

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESYRÉE BATISTA RIBEIRO

**DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE
SÍNTEICO DE CURTUME**

PORTO ALEGRE

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESYRÉE BATISTA RIBEIRO

**DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE
SÍNTEICO DE CURTUME**

Trabalho de conclusão
apresentado junto à atividade de
ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química, como
requisito parcial para obtenção
do grau de Químico Industrial.
Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres
(Orientadora)

PORTO ALEGRE

2018

DESYRÉE BATISTA RIBEIRO

**DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE
SÍNTEICO DE CURTUME**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química, como requisito parcial para
obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado em __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Mariliz Gutterres

Profª Drª. Bianca Mella

Profª Drª. Tânia Pizzolato

Dedico este trabalho ao meu pai Elton Ribeiro.
Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai e minha vó por todos os ensinamentos, suporte, paciência, incentivo, e amor durante toda essa jornada.

Ao meu noivo Klaus Wink por todo suporte, compreensão e amor.

À Natasha Grossini e Adriana Grossini por todo apoio, amizade e amor que tiveram por mim por todos esses anos. Vocês são minha família.

Aos meus amigos Aline Disconsi, Patrik Rocha, Neusa Andrade, Lucimara Comunello, Diego Abreu, Michelli Heningues e Camila Scheid pela amizade, parceria, compreensão nos momentos de ausência, minha eterna gratidão por tudo que fizeram por mim.

Ao meu colega José Nilton pelo coleguismo, pela amizade e pelo incentivo ao longo de toda essa trajetória, essa conquista também é sua.

À Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres pela orientação, oportunidade de aprendizado e disponibilidade.

À doutoranda Ana Paula A. Alves pela disponibilidade, parceria e troca de conhecimento para realização deste projeto.

Ao prof^o. Dr. Marco Flores Ferrão por toda a contribuição para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a eficiência de diferentes tipos de agentes coagulantes e condições de operação do processo de coagulação/floculação para tratamento de um efluente sintético da indústria coureira. Os seguintes coagulantes foram testados: sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e Acquafloc. Além disso, foram realizados testes com o agente floculante FX AS6. Os parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez, pH, condutividade e volume de lodo gerado foram utilizados para avaliação das características do efluente final. O Planejamento Experimental de Doehlert foi utilizado para otimizar e determinar as melhores condições de realização dos testes. Como variáveis independentes do modelo foram consideradas a concentração de coagulante e o pH. Os experimentos foram realizados por Teste de Jarros (*Jar-Test*), utilizando uma velocidade de 100 rpm por 5 minutos para a etapa de mistura rápida e 30 rpm durante 20 minutos para a etapa posterior, de mistura lenta, seguido de 30 minutos de sedimentação do lodo. A partir de uma análise global dos parâmetros, verificou-se que o melhor desempenho do processo para o efluente testado foi atingido utilizando o agente coagulante sulfato de alumínio e floculante a 1800 mg L⁻¹ e pH 8, que apresentou redução de 66% da DQO e menor valor de turbidez e geração de lodo ao final do tratamento.

Palavras chave: coagulantes, planejamento Doehlert, concentração, pH, teste de jarros.

ABSTRACT

This work evaluated the efficiency of different types of coagulating agents and conditions of operation of the coagulation / flocculation process for the treatment of a synthetic effluent from the hull industry. The following coagulants were tested: aluminum sulphate, ferric chloride, ferrous sulphate and Acquafloc. In addition, tests were performed with FX AS6 flocculating agent. Chemical Oxygen Demand (COD), turbidity, pH, conductivity and volume of sludge generated were used to evaluate the final effluent characteristics. The Doehlert Experimental Planning was used to optimize and determine the best conditions for the tests. As independent variables of the model, the coagulant concentration and the pH were considered. The experiments were performed by Jar Test, using a speed of 100 rpm for 5 minutes for the rapid mixing step and 30 rpm for 20 minutes for the subsequent slow mixing step followed by 30 minutes of sedimentation of the sludge. From an overall analysis of the parameters, it was determined that the best process performance for the effluent tested was achieved using the aluminum sulfate coagulating agent and flocculant at 1800 mg L^{-1} and pH 8, which presented a 66% reduction in COD and lower turbidity value and sludge generation at the end of treatment.

Key words: coagulants, Doehlert planning, concentration, pH, jars test.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais produtos químicos utilizados na etapa de acabamento molhado.....	17
Tabela 2. Cargas de contaminação observados nos efluentes produzidos na etapa de acabamento molhado por tonelada de matéria-prima processada....	18
Tabela 3. Eficiência de alguns tipos de tratamento e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes.....	20
Tabela 4. Produtos químicos normalmente empregados na coagulação química.	22
Tabela 5. Composição do efluente sintético.....	33
Tabela 6. Matriz Doehlert com variáveis concentração e PH para cada coagulante.....	34
Tabela 7. Caracterização dos efluentes industrial e sintético.....	38
Tabela 8. Resultados dos parâmetros da coagulação com sulfato de alumínio.	39
Tabela 9. Resultados dos parâmetros da coagulação com cloreto férrico.	40
Tabela 10. Resultados dos parâmetros da coagulação com sulfato ferroso. ...	42
Tabela 11. Resultados dos parâmetros para o coagulante Acquafloc.	44
Tabela 12. Comparativo entre os coagulantes e suas respectivas condições ótimas.....	45
Tabela 13. Resultados obtidos para as condições ótimas dos coagulantes. ...	46
Tabela 14. Resultados obtidos após a adição do floculante FX AS6 na melhor condição de cada coagulante.....	47
Tabela 15. Custos envolvidos com os reagentes utilizados no tratamento coagulação/floculação.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento Efluentes

pH – Potencial Hidrogeniônico

EDTA - Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

SS – Sólidos Sedimentáveis

NTK – Nitrogênio Total por Kjeldjhal

MSR – Metodologia de superfície de respostas

LACOURO – Laboratório estudos em couro e meio ambiente

NaOH – Hidróxido de sódio

NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez

MATLAB - MATrix LABoratory (software)

LISTA FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do tratamento dos efluentes de acabamento molhado..	20
Figura 2. Configuração esquemática da dupla camada elétrica.....	23
Figura 3. Distribuição dos pontos experimentais de uma matriz Doehlert para otimização de duas variáveis, representada por um hexágono regular com as coordenadas normalizadas.	30
Figura 4. Valores codificados para planejamento Doehlert com ponto central em triplicata.	34
Figura 5. Coagulante sulfato de alumínio pH 8,0 do efluente sintético.....	35
Figura 6. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.....	40
Figura 7. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.....	42
Figura 8. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.....	43
Figura 9. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 PROCESSO PRODUTIVO DE UM CURTUME	16
3.2 INSUMOS UTILIZADOS NA ETAPA ACABAMENTO MOLHADO.....	17
3.2.1 Água	17
3.2.2 Produtos químicos	17
3.3 EFLUENTES ACABAMENTO MOLHADO.....	18
3.4 TRATAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS	19
3.5 TRATAMENTO PRIMÁRIO FÍSICO–QUÍMICO	21
3.5.1 Coagulação e floculação.....	21
3.5.2 Propriedades das partículas coloidais	23
3.5.3. Mecanismo de coagulação	24
3.5.4 Mecanismo de floculação	25
3.6 COAGULANTES.....	25
3.6.1 Sulfato de alumínio	25
3.6.2 Cloreto férrico	26
3.6.3 Sulfato de ferroso	27
3.6.4 Acquafloc 18	27
3.7 ANÁLISES EFLUENTE LIQUIDO	27
3.7.1 Demanda Química de Oxigênio.....	27
3.7.2 Turbidez.....	28
3.7.3 pH	28
3.8 TÉCNICAS MULTIVARIADAS	29
3.8.1 Planejamento Doehlert	29
3.8.2 Metodologia de superfícies de resposta (MSR)	30
4. METODOLOGIA	32
4.1 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO	33
4.2. PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS.....	33
4.2.1. Planejamento Doehlert de duas variáveis.....	33
4.2.2. Ensaios de coagulação/floculação.....	34
4.3. ANÁLISES FÍSICO – QUÍMICAS.....	36
4.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	36
4.3.2 pH	36

4.3.3 Turbidez.....	36
4.3.4 Condutividade.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SIMULADO DE ACABAMENTO	38
5.2. TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	38
5.2.1 Sulfato de Alumínio.....	39
5.2.3 Cloreto Férrico	40
5.2.3 Sulfato ferroso	42
5.2.4 Acquafloc	44
5.3 CONDIÇÕES ÓTIMAS	45
6. ANÁLISE DE CUSTO.....	49
7. CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é detentor de um dos maiores rebanhos bovino do mundo e também ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros. Cerca de 33 milhões de couros bovinos foram produzidos no ano de 2016, ocupando, desta forma, o 5º lugar na produção mundial. (IBGE, 2017)

O processo de transformação de peles em couros, nos chamados curtumes, consiste em três fases de processos principais: ribeira, etapa que tem por finalidade a limpeza e preparação das fibras colagênicas para reagir com os produtos químicos das etapas seguintes; curtimento, etapa que consiste em transformar as peles pré-tratadas na ribeira em materiais estáveis quimicamente e imputrescíveis, ou seja, transformar as peles em couro; e por fim, a etapa de acabamento, a qual é usualmente dividida em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final”. O acabamento molhado é realizado para conferir a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade e toque (GUTTERRES, 2003; PICCIN, 2013).

Para o processamento do couro, o volume de água utilizado pode variar conforme as diferentes matérias-primas utilizadas, as etapas dos processos, os equipamentos e as práticas operacionais. Os volumes captados de água normalmente são similares com os volumes de efluentes gerados.

A etapa de acabamento molhado consome, em média 168 litros de água por pele salgada para os curtumes nacionais. Considerando um curtume de médio porte que processe 3.000 peles salgadas por dia, o consumo de água seria cerca de 504 m³/dia, apenas na etapa de acabamento molhado (PACHECO, 2005).

Os efluentes líquidos gerados nas operações de acabamento molhado possuem características como: elevada carga orgânica, alta demanda química de oxigênio (DQO) e colorações diversas. Em vista disso, o impacto ambiental pode ser significativo nos mananciais caso este efluente não seja tratado de forma eficiente. Desta forma, para minimizar estes impactos e atender à legislação vigente, normalmente os curtumes possuem estações de tratamento de efluentes (ETEs) (ZIMPEL, 2013).

O tratamento convencional em uma estação de efluentes consiste nas seguintes etapas: pré-tratamento (para a separação de sólidos de elevada granulometria), tratamento primário (coagulação química, seguida de sedimentação),

tratamento secundário (degradação da matéria orgânica) e algumas vezes tratamento terciário (etapa de polimento do efluente) (ZIMPEL, 2013).

