

ASSOCIAÇÃO ENTRE COAGULANTES E COPOLÍMERO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO ARTESANAL DE PELE DE PEIXE

Fish skin tanning wastewater treatment process combining coagulants and copolymers

Luísa Roberto Martins¹; Márcia Teresinha Veit^{1*}; Soraya Moreno Palácio¹; Gilberto da Cunha Gonçalves²; Jordana Dorca dos Santos¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Toledo/PR

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Processos Químicos, Toledo/PR

*Autor para correspondência: marcia_veit@yahoo.com.br

Recebido em: 08/12/2017, Aceito em: 03/04/2018, Publicado em: 01/08/2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2018.v10.p.1-14>

RESUMO

O processo de curtimento de pele de peixes possibilita, a partir do reaproveitamento desse resíduo da indústria de pescado, o desenvolvimento de novos produtos. Contudo, a transformação da pele em couro gera efluentes que necessitam de tratamento para seu descarte. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de remoção de cor e turbidez deste tipo de efluente aplicando coagulante natural e inorgânico individualmente e, também, em associação com copolímero de acrilamida. Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) apresentaram como melhor condição experimental 10 minutos de sedimentação. A combinação da concentração de coagulante, com diferentes quantidades de copolímero, resultou em maiores remoções de cor e turbidez do que se utilizado apenas o coagulante (200 mg L⁻¹), demonstrando a influência da adição deste auxiliar de floculação na amostra de efluente. Estes resultados motivam maiores estudos em relação à dosagem de coagulante na C/F/S, de modo a promover melhorias no desempenho do tratamento primário deste tipo de efluente quanto a remoção dos parâmetros de qualidade. Portanto, um apropriado tratamento de efluentes permitirá a convivência ecologicamente sustentável desta atividade artesanal e promoverá benefícios como agregação de valor a um resíduo industrial e geração de renda com o desenvolvimento de novos produtos.

Palavras-chave: Coagulação/floculação/sedimentação, Tanino vegetal, Curtume, Polímero sintético.

ABSTRACT

The process of fish skin tanning enables the reuse of fish residues from industries, and hence allows the development of new products. However, the tanning process for fish leather generates effluents that require treatment for final disposal. The purpose of this research was to evaluate the color and

turbidity removal efficiency of this type of effluent by using individually natural and inorganic coagulants in association with acrylamide copolymer. Coagulation-flocculation-sedimentation assays (C/F/S) presented as the best experimental condition 10 minutes of sedimentation. The combination of the coagulant concentration with different amounts of copolymer lead to a greater removal of color and turbidity compared with the use of coagulant alone (200 mg L^{-1}), which demonstrates the influence of the flocculation aid when added to the effluent sample. These results motivate further studies related to the coagulant dosage in the C/F/S in order to improve the primary treatment performance of this type of effluent, related to the removal of quality parameters. Therefore, an appropriate wastewater treatment will allow the ecologically sustainable coexistence of this artisanal activity, and promote benefits such as adding value to an industrial waste and income generation through some new products development.

Keywords: Coagulation/flocculation/sedimentation, Vegetable tannin, Tannery, Synthetic Polymer.

INTRODUÇÃO

A aquicultura brasileira em 2011 foi responsável por uma produção de 628 mil toneladas de pescado, cabendo a região sul a maior produção aquícola (153,7 mil toneladas) fundamentada na criação de tilápia, nos estados do Paraná e de Santa Catarina, e de carpas, no Rio Grande do Sul (ANUÁRIO, 2014). No período de 2008 a 2011 a produção de tilápias apresentou um crescimento expressivo de 130%, colocando o Brasil como um dos sete maiores produtores de tilápia do mundo (ANUÁRIO, 2014). Esse cenário evidencia oportunidades para a crescente industrialização de pescado e acena para o desenvolvimento de produtos visando atender o mercado consumidor.

No setor de beneficiamento de pescado são geradas expressivas quantidades de resíduos potencialmente poluentes e, portanto, merecedor de um gerenciamento sustentável. Segundo BOSCOLO *et al.* (2007) os resíduos de tilápias representam cerca de 2/3 do volume da matéria-prima da indústria. Dentre esses resíduos do processamento de pescado pode-se destacar a pele de peixes provenientes do processo de filetagem, a qual pode ser destinada a produção de couro e, em decorrência utilizada na elaboração de novos produtos com valor agregado, tais como, bolsas, carteiras, cintos, bijuterias, e inclusive vestuários (MALUF *et al.*, 2010).

O processo de curtimento transforma a pele verde ou salgada em couro, preservando-a da putrefação e dando ao couro características de maciez, elasticidade e resistência a tração (SOUZA *et al.*, 2003). O curtimento de pele consiste em várias etapas que incluem processos mecânicos e químicos de tratamento, além de uma grande quantidade de lavagens. Em condições baixas de eficiência, a transformação da pele em couro resulta em elevados volumes de efluentes – 30 a 35 litros de efluente por quilograma de material cru processado (GODECK *et al.*, 2012; MELLA *et al.*, 2016). Segundo AQUIM (2010), este processo divide-se em quatro operações: ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento. A ribeira (etapas: remolho, caleiro, desencalagem, purga e desengraxe) tem como principal função remover a epiderme e a hipoderme, preparando a derme para o curtimento. O curtimento (etapas: píquiel, curtimento) consiste em estabilizar e fixar o agente curtante na pele, passando a ser chamado de couro. O recurtimento (etapas: neutralização, recurtimento e tingimento) é realizado após a etapa de neutralização (eliminação de ácidos livres no couro curtido), onde o couro é novamente submetido à ação de agentes curtantes juntamente com os corantes de tingimento. O acabamento (etapa: engraxe) tem como finalidade modificar as características físico-químicas do couro, conferindo a este, maciez, elasticidade e, ainda, resistência.

Resultante deste processo tem-se que as águas provenientes desta atividade apresentam altas concentrações de matéria orgânica e inúmeros produtos químicos, podendo prejudicar o desenvolvimento de plantas e o crescimento de peixes se descartadas em corpos d'água sem adequado tratamento.

