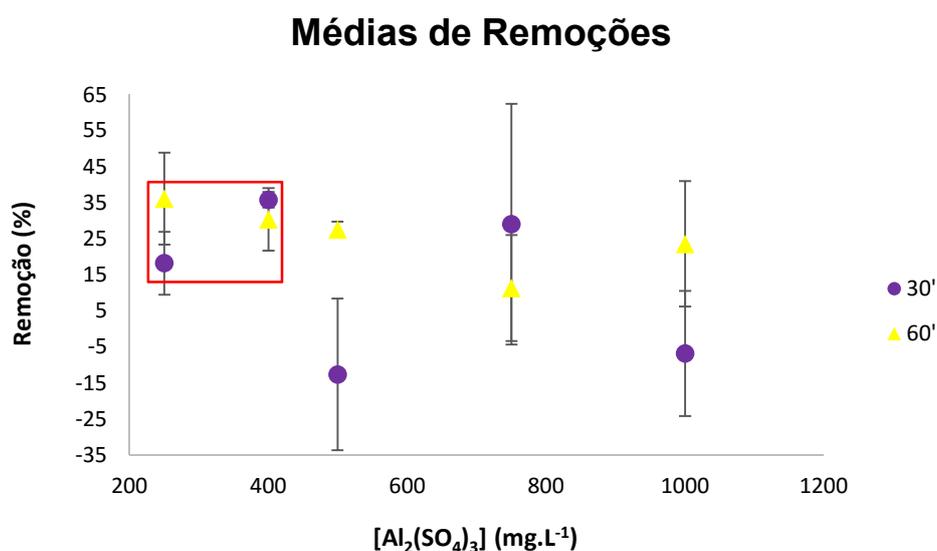


Figura 28: Gráfico das médias das remoções de LAS na sedimentação da concentração de 250 a 1000 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio.

Segundo os dados da Figura 28, as maiores remoções ocorrem nas concentrações de 200 e 400 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃, não se observou diferença significativa nas remoções de LAS com relação ao tempo de sedimentação, exceto para 500 mg.L⁻¹. A concentração de 400 mg.L⁻¹ de coagulante foi significativamente (p<0,05) superior ao observado nas concentrações mais próximas, de 200 e 500 mg.L⁻¹, no tempo de 30 minutos de sedimentação.

5.2.2.2 Acréscimo de turbidez

Nos gráficos da Figura 29 são apresentados acréscimos na turbidez das amostras, ocasionado pelos flocos suspensos em solução. O diagrama de coagulantes químicos construído por Pavanelli (2001, citado por Di Bernado e Paz, 2009) indica que a redução da turbidez é maior com o aumento na concentração de coagulante (DI BERNADO e PAZ, 2009). Na pesquisa de Guedes et al. (2004), um efluente de 1000 NTU foi tratado por sedimentação e observou-se que a turbidez diminuía com o aumento da concentração de coagulante, porém a partir de 100 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ o efluente ficava com uma turbidez final de aproximadamente 100 NTU. Ou seja concentrações muito elevadas de coagulante não contribuem para a melhoria na remoção da turbidez.

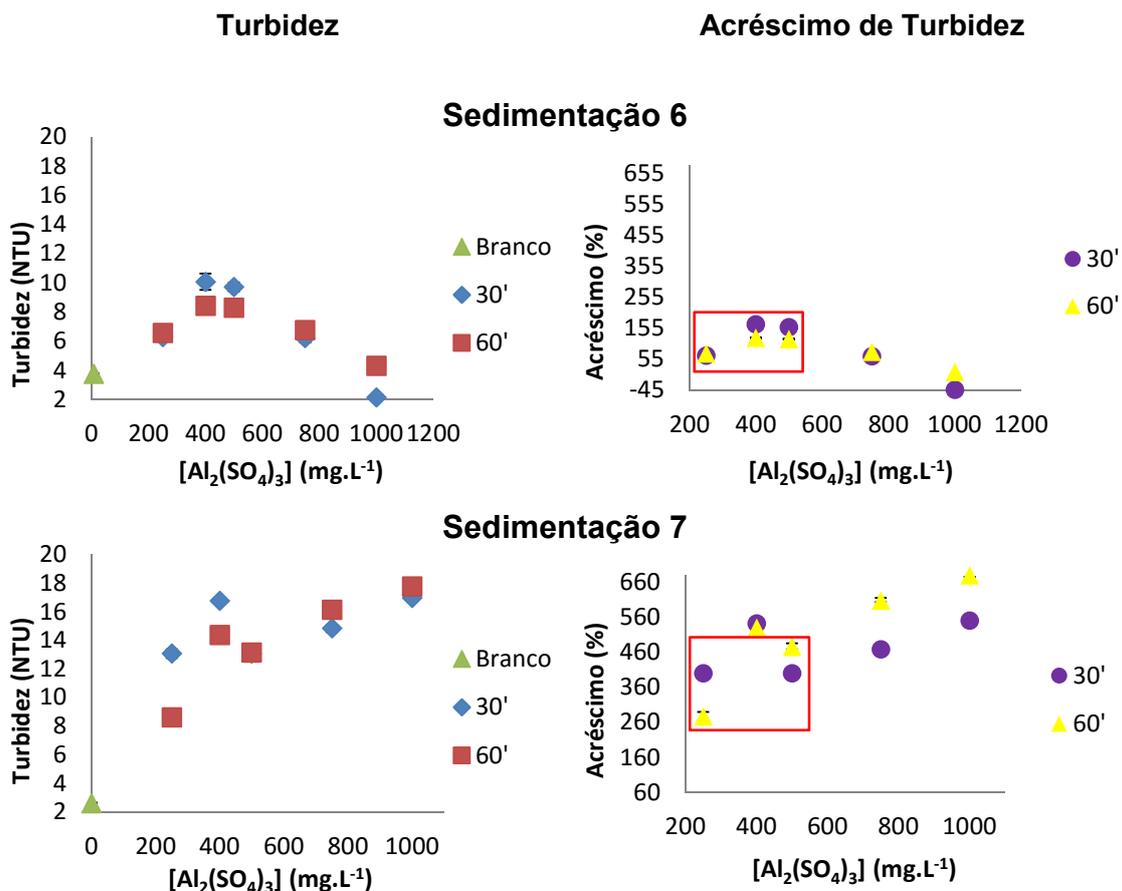


Figura 29: Gráficos da concentração e acréscimo de turbidez em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nas diferentes sedimentações em pH 7.