O tratamento primário constitui a base de todo o processo de tratamento de efluentes no processamento de couros, pois os coagulantes e floculantes utilizados nesta etapa desencadeiam um grande número de reações que podem ocorrer paralelamente à reação de precipitação, auxiliando a biodegradabilidade do efluente e reduzindo eficazmente a carga orgânica para as subseqüentes etapas (SOUZA, 2007).

Conseqüentemente, é necessário ajustar o pH do efluente, o melhor tipo e a melhor concentração de coagulante para a remoção eficiente dos poluentes. O presente trabalho consistiu, portanto, em aprimorar o desempenho do processo de coagulação/floculação utilizado como tratamento primário para um efluente sintético da etapa de acabamento de curtume.

2. OBJETIVOS

2.1 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste projeto foi realizar a busca pelo agente coagulante e pelas condições de operação do tratamento primário de coagulação/floculação que conferem as melhores características ao efluente final (maior redução de DQO, turbidez e geração de lodo), bem como a elaboração de uma análise de custo simplificada para esta conjuntura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o efluente sintético quanto à DQO, turbidez, condutividade e pH antes e após o tratamento;
- b) Determinar as condições ótimas (pH e concentração de coagulante que proporciona melhores características ao efluente) para cada tipo de coagulante;
- c) Comparar os resultados obtidos nas condições ótimas de cada coagulante e avaliar as características mais relevantes na qualidade do efluente final;
- d) Avaliar a adição do floculante no desempenho do processo;
- e) Avaliar os custos do agente coagulante de melhor desempenho na condição ótima.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO PRODUTIVO DE UM CURTUME

O couro pode ser destinado à confecções de calçados, revestimentos de mobília, estofamentos de automóveis, entre outros artigos. O processamento consiste em transformar uma pele verde ou salgada, por meio de processos e operações químicas em couro. As etapas do processo produtivo são ribeira, curtimento e acabamento (AQUIM, 2004).

A primeira etapa do processamento do couro é a ribeira, trata-se de uma macro etapa, é composta por operações em meio aquoso e operações mecânicas. O objetivo desta etapa é promover limpeza e eliminar as partes da pele que não irão constituir o produtor final, o couro. Outra finalidade desta etapa é preparar as fibras colagênicas para receber os produtos químicos das etapas de curtimento e acabamento (PICCIN, 2013).

A próxima etapa é curtimento que consiste em transformar as peles que foram pré-tratadas na ribeira em materiais estáveis quimicamente e imputrescíveis. Esse processo ocorre através de formação de ligações químicas cruzadas (crosslinkings) entre as hélices triplas do colágeno. Devido ao tempo curto de processamento, pela qualidade e características diferenciadas que confere ao produto final, o curtimento com cromo é ainda o principal método utilizado mundialmente. O nome do produto resultado do curtimento ao cromo do couro é *wet-blue*. Entretanto, há outros processos que utilizam outros minerais curtentes, taninos vegetais ou taninos sintéticos (GUTTERRES, 2008).

A última etapa do processamento, chamada acabamento é subdividida em “acabamento molhado”, secagem, “pré-acabamento” e “acabamento final”. O acabamento molhado, também chamado de pós-curtimento, tem por objetivo conferir características especiais à estrutura fibrosa, conferindo maciez, flexibilidade, cor e melhorando suas propriedades mecânicas e sensoriais (toque) (AQUIM, 2004; SERRA, 2006).

No pré-acabamento ocorrem operações de “impregnação”, “lixamento”, “amaciamiento” e “secagem”, a fim de conferir firmeza, adesão e corrigir pequenos defeitos no couro. O acabamento final é um conjunto de etapas que confere ao couro seu aspecto definitivo, sendo na aplicação de camadas de produtos formadores de

filmes na superfície do couro ou até mesmo estampagens e por fim, é medida a área do couro produzida (AQUIM, 2004).

3.2 INSUMOS UTILIZADOS NA ETAPA ACABAMENTO MOLHADO

Os principais produtos utilizados na etapa de acabamento molhado estão colocados a seguir.

3.2.1 Água

O volume de água para as etapas de processamento de couro pode variar em função dos processos utilizados, das diferentes matérias-primas, dos equipamentos e até mesmo das práticas operacionais. Para os curtumes nacionais, na etapa de acabamento molhado, pode-se considerar um consumo de 4 – 8 m³ de água por tonelada de pele – em média cerca de 168 litros de água por pele salgada.

Portanto, a água é um dos insumos mais importantes na operação de acabamento molhado e dependendo da forma de produção, e do tratamento o impacto nos mananciais pode ser significativo (AQUIM, 2004).

3.2.2 Produtos químicos

Os principais produtos químicos utilizados na etapa de acabamento molhado do couro podem ser verificados na Tabela 1. Os banhos residuais deste processos são normalmente descartados (efluente).

Tabela 1. Principais produtos químicos utilizados na etapa de acabamento molhado.

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
	Desacidulação	Água (~80-100% do peso bruto do couro após rebaixamento), sais de ácidos fracos, como ácidos carboxílicos e derivados do ácido carbônico (ex. formiato de sódio), sais de taninos sintéticos, de amônio ou de sódio, agentes complexantes (ex. EDTA), Normalmente, usa-se alguns destes químicos em torno de 1,0 %.
	Recurtimento	Água (~100-150%, base peso bruto do couro wet-blue, recurtentes como sais de cromo, de alumínio, de zircônio, taninos de mimosa, de quebracho, de castanheiro adoçado, de tara, "sintans" (taninos sintéticos), glutaraldeído, aldeídos modificados, resinas (acrílicas, aminoplásticas, estireno-maleicas), etc.
		Água – a quantidade é função do grau desejado de penetração dos corantes: menor volume (~30%, base peso bruto do couro no início

Acabamento molhado	Tingimento	da etapa), maior penetração e vice-versa (~50-100%); corantes aniônicos e catiônicos (1-6%, na mesma base – aminas aromáticas, tipo anilina ou outros corantes específicos – azocorantes, complexos metálicos), ácidos, enxofre
	Engraxe	Água (~50-100%), óleos sulfonados de peixes, outros óleos animais, óleos vegetais, óleos minerais (p.ex., parafinas cloradas) e óleos sintéticos (p.ex., óleos siliconados), misturas destes vários óleos (3-10%), lecitina de soja.

Fonte: (ABQTIC, 2003; IE/PAC, 1994).

3.3 EFLUENTES ACABAMENTO MOLHADO

O processamento do couro necessita de quatro insumos principais: água, pele, produtos químicos e energia. A água é um dos insumos mais utilizados, pois muitos tratamentos da pele dão-se em meio aquosos e em bateladas, gerando grandes volumes de efluentes (AQUIM, 2004).

Os efluentes das operações de acabamento molhado são caracterizados pela presença de corantes, surfactantes, óleos, taninos sintéticos e taninos vegetais, sais diversos. Ao fazerem um estudo revisando o processo de acabamento molhado, autores concluíram que se empregam de 4 a 8 litros de água para processar um quilograma de pele. (IULTCS, 2012; PICCIN, 2013) A Tabela 2 apresenta cargas médias de poluição nos efluentes produzidos na etapa de acabamento molhado.

Tabela 2. Cargas de contaminação observados nos efluentes produzidos na etapa de acabamento molhado por tonelada de matéria-prima processada.

Etapa	Uso de água (m ³ .t ⁻¹)	DQO (Kg. t ⁻¹)	DBO ₅ (Kg. t ⁻¹)	SS (Kg. t ⁻¹)	N total (Kg. t ⁻¹)	Sulfato (Kg. t ⁻¹)	Óleos e graxas (Kg. t ⁻¹)
Acabamento Molhado	4-8	40-80	5-15	10-20	1-2	10-40	3-8

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio; SS: Sólidos Sedimentáveis; N total: Nitrogênio total por Kjeldhal.

Fonte: (IULTCS, 2012).

Conforme a Tabela 2 mostra, o impacto ambiental do efluente de acabamento é significativo. Para minimizar seus impactos e atender à legislação vigente, normalmente os curtumes possuem estações de tratamento.

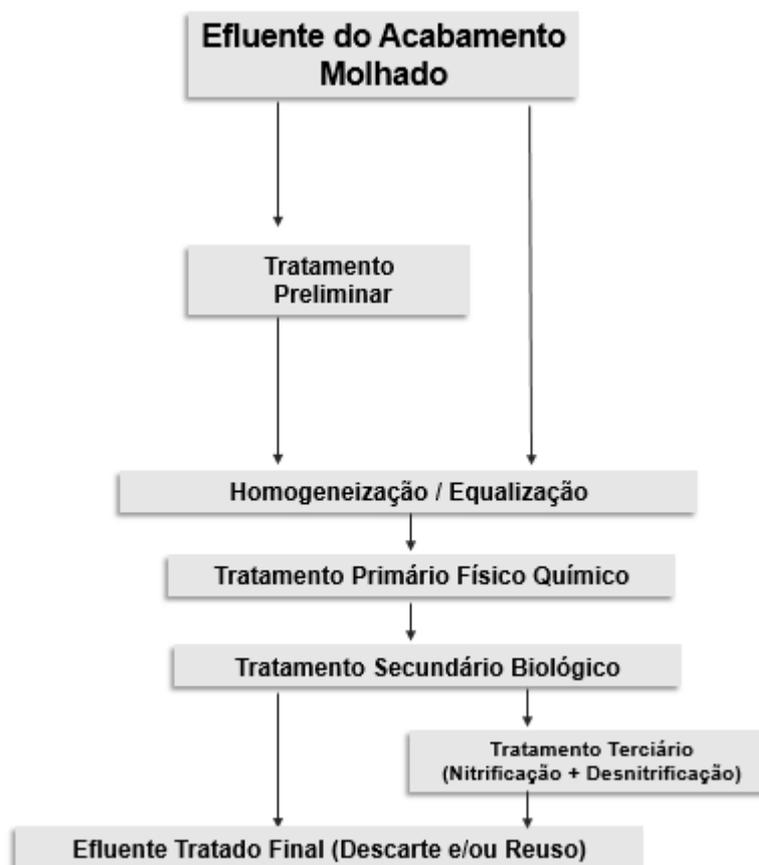
3.4 TRATAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

O tratamento dos efluentes líquidos da operação de acabamento molhado, consiste das seguintes etapas:

- a) Tratamento preliminar: remoção dos sólidos grosseiros, por gradeamento nas linhas de efluentes, de modo a evitar obstruções e melhorar o desempenho das etapas de tratamento posteriores.
- b) Homogeneização ou equalização: Para mistura, homogeneização e equalização de vazões.
- c) Tratamento primário físico-químico: consiste na coagulação/floculação química das partículas coloidais de baixa velocidade de sedimentação. Em seguida, os flocos sedimentam em tanques chamados de decantadores primários.
- d) Tratamento secundário biológico: podem ser lagoas aeradas, facultativas ou lodos ativados. O objetivo é a remoção da carga orgânica residual do tratamento primário.
- e) Tratamento terciário: o objetivo desta etapa é remoção de nutrientes e compostos recalcitrantes, utilizado quando há restrições específicas para o lançamento de efluentes (ANDRIOLI, E.; MELLA, B.; GUTTERRES, M., 2014; ZIMPEL, 2013).