Sendo assim, o processo de coagulação/floculação/sedimentação é amplamente utilizado no tratamento de efluentes, tendo como vantagens a praticidade, baixo custo e a boa redução dos parâmetros de qualidade para o efluente tratado (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

Na etapa de coagulação (agitação rápida) ocorre a desestabilização dos colóides e outras substâncias dispersas na água residual, enquanto que na etapa de floculação (agitação lenta) há o crescimento dos flocos, que tendem a decantar, gerando o lodo sedimentado que deve ser adensado e destinado adequadamente (BONGIOVANI *et al.*, 2010). Na coagulação, a quantidade de agente coagulante adicionado varia em função da qualidade do efluente. Também, é fator determinante a formação de flocos suficientemente densos e com alta velocidade de sedimentação em um processo de coagulação/floculação (BONGIOVANI *et al.*, 2010). Dentre os coagulantes mais comumente utilizados no tratamento de água de abastecimento e efluentes destaca-se o coagulante inorgânico e não-biodegradável sulfato de alumínio, o qual tem baixo custo e apresenta maior eficiência quando operado na faixa de pH entre 5,5 e 8,0 (GIDDE & BHALERAO, 2011). As principais desvantagens associadas ao uso desse coagulante inorgânico devem-se a concentração de alumínio residual presente no sobrenadante e no lodo gerado ao término do tratamento, com toxicidade para plantas e micro-organismos (MATOS *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2017). Segundo BHATTI *et al.* (2009), níveis residuais de alumínio acima de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ na água tratada podem causar o problema de Alzheimer bem como outras doenças neuro-degenerativas.

Como forma alternativa, se pode utilizar coagulantes naturais (orgânicos) de origem vegetal à base de tanino no tratamento do efluente por coagulação/floculação. Esses coagulantes apresentam vantagens em relação a sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e geração de lodo orgânico, o que possibilita sua compostagem e disposição no ambiente (CRUZ *et al.*, 2005). O coagulante Acquapol (Acqua Química), utilizado neste estudo, é um polímero natural, de origem brasileira, obtido por meio de um processo de lixiviação da casca da Acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*), constituído basicamente por quartenário de amônio (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2011). Sua aplicação não altera o pH do sistema, pois não consome alcalinidade do meio, sendo efetivo na faixa de pH 4,5 a 8,0 (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

Os polímeros orgânicos sintéticos formam outra classe de produtos químicos que podem ser utilizados para auxiliar no processo de floculação. Estes produtos apresentam um peso molecular elevado e agem induzindo a floculação por neutralização da carga da matéria em suspensão (LAM *et al.*, 2014). Os floculantes poliméricos são capazes de conglomerar células individuais usando uma combinação de dois mecanismos: neutralização de carga e ponte polimérica. O grupo funcional facilita a adsorção das partículas ao polímero e o peso molecular aumenta a velocidade de sedimentação dos flocos (ROSELET *et al.*, 2015). Dentre os polímeros sintéticos mais comumente empregados, citam-se os poli (etilenoimina), poli (dialilodimetil de cloreto de amônio), poli (acrilamida), e entre os copolímeros, a acrilamida e o acrilato de dimetilaminoetilo (BOLTO & GREGORY, 2007). O copolímero catiônico ZETAG[®] 8185, empregado neste estudo, é um copolímero de acrilamida e monômero catiônico quaternizado de peso molecular alto e faixa de operação em pH de 4 a 9, com ampla aplicação no tratamento de esgotos domésticos e industriais, com exceção na obtenção de água potável (BASF, 2013).

Com o intuito de melhorar a eficiência do processo de coagulação/floculação e de reduzir o impacto ambiental causado pelos coagulantes inorgânicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico, entre outros), estudos vêm sendo realizados associando coagulantes inorgânicos e naturais (DALEN *et al.*, 2009; PAULA *et al.*, 2014; HAMEED *et al.*, 2016), inorgânicos e polímeros sintéticos (DIAS & PEREIRA, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2016), naturais usados isoladamente (SZYGUŁA *et al.*, 2008; MADRONA *et al.*, 2010) ou associados a polímeros sintéticos (SANTOS *et al.*, 2014).

Embora haja muitas pesquisas sobre a utilização de coagulantes naturais e inorgânicos no tratamento de águas de abastecimento e de efluentes, ainda são insuficientes as informações sobre as condições de operação no processo de coagulação/floculação/sedimentação, relacionadas aos efeitos da associação entre coagulantes naturais ou inorgânicos com polímeros sintéticos. Diante do exposto, este estudo propõe avaliar a eficiência do coagulante natural e inorgânico de forma individual e em associação com um copolímero na remoção de cor e turbidez do efluente de curtimento artesanal de pele de peixes avaliando diferentes concentrações de coagulante ou copolímero.

MATERIAIS E MÉTODOS

EFLUENTE, SOLUÇÕES COAGULANTES/FLOCULANTES E METODOLOGIA ANALÍTICA

O efluente bruto foi coletado em um tanque de equalização de uma unidade de processamento artesanal de pele de peixes localizada na região Oeste do Paraná. O armazenamento do efluente foi feito em frascos de polipropileno e mantido sob refrigeração na temperatura de 0 °C.

Foram realizadas três coletas de efluente, cujas características foram semelhantes, sendo a primeira (pH: 6,25, Cor inicial: 4980 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 765 NTU) destinada para os ensaios de seleção do coagulante natural, a segunda (pH: 6,25, Cor inicial: 5520 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 983 NTU) para os ensaios com os coagulantes (natural e inorgânico) de forma individual e a terceira (pH: 6,25, Cor inicial: 5425 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 981 NTU) para os ensaios em associação dos coagulantes com o copolímero.

As soluções estoque dos coagulantes naturais (Acquapol S5T, Acquapol WW e Acquapol C130) e do coagulante químico sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) foram preparadas dissolvendo 1 g do coagulante em água destilada, e completando o volume para 100 mL. Para a solução estoque do floculante (copolímero catiônico) ZETAG[®] 8185 (BASF) foi dissolvido 1 g em 100 mL de água destilada, mantendo a solução sob agitação magnética (TE-089 Tecnal) durante 30 minutos até sua completa dissolução.