Nesse parâmetro não houve uma concentração que pudesse ser considerada ótima, visto que houve acréscimo na turbidez e os dados da Sed 6 não coincidiram com da Sed 7, Figura 29, pois foram empregadas amostras distintas de efluente da UEGA. Porém considerando que nas concentrações de 200 a 500 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a sedimentação ocorreu de fato, em ambas as sedimentações as concentrações de 200 e 500 mg.L^{-1} apresentaram os menores acréscimos.

Uma comparação do incremento na turbidez foi realizada através da média obtida nos tratamentos de Sed 6 e 7 realizados com as amostras 5 e 6 da torre de resfriamento, o gráfico é apresentado na Figura 30.

Média de Acréscimo

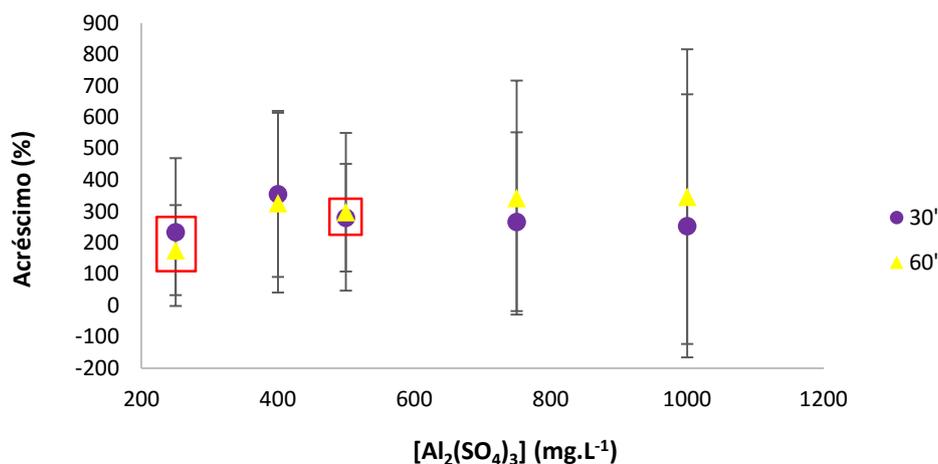


Figura 30: Gráfico das médias dos acréscimos de turbidez na sedimentação em função da concentração de sulfato de alumínio.

As médias dos acréscimos confirmaram que em 200 e 500 mg.L⁻¹ de coagulante ocorrem os menores incrementos. As médias não possuem diferença significativa tanto para a concentração quanto para o tempo de sedimentação ($p > 0,05$) por se tratar de amostras diferentes, os desvios padrões altos são consequência das diferenças entre as amostras (5 e 6) o que é típico em um processo industrial.

5.2.2.3 Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)

Os gráficos da Figura 31 mostram o acréscimo na concentração de sólidos dissolvidos totais nas amostras tratadas, causada pela dissociação iônica do ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e sulfato de alumínio, que aumenta a condutividade da solução. Esse fato é confirmado por Guedes et al. (2004), que constatou que concentrações elevadas de coagulante aumentam a condutividade.

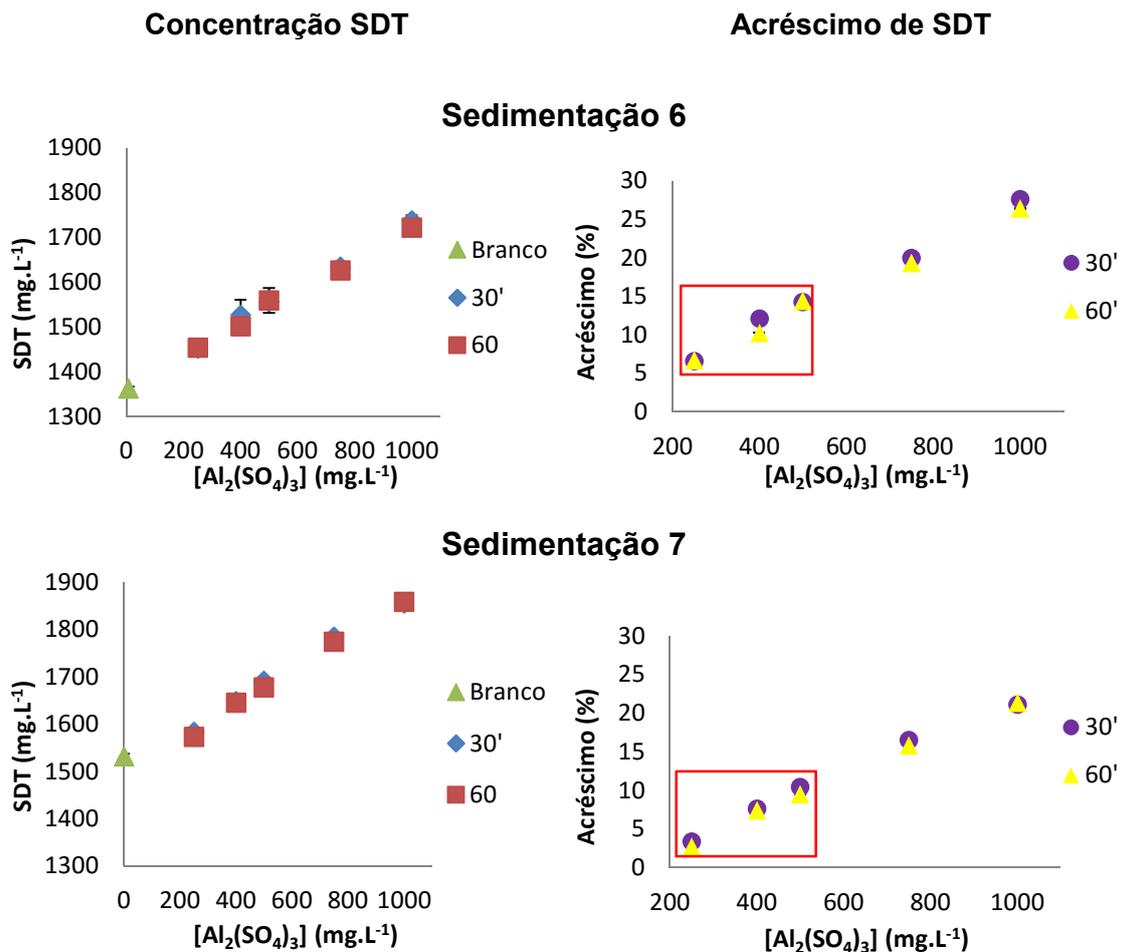


Figura 31: Gráficos da concentração e acréscimo de SDT em função da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nas diferentes sedimentações em pH 7.