A Figura 1 mostra um fluxograma ilustrativo das etapas do tratamento do processo de acabamento molhado.

Figura 1. Fluxograma do tratamento dos efluentes de acabamento molhado.



Fonte: Adaptado (PACHECO, 2005).

Quando o sistema de tratamento é bem projetado e operado, o efluente de curtume pode se enquadrar nos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente. A Tabela 3 mostra valores característicos de eficiências para tratamento de efluentes de curtumes com processamento convencional.

Tabela 3. Eficiência de alguns tipos de tratamento e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes.

Parâmetro	DQO	DBO	SS	N total
	% remoção	% remoção	% remoção	% remoção
Tratamento preliminar				
Remoção de gordura	20-40			
Tratamento primário				
Homogeneização + sedimentação	25-35	25-35	50-70	25-35
Homogeneização + Tratamento químico + sedimentação	50-65	50-65	80-90	40-50
Homogeneização + Tratamento químico +	55-75	55-75	80-95	40-50

Flotação				
Tratamento Biológico				
Trat. Primário + Aeração prolongada	85-95	90-97	90-98	50
Trat. Primário + Aeração prolongada + Nitrificação e desnitrificação	85-95	90-97	90-98	80-90

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio; SS: Sólidos Sedimentáveis; N total: Nitrogênio total por Kjeldjhal.

Fonte: Adaptado (TAKI FILHO, 2015).

3.5 TRATAMENTO PRIMÁRIO FÍSICO–QUÍMICO

O tratamento físico-químico dos efluentes consiste na separação de partículas coloidais suspensas da fase líquida através da coagulação, floculação e por fim, os flocos sedimentam em tanques chamados decantadores.

Para o sucesso do processo, é essencial a seleção de um coagulante ótimo, ou até mesmo uma mistura de coagulantes, assim como acertar as dosagens e tipos de produtos aplicados (ANJOS, 2016).

O tratamento primário constitui a base de todo o processo de tratamento de efluentes líquidos gerados no processamento de couros, pois a complexidade química que caracteriza este efluente, desencadeia um grande número de reações que podem ocorrer paralelamente à reação de precipitação. Os coagulantes e os floculantes (auxiliares de floculação), interagem com as substâncias presentes no efluente, resultando uma melhor eficiência do tratamento primário (CLAAS & MAIA, 1994).

3.5.1 Coagulação e floculação

A coagulação é um processo muito utilizado no tratamento de efluentes, onde reagentes químicos, como sais de alumínio e ferro são adicionados ao efluente a fim de desestabilizar as partículas coloidais ou suspensas e formar partículas maiores através da floculação. Os colóides possuem propriedades elétricas que criam uma força de repulsão, impedindo a aglomeração, sedimentação, causando cor e turbidez. Geralmente, nos efluentes industriais, os colóides possuem cargas negativas e não podem ser removidos por processos de tratamentos físicos convencionais. Desta forma, para que essas impurezas sejam removidas, é necessário alterar

características por meio da coagulação, floculação e sedimentação (ECKENFELDER, 1989).

As partículas coloidais coagulam e floculam através de duas etapas: a mistura rápida e a mistura lenta. O processo de mistura rápida é essencialmente químico e consiste nas reações entre o coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positivas. A etapa de mistura lenta, a qual acontece físico após a desestabilização das partículas e formação de coágulos é um processo basicamente físico, consiste na colisão entre as espécies hidrolisadas e as impurezas presentes no efluente para que formem partículas maiores, os flocos (DI BERNARDO, 2006). O processo utilizando a coagulação/floculação pode ser usado como um tratamento que antecede ao tratamento biológico, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade do efluente. Quando o tratamento físico-químico realizado no estágio inicial do tratamento do efluente é eficaz, a carga orgânica subsequente ao tratamento estará reduzida consideravelmente.

No entanto, a eficiência de remoção dos poluentes irá depender do agente coagulante, da dosagem e do pH ótimo. As condições ótimas para a coagulação podem ser determinadas fazendo ensaios em *Jar-Test*. Este teste é usado para estabelecer o melhor tipo, a melhor concentração de coagulante e o melhor pH para melhor remoção orgânica (AMUDA e AMOO, 2006).

No tratamento físico-químico dos efluentes de curtume, os produtos mais empregados são sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico e sulfato férrico como coagulantes e hidróxido de sódio e cal virgem para ajuste de pH. A Tabela 4 apresenta os produtos químicos e suas respectivas fórmulas moleculares.

Tabela 4. Produtos químicos normalmente empregados na coagulação química.

Produtos químicos	Fórmula molecular	Peso molecular
Sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,7
Sulfato Ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278
Hidróxido de sódio	NaOH	40
Cal Virgem	CaO	56
Cloreto Férrico	$FeCl_3$	162,1
Sulfato ferroso	FeSO	400

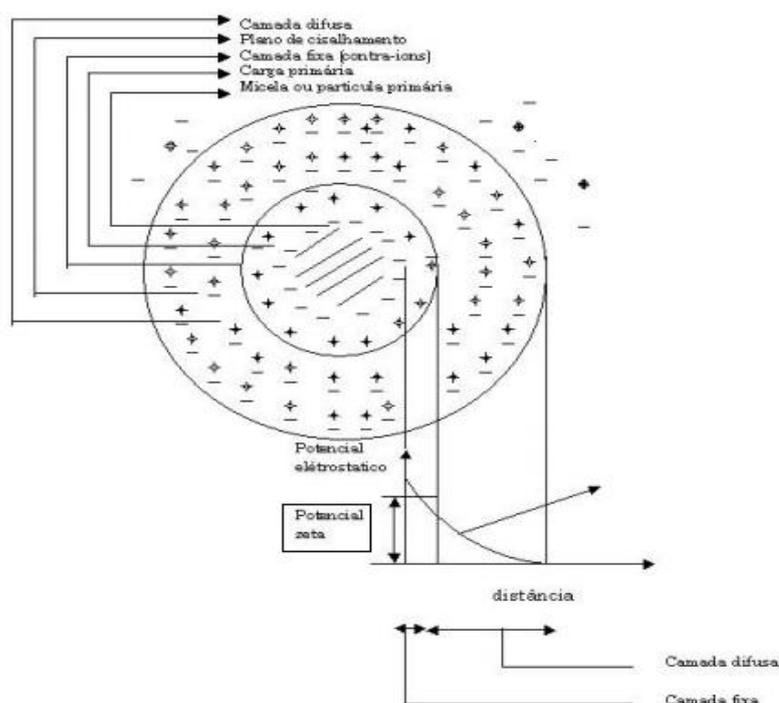
Fonte: Adaptado (GUALBERTO, 2009).

3.5.2 Propriedades das partículas coloidais

Os materiais particulados em contato com uma solução adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer através da dissociação de grupos ionizáveis na superfície da partícula ou pela adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula e dão origem à força da dupla camada elétrica.

A dupla camada elétrica é formada a partir de uma carga negativa de uma partícula e o acúmulo de íons com carga positiva próximos à superfície do colóide. A Figura 2 apresenta o esquema da teoria da dupla camada elétrica. O potencial elétrico causado pela presença do colóide na água diminui com a distância, a partir da superfície do mesmo. A distância mínima entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária (positivos), da qual a diminuição do potencial decai exponencialmente é chamado de Potencial Zeta. O potencial pode ser determinado pela medida da mobilidade das partículas coloidais. Quanto maior a concentração de eletrólitos no meio, menor será a distância na qual ainda existe potencial eletrostático e, portanto, mais favorável será a agregação das partículas (ZIMPEL, 2013; PAVANELLI, 2001; DI BERNARDO, 2006).

Figura 2. Configuração esquemática da dupla camada elétrica.



Fonte: (DI BERNARDO, 2006).

3.5.3. Mecanismo de coagulação

Os principais mecanismos de coagulação conhecidos são: compreensão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização de carga, varredura e adsorção e formação de ponte.

a) Compreensão da dupla camada elétrica:

A adição de um eletrólito indiferente (como sais simples, por exemplo, cloreto de sódio), em um sistema coloidal causará um aumento na densidade de cargas na camada difusa, diminuindo a “esfera” de influência das partículas, ocorrendo então a coagulação por compressão da camada difusa. Quando há concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica grande) na água, isto acarreta um acréscimo do número de íons na camada difusa, que, para se manter eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, e a estabilização eletrostática diminui, ocorrendo a coagulação.

b) Adsorção e neutralização de carga:

A desestabilização de uma partícula coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente.

Quando o coagulante se dissolve, os cátions neutralizam a carga negativa do colóide. Essa neutralização ocorre antes da formação visível do floco, e a agitação rápida é efetiva nesta fase.

Este mecanismo de adsorção-neutralização é muito eficaz quando o tratamento é realizado através da filtração direta, pois as partículas desestabilizadas serão retidas no meio granular dos filtros (ABREU, 2007).

c) Varredura e adsorção:

Neste mecanismo, dependendo da quantidade de coagulante adicionada, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer precipitados como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Os flocos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas e, conseqüentemente, suas velocidades de sedimentação são maiores (PAVANELLI, 2001).

d) Formação de ponte:

Este mecanismo de formação de ponte é caracterizado pela utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais que são utilizados como coagulantes. Estes compostos apresentam sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias e podem ser classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros. A teoria que

descreve o comportamento dos polímeros como coagulantes é baseada na adsorção dos mesmos à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo “entrelaçamento” das partículas pelos polímeros (PAVANELLI, 2001).

3.5.4 Mecanismo de floculação

A floculação de partículas em suspensão é outro mecanismo de agregação amplamente utilizado. Os processos de floculação são realizados pela adição de polímeros hidrossolúveis, os quais auxiliam a agregação das partículas em suspensão, com algumas vantagens frente aos coagulantes (como sais inorgânicos), uma delas é a menor concentração requerida, menores quantidades de lodos gerados, entre outras.