A eficiência do processo de C/F/S foi avaliada pela determinação dos parâmetros pH (APHA-4500-H⁺B), cor (APHA-8025), demanda química de oxigênio - DQO (APHA-5220D) e turbidez (APHA-2130B), seguindo as metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

ENSAIO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO: SELEÇÃO DO COAGULANTE

Três diferentes tipos de coagulantes naturais Acquapol (S5T, WW e C130) foram avaliados na coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S) do efluente bruto (pH = 6,25) em temperatura ambiente (T= 23 °C). Em cada cuba do Jarrest foram adicionados 500 mL do efluente bruto e acrescentado coagulante a fim de se ter uma concentração de 100 mg L⁻¹. As condições de operação do ensaio foram 2 minutos de mistura rápida (120 rpm) e 15 minutos de mistura lenta (30 rpm) seguido de 15 minutos para sedimentação dos flocos (SANTOS *et al.*, 2017). Um ensaio controle (sem adição de coagulante) foi realizado nas mesmas condições de operação. Amostras do sobrenadante foram coletadas em cada ensaio para serem analisadas quanto aos parâmetros de cor (mg_{Pt-Co} L⁻¹) e turbidez (NTU). O coagulante natural que apresentou o melhor resultado na remoção de ambos os parâmetros do efluente foi selecionado para os ensaios posteriores.

ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO: DOSAGEM DE COAGULANTE E TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO

Ensaio de C/F/S do efluente de curtume em diferentes concentrações de coagulante (300, 400, 500, 600 e 700 mg L⁻¹) foram realizados para selecionar a melhor dosagem de coagulante (Acquapol e sulfato de alumínio) bem como o tempo de sedimentação dos flocos. Em cada cuba foi adicionado 500 mL do efluente e o volume de coagulante necessário para cada concentração, o qual foi calculado a partir da solução estoque do coagulante. As condições operacionais utilizadas na C/F/S foram as mesmas da etapa de seleção dos coagulantes naturais. Também foi utilizado um ensaio controle. Amostras do sobrenadante de cada uma das concentrações com os tempos de sedimentação de 5, 10, 15 e 20 minutos foram coletadas e analisadas quanto aos parâmetros de pH, cor e turbidez.

ENSAIO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO: COMBINAÇÃO DOS COAGULANTES (NATURAL E QUÍMICO) COM O COPOLÍMERO

Os coagulantes foram combinados com o copolímero catiônico (ZETAG[®] 8185) utilizando a concentração de coagulante equivalente à metade da melhor dosagem, a fim de diminuir o consumo de coagulante, determinada em ensaio prévio, enquanto que as concentrações de copolímero foram de 0,125, 0,25, 0,50 e 1,00 mg L⁻¹. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito anteriormente, exceto que o volume de efluente adicionado na cuba foi de 600 mL e a adição do copolímero foi realizada após 5 minutos do início da etapa de floculação. As amostras do sobrenadante foram coletadas nos tempos de 3, 5, 10 e 15 minutos de sedimentação e analisadas quanto aos parâmetros pH, cor e turbidez, sendo as amostras referentes ao último tempo também analisadas quanto à DQO (mg O₂ L⁻¹).

O volume de lodo formado (sólidos sedimentáveis) também foi determinado após uma hora de sedimentação das amostras pelo método do Cone Imhoff. Posteriormente, foram realizadas as filtrações dos lodos gerados em papel filtro qualitativo, os quais foram levados a estufa a 70 °C para secagem por um período de 12 horas. As massas de lodo gerado em cada ensaio de C/F/S foram determinadas por meio de pesagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ENSAIO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO: SELEÇÃO DO COAGULANTE

Os ensaios de C/F/S utilizando os diferentes coagulantes naturais (Acquapol S5T, WW e C130) foram realizados no pH natural (pH = 6,25) do efluente bruto, não sendo necessário proceder com o ajuste de pH visto que todos os coagulantes avaliados contemplam este valor em sua faixa (4,5 a 8,0) de operação (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

As remoções (%) de cor e turbidez do efluente obtidas pelos coagulantes testados são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Remoção de cor e turbidez para os ensaios de C/F/S dos coagulantes naturais

| Coagulante natural | Remoção Cor (%) | Remoção Turbidez (%) |
|--------------------|-----------------|----------------------|
| Acquapol C130 | 1,6 | 3,6 |
| Acquapol WW | 3,2 | 27,7 |
| Acquapol S5T | 17,5 | 33,7 |

Condições do efluente: pH: 6,25, Cor inicial: 4980 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 765 NTU.

Os resultados mostram que o Acquapol C130 apresentou o pior desempenho no processo de C/F/S, com remoções dos parâmetros inferiores a 4%. Para o coagulante Acquapol WW a melhor remoção ocorreu para a turbidez (27,7%), permanecendo baixa a remoção de cor (3,2%) do efluente. Somente o coagulante Acquapol S5T demonstrou melhores valores de remoção conjunta de cor (17,5%) e turbidez (33,7%), sendo selecionado entre os coagulantes naturais para continuidade dos ensaios experimentais.

ENSAIOS C/F/S PARA OS COAGULANTES INDIVIDUAIS

Ensaios de C/F/S foram realizados para o coagulante Acquapol S5T e sulfato de alumínio individualmente de modo a avaliar a concentração de coagulante no processo e determinar o menor tempo de sedimentação dos flocos.

Na Figura 1 são apresentados os resultados de remoção de cor e turbidez para o efluente em relação ao tempo de sedimentação empregando o coagulante natural (Fig. 1-a,b) e o inorgânico (Fig. 1-c,d).