Nas sedimentações realizadas os menores acréscimos nos sólidos, de 5 a 15%, foram nas concentrações de 250 a 500 mg.L^{-1} . Nas Sed 6 e 7, Figura 31, não houve diferenças significativas nas remoções entre os tempos de 30 e 60 minutos. Dando preferência à concentração de 400 mg.L^{-1} , que apresenta boa remoção do LAS e consome menos coagulante, observa-se que essa concentração também possui a vantagem de contribuir pouco para o aumento dos SDT, aproximadamente 10%.

Uma comparação do incremento foi realizada através da média obtida nos tratamentos de sedimentação 6 e 7 realizados, apresentado na Figura 31, o gráfico é apresentado na Figura 32.

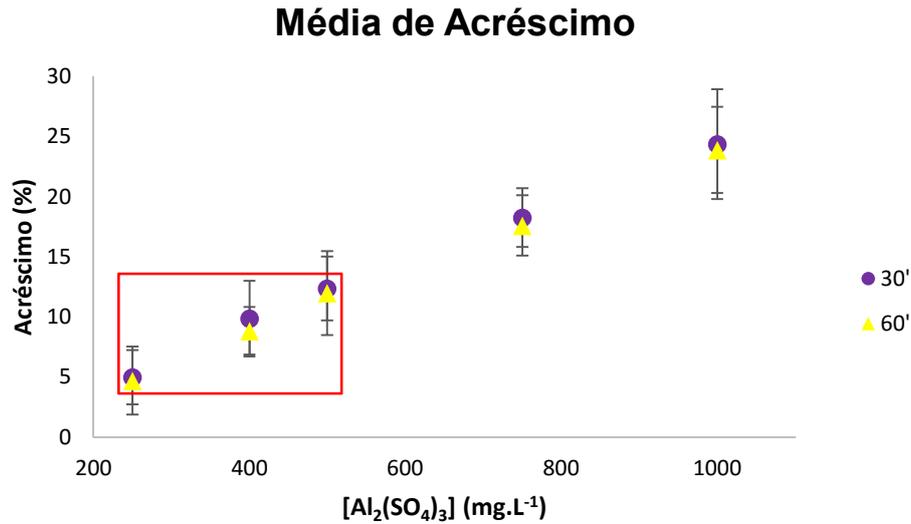


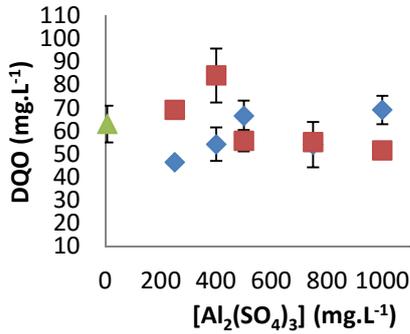
Figura 32: Gráfico das médias dos acréscimos de sólidos dissolvidos totais na sedimentação em função da concentração de sulfato de alumínio.

As médias dos incrementos confirmam os menores incremento entre 200 e 500 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, também não possuem diferença significativa para os tempos de sedimentação, porém se observou uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre as remoções das três menores concentrações de coagulante com as duas maiores.

5.2.2.4 Remoção de demanda química de oxigênio (DQO)

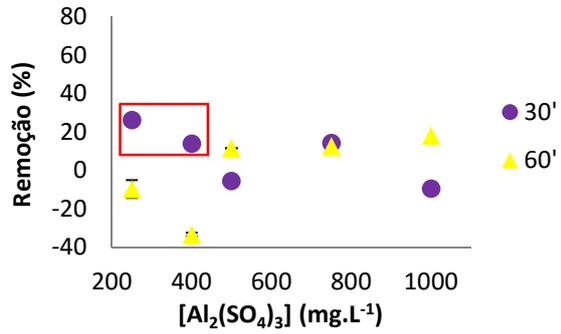
Nos gráficos da Figura 33 são apresentadas a oxidação de substâncias, incluindo o LAS, presente no efluente não tratado e tratado para cada concentração de sulfato de alumínio usado no tratamento físico-químico. A DQO bruta corresponde a oxidação de substâncias dissolvidas e suspensas no efluente, enquanto a DQO filtrada corresponde apenas às substâncias dissolvidas.

Concentração DQO



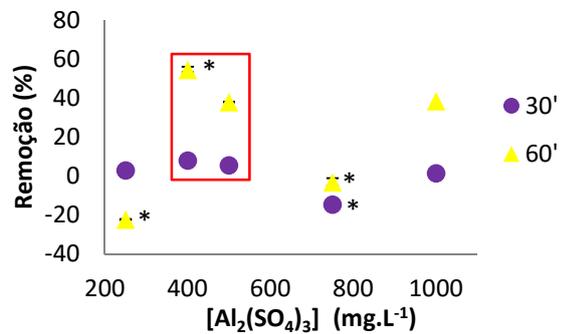
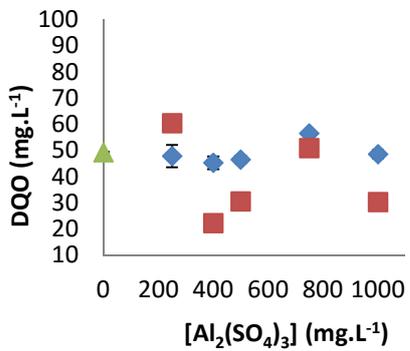
Remoção DQO

Sedimentação 6

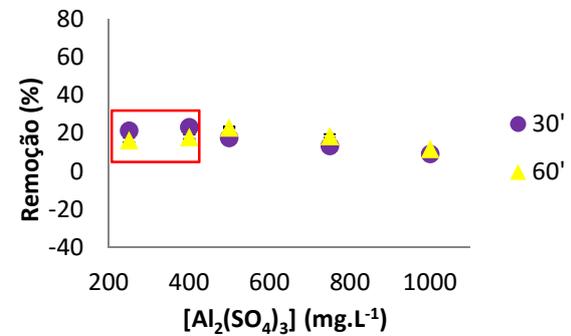
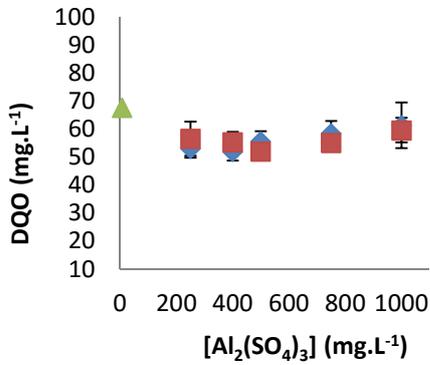


a)