Os mecanismos envolvidos na floculação são decorrentes de adsorção das cadeias poliméricas que ocorrem quando existem afinidades entre as cadeias e partículas. Esta afinidade deve ser suficiente para que muitos pontos das cadeias poliméricas possam interagir com os sítios ativos da superfície da partícula e assim permitir uma dessorção total do polímero.

As interações entre os polímeros e as partículas em solução podem ser, principalmente, devido às forças eletrostáticas, de ligações de hidrogênio ou ligações iônicas. Nos mecanismos de interação eletrostáticas, os polímeros com cargas opostas às cargas da superfície das partículas normalmente são adsorvidos fortemente devido às fortes forças de atração entre as cargas dos grupos iônicos contatados. No caso das interações por ligações de hidrogênio, os polímeros, como acrilamidas podem adsorver sobre as superfícies via formação de ligações de hidrogênio (RODRIGUES, 2014).

3.6 COAGULANTES

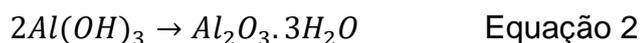
3.6.1 Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio é coagulante mais utilizado em tratamento de águas residuais, tendo por fórmula química $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, onde “n” pode assumir valores de 14 a 18 moléculas de água de cristalização. Quando é adicionado na água em condições alcalinas, a reação total é dada na equação 1. (ECKENFELDER, 1989).



A alcalinidade das águas pode ser de origem natural ou adicionada, como o óxido de cálcio, favorecendo a formação de hidróxidos insolúveis.

O precipitado de alumínio $Al(OH)_3$, apresentado na equação 1, pode ser mais corretamente chamado de um precipitado de óxido de alumínio, conforme a equação 2.



A aplicação de sulfato de alumínio em efluente de curtume é muito eficiente para remoção de turbidez e sólidos suspensos, enquanto que os coagulantes a base de ferro possui alguns inconvenientes, onde os íons ferro, juntamente com o sulfeto formam um precipitado de cor preta que não sedimenta com facilidade, promovendo no efluente uma coloração escura de difícil remoção (CLAAS & MAIA, 1994).

3.6.2 Cloreto férrico

Sais de ferro, como o cloreto férrico, são comumente utilizados como coagulantes. A utilização de cloreto férrico elimina fosfatos, boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo), muito eficiente na remoção de sólidos suspensos e fósforo no efluente.

A adição de alguns produtos químicos, como o hidróxido de sódio ou cal (CaO), ajuda na coagulação promovendo o crescimento dos flocos e incrementando a velocidade de sedimentação destes. A formação de hidróxido férrico insolúvel é produzida numa ampla faixa de pH 3,0 – 13,0, como observado na reação 3 (ECKENFELDER, 1989).



No entanto, uma das desvantagens da adição do coagulante a base de ferro é o fato de possuir coloração e quando adicionado no efluente com sulfeto, formam um composto que não sedimenta com facilidade, promovendo uma coloração escura de difícil remoção.

3.6.3 Sulfato de ferroso

O sulfato de ferro II, é um sólido cristalino de cor branca esverdeada. É disponível na forma líquida e também é encontrado na forma granular. O sulfato ferroso e cal hidratada (para ajuste de pH) quando adicionado na água precipita na forma oxidada de hidróxido de ferro. A reação que ocorre entre o coagulante sulfato ferroso pode ser visualizada na equação 4.



3.6.4 Acquafloc 18

Acquafloc 18 é o nome comercial atribuído ao composto policloreto de alumínio (PAC). É um elemento inorgânico poli-nuclear de íons de alumínio polimerizados e é destinado ao tratamento de água e efluente.

O policloreto de alumínio é um coagulante eficaz para substâncias suspensas ou coloidais dispersas na água, produzindo bons flocos, os quais sedimentam rapidamente, formando um precipitado facilmente filtrável. Possui algumas vantagens frente ao sulfato de alumínio, uma delas é que durante sua hidrólise, libera uma quantidade menor de ácido, provocando uma menor variação do pH do meio tratado e um menor consumo de neutralizante para ajustar o pH do meio tratado ao seu valor original. Entretanto, como desvantagem, seu custo é mais elevado do que o sulfato de alumínio (RODRIGUES, 2014; ZIMPEL, 2013).

3.7 ANÁLISES EFLUENTE LIQUIDO

Os parâmetros estabelecidos para o descarte do efluente estão na resolução CONAMA PORTARIA Nº 05/89 e CONSEMA nº 355/2017 de 13 julho de 2017.

Os parâmetros analíticos que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão descritos a seguir:

3.7.1 Demanda Química de Oxigênio

A DQO, ou demanda química de oxigênio é um método que expressa a medida de oxigênio equivalente àquela porção de matéria orgânica e inorgânica capaz de ser oxidada por um agente oxidante forte a dióxido de carbono e água (APHA, 2005). Por

ser um método rápido, é um teste amplamente utilizado para avaliar a carga poluidora de efluentes domésticos e industriais.

Apesar dos efluentes das indústrias curtidoras de pele apresentarem normalmente uma DQO elevada, cerca de 50-65% dessa DQO pode ser removida no processo de coagulação/floculação (PICCIN, 2013).

3.7.2 Turbidez

A turbidez é uma análise que representa o grau de interferência da passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva ao líquido. Avaliar a turbidez traz como benefício evidenciar a mudança na característica do efluente. Quando o efluente apresenta alta turbidez, os colóides suspensos refletem a luz impedindo que ela incida nos organismo aquáticos no fundo, impossibilitando processos biológicos como a fotossíntese (VAZ, et al, 2010).

A turbidez é causada pelos sólidos em suspensão, os quais podem ser: material orgânico, partícula, algas de despejos domésticos, industriais, entre outros. (RODRIGUES, 2014).

3.7.3 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é um parâmetro muito utilizado para determinar a qualidade de águas naturais, quanto de águas residuais e efluentes. A determinação do potencial hidrogeniônico apresenta influência na eficiência da coagulação/floculação, uma vez que grande parte dos coagulantes devem adequar-se a determinada faixa de pH, sendo está definida através de testes de jarros e pelas características do efluente a ser tratado.

Para a maioria da vida biológica, a faixa de pH é muito estreita, normalmente na faixa de 6 a 9 e efluentes com valores extremos de pH são de difícil tratamento em etapas biológicas, uma vez que as bactérias são muito sensíveis a variações.

Para efluentes que serão lançados ao corpo receptor, o limite estabelecido pelo CONAMA PORTARIA Nº 05/89 deve estar entre pH 6,0 – 9,0 (DI BERNARDO, 2006; PICCIN, 2013).

3.8 TÉCNICAS MULTIVARIADAS

Atualmente, a utilização de ferramentas quimiométricas multivariadas têm aumentado para a otimização de métodos analíticos e para estabelecer as melhores condições de análise. Uma das vantagens de uma estratégia multivariada é a redução do número de experimentos, resultando em menor gasto com reagentes e tempo. Outra vantagem desta otimização é o desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem considerar as interações existentes entre as variáveis, tornando possível encontrar valores ótimos procurados (NOVAES, 2017).

Para estudar o efeito de um fator sobre a resposta, é necessário fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Em um planejamento fatorial, é estudada a influência dos fatores e efeitos de interação sobre a resposta. Os níveis dos fatores são dados pelos sinais de menos (-) para o nível inferior e mais (+) para o nível superior. Um nível zero (0) pode ser incluído como o centro no qual todas as variáveis estão em seu valor médio. Centros experimentais incluídos em planejamentos fatoriais trazem como vantagens a estimativa do erro experimental sem a necessidade de replicata de todo o planejamento.

3.8.1 Planejamento Doehlert

O planejamento por matriz de Dehlert é um planejamento uniforme onde seus pontos experimentais são igualmente espaçados em círculos, esferas ou hexágono (no caso de duas variáveis). O planejamento possui várias vantagens como necessidade de poucos pontos experimentais para sua aplicação e uma estrutura propícia para a aplicação da Metodologia de Superfície de Respostas (MSR), permitindo a estimativa dos parâmetros do modelo quadrático e a construção de planejamentos sequenciais (TEÓFILO, et al, 2006).

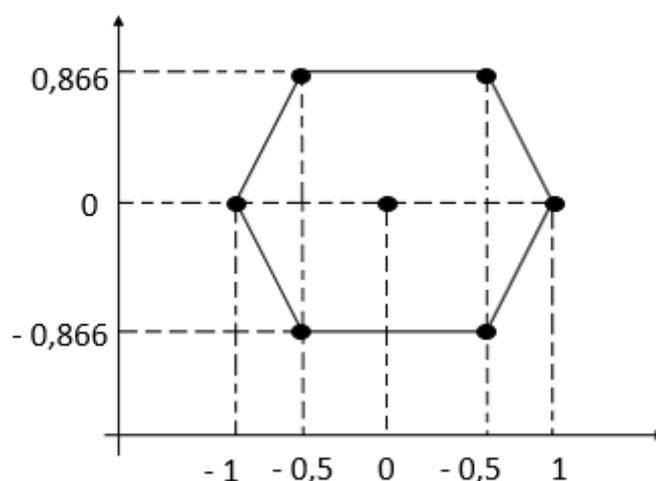
Além da matriz de Doehlert, o planejamento mais utilizado para a determinação de um valor ótimo através da MSR é o central. O número de experimentos (N) necessários para aplicação do planejamento é dado por $N = k^2 + k + p_c$, onde k é o número de variáveis e p_c é o número de réplicas do ponto central.

Para duas variáveis, os pontos experimentais para um planejamento Doehlert é representado pelos vértices de um hexágono mais o ponto central, conforme apresentado na figura 3 (TEÓFILO, et al, 2006; BEZERRA, 2003).

Portanto, o planejamento Doehlert, mostra-se eficiente e vantajoso por vários motivos:

- Ele é facilmente aplicado à variáveis experimentais e necessita de poucos experimentos
- Permite a construção de planejamentos sequenciais em direção à região onde a máxima resposta é esperada
- A quantidade de níveis relacionados a cada fator pode ser selecionada de forma a obter maiores informações sobre os fatores mais significantes.

Figura 3. Distribuição dos pontos experimentais de uma matriz Doehlert para otimização de duas variáveis, representada por um hexágono regular com as coordenadas normalizadas.



Fonte: Adaptado de Bezerra (2003).

3.8.2 Metodologia de superfícies de resposta (MSR)

A metodologia de superfície de respostas (MSR) é uma das diversas técnicas multivariadas de otimização. A MSR consiste em uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, modelagem de problemas onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é descrever o comportamento dos dados e otimizar esta resposta. As superfícies representam uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre diferentes variáveis, por exemplo, concentração e pH, com suas respostas (RUSCHEL, 2016).