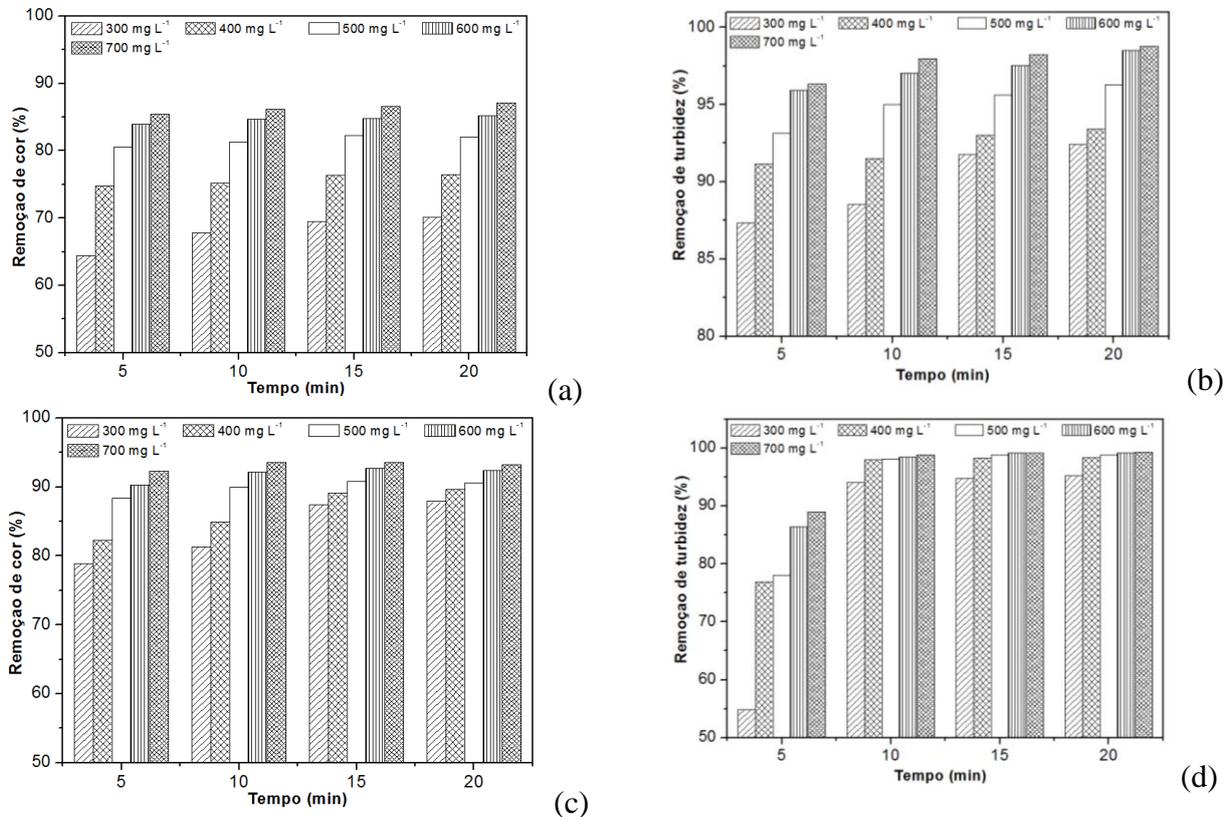


Figura 1. Eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente de curtume nas diferentes concentrações de coagulante Acquapol S5T (a, b) e de Sulfato de alumínio (c, d). (pH: 6,25, Cor inicial: 5520 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 983 NTU).

Em todas as concentrações de coagulante avaliadas se obteve remoção dos parâmetros cor e turbidez do efluente nos diferentes tempos de sedimentação. Os resultados mostraram que para tempos de sedimentação maiores que 10 minutos para uma mesma concentração de coagulante, ocorreram pequenas alterações nos percentuais (menores de 4%) de remoção dos parâmetros cor e turbidez. Sendo assim, o tempo de 10 minutos foi estabelecido como suficiente para a etapa de sedimentação no processo de C/F do efluente utilizando o coagulante natural ou o coagulante inorgânico.

Quanto à concentração de coagulante nos diferentes tempos de sedimentação, percebeu-se que com o aumento da concentração de 300 mg L⁻¹ para 400 mg L⁻¹ houve um acréscimo na remoção de cor (Natural: 6 a 10%; Inorgânico: 2 a 3,5%) e turbidez (Natural: 1 a 4%; Inorgânico: 3 a 22%). Para concentrações de coagulante maiores de 400 mg L⁻¹ o aumento nas remoções dos parâmetros avaliados variou entre 6 e 11% para o coagulante natural e entre 1 e 9% para o inorgânico.

Para o coagulante natural no tempo de 10 minutos de sedimentação pode-se verificar na concentração de 400 mg L⁻¹ e 700 mg L⁻¹ de coagulante uma remoção dos parâmetros avaliados de 75,2% (cor) e 91,5% (turbidez) e de 86,2% (cor) e 97,9% (turbidez), respectivamente. Com o coagulante inorgânico neste mesmo tempo de sedimentação, as remoções obtidas foram de 84,9% (cor) e 97,9% (turbidez) e de 93,6% (cor) e 98,8% (turbidez), respectivamente, para 400 mg L⁻¹ e 700 mg L⁻¹ de coagulante.

Sendo assim, a concentração de 400 mg L^{-1} de coagulante (natural e inorgânico) foi selecionada como a melhor, visto que o aumento da concentração de coagulante para 700 mg L^{-1} implica em gastos mais elevados para o processo e não resulta em mudanças consideráveis na remoção de cor e turbidez do efluente. Na condição experimental de 400 mg L^{-1} de coagulante e 10 minutos de sedimentação, têm-se comparando os coagulantes (natural e inorgânico), que a maior eficiência de remoção de cor e turbidez foi obtida utilizando o sulfato de alumínio, com valores cerca de 13% maior para a remoção de cor e 7% para a remoção da turbidez. Considerando que a diferença obtida entre o coagulante natural e inorgânico no estudo do tratamento do efluente de curtimento artesanal de pele é pouco expressiva em relação à remoção dos parâmetros (cor e turbidez), a utilização do coagulante natural se apresenta como uma alternativa mais interessante frente ao efluente tratado com sulfato de alumínio, que apresenta quantidades significativas de íons sulfato em solução e vários níveis de alumínio residual no final do tratamento (LIN *et al.*, 2017), apresentando toxicidade para plantas e micro-organismos.

VAZ *et al.* (2010) avaliou a eficiência da remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia utilizando coagulantes naturais (quitosana, sementes de moringa, Tanfloc SG e Acquapol C1) e inorgânicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio) e obteve as melhores remoções de cor/turbidez para o sulfato de alumínio (Dosagem: 40 mg/L ; Remoção de cor: 98,13%; Remoção de turbidez: 98,78%) e para a quitosana (Dosagem: 5 mg/L ; Remoção de cor: 98,68%; Remoção de turbidez: 99,44%) com tempo de sedimentação de 20 minutos, concluindo que o coagulante mais promissor para o tratamento seria o natural. ABER *et al.* (2010) aplicaram o método de Taguchi, o qual mostrou que o processo de coagulação/floculação é capaz de remover DQO, cromo, sólidos dissolvidos totais e turbidez das águas residuais de curtumes. Os melhores percentuais de remoção de turbidez foram obtidos na dosagem de 800 mg L^{-1} para os coagulantes sulfato de alumínio, em torno de 60%, e PAC (Policloreto de alumínio) que obteve um percentual de remoção de 80%.