Sedimentação 7



Sedimentação 6



b)

Sedimentação 7

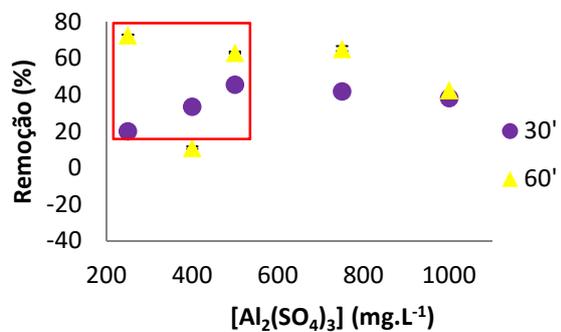
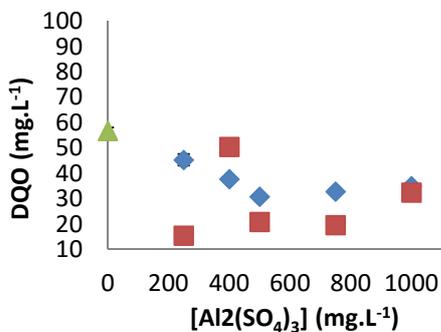


Figura 33: a) gráficos da concentração e remoção de DQO filtrada, b) gráficos da concentração e remoção de DQO bruta.

* diferença significativa, $p < 0,05$.

Na Sed 6, Figura 33, a DQO bruta nas concentrações menores teve as maiores remoções, aproximadamente 20%. Na DQO filtrada da Sed 6, Figura 33, no tempo de 30 minutos, a concentração de 200 mg.L⁻¹ de coagulante removeu 26% e as concentrações de 400 e 750 mg.L⁻¹ de coagulante removeram em média 13%, já no tempo de 60 minutos as concentrações de 500 a 1000 mg.L⁻¹ removeram em média 38% da concentração de DQO.

Na Sed 7 a DQO bruta, Figura 33, apresentou no tempo de 30 minutos de sedimentação, na concentração de 400 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, remoção de 33,6% e a partir de 500 mg.L⁻¹ de coagulante a remoção foi de em média 40%. Já na DQO filtrada a concentração de 400 mg.L⁻¹ mostrou-se a melhor para ambos os tempos de sedimentação, com remoção de 8,2%, em 30 minutos, e 55%, em 60 minutos.

Na coagulação/ floculação/ sedimentação realizada por Aloui, Kchaou e Sayadi (2008), a remoção de DQO com 3000 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio foi de 37,3%, sendo esta a concentração de coagulante que promoveu a melhor remoção deste parâmetro.

Na análise de variância não foi verificada diferença significativa ($p > 0,05$) entre as remoções de DQO filtrada para as diferentes concentrações de coagulante. No teste Tukey as remoções na Sed 6 não apresentaram diferença significativa em 30 minutos de sedimentação, porém em 60 minutos houve diferença ($p < 0,05$) nas remoções das concentrações de 400 e 500 mg.L⁻¹ em relação as remoções das demais concentrações. Na Sed 7 em 30 minutos, houve diferença significativa na remoção de DQO filtrada em 750 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ em relação às demais concentrações de coagulante. Em 60 minutos de sedimentação não houve diferença significativa entre as remoções apenas nas concentrações de 500 e 1000 mg.L⁻¹.

A média das remoções de DQO filtrada dos tratamentos de sedimentação (6 e 7) das amostras 5 e 6 com diferentes concentrações de coagulante é apresentada no gráfico da Figura 34.

Média das Remoções

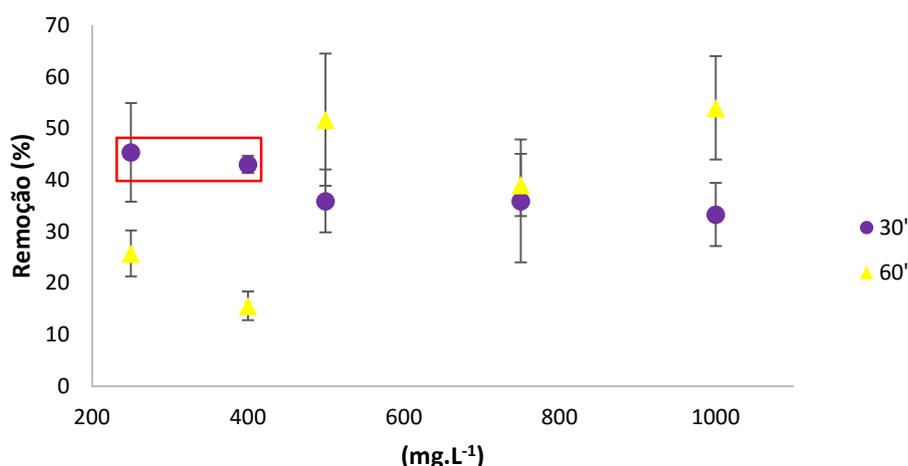


Figura 34: Gráfico das médias das remoções de DQO filtrada nas sedimentações.

As médias das remoções indicam as maiores remoções de DQO filtrada em 30 minutos de sedimentação nas concentrações de 200 a 400 mg.L⁻¹ de coagulante. No gráfico da Figura 34 percebe-se que há diferença significativa nas remoções de DQO filtrada com relação ao tempo de sedimentação para a maioria das concentrações de Al₂(SO₄)₃ aplicadas. Com relação ao tempo de 30 minutos de sedimentação percebe-se que não ocorre diferença significativa ($p > 0,05$) entre as concentrações de 250 a 1000 mg.L⁻¹. No tempo de 60 minutos há diferença ($p < 0,05$) nas concentrações de 250 e 400 mg.L⁻¹, nas demais concentrações as diferenças não são significativas.

Segundo os resultados da etapa de seleção de concentração de coagulante, ficou escolhida a concentração de 400 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio, por aparecer em todos os parâmetros entre as concentrações de maior remoção (LAS e DQO) ou menor acréscimo (SDT e Turbidez). No geral, não houve distinção nas remoções em 30 ou 60 minutos de sedimentação.