Para a aplicação da MSR, o primeiro passo é a obtenção de uma estimativa apropriada da relação funcional entre a resposta e os fatores estudados. A função polinomial representa uma boa descrição da relação entre as variáveis e a resposta dentro de um domínio experimental delimitado. Para um modelo polinomial ser capaz de determinar um ótimo (máximo ou mínimo), termos quadráticos devem fazer parte do mesmo. Uma função quadrática é mais adequada, uma vez que um modelo mais

simples pode descrever uma variedade de superfícies (BEZERRA, 2003). A função polinomial abaixo descreve um modelo quadrático, para duas variáveis genéricas A e B:

$$Y = a + bA + cB + dA^2 + eB^2 + fAB + \text{resíduo}$$

Na função, Y é a resposta experimental, A e B representam as variáveis a serem otimizadas, a é um termo independente, b e c representam coeficientes dos termos lineares, d e e são os coeficientes dos termos quadráticos e f é o coeficiente do termo de interação. O resíduo representa a diferença entre o resultado calculado (previsto) e o obtido experimentalmente.

4. METODOLOGIA

Esta etapa compreende a descrição dos métodos analíticos utilizados para a caracterização do efluente, bem como os materiais e equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), vinculado ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Para a realização deste estudo, primeiramente adaptou-se uma formulação do processamento de couro na etapa de acabamento molhado para se obter um efluente sintético em laboratório, visando ter um maior controle sobre a composição do efluente em questão. A concentração dos compostos foi proporcionalmente adaptada (foi utilizado 60% da quantidade dos reagentes, exceto para o corante) para que a DQO final do efluente sintético a ser estudado fosse compatível com a DQO comumente encontrada nos efluentes reais. O corante, no entanto, foi pré-estabelecido, com base na literatura, em 5% em relação à quantidade inicial (ORTIZ-MONSALVE, et al, 2017), sendo esta a quantidade de corante residual normalmente presente nos efluentes reais.

Em seguida, foram realizados os *Jar-Tests* para os coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e Acquafloc 18. A faixa de pH e da concentração dos coagulantes testados foi estabelecida de acordo com a literatura (GUTTERRES, 2015; MELLA, 2018).

O planejamento dos experimentos foi embasado no método de Doehlert e as condições ótimas para cada coagulante foram determinadas pela metodologia de superfície de respostas (MSR), com ilustração gráfica da relação entre redução da DQO e as variáveis independentes concentração e pH.

Após a determinação da melhor condição de cada coagulante, foi feito novamente um Jar-Test dessas condições com a adição de 8 ppm do floculante polímero aniônico FX AS6. Esse experimento teve como objetivo verificar a relevância de sua aplicação para o aumento de eficiência do processo.

4.1 PREPARAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO

A solução a ser submetida ao tratamento com a utilização dos diversos coagulantes foi um efluente sintético da etapa de acabamento molhado do processamento do couro. A composição do efluente deu-se a partir da adaptação da formulação empregue por PICCIN (2013).

Inicialmente foram preparadas soluções contendo 60% da massa de reagentes e 5% de corante no estudo supracitado. A composição final escolhida foi a que produziu um valor de DQO próximo àquele encontrado para efluentes reais.

A composição química do efluente sintético utilizada para os testes de coagulação/floculação deste trabalho estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição do efluente sintético.

Componente	Concentração (g/L)
Ácido fórmico (1:10)	1,239
Tensoativo	0,077
Formiato de sódio	0,777
Bicarbonato de sódio	0,387
Óleo sintético	3,097
Recurtente sintético	1,936
Recurtente polimérico	1,161
Naftaleno sulfônico	1,161
Corante (Vermelho ácido)	0,129

Fonte: Autoria própria

As soluções do efluente sintético foram preparadas em volumes de 10 litros e armazenadas em bombonas sob refrigeração.

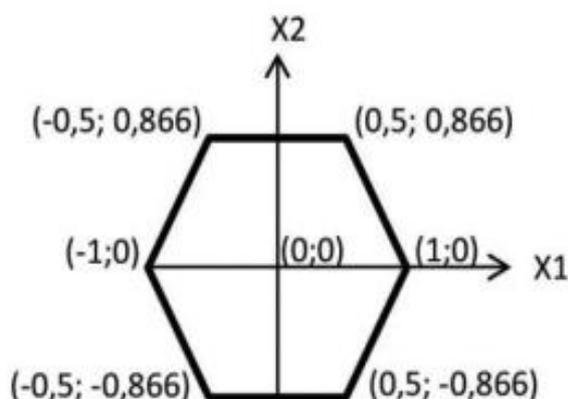
4.2. PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS

4.2.1. Planejamento Doehlert de duas variáveis

No presente trabalho, o número de variáveis independentes foi igual a dois (2) e o número de replicatas no ponto central é igual a três (3), onde o total de experimentos para cada coagulante foi igual a nove (9), totalizando 36 experimentos. Foram escolhidas como variáveis independentes a concentração e o pH, e como

variável dependente a DQO. As concentrações foram variadas em 5 níveis e o pH em 3, conforme mostrado na figura 4. Sendo assim, a concentração de coagulante/floculante foi de 1000 a 1800 mg L⁻¹ e o pH variou entre 6 a 10.

Figura 4. Valores codificados para planejamento Doehlert com ponto central em triplicata.



Fonte: (RUSCHEL, 2016).

As concentrações utilizadas para cada coagulante e o pH do efluente de acordo com os níveis podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6. Matriz Doehlert com variáveis concentração e PH para cada coagulante.

Variáveis				
Ensaio	X ₁	X ₂	Concentração (mg L ⁻¹)	pH
1	-0,5	-0,866	1200	6
2	0,5	-0,866	1600	6
3	-1	0	1000	8
4	0	0	1400	8
5	0	0	1400	8
6	0	0	1400	8
7	1	0	1800	8
8	-0,5	0,866	1200	10
9	0,5	0,866	1600	10

Fonte: Autoria própria

4.2.2. Ensaios de coagulação/floculação

Os testes de coagulação/floculação foram realizados em laboratório utilizando equipamento para *Jar-Test* da marca Spencer, com regulador de rotação das hastes

misturadoras, em temperatura ambiente. O equipamento permite realizar seis testes simultaneamente, possibilitando a comparação visual de cada amostra.

Para a realização do experimento, as condições foram as mesmas para todos os coagulantes: em cada copo do equipamento foram adicionados a mesma quantidade de efluente sintético, 800 mL. A mistura rápida foi adotada na adição dos diferentes coagulantes no efluente por um tempo de 5 minutos e uma rotação de 100 rpm (para a adição do coagulante, inicialmente preparou-se uma solução concentrada de 100 g L⁻¹ de cada coagulante, a partir da concentração do coagulante a ser adicionado e o volume de efluente (800 mL), calculou-se o volume de solução de coagulante a ser adicionado na etapa rápida). Na etapa da mistura lenta, a velocidade foi reduzida para 30 rpm por um tempo de 20 minutos, e na fase da sedimentação dos flocos, as paletas ficaram estáticas e o tempo de espera foi de 30 minutos. O ajuste de pH foi realizado utilizando solução de NaOH 1 mol L⁻¹ para os pHs 8 e 10. Para o pH 6 não foi necessário ajuste.

Na sequência, foi coletado o sobrenadante da amostra de cada béquer, (conforme figura 5), para análise dos parâmetros, a fim de verificar, principalmente a eficiência da redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez, pH final, condutividade e volume final do lodo. As análises de DQO e turbidez foram realizadas em triplicatas, aplicando os métodos estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Figura 5. Coagulante sulfato de alumínio pH 8,0 do efluente sintético.



Fonte: Autoria própria

4.3. ANÁLISES FÍSICO – QUÍMICAS

4.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação de DQO foi realizada através do método colorimétrico de refluxo fechado, segundo (APHA, 2005), por meio de digestão e quantificação fotométrica a 600 nm. Utilizou-se o digestor da marca Velp Científica, modelo Eco25 Thermoreactor e, para leitura espectrofotométrica, um espectrofotômetro PG Instruments Ltd., modelo T80+ UV/VIS Spectrometer. As determinações das concentrações de DQO nas amostras foram realizadas em triplicatas, utilizando o valor médio.

4.3.2 pH

O pH tem grande influência no processo de tratamento de água pois está relacionado diretamente com a eficiência do coagulante onde caso seja necessário, poderá ser ajustado com produtos alcalinizantes, como o hidróxido de sódio, para que ocorra a floculação correta. Para medição do pH das amostras antes e após o tratamento com os coagulantes, foi utilizado o pHmêtro da marca Digimed, modelo DM-22.

4.3.3 Turbidez

Para a determinação da turbidez das amostras, utilizou-se o Turbidímetro HI88703, fabricado pela Hanna Instruments para a leitura de forma direta, com os resultados expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). As determinações de turbidez nas amostras foram realizadas em triplicatas, utilizando o valor médio.

4.3.4 Condutividade

A medição da condutividade elétrica é um procedimento muito sensível para soluções iônicas, pois qualquer espécie iônica com carga elétrica presente numa solução, contribuirá para a condutância total. No tratamento de água, considera-se este parâmetro para a noção sobre a quantidade de metais possíveis presentes em água de uma forma mais ágil e rápida. A condutividade é normalmente adotada para

indicar a salinidade e não teor de metais, olhar a literatura No presente estudo, esta medição foi realizada pelo aparelho fabricado pela marca Digimed, modelo DM-32.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados para caracterização do efluente sintético de acabamento, bem como os experimentos de coagulação e floculação para os diversos coagulantes utilizados: sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e Acquafloc. Serão apresentados também a condição ótima para cada coagulante frente aos ensaios dos parâmetros de DQO, turbidez, pH e condutividade e frente a isso, será apresentado o melhor coagulante para o efluente de acabamento molhado.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SIMULADO DE ACABAMENTO

A composição que mais se aproximou da DQO de um efluente real da etapa de acabamento de curtume foi a de 60% em relação a massa de reagentes utilizado no estudo de PICCIN (2013). A Tabela 7 apresenta os resultados da caracterização do efluente simulado e de um efluente industrial (AQUIM, 2004; MELLA & GUTTERRES, 2017).

Tabela 7. Caracterização dos efluentes industrial e sintético.

Parâmetro	Efluente Industrial	Efluente Sintético
pH	6,73	6,10
DQO (mg L ⁻¹)	7.744	7.952
Turbidez (NTU)	500	265
Condutividade(mS cm ⁻¹)	3,760	2,498

Fonte: (MELLA 2018; GUTTERRES, 2015)

Os resultados de pH e DQO do efluente industrial e do efluente sintético foram muito próximos, devido à semelhança dos produtos utilizados e a percentagem de resíduos no efluente final.