Nos ensaios de C/F/S do efluente de curtume, além dos parâmetros cor e turbidez também o pH foi acompanhado nas diferentes concentrações e tempos de sedimentação. Os valores de pH obtidos quando utilizados o coagulante natural e inorgânico no processo de C/F/S apresentaram uma variação menor de 0,5 unidades de pH em relação ao pH inicial do efluente (6,25) para todas concentrações, fato que demonstra que a adição dos coagulantes não ocasionou mudanças relevantes no pH deste efluente de estudo. Assim, nas condições experimentais avaliadas, temos que os coagulantes não apresentaram características de alterar o pH do meio e que contemplam em sua faixa de operação (4,5 - 8,0) o pH natural do efluente.

Para o coagulante natural os resultados corroboram com o estudo de PIANTÁ (2008) que empregou coagulantes naturais (Tanfloc SL e Tanfloc SG) no tratamento de águas superficiais e concluiu que os coagulantes desse tipo possuem a característica de não consumir alcalinidade do meio que atuam, mantendo o pH sem grandes alterações. CORAL *et al.* (2009) acompanharam a variação de pH na aplicação do coagulante orgânico Tanfloc e do sulfato de alumínio na coagulação/floculação de águas de abastecimento. O aumento da concentração de coagulante (10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L^{-1}) promoveu variações de pH menores que uma unidade de pH para as amostras tratadas com o coagulante Tanfloc, e uma redução de 2 unidades de pH quando tratadas com o sulfato de alumínio.

ENSAIOS C/F/S PARA OS COAGULANTES COMBINADOS AO COPOLÍMERO

Ensaio combinando os coagulantes (Acquapol S5T e sulfato de alumínio) com o copolímero catiônico ZETAG[®] foram realizados visando reduzir o consumo do coagulante e pela adição do auxiliar de floculação acelerar a formação e sedimentação dos flocos, bem como melhorar a eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade cor e turbidez do efluente. Para tanto, diferentes concentrações do copolímero foram combinadas com cada coagulante (metade da concentração da melhor condição dos ensaios anteriores, sendo equivalente a 200 mg L⁻¹), sendo as remoções de cor e turbidez obtidas nos distintos tempos de sedimentação apresentadas na Figura 2.

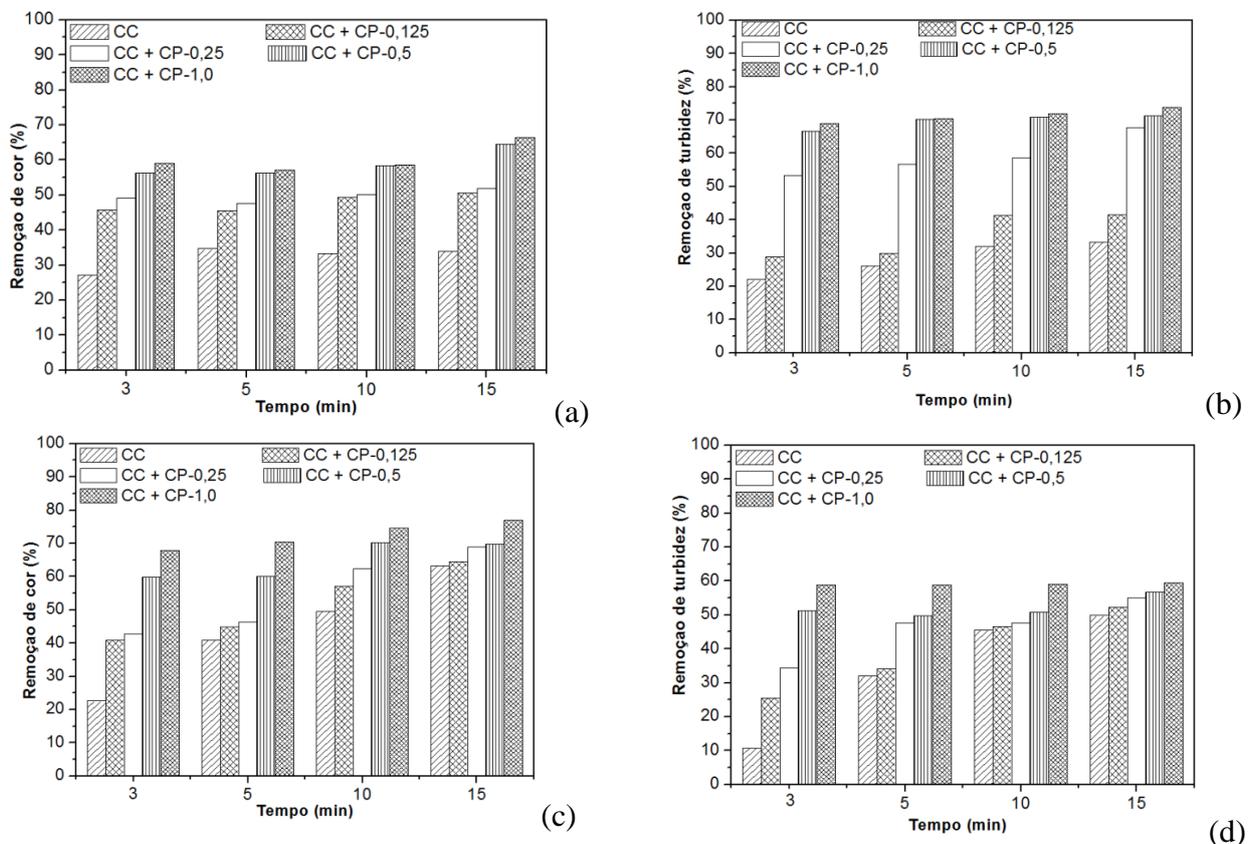


Figura 2. Eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente de curtume nas diferentes concentrações de copolímero ZETAG[®] combinado com 200 mg L⁻¹ de coagulante Acquapol S5T (a, b) e de Sulfato de alumínio (c, d). (pH: 6,25, Cor inicial: 5425 mg_{Pt-Co} L⁻¹, Turbidez inicial: 981 NTU) CC: Concentração de Coagulante; CP: Concentração do copolímero.