5.3 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FLOTAÇÃO

5.3.1 Resultados do ensaio de coagulação/floculação/flotação

Com as condições de tratamento otimizadas no processo de coagulação/ floculação/ sedimentação, pH 7 e 400 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio. Foi realizado um estudo para avaliar o processo de coagulação/ floculação/ flotação, nas mesmas condições obtidas no tratamento por sedimentação (Sed 1 – Sed 7). Porém a principal diferença foi no tempo de flotação, de aproximadamente 2 min (item 4.5). Neste caso o branco foi uma amostra do efluente sem ajuste de pH e as réplicas são oriundas da mesma amostra da torre (amostra 7).

O tratamento de flotação foi realizado em Flotatest, como mostrado na Figura 35. O jarro da esquerda continha o branco, efluente com pH de 7,8. Os outros dois jarros da direita tiveram o pH do efluente ajustado para 7 e foram tratados com 400 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.

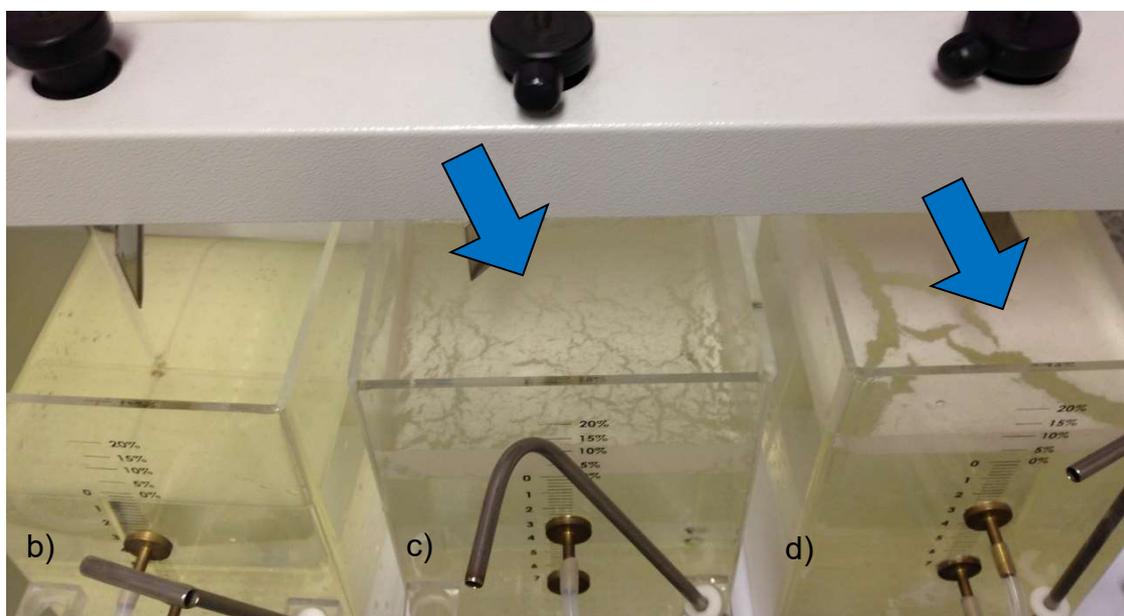


Figura 35: Equipamento de Flotatest, com o branco no jarro da esquerda e as duas réplicas no jarro do meio e da direita. Destaque para a formação de sólido flotante.

A flotação realizada em pH 7 e concentração de coagulante de 400 mg.L^{-1} se mostrou eficiente pela boa formação de sólido flotante, destacadas

na Figura 35 pelas setas. Os resultados obtidos nesse tratamento (Flotação 1 e 2) são mostrados a seguir, bem como as remoções.

5.3.1.1 Remoção de LAS

A flotação por ar dissolvido é comumente aplicada para a separação de óleos e sólidos em efluentes, a presença de surfactantes aniônicos aumenta a estabilização do floco, contribuindo para a separação (ROSA E RUBIO, 2004). A Tabela 3 apresenta as concentrações de LAS no efluente antes (branco) e após o tratamento de coagulação/ floculação/ flotação.

Tabela 3: Concentração de LAS presente no efluente bruto e tratado, e a respectiva remoção.

Réplica	LAS (mg.L⁻¹)	Remoção (%)
Branco	0,17 ± 0,01	
1	0,113 ± 0,006	33,3 ± 1,7
2	0,107 ± 0,006	37,2 ± 2,0

A remoção de detergente por flotação não é comumente empregada, devido à falta de referencial teórico e estudos, no teste de flotação a remoção média foi de 35% de LAS, que foi semelhante à remoção da coagulação/ floculação/ sedimentação sob as mesmas condições, pH 7 e concentração de 400 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃, demonstrando que não há diferença de eficiência na remoção de detergente para esses dois tratamentos físico-químicos.

5.3.1.2 Acréscimo de turbidez

A coagulação/ floculação/ flotação com sulfato de alumínio normalmente contribui para a remoção da turbidez em efluente com óleo, com remoção superior a 95% a partir de 40 mg.L⁻¹ deste coagulante. Nesses efluentes a presença de surfactante estabiliza os flocos e também auxilia na remoção da turbidez (LOGANATHAN et al., 2015). No tratamento de efluente de refinaria de petróleo, a flotação com concentrações superiores a 20 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e pH 7, remove aproximadamente 75% da turbidez (SANTO et al., 2012). Porém, assim como na coagulação/ floculação/ sedimentação, na

flotação também houve acréscimo na turbidez no efluente tratado, a Tabela 4 apresenta os valores obtidos na análise e os respectivos incrementos.

Tabela 4: Concentração de turbidez presente no efluente bruto e tratado, e o respectivo acréscimo.

Réplica	Turbidez (NTU)	Acréscimo (%)
Branco	2,54 ± 0,04	
1	4,66 ± 0,02	83,3 ± 0,9
2	4,43 ± 0,03	74,5 ± 1,4

O branco analisado nesse tratamento possuía o valor de turbidez próximo ao da sedimentação 7 da Figura 29, ambos os efluentes foram tratados sob as mesmas condições de pH e concentração de coagulante, porém o incremento na turbidez do tratamento físico-químico de flotação foi inferior ao da sedimentação com diferença de 271,8%.