O resultado do parâmetro turbidez e condutividade estão na mesma ordem de grandeza, possíveis de serem comparados. A pequena diferença observada nos resultados pode ser devido ao possível reaproveitamento do efluente industrial em outras etapas, aumentando o valor da turbidez final.

5.2. TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

5.2.1 Sulfato de Alumínio

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o coagulante sulfato de alumínio baseado nos parâmetros de DQO, redução da DQO, turbidez, pH final e condutividade do efluente bruto e após o tratamento.

Tabela 8. Resultados dos parâmetros da coagulação com sulfato de alumínio.

Amostra	Conc. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	pH inicial	DQO	Redução DQO %	Turbidez	pH final	Condutividade
Bruto	0	6	8076	-	264		2,498
1	1200	6	6842	15	2165	4,33	2,711
2	1600	6	4290	47	852	4,15	2,677
Bruto	0	8	7994	-	226		2,281
3	1000	8	6698	16	121	5,00	2,817
4	1400	8	5196	35	201	4,42	2,762
5	1400	8	5298	34	116	4,44	2,814
6	1400	8	5648	29	117	4,44	2,736
7	1800	8	2994	63	237	4,30	2,748
Bruto		10	8179	-	166		2,887
8	1200	10	7459	9	670	5,85	3,086
9	1600	10	5067	38	524	5,08	3,044

Fonte: Autoria própria

Concentração (mg L^{-1}); DQO: Demanda Química de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$); Turbidez (NTU); Condutividade: mS.cm^{-1}

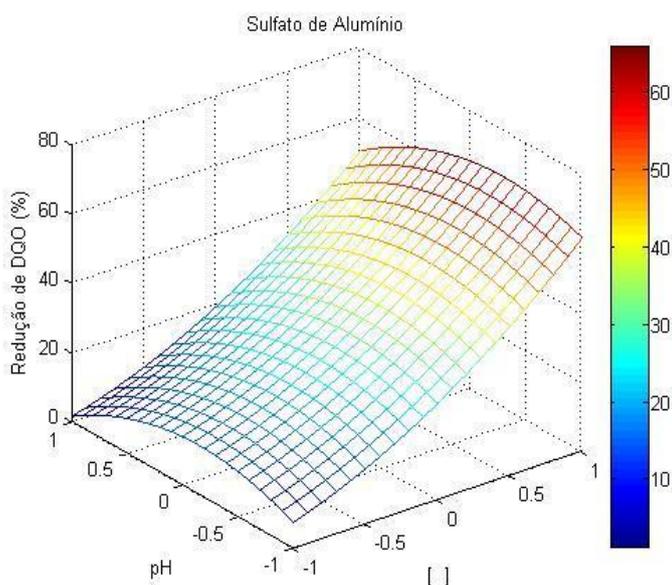
De acordo com a Tabela 8, pode-se observar que com o aumento da concentração de coagulante sulfato de alumínio com o pH constante, a remoção de DQO aumenta.

Pode-se destacar também que quanto maior a concentração de coagulante, mais brusca foi a queda de pH. Esta queda no pH acredita-se ser pela baixa alcalinidade da amostra, pois a existência da alcalinidade no meio age como tampão para o sistema.

Pode-se observar que a melhor redução de DQO foi obtida em pH 8 e concentração de 1800 mg L^{-1} de coagulante. No entanto, as melhores concentrações que o efluente apresentou menor turbidez foram de 1000 e 1400 mg L^{-1} em pH 8.

Após a obtenção dos resultados de redução de DQO, criou-se o gráfico de superfícies de resposta para o sulfato de alumínio, utilizando o MATLAB (Figura 6).

Figura 6. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.



Fonte: Autoria própria

A figura 6 mostra a superfície de resposta obtida para a redução de DQO. Através da superfície é possível concluir que com o aumento da concentração de coagulante sulfato de alumínio ocorre o aumento da redução de DQO para qualquer faixa de pH. Desta forma, a concentração ótima para o coagulante sulfato de alumínio foi a de maior concentração estudada, ou seja, 1800 mg L⁻¹. Em relação ao eixo do pH, a redução de DQO ocorre de forma mais eficiente no ponto 0 (pH 8) para todas as concentrações de coagulantes testadas.

5.2.3 Cloreto Férrico

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para o coagulante cloreto férrico baseado nos parâmetros de DQO, redução da DQO, turbidez, pH final e condutividade do efluente bruto e após o tratamento.

Tabela 9. Resultados dos parâmetros da coagulação com cloreto férrico.

Amostra	Conc FeCl ₃	pH inicial	DQO	Redução DQO %	Turbidez	pH final	Condutividade
Bruto	0	6	8447	-	308	-	1,903
10	1200	6	6245	26	627	3,73	2,377
11	1600	6	3632	57	350	3,40	2,544
Bruto	0	8	8210	-	215	-	2,281
12	1000	8	4594	44	215	4,69	2,261

13	1400	8	5051	38	526	4,00	2,584
14	1400	8	5062	38	510	3,73	2,583
15	1400	8	5072	38	546	3,91	2,645
16	1800	8	3148	62	282	3,32	2,464
Bruto		10	8117	-	163	-	2,487
17	1200	10	4393	46	173	4,50	2,799
18	1600	10	4475	45	450	4,00	2,896

Fonte: Autoria própria

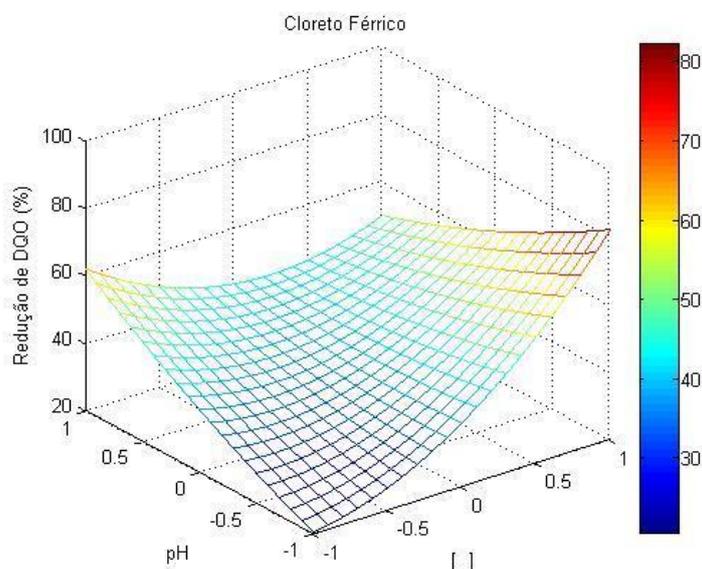
Concentração (mg L^{-1}); DQO: Demanda Química de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$); Turbidez (NTU); Condutividade: mS.cm^{-1}

O Parâmetro DQO mostra que as taxas de remoção variaram de 26% até 62%. Em pH 6, o aumento da concentração promove um aumento na remoção de DQO. No entanto, o mesmo não ocorre para o pH 8, visto que em concentração de 1000 ppm a redução é de 44% e para a concentração de 1400 mg L^{-1} a redução é 38%. Acreditamos que esta redução está relacionada com a não desestabilização dos colóides, podendo ser visto pelo aumento da turbidez, ou seja, as partículas estão estáveis e não conseguem se agregar, gerando um aumento na turbidez e na condutividade (pela grande quantidade de íons em solução).

Pode-se destacar para a concentração de 1800 mg L^{-1} e pH 8 que a redução da DQO gerou uma diminuição da turbidez (comparando com a concentração de 1400 ppm e pH 8), visto que as partículas desestabilizaram e ocorrendo a precipitação. A condutividade dos íons também diminui quando comparado à concentração de 1400 mg L^{-1} , provavelmente pela precipitação dos íons.

Após a obtenção dos resultados de redução de DQO, criou-se o gráfico de superfícies de resposta para o cloreto férrico, utilizando o MATLAB.

Figura 7. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.



Fonte: Autoria própria

A figura 7 mostra a superfície de resposta obtida para a redução de DQO do cloreto férrico. Através da superfície de resposta é possível concluir que a redução da DQO tende para dois lados, no entanto, a maior remoção de DQO (em torno de 80%) está na coordenada 1 para a concentração e coordenada -1 para o pH, ou seja, a condição ótima para o cloreto férrico é a concentração de 1800 mg L^{-1} e pH 6.

5.2.3 Sulfato ferroso

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para o coagulante sulfato ferroso baseado nos parâmetros de DQO, redução da DQO, turbidez, pH final e condutividade do efluente bruto e após o tratamento.

Tabela 10. Resultados dos parâmetros da coagulação com sulfato ferroso.

Amostra	Conc. FeSO_4	pH inicial	DQO	Redução DQO %	Turbidez	pH final	Condutividade
Bruto	0	6	8859	-	227		2,31
19	1200	6	7795	12	268	5,69	2,255
20	1600	6	7839	12	317	5,62	2,255
Bruto	0	8	8671	-	220		2,274
21	1000	8	8615	0,6	182	7,03	2,576
22	1400	8	8283	4,5	208	6,59	2,471
23	1400	8	8305	4,2	207	6,49	2,399
24	1400	8	8460	2,4	205	6,52	2,342
25	1800	8	8260	4,7	243	6,50	2,365
Bruto		10	9059	-	185		2,417

26	1200	10	8327	8,1	189	7,10	2,448
27	1600	10	8061	11	192	6,88	2,473

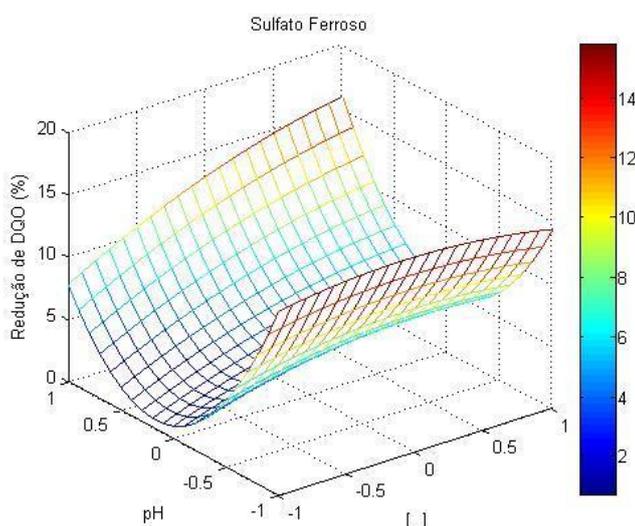
Fonte: Autoria própria

Concentração (mg L^{-1}); DQO: Demanda Química de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$); Turbidez (NTU); Condutividade: mS.cm^{-1}

De acordo com a Tabela 10, pode-se observar que a remoção máxima de DQO foi de 12%. Este resultado já era esperado, visto que no teste de jarros não houve sedimentação do lodo. Embora a turbidez final tenha resultado em um valor baixo, o coagulante não foi eficaz para a remoção do material orgânico.

