



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Viabilidade técnica de recuperação do sulfato de alumínio através do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma empresa de papel e celulose**

*Autora: Bruna Dal Bello*

*Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Caroline Borges Agustini*

Porto Alegre, maio de 2022

Autora: Bruna Dal Bello

# Viabilidade técnica de recuperação do sulfato de alumínio através do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma empresa de papel e celulose

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química*

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Caroline Borges Agustini

Banca Examinadora:

Professora Associada, Liliana Amaral Féris, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Professor Adjunto, Edson Cordeiro do Valle, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Porto Alegre

2022

## AGRADECIMENTOS

Sozinhos não somos nem metade daquilo que podemos ser em conjunto nos auxiliando mutuamente. Por esse motivo, venho por meio deste espeço, agradecer a todas as pessoas que me auxiliaram e colaboraram para que este trabalho fosse possível.

Agradeço à minha orientadora Caroline que aceitou o desafio em orientar esse projeto de conclusão de curso, mesmo sabendo das limitações e desafios que iríamos encontrar. Obrigada pelo suporte, orientação, atenção e palavras de incentivo.

Agradeço também à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a todos os professores da Engenharia Química pelo ensino de excelência e gratuito oferecido.

Agradeço aos meus pais, por sempre me apoiarem e serem meu porto seguro. Obrigada pela compreensão nos meus períodos de ausência e por todo o suporte durante os momentos de tensão. As palavras de coragem, carinho e amor foram fundamentais para a conclusão dessa trajetória.

Aos meus amigos de UFRGS, em especial Djennifer, Gabriela, Isabelle, Larissa, Raul e Renê por tornarem a caminhada mais leve e significativa. Obrigada pela parceria nos estudos, troca de experiências e apoio durante esses cinco anos de graduação.

Agradeço também à minha Coordenadora de Engenharia de Processos, Andrea Rodriguez Sarmiento Busnello pela oportunidade de estágio e por possibilitar a realização desse trabalho. Além disso, estendo os agradecimentos à toda equipe: Adilson, Eliane, José Luiz, Liège e Thiago. Obrigada por todos os aprendizados na área e por bons momentos vividos.

Agradeço aos meus colegas de estágio, à assistente de laboratório Vivian Bischoff e aos laboratoristas Carmella, Fernanda, Guilherme e Tainara e a todos os operadores da Estação de Tratamento de Efluentes da CMPC.

Ademais, são inúmeras pessoas que me auxiliarem com palavras de afeto e estímulos, que diretamente ou indiretamente, fizeram parte da minha formação e cooperaram para que este trabalho fosse realizado. Só tenho a agradecer a todos vocês, muito obrigada!

## RESUMO

Indústrias de papel e celulose geram grandes