5.3.1.3 Acréscimo de sólidos dissolvidos totais (SDT)

Conteúdo de sólidos dissolvidos totais sofre aumento com a adição de compostos iônicos, como ácidos e sais. O tratamento de flotação para o efluente com óleo, estudado por Loganathan, apresentou uma pequena remoção de 8,6% (LOGANATHAN et al., 2015). A Tabela 5 traz as concentrações de sólidos dissolvidos totais presente no efluente da torre de resfriamento (branco) e no efluente tratado por coagulação/ floculação/ flotação, bem como a respectiva remoção.

Tabela 5: Concentração de sólidos dissolvidos totais presente no efluente bruto e tratado, e o respectivo acréscimo.

Réplica	SDT (mg.L⁻¹)	Acréscimo (%)
Branco	422,4 ± 5,5	
1	634,8 ± 1,9	50,3 ± 0,4
2	627 ± 4,9	48,4 ± 1,2

Devido à adição de ácido sulfúrico, para ajustar o pH do efluente para 7, e de coagulante sulfato de alumínio, houve acréscimo na concentração de sólidos dissolvidos totais no efluente tratado, este foi de aproximadamente 50%. Esse acréscimo foi superior ao obtido no tratamento de sedimentação, que nas mesmas condições de pH e concentração de coagulante teve um

acréscimo de aproximadamente 10%, demonstrando que na sedimentação restam menos sólidos dissolvidos totais em solução.

5.3.1.4 Remoção de demanda química de oxigênio (DQO)

A oxidação da matéria orgânica foi determinada pela DQO filtrada e a DQO bruta, os valores encontrados são apresentados da Tabela 6, bem como as respectivas remoções de matéria orgânica de cada réplica.

Tabela 6: Concentração de DQO filtrada e bruta presente no efluente bruto e tratado, e as respectivas remoções.

Réplica	DQO filtrada (mg.L⁻¹)	Remoção (%)	DQO bruta (mg.L⁻¹)	Remoção (%)
Branco	14,03 ± 0,02		17,5 ± 0,6	
1	8,2 ± 0,3	41,7 ± 12,4	9,03 ± 0,01	48,54 ± 0,06
2	4,0 ± 0,7	71,5 ± 1,5	5,6 ± 1,5	68,01 ± 18,37

O tratamento de coagulação/ floculação/ flotação teve remoção média de 56,6% para a DQO filtrada e de 58,3% para a DQO bruta. Na coagulação/ floculação/ sedimentação a remoção nas sedimentações 6 e 7 da Figura 28, foi em média de 26% para a DQO filtrada e 21% para a DQO bruta. Comparando os dois tratamentos observa-se uma maior remoção no tratamento de flotação.

5.4 COMPARAÇÃO ENTRE A COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ SEDIMENTAÇÃO E A COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ FLOTAÇÃO

Para uma melhor comparação entre os desempenhos dos distintos tratamentos é apresentado na Figura 36 um gráfico contendo as remoções/incremento de cada parâmetro analisado nas condições de pH 7 e concentração de 400 mg.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃. No gráfico foi realizada a comparação de DQO filtrada.

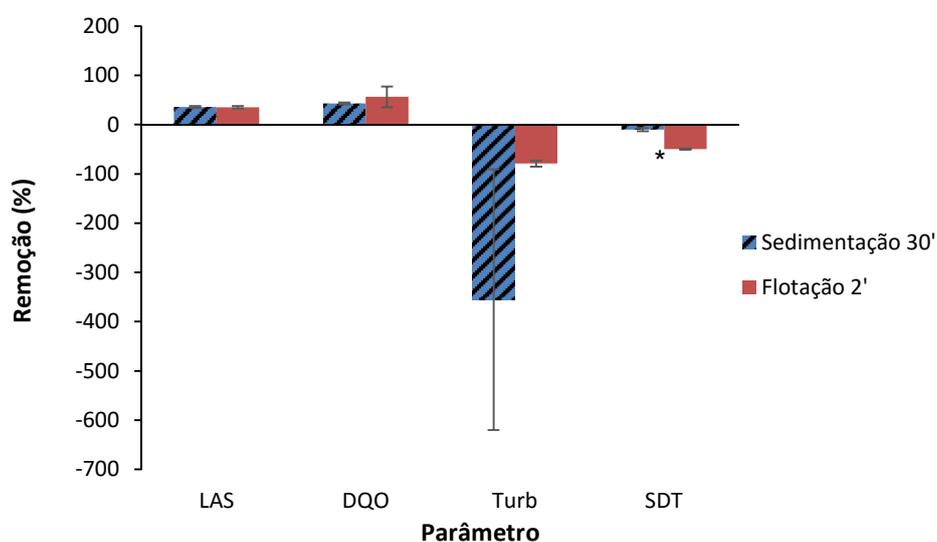


Figura 36: Gráfico comparativo das remoções na sedimentação e flotação.
* diferença significativa, $p < 0,05$.

Ambos os tratamentos físico-químicos apresentaram a mesma remoção de LAS. Na flotação houve maior remoção de DQO filtrada e menor incremento da turbidez, porém o incremento nos sólidos dissolvidos totais foi 40% superior. O desvio padrão elevado da turbidez se deve às diferenças nas amostras coletadas 5 e 6. Uma diferença significativa ($p < 0,05$) foi observada apenas para os SDT.

Segundo a diferença observada para os SDT é possível selecionar como parâmetro para a tomada de decisões, visto que a maior presença desses compostos são prejudiciais às estruturas industriais, podendo causar incrustações, corrosões e outros prejuízos, dificultando assim as ações de reuso. Alguns autores como Azevedo (2013) destacam que o tratamento de coagulação/ floculação/ flotação é eficiente na remoção de matéria orgânica e

turbidez em ETA, alcançando remoção de 94% na turbidez em pH 6 e 30 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio. Em condições similares o tratamento por coagulação/ floculação/ sedimentação removeu somente 53% deste parâmetro. Lopes (2008) tratou água de um manancial com o coagulante policloreto de alumínio, no tratamento de sedimentação em pH 7 e 35 mg.L^{-1} de coagulante removeu 79% da turbidez e 35% da matéria orgânica; enquanto na flotação em pH 6 com 40 mg.L^{-1} de coagulante removeu 84% da turbidez e 38% da matéria orgânica. Portanto, ambos os trabalhos enfatizam a flotação como um método mais eficiente que a sedimentação, pós tratamento físico-químico. Apesar do tratamento de coagulação/ floculação/ flotação aparecer nos referências teóricos como vantajoso sendo uma unidade compacta e tendo menor tempo de detenção, este é um processo complexo e de maior custo operacional, que os sistemas de sedimentação.