A partir dos resultados obtidos, criou-se a superfície de resposta para o sulfato ferroso, conforme pode ser visualizado na figura 8.

Figura 8. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.



Fonte: Autoria própria

A figura 8 mostra a superfície de resposta do planejamento experimental de Doehlert obtida para a redução de DQO. Através da superfície de resposta é possível concluir que há duas condições boas: A primeira condição é onde a superfície apresenta um pico, onde está na coordenada 1 da concentração, ou seja em 1800 mg L^{-1} , e na coordenada 1 do pH, ou seja, em pH 10. A segunda condição é na coordenada -1 do pH, ou seja, em pH 6, mostrando que em qualquer concentração a redução de DQO é aproximadamente constante.

5.2.4 Acquafloc

Por fim, a Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para o coagulante Acquafloc baseado nos parâmetros de DQO, redução da DQO, turbidez, pH final e condutividade do efluente bruto e após o tratamento.

Tabela 11. Resultados dos parâmetros para o coagulante Acquafloc.

Amostra	Conc. Acquafloc	pH inicial	DQO	Redução DQO %	Turbidez	pH final	Condutividade
Bruto	0	6	8035	-	244		1,869
28	1200	6	6512	19	814	5,30	2,205
29	1600	6	5175	36	805	5,01	2,225
Bruto	0	8	8035	-	208		2,815
30	1000	8	7089	12	472	6,99	2,703
31	1400	8	6800	15	553	6,39	2,715
32	1400	8	6883	14	559	6,33	2,627
33	1400	8	6646	17	579	6,48	2,653
34	1800	8	4475	44	472	5,78	2,680
Bruto		10	8364	-	181		2,620
35	1200	10	6800	19	213	6,73	2,679
36	1600	10	6512	22	252	6,96	2,732

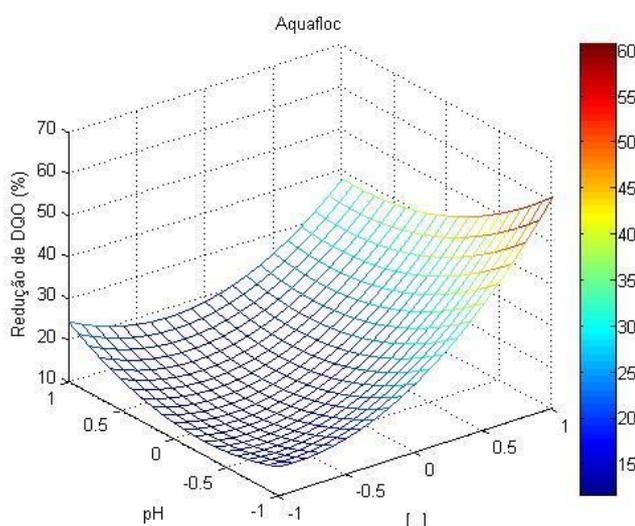
Fonte: Autoria própria

Concentração (mg L^{-1}); DQO: Demanda Química de oxigênio ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$); Turbidez (NTU); Condutividade: mS.cm^{-1}

O Parâmetro DQO mostra que as taxas de remoção variaram de 12% até 44%. Conforme é mostrado na Tabela 11, o aumento da concentração da dosagem de coagulante promoveu o aumento na remoção de DQO.

A vantagem do coagulante Acquafloc foi a constância do pH final, ou seja, o coagulante não consumiu a alcalinidade do meio. A figura 9 apresenta a superfície de resposta para o coagulante Acquafloc.

Figura 9. Superfície de resposta: Redução de DQO (%), pH inicial e concentração.



Fonte: Autoria própria

A figura 9 mostra a superfície de resposta obtida para a redução de DQO com o coagulante Acquafloc. Através da figura é possível concluir que a condição ótima do coagulante Acquafloc apresenta um pico na coordenada 1 da concentração e -1 para o pH, ou seja, a melhor condição é observada na concentração de 1800 mg L^{-1} e pH 6.

5.3 CONDIÇÕES ÓTIMAS

Após gerar as superfícies de resposta dos coagulantes e determinar a melhor condição para cada coagulante, gerou-se a Tabela 12 com os resultados de cada coagulante.

Tabela 12. Comparativo entre os coagulantes e suas respectivas condições ótimas.

Coagulante	pH	Concentração (mg L^{-1})	Eficiência remoção DQO(%)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	8	1800	63
FeCl_3	6	1800	~70
FeSO_4	10	1800	~15
Acquafloc	6	1800	~60

Fonte: Autoria própria

Conforme pode ser observado na Tabela 12, a condição definida como sendo a “ótima” para o coagulante sulfato ferroso foi a de concentração 1800 mg L⁻¹ e pH 10. No entanto, o coagulante apresentou duas condições boas: 1400 mg L⁻¹ com pH 6 e 1800 mg L⁻¹ com pH 10. A escolha deu-se observando o conjunto dos parâmetros obtidos. Como a redução de DQO foi aproximadamente a mesma em ambas as condições (11-12%), outro parâmetro foi escolhido para ser analisado. O segundo parâmetro utilizado para o desempate foi a turbidez, enquanto em pH 6 a turbidez final foi de 317, em pH 10 a turbidez foi de 192, ou seja, um valor significativamente menor. Desta forma, escolheu-se a concentração de 1800 mg L⁻¹ e pH 10 para o coagulante sulfato ferroso.

Após o estudo dos coagulantes a partir das superfícies de respostas, encontrando a concentração e o pH ótimo de cada coagulante, foram repetidos os ensaios em Jar-Test com as melhores condições de cada coagulante, visando obter a veracidade da projeção do gráfico da superfície de resposta, frente a direção da região onde o redução máxima de DQO era esperada.

A Tabela 13 mostra os resultados da redução da DQO, turbidez final do efluente e volume de lodo das concentrações ótimas de cada coagulante.

Tabela 13. Resultados obtidos para as condições ótimas dos coagulantes.

Coagulante	Conc. (mg L ⁻¹)	pH inicial	DQO	Redução DQO %	Turbidez	Volume lodo
Bruto	0	8	7994	0	226	0
Al ₂ (SO ₄) ₃	1800	8	2994	63%	237	100
Bruto	0	6	8637	0	351	0
FeCl ₃	1800	6	2696	69%	143	300
Bruto	0	10	7972	0	165	0
FeSO ₄	1800	10	7074	11%	220	N formou
Bruto	0	6	8637	0	351	0
Acquafloc	1800	6	3228	63%	305	290

Fonte: Autoria própria

Conforme podemos observar na Tabela 13, as reduções de DQO nas condições ótimas previstas pelos gráficos de MSR foram confirmadas. Os gráficos de MSR mostraram que a melhor condição para o cloreto férrico em pH 6 seria a concentração de 1800 mg L⁻¹, como nos experimentos a concentração máxima em pH

6 foi de 1600 (obtendo uma dedução de 57%), repetimos o teste com o mesmo pH, no entanto a concentração de coagulante adicionada foi de 1800 mg L⁻¹ para confirmarmos a previsão do gráfico. Como pode-se observar, a redução de DQO de cloreto férrico em pH 6 e concentração de 1800 foi de 69%, confirmando o que a superfície de resposta previu.

O mesmo caso ocorreu para o coagulante Acquafloc, a concentração máxima realizada em pH 6 foi de 1600 mg L⁻¹ (redução de 36%), enquanto que o gráfico previu a concentração ótima sendo 1800 mg L⁻¹. Refazendo o mesmo teste, mas com a concentração de 1800 ppm, obtivemos uma redução de 63%.

Para o coagulante sulfato de alumínio não precisou refazer o teste, visto que a condição ótima foi a de pH 8 e concentração de 1800 mg L⁻¹, sendo esta a concentração máxima realizada no teste de pH 8.

O coagulante sulfato ferroso teve duas condições ótimas, no entanto, a condição ótima escolhida foi para o pH 10 e concentração de 1800 mg L⁻¹, devido a obtenção da menor turbidez para o efluente final. Como pode-se observar, a redução de DQO não foi significativa, mas já era de se esperar que a redução de DQO fosse baixa, visto que o coagulante não formou nem lodo, ou seja, as partículas continuaram estabilizadas.

Por fim, para a escolha do melhor coagulante de todos, foram repetidos novamente as condições ótimas de cada coagulante, no entanto, na etapa lenta do teste de jarros, foi adicionado a mesma concentração do floculante FX AS 6, 8 ppm, em todos os testes. O floculante foi adicionado visando ajudar no aumento dos flocos e na remoção da DQO.

Na tabela 14 encontram-se os resultados analisados para cada etapa ótima de cada coagulante.

Tabela 14. Resultados obtidos após a adição do floculante FX AS6 na melhor condição de cada coagulante.

Amostra	Coag.	Conc. mg L ⁻¹	pH inicial	DQO	Redução DQO%	Turbidez	pH final	Cond.	Volume lodo
Bruto			8	8272		177		2,33	
37	Al ₂ (SO ₄) ₃	1800	8	2740	67	90	3,96	2,5	170
Bruto			6	8327		238		2,33	
38	FeCl ₃	1800	6	2341	72	151	3,25	2,73	380
Bruto			10	7972		165		2,33	

39	FeSO ₄	1800	10	6908	13	231	5,18	2,51	Não formou
Bruto			6	8327		238		2,33	
40	Acquafloc	1800	6	2940	65	372	4,42	2,45	250

Fonte: Autoria própria

Concentração (mg.L⁻¹); DQO: Demanda Química de oxigênio (mg.L⁻¹ O₂); Turbidez (NTU); Cond. = Condutividade: mS.cm⁻¹

De acordo com a Tabela 14, pode-se observar que as maiores reduções de DQO foram com os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, 72% e 67%, respectivamente. Essas remoções foram muito semelhantes, visto que existem outros parâmetros que podem contribuir para a melhor escolha do coagulante. Quando se observa a turbidez, o pH final, volume do lodo e a condutividade, nesses parâmetros, o coagulante sulfato de alumínio foi mais eficiente, visto que quanto menor a turbidez de um efluente tratado, menor volume de lodo e menor condutividade, melhor estará o efluente para as etapas subsequentes. Podemos observar também que o floculante FX AS6 proporcionou uma melhora nas remoções de DQO para todos os coagulantes e uma redução da turbidez para o sulfato de alumínio. Uma vez que ele é um polímero de alta massa molecular que contribui para a desestabilização das cargas e o aumento do floco para uma melhor sedimentação.