A combinação do coagulante (Acquapol e sulfato de alumínio) com o copolímero promoveu um aumento na eficiência de remoção de cor e turbidez do efluente à medida que foi aumentada a concentração de ZETAG[®] nos diferentes tempos de sedimentação. Entre as concentrações de copolímero avaliadas, observou-se que comparando os tempos de sedimentação de 10 e 15 minutos, a variação obtida para a remoção de cor e turbidez utilizando os coagulantes associados ao copolímero foi menor de 9%. Em vista destes resultados, o tempo de sedimentação de 10 minutos

foi estabelecido como o melhor tempo para a realização do processo de C/F do efluente nas condições estudadas.

As remoções de cor (Figura 2-a) e turbidez (Figura 2-b) no tempo de 10 minutos de sedimentação, aumentaram em 25% e 40% quando adicionado o copolímero (concentração de 1 mg L^{-1}) do que utilizando apenas o coagulante Acquapol S5T (concentração de 200 mg L^{-1}). Para o coagulante sulfato de alumínio a remoção de turbidez foi menos influenciada pela presença do copolímero se comparada com o coagulante natural, sendo esta 14% maior (Figura 2-d), enquanto que o percentual de remoção de cor (Figura 2-c) foi também maior em 25%.

Assim, tendo em vista que ao quadruplicar a concentração do copolímero de $0,25$ para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, tem-se um adicional de remoção de cor e turbidez inferior a 14%, com maior custo ao tratamento do efluente, a menor concentração ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$) do copolímero foi determinada como a melhor quando combinada com ambos os coagulantes avaliados. Na concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ de copolímero (10 minutos de sedimentação) foram obtidas eficiências de remoção de cor e turbidez de 50,1% e 58,6% para Acquapol S5T e de 62,4% e 47,7% para Sulfato de alumínio, respectivamente. Comparando esses dados de remoção dos parâmetros com os obtidos nos ensaios com os coagulantes individuais (200 mg L^{-1}) Acquapol S5T (Cor: 33,3%; Turbidez: 31,9%) e sulfato de alumínio (Cor: 49,5%; Turbidez: 45,6%), percebe-se que os ensaios combinados ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$ copolímero, 10 minutos sedimentação) apresentaram melhores eficiências de remoção tanto para cor como para a turbidez.

No processo de C/F/S, observou-se que o copolímero comercial ZETAG[®] quando adicionado como auxiliar de floculação diminuiu os valores dos parâmetros cor e turbidez do efluente. Contudo, a associação dos coagulantes (natural e químico) com o copolímero não reduziu o tempo de sedimentação dos flocos como esperado, fato que pode estar relacionado à baixa concentração (200 mg L^{-1}) dos coagulantes empregada no processo, insuficiente para a completa desestabilização das partículas coloidais presentes no efluente. Essa redução do poder coagulante pela baixa concentração usada pode ter prejudicado a etapa de floculação, visto que nesta etapa ocorre a colisão entre as partículas desestabilizadas e a formação de agregados maiores e mais pesados, que na sequência sedimentam/decantam.

Assim, estudos complementares são necessários para determinar a melhor condição de concentração de coagulante associado ao copolímero, visando aumentar as eficiências de remoção dos parâmetros (cor e turbidez) de qualidade do efluente. Todavia, se deve destacar que o tempo necessário para que os flocos sedimentem é um fator importante no tratamento de efluente, e nesse sentido, o tempo de sedimentação (10 minutos) obtido neste estudo se apresenta vantajoso tanto para o uso de coagulante individual quanto em associação com o copolímero.

Nos ensaios combinando os coagulantes (Acquapol e sulfato de alumínio) com o copolímero, além da remoção dos parâmetros cor e turbidez nos diferentes tempos de sedimentação, a variação do parâmetro pH também foi determinada. Da mesma forma que para os coagulantes individuais, nestes ensaios o parâmetro pH foi pouco influenciado pela adição do copolímero, apresentando variação menor de 0,4 unidades de pH.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de sólidos sedimentáveis (cone Imhoff), massa de lodo produzido por litro de efluente (secagem de 12 horas em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$) e a demanda química de oxigênio (DQO) para os ensaios controle, coagulante individual e associação de cada coagulante com o copolímero ZETAG[®].

Tabela 2. Valores de sólidos sedimentáveis, massa de lodo gerado e DQO para os diferentes ensaios de C/F/S

| | Acquapol + ZETAG [®] | | | Sulfato de alumínio + ZETAG [®] | | |
|---------------|---|----------------------------|---------------------------|---|----------------------------|---------------------------|
| | Sólidos sedimentáveis (mL (L h) ⁻¹) | *Lodo (g L ⁻¹) | DQO (mg L ⁻¹) | Sólidos sedimentáveis (mL (L h) ⁻¹) | *Lodo (g L ⁻¹) | DQO (mg L ⁻¹) |
| Controle | 15,96 | 0,2419 | 22,9 | 18,60 | 0,2895 | 23,4 |
| CC | 61,90 | 0,7112 | 21,1 | 40,48 | 0,5248 | 22,6 |
| CC + CP-0,125 | 62,22 | 0,7000 | 20,8 | 47,62 | 0,6274 | 21,4 |
| CC + CP-0,25 | 74,42 | 0,8933 | 20,2 | 52,50 | 0,7100 | 20,8 |
| CC + CP-0,5 | 79,55 | 0,9957 | 19,6 | 51,11 | 0,6440 | 19,9 |
| CC + CP-1,0 | 88,89 | 1,1478 | 18,9 | 68,29 | 0,7512 | 18,1 |

CC: concentração de cada coagulante (200 mg L⁻¹); CP: concentração do copolímero (0,125, 0,25, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹)

* Massa de lodo (g) produzido por litro de efluente

Os valores de DQO (Tabela 2) foram reduzidos com a adição de coagulante (natural e inorgânico) e com as crescentes concentrações de coagulante/copolímero. Para a concentração de copolímero 0,25 mg L⁻¹, o valor da DQO em relação ao coagulante individual, diminuiu em 4,3% associado com o Acquapol e 8,0% com o Sulfato de alumínio.