Deste modo, seria mais interessante a aplicação de um processo de sedimentação após a coagulação/ floculação do efluente da UEGA estudado. Também se sugere um pós tratamento, possivelmente uma filtração para remover a turbidez gerada.

6 CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos nesse estudo, pode-se concluir que:

- Pelo efluente se tratar de uma amostra ambiental, foram observadas diferenças expressivas nos processos de sedimentações, apesar disso os resultados obtidos mostram que é possível remover em média 35% do LAS e 26% na matéria orgânica (DQO filtrada) presente no efluente da usina termelétrica, por tratamento físico-químico de coagulação/ floculação/ sedimentação, empregando 400 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio em pH 7.
- No tratamento de coagulação/ floculação/ flotação obteve-se remoção de 35% de LAS e 56% de DQO filtrada com 400 mg.L^{-1} em pH 7.
- O incremento nos sólidos dissolvidos totais e na turbidez foram as desvantagens obtidas com os tratamentos físico-químicos com coagulação/ floculação/ sedimentação e coagulação/ floculação/ flotação.
- Por tanto, apesar de ambos os tratamentos apresentarem a mesma remoção de LAS, a sedimentação é a mais indicada por ser um tratamento simples e barato para a usina, além disso, pelos dados estatísticos os SDT foi o único parâmetro que apresentou diferença significativa, indicando que na sedimentação ocorre menor incremento em sua concentração.
- Sendo assim, a melhor condição para o tratamento de efluente da Usina Elétrica a Gás - UEGA foi obtida no pH 7 e na concentração de 400 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, empregando a sedimentação como método de separação de sólidos no tempo de 30 minutos.

7 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Buscando aprimorar o estudo realizado, pode-se futuramente avaliar os seguintes itens.

- Visto que uns dos problemas observados foi o incremento na turbidez, pode ser testado o tratamento de filtração para redução desse parâmetro no efluente.
- Pode-se partir para o tratamento de coagulação/ floculação/ sedimentação do efluente da usina termelétrica em escala piloto e avaliar a ocorrência de variação na eficiência de remoção de LAS e DQO.

8 REFERÊNCIAS

ABIPLA - **Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins**. Anuário ABIPLA 2014. 8ª. São Paulo - SP: Public Projetos Editoriais, 2014.

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. **Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability**. Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 353–359, Aug 2008.

ANEEL -Agência Nacional de Energia Elétrica. In: (Ed.). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. cap. 6. 3ª ed. Brasília: TDA COMUNICAÇÃO, 2008.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução Normativa 1/78, de 30 de agosto de 1978. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 17 out. 1978. Seção I, pt 1, p. 16746.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2011.

BELTRAN-HEREDIA, J.; SANCHEZ-MARTIN, J.; BARRADO-MORENO, M. **Long-chain anionic surfactants in aqueous solution. Removal by Moringa oleifera coagulant**. Chemical Engineering Journal, v. 180, p. 128-136, Jan 2012. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000300475900017>.

CAROSIA, M. F.; OKADA, D.Y.; SAKAMOTO, I. K.; SILVA, E.L.; VARESCHE, M. B. A. **Microbial characterization and degradation of linear alkylbenzene sulfonate in an anaerobic reactor treating wastewater containing soap powder**. Bioresource Technology, v. 167, p. 316-323, Sep 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000340891500044 >.

CARVAJAL MUÑOZ, J. S. **Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales**. Producción + Limpia, v. 6, n. 2, p. 92-107, 07 2011. ISSN 1909-0455. Disponível em: <<Go to ISI>://SCIELO:S1909-04552011000200009 >.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. CONAMA, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005., do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. CONAMA, 2011.

COPEL - Companhia Paranaense de Energia. **Térmica, 2014**. Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Fgeracao%2Fpagcopel2.nsf%2Fdocs%2F20CFDA2B13CFECCF032573FD00697DC2>>. Acessado em: 6 de jan. 2015.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos, SP: LDiBe, c2009. 2 v.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Anuário Estatístico de energia elétrica 2013**. Rio de Janeiro, 2013.

Furnas - Eletrobras Furnas. **Usina termelétrica convencional**. Disponível em: <http://www.furnas.com.br/hotsites/sistemafurnas/usina_term_funciona.asp>. Acessado em: 6 de fev. 2015.

GUEDES, C. D.; PEREIRA, J.G.; LENA, J. C.; PAIVA, J. F. **Coagulation/flocculation of suspensions of iron oxide particles by aluminum sulphate**. Quimica Nova, v. 27, n. 5, p. 715-719, Sep-Oct 2004. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000224074100007 >.

GONZALEZ-TORRES, A; PUTNAM, J; JEFFERSON, B; STUETZ, R. M.; HENDERSON, R. K. **Examination of the physical properties of Microcystis aeruginosa flocs produced on coagulation with metal salts**. Water Research, v. 60, p. 197-209, Sep 2014.

KONER, S.; PAL, A.; ADAK, A. **Utilization of silica gel waste for adsorption of cationic surfactant and adsolubilization of organics from textile wastewater: A case study**. Desalination, v. 276, n. 1-3, p. 142-147, Aug 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000293312800018 >.

LOGANATHAN, K.; BROMLEY, D.; CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G. **A hybrid froth flotation-filtration system as a pretreatment for oil sands tailings pond recycle water management: Bench- and pilot-scale studies**. Journal of Environmental Management, v. 161, p. 113-123, Jun 2015.

LOPES, F. M. F. **Comparação da flotação por ar dissolvido e sedimentação no tratamento de águas – estudo em escala de bancada utilizando policloreto de alumínio**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Sep 2008.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.; CECON, P. R.; BRASIL, M. S.; MUDADO, C. S. **Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro.** Engenharia Agrícola, v. 27, n. 2, p. 544-551, 08 2007. ISSN 0100-6916. Disponível em: <<Go to ISI>://SCIELO:S0100-69162007000300025 >.

MCAVOY, D. C.; ECKHOFF, W. S.; RAPAPORT, R. A. **Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 12, n. 6, p. 977-987, Jun 1993. ISSN 0730-7268. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1993LD03400004 >.