Portanto, embora o coagulante sulfato de alumínio tenha apresentado uma redução DQO um pouco inferior ao cloreto férrico, este se mostrou mais eficiente nos demais parâmetros analisados. Desta forma, o coagulante escolhido para o tratamento deste efluente foi o sulfato de alumínio, na concentração de 1800 mg L⁻¹ e pH 8.

6. ANÁLISE DE CUSTO

Com o objetivo de proporcionar uma visão dos aspectos econômicos envolvidos na aplicação do melhor coagulante utilizado - sulfato de alumínio - no tratamento de efluente da etapa de acabamento molhado, calculou-se o custo dos reagentes utilizados para o tratamento de um curtume de porte médio que consome em média 4 m³ de água por tonelada de pele.

Para o cálculo dos custos envolvidos, utilizou-se as equações 5 e 6, para o coagulante sulfato de alumínio. A equação 5 mostra que para encontrar a concentração ótima do coagulante em Kg/ m³, utilizou-se a concentração ótima em mg/L e em seguida, modificando as unidades, encontrou-se o resultado final. Para o coagulante FX AS6 utilizou-se a mesma equação.

$$Conc. \acute{o}tima = 1800 \frac{mg}{L} \cdot \frac{1g}{1000 mg} \cdot \frac{1 Kg}{1000 g} \cdot \frac{1000L}{1 m^3} = 1,8 \frac{Kg}{m^3} \quad Eq. 5$$

Após encontrar a concentração ótima, em Kg/ m³, utilizou-se a equação 6 para calcular o custo de coagulante/floculante por tonelada de pele. Utilizou-se como exemplo o coagulante sulfato de alumínio, cujo mesmo tem um custo de R\$ 4,00 por Kg. Para encontrar o custo de floculante por tonelada de pele, utilizou-se a mesma equação 6.

$$\begin{aligned} & \text{Custo} \frac{(R\$)}{t \text{ pele}} \\ &= Conc. \acute{o}tima \left(1,8 \frac{Kg}{m^3} \right) \cdot Vaz\tilde{a}o \left(\frac{4m^3}{1 t \text{ pele}} \right) \cdot \text{custo coagulante} \left(\frac{4,00}{Kg} \right) \\ &= \frac{28,80}{1 t \text{ pele}} \end{aligned}$$

Equação 6

A Tabela 15 apresenta os custos do coagulante sulfato de alumínio e do floculante FX AS6.

Tabela 15. Custos envolvidos com os reagentes utilizados no tratamento coagulação/floculação.

Coagulante/floculante	Sulfato de alumínio	FX AS6
Vazão/ t pele	4 m ³ /t pele	4 m ³ / t pele

Custo do coagulante/ Kg	4,00	11,90
Concentração ótima de coagulante/floculante	1,8 Kg/m ³	0,008
Custo estimado (R\$)/ t de pele	28,80/ t de pele	0,38 / t de pele
Custo total (coagulante + floculante) /t pele	29,18 / t pele	

Fonte: Autoria própria.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos foram analisados quanto aos parâmetros pré-estabelecidos e chegou-se às seguintes conclusões:

- O planejamento Doehlert é uma ferramenta de otimização adequada e vantajosa, por ser facilmente aplicada nas variáveis experimentais, necessitando de poucos experimentos, avaliando os parâmetros que mais influenciam para a redução de DQO. Sua aplicação permitiu obter informações sobre os fatores mais significativos e avaliar as interações entre as variáveis.
- A partir da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode-se obter a modelagem dos dados em dos função das variáveis independentes, concentração de coagulante e pH, e a descrição do comportamento da DQO frente às variáveis.
- Por meio da análise do gráfico obtido a partir da equação prevista pela MSR, conclui-se que as condições ótimas para cada coagulante foram: sulfato de alumínio: pH 8, concentração 1800 mg L⁻¹; cloreto férrico: pH 6, concentração 1800 mg L⁻¹; sulfato ferroso: pH 10, concentração 1800 mg L⁻¹ e Acquafloc: pH 6, concentração de 1800 mg L⁻¹.
- O segundo teste de jarros (Jar-Test) nas condições ótimas permitiu corroborar as condições previstas pelo modelo. Através desse segundo teste de jarros concluímos que o gráfico projetado a partir da equação da superfície de resposta foi satisfatório, dado que indicou a direção da região onde a redução máxima de DQO era esperada de forma eficiente.
- A adição de 8 mg L⁻¹ do floculante FX AS6 proporcionou uma melhora nas remoções de DQO para todos os coagulantes e uma redução da turbidez para o sulfato de alumínio. Os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio demonstraram ser uma ótima opção para o tratamento do efluente, onde a melhor condição para os referidos coagulantes foram: pH 6 e concentração de 1800 mg L⁻¹ para o cloreto férrico e pH 8 e concentração 1800 mg L⁻¹ para o sulfato de alumínio.
- Embora os coagulantes apresentem desempenhos semelhantes na redução da DQO, o sulfato de alumínio apresentou desempenho superior ao cloreto férrico quanto aos parâmetros: volume de lodo, turbidez, condutividade e pH do efluente final.

Desta forma, o agente coagulante sulfato de alumínio (concentração de 1800 mg L⁻¹ e pH 8 do efluente) apresentou-se como mais promissor para a utilização no tratamento do efluente de curtume na etapa de acabamento molhado.

REFERÊNCIAS

ABREU-LIMA, G. J. **Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar defloculação e filtração em tratamento de água e esgoto.** 2007. Tese de Doutorado. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

ABQTIC (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E TÉCNICOS INDÚSTRIA DO COURO). Estância Velha, RS,: Guia brasileiro do couro 2003.

APHA/AWWA.; Standard Methods for the examination of water and wastewater. In: CLESCERI, L.S, GREENBREG, E.; EATON, A.D. (Ed). American public health association. 20 th ed. Washington, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** American Public Health Association., 2005.

AMORIM, Lara Letícia Galdino; VARGAS, Kátia Pontes; DE JESUS, Eleonora Henriques Amorim. Análise de eficiência do sistema de lodo ativado no tratamento de efluentes de um curtume na cidade de Uberlândia-MG. In: **Anais do V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte.** p. 1-15.

AMUDA, O. S.; AMOO, I. A.; AJAYI, O. O. Performance optimization of coagulant/flocculant in the treatment of wastewater from a beverage industry. *Journal of hazardous materials*, v. 129, n. 1-3, p. 69-72, 2006.

ANJOS, Patrícia Schacker dos. Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume. 2016.

ANDRIOLI, E.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. A tecnologia de ozonização no tratamento de efluentes de curtume. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis.** 2014.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Indústria do Couro–Análises químicas da pele e do banho nos processos de ribeira e curtimento. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA.** 2004.

AQUIM, Patrice Monteiro de. Balanço de massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento. 2004.

AQUIM, P. M. et al. Balanço de massa nos processos de ribeira e curtimento. In: **Congresso FLATIQ, Buenos Aires, Argentina**. 2004.

BEZERRA, Marcos de Almeida. Aplicação de matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para determinação de cobre usando Espectrometria de absorção atômica com chama. 2003.

CLASS, Isabel Cristina; MAIA, Roberto Augusto Moraes. Manual básico de resíduos industriais de curtume. **Porto Alegre, SENAI/RS**, 1994.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo. Métodos e técnicas de tratamento de água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 107-107, 2006.

ECKENFELDER, William Wesley. **Industrial water pollution control**. McGraw-Hill, 1989.

GANEM, Roseli Senna. Curtumes: aspectos ambientais. 2007.

GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GUTTERRES, M. Efeito do curtimento sobre a microestrutura dérmica. **Revista do Couro Abqtic, Estância Velha**, v. 26, p. 56-59, 2003.

GUTTERRES, Mariliz. Desenvolvimento sustentável em curtumes. **Revista Tecnicouro**, v. 25, n. 9, p. 108-119, 2004.

GUTTERRES, Mariliz. A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. **Porto Alegre, Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais Ltda**, p. 257, 2008.

GUTTERRES, Mariliz et al. Characterization of raw wastewater from tanneries. **J. Soc. Leather Technol. Chem.**, v. 99, n. 6, p. 280-287, 2015.

IBGE. (2017). Pesquisa Trimestral do couro. *Diretoria de pesquisas, coordenação agropecuária*.

IE/PAC, U. (1994). Tudo Limpo. *Revista Courobusiness, ano V, mar/abr 2002, edição Nº 21*.

IULTCS. (2012). Typical pollution values related to conventional tannery processes. *IUE*, abril/2012a.

MELLA, Bianca et al. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, n. 2, p. 133-140, 2018.

MELO, Izabelly Menino; ZANATTA, Marizandra. **Utilização do fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI na remoção de Cromo VI de efluente de galvanoplastia**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

NOVAES, C. G. et al. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta-parte i: variáveis de processo. **Rev. Virtual Quim**, v. 9, p. 1184-1215, 2017.

NOVAES, Cleber Galvão et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta-Parte II: Variáveis de Mistura. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, 2018.

ORTIZ-MONSALVE, Santiago et al. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 437-451, 2017.

PACHECO, J. W. (2005). *Guia Técnico Ambiental de Curtumes*. São Paulo: CETESB.

PACHECO, José Wagner Faria. Curtumes. **São Paulo: CETESB**, v. 76, 2005.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PICCIN, Jeferson Steffanello. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corante. 2013.

RODRIGUES, Paulo Henrique. **Comparação do processo de coagulação/floculação utilizando os coagulantes policloreto de alumínio e sulfato de alumínio no tratamento de um efluente têxtil**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RUBILAR, Cirdelene Sincoski et al. **Clarificação química com coagulante P_{Ga}21Ca e fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluente de curtume**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RUSCHEL, Carla FC et al. OTIMIZATION OF TRANSESTERIFICATION DOUBLE STEP PROCESS (TDSP) TO THE PRODUCTION OF BIODIESEL THROUGH DOEHLERT EXPERIMENTAL DESIGN. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 267-272, 2016.

SERRA, Jose Roberto; OLIVEIRA, OJ de. Um estudo inicial sobre a oportunidade de aproveitamento de resíduos de raspas de couro na produção de pisos. **XIII SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, Bauru, 2006.

SOUZA, Carla Núbia de. **Tratamento primário de efluentes brutos de curtume quimicamente aprimorado por sedimentação**. 2007. 100 f. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais)-Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

TAKI FILHO, Paulo Kiyoshi. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TEÓFILO, Reinaldo F. et al. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 2006.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.

ZIMPEL, Fredy. Desempenho de coagulantes combinados para tratamento de efluentes de curtume. 2013.