As baixas remoções de DQO após a adição de coagulantes ou coagulantes/copolímero indicam que a maior parte do material orgânico presente neste efluente corresponde aos sólidos dissolvidos no fluido, visto que parte dos sólidos suspensos foi removida pelo processo de C/F/S (GEROMEL & MATSUMOTO, 2013).

Nos ensaios controle (sem adição de coagulante) se verificou com menor intensidade se comparado com as amostras que receberam o coagulante ou o coagulante/copolímero, a ocorrência de uma aglomeração e sedimentação natural de partículas em suspensão. Em relação ao experimento controle a quantidade de sólidos sedimentáveis e, em decorrência a de lodo gerado no processo, aumentaram à medida que a concentração de copolímero foi aumentada na amostra de efluente, promovendo maior agregação dos flocos, e consequentemente sua decantação.

Para o coagulante natural Acquapol S5T individual ou associado ao copolímero houve uma maior formação de lodo e de sólidos sedimentáveis quando comparado ao coagulante inorgânico sulfato de alumínio. Essa questão deve ser considerada em termos da qualidade do lodo produzido, visto que o sal sulfato de alumínio após ser solubilizado disponibiliza o Al³⁺ que sendo adsorvido no material em suspensão produz flocos que sedimentados dificultarão a adequada disposição ambiental desse lodo, normalmente dispostos em aterros específicos (LO MONACO *et al.*, 2010).

Sendo assim, os coagulantes naturais se apresentam como uma alternativa aos coagulantes químicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico), pois são provenientes de fontes renováveis (origem vegetal e animal) e tem como vantagem gerar lodo biodegradável que possibilita seu manejo, além de possuir baixa toxicidade (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; MATOS *et al.*, 2007). Para o copolímero ZETAG[®] sua utilização neste estudo foi limitado a pequenos valores de concentração (0,125, 0,25, 0,5 e 1,0 mg L⁻¹) de modo a minimizar possíveis efeitos sobre o ecossistema, uma vez que em maiores concentrações possui toxicidade aguda para algas (EC50 (72h): 1 - 10 mg L⁻¹), crustáceo *Daphnia* (EC50 (48h): 10 - 100 mg L⁻¹) e peixes (LC50 (96h): 1 - 10 mg L⁻¹) segundo informações da ficha de dados de segurança do produto (WESTERN CHEMICALS, 2017).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de remoção de cor e turbidez obtidos para os diferentes ensaios de C/F/S em suas melhores condições experimentais, individualmente ou combinados ao copolímero.

Tabela 3. Remoção de cor e turbidez obtidas para os diferentes ensaios nas melhores condições determinadas na C/F/S

| Remoção (%) | Ensaio individuais * | | Ensaio combinados ** | |
|-------------|----------------------|--------------|-----------------------------|----------------------|
| | Sulfato de alumínio | Acquapol S5T | Sulfato de alumínio + ZETAG | Acquapol S5T + ZETAG |
| Cor | 84,92 | 75,15 | 62,42 | 50,13 |
| Turbidez | 97,97 | 91,51 | 47,69 | 58,61 |

*Concentração de coagulante de 400 mg L⁻¹ e tempo de sedimentação 10 minutos; **Concentração de coagulante de 200 mg L⁻¹ e copolímero de 0,25 mg L⁻¹ e tempo de sedimentação 10 minutos.

Levando em conta a problemática apresentada em relação à toxicidade apresentada pelo uso do sulfato de alumínio, o coagulante natural empregado individualmente ou combinado com o copolímero, reduzindo o consumo de coagulante, torna-se a melhor opção para o tratamento do efluente. Assim, os resultados obtidos com este estudo sugerem oportunidades para melhorias no desempenho do tratamento do efluente do processo de curtimento de pele artesanal de peixes através do ajuste da dosagem de coagulante associada ao copolímero.

CONCLUSÕES

No tratamento do efluente de curtimento artesanal de pele de peixes, ambos os coagulantes testados apresentaram um tempo de sedimentação de 10 minutos e a concentração de 400 mg L⁻¹ como a melhor condição para o processo de C/F/S. As remoções de cor e turbidez foram, respectivamente, 75,2% e 91,5% para o coagulante natural, e 84,9% e 97,9% para o coagulante inorgânico. Ao combinar cada coagulante (50% da melhor concentração) com o copolímero, a concentração de 0,25 mg L⁻¹ foi selecionada como a melhor em 10 minutos de sedimentação dos flocos, com eficiências de 50,1% (cor) e 58,6% (turbidez) para o Acquapol S5T e de 62,4% (cor) e 47,7% (turbidez) para o sulfato de alumínio. A formação de sólidos sedimentáveis e lodo produzido acompanhou o aumento da concentração do copolímero na amostra de efluente. Os ensaios de associação apresentaram melhor desempenho que o coagulante individual (200 mg L⁻¹) no tratamento primário deste tipo de água residuária, com perspectivas com o ajuste da dosagem de coagulante do melhoramento dos parâmetros de qualidade do efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M.R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, **162**, 127–134, 2010.
- ANUÁRIO. 1º Anuário Brasileiro da Pesca e Aquicultura, 2014. Disponível em: http://formsus.datasus.gov.br/novoimgarq/16061/2489520_218117.pdf. Acesso em: 01 de Outubro de 2017.
- AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M. Assessment of water management in tanneries. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, **94**, 253-258, 2010.

- APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Publications Health Association. 20th ed., Washington D.C., 1998.
- BASF. The Chemical Company: Water Solutions. Technical Information, TI/EV/WN Rev. 03, February, 2013.
- BHATTI, Z. A.; MAHMOOD, Q.; RAJA, I. A. Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the concentration gradient of amendments. **Journal-Chemical Society of Pakistan**, **41** (4), 665-673, 2009.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, **249**(1), 353–358, 2009.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M.A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, **186**, 1704–1712, 2011.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, **41**, 2301- 2324, 2007.
- BONGIOVANI, M.C.; KONRADT-MORAES, L.C.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B.S.S.; TAVARES, C.R.G. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para obtenção de água potável. **Acta Scientiarum Technoogy**, **32**, 167-170, 2010.
- BOSCOLO, W.R.B.; FEIDEN, A.; SIGNOR, A.A. Farinha de resíduos da indústria de filetagem de tilápias. In: Industrialização de Tilápias. Toledo: GFM Gráfica e Editora, 2007, p. 135-150, 2007.
- CORAL L.A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F.J. Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de águas para consumo humano. In: 2nd International Workshop: Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.
- CRUZ, J.G.H.; MENEZES, J.C.S.S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005.
- DALEN, M. B.; PAM, J. S.; IZANG, A.; EKELE, R. Synergy between Moringa oleifera seed powder and alum in the purification of domestic water. **Science World Journal**, **4**, 6-11, 2009.
- DIAS, M.S.O.; PEREIRA, J.A.R. Determinação da dosagem ótima de polímeros em sistema de flotação, em escala de laboratório, utilizado no pós-tratamento de efluente de reator UASB da ETE Sideral, Belém/Pa. **Revista Científica da UFPA**, **6**, 1-17, 2007.
- GIDDE, M. R.; BHALERAU, A. R. Optimisation of physical parameters of coagulation flocculation process in water treatment. **Journal of Environmental Research And Development**, **6**(1): 99-110, 2011.
- GEROMEL, C.G.A.; MATSUMOTO, T. Analysis of tannery wastewater solids removal after coagulation, oxidation, microfiltration and ultrafiltration process. In: 7th IWA Specialized Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reused. IWA, 1: 1-2, 2013
- GODECKE, M.V.; RODRIGUES, M.A.S.; NAIME, R.H. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, **7**, 1357-1378, 2012.
- HAMEED, Y.T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S.A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, **184**, 494-503, 2016.
- LAM, G.P.; VERMUE, M.H.; OLIVIERI, G.; VAN DEN BROEK, L.A.M.; BARBOSA, M.J.; EPPINK, M.H.M.; WIJFFELS, R.H.; KLEINEGRIS, D.M.M. Cationic polymers for successful flocculation of marine microalgae. **Bioresource Technology**, **169**, 804-807, 2014.
- LIN, J.; COUPERTHWAITTE, S.; MILLAR, G.J. Effectiveness of aluminium based coagulants for pre-treatment of coal seam water. **Separation and Purification Technology**, **177**, 207–222, 2017.
- LO MONACO, P.A.V.; MATOS, A.T.; RIBEIRO, I.C.A.; NASCIMENTO, F.S.; SARMENTO, A. P. Utilização de extrato de sementes de Moringa como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Ambi-Agua**, **5**, 222-231, 2010.
- MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G. B.; SALCEDO, A. M.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the Moringa oleifera seeds active component for water treatment. **Water Air and Soil Pollution**, **211**, 409-415, 2010.
- MALUF, M.L.F.; BOSCOLO, W.R.; FEIDEN, A.; FOCKINK, D.H.; DALLAGNOL, J.; HIGUCHI, L.H.; HILBIG, C.C. Curtimento ecológico de peles de peixe. Toledo: Gráfica e Editora Jofel, 42-47, 2010.
- 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 caféiro. **Engenharia Agrícola**, **27**, 544-551, 2007.
- MELLA, B.; GLANERT, A.C.C.; GUTTERES, M. Removal of chromium from tanning wastewater by chemical precipitation and electrocoagulation. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, **100**, 55-61, 2016.

- PAULA, H.M.; ILHA, M.S.O.; ANDRADE, L.S. Concrete plant wastewater treatment process by coagulation combining aluminum sulfate and Moringa oleifera powder. **Journal of Cleaner Production**, **76**, 125-130, 2014.
- PIANTÁ, C.A.V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso de sulfato de alumínio no tratamento de água**. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 78f, 2008.
- RODRIGUES, M.F.; GERBER, M.D.; SANTOS, L. B.; CERQUEIRA, V.S. Avaliação da eficiência de coagulantes e floculantes na remoção de fósforo em efluentes de frigorífico de suínos. *In: XXV Congresso de Iniciação Científica (CIC) da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas/RS, 2016.*
- ROSELET, F.; VANDAMME, D.; ROSELET, M.; MUYLAERT, K.; ABREU, P.C. Screening of commercial natural and synthetic cationic polymers for flocculation of freshwater and marine microalgae and effects of molecular weight and charge density. **Algal Research**, **10**, 183–188, 2015.
- SANTOS, J.D.; VEIT, M.T.; PALÁCIO, S.M.; GONÇALVES, G.C.; KLEN, M.R.F. Evaluation of the Combined Process of Coagulation/Flocculation and Microfiltration of Cassava Starch Wastewater: Removal Efficiency and Membrane Fouling. **Water Air and Soil Pollution**, **228**, 238, 2017.
- SANTOS, T.R.T.; VALVERDE, K.C.; COLDEBELLA, P.F.; ARAKAWA, F.S.; SHIMABUKU, Q.L.; MORETI, L.O.R.; CAMACHO, F.P.; BAPTISTA, A.T.A.; VIEIRA, A. M.S.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência do coagulante natural moringa Oleifera Lam em associação ao polímero PA 0823 para minimização da formação de trihalometanos em água de abastecimento. *In: Encontro Nacional de Moringa, Maringá/PR, 2014.*
- SOUZA, M.L.R.; GANECO, L.N.; NAKAGHI, L.S.O.; FARIA, R.H.S.; WAGNER, P.M.; POVH, J.A.; FERREIRA, I.C. Histologia da pele do pacu (*Piaractus mesopotamicus*) e testes de resistência do couro. **Acta Scientiarum: Animal Sciences**, **25**, 37-44, 2003.
- SZYGUŁA, A.; GUIBAL, E.; RUIZ, M.; SASTRE, A.M. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **330**, 219-226, 2008.
- VAZ, L.G.L.; KLEN, M.R.F.; VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; BARBIERO, T.A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, **35**, 45-54, 2010.
- WESTERN CHEMICALS, 2017. Hoja de Datos de Seguridad según Directiva 91/155/EEC ZETAG 8185. Disponível em:
http://www.westernchemicals.com.ve/descargas/Tratamiento%20de%20agua_enfriamiento_vapor/ZETAG8185/MSDS%20Zetag%208185.pdf. Acesso em: 30 de Novembro de 2017.