MERCK. **Surfactants (anionic) Cell Test.** Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Kit-Surfactanteani%C3%B4nico-0%2C05-2%2C0mgI-MBAS%2C-25-unidades%2C,MDA_CHEM102552#documentation>. Acessado em 8 de fev. 2015.

OLKOWSKA, E.; POLKOWSKA, Z.; NAMIESNIK, J. **Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges.** Chemical Reviews, v. 111, n. 9, p. 5667-5700, Sep 2011. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000295542700014 >.

PENTEADO, J. C. P.; SEUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. **Linear alkylbenzene sulfonates: Chemistry, environmental impact and analysis.** Quimica Nova, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, Sep-Oct 2006. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000240551700025 >.

Produtos Kedna. **Detergente lava-louças: Evolução em pró do meio ambiente.** Disponível em: <http://www.produtoskedna.com.br/index.php?pagina=historia_detergente>. Acessado em: 6 de fev. 2015.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento.** São Paulo: Edgard Blucher, 2009. 333 p.

ROSA, J. J.; RUBIO, J. **The FF (flocculation–flotation) process.** Minerals Engineering, v. 18, p 701-707, 2005.

SANTO, C. E.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; BOAVENTURA, R. A. R. **Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant.** Chemical Engineering Journal, v. 183, p. 117-123, 2012.

UEGA- Usina Elétrica a Gás de Araucária. **Informações Técnicas.** Disponível em: <http://www.uega.com.br/pag_03_informacoes_01_caracteristicas.php>. Acessado em: 6 de jan. 2015.

ANEXO A

7.75443.0003-6001555741 msp.
1.14697.0001

August 2013

Spectroquant® Surfactants (anionic) Cell Test

1. Method

Anionic surfactants of the sulfonate and sulfate type react with the cationic dye methylene blue to form an ion pair that is then extracted with chloroform. The blue color of the organic phase is determined photometrically.

The method is analogous to EPA 425.1, APHA 5540 C, ASTM 2330-02, ISO 7875-1, and DIN EN 903.

2. Measuring range and number of determinations

Measuring range	Number of determinations
0.05 - 2.00 mg/l MBAS ¹⁾	25

¹⁾ MBAS = **M**ethylene **B**lue **A**ctive **S**ubstances, calculated as sodium 1-dodecanesulfonate

For programming data for selected photometers / spectrophotometers see www.service-test-kits.com.

3. Applications

This test measures dissolved anionic surfactants of the sulfonate and sulfate type.

Sample material:

Surface water

Industrial water

Inflow and outflow of wastewater-treatment plants

Wastewater, especially from the textile and leather-processing industries

Percolating water

This test is **not suited** for seawater.

4. Influence of foreign substances

As a rule, all compounds that may react with anionic substances - such as e. g. cationic surfactants - interfere with the determination, yielding false-low values. In addition, all substances contained in water that react with methylene blue to form chloroform-soluble compounds interfere with the determination, yielding false-high values.

Neutral salts do not interfere with the determination up to the following concentrations:

NaCl	0.1 %
NaNO ₃	0.01 %
Na ₂ SO ₄	10 %

5. Reagents and auxiliaries

Please note the warnings on the packaging materials!

The test reagents are stable up to the date stated on the pack when stored closed at +15 to +25 °C.

Package contents:

- 1 bottle of reagent T-1K
- 1 bottle of reagent T-2K
- 25 reaction cells
- 1 sheet of round stickers for numbering the cells

Other reagents and accessories:

- MColorpHast™ Universal indicator strips pH 0 - 14, Cat. No. 109535
- Sodium hydroxide solution 1 mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109137
- Hydrochloric acid 1 mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109057
- Sodium 1-dodecanesulfonate, Cat. No. 112146
- Hydrochloric acid 25 % for analysis EMSURE®, Cat. No. 100316
- Methanol for analysis EMSURE®, Cat. No. 106009
- Pipette for a pipetting volume of 5.0 ml

6. Preparation

- Analyze immediately after sampling.
- **The pH must be within the range 5 - 10.**
Adjust, if necessary, with sodium hydroxide solution or hydrochloric acid.

7. Procedure

Pretreated sample (10 - 20 °C)	5.0 ml	Pipette into a reaction cell (10 - 20 °C). Do not mix contents!
Reagent T-1K	3 drops ¹⁾	Add; do not mix contents!
Reagent T-2K	2 drops ¹⁾	Add, close the cell tightly, and shake for 30 sec.
Leave to stand for 10 min (reaction time).		
Swirl the cell before the measurement. Should the lower phase be turbid, warm the cell briefly with the hand.		
Measure the sample in the photometer.		

¹⁾ **Hold the bottle vertically while adding the reagent!**

Notes on the measurement:

- For photometric measurement the cells must be clean. Wipe, if necessary, with a clean dry cloth.
- Turbidities in the lower phase (blue chloroform phase) yield false-high readings.
- The color of the measurement solution remains stable for 30 min after the end of the reaction time stated above. (After 60 min the measurement value would have diminished by 6 %.)

8. Analytical quality assurance

recommended before each measurement series

To check the photometric measurement system (test reagents, measurement device, handling) and the mode of working, a freshly prepared standard solution containing 1.00 mg/l sodium 1-dodecanesulfonate (application see the website) can be used.

Sample-dependent interferences (matrix effects) can be determined by means of standard addition.

Additional notes see under www.qa-test-kits.com.

Characteristic quality data:

In the production control, the following data were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51:

Standard deviation of the method (mg/l X ¹⁾)	± 0.020
Coefficient of variation of the method (%)	± 1,9
Confidence interval (mg/l X ¹⁾)	± 0.05
Number of lots	42

Characteristic data of the procedure:

Sensitivity:	
Absorbance 0.010 A corresponds to (mg/l X ¹⁾)	0.03
Accuracy of a measurement value (mg/l X ¹⁾)	max. ± 0.11

¹⁾ X = sodium 1-dodecanesulfonate

For quality and batch certificates for Spectroquant[®] test kits see the website.

9. Notes

- Reclose the reagent bottles immediately after use.
- **The glassware must be free from surfactants!** It is thus recommended to leave it to stand filled with methanolic hydrochloric acid (make up 11 ml of hydrochloric acid 25 % to 100 ml with methanol) for several hours and subsequently rinse it thoroughly with distilled water.
- **The test reagents must not be run off with the wastewater!**

Information on disposal can be obtained at www.disposal-test-kits.com.

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel. +49(0)6151 72-2440

www.analytical-test-kits.com

EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-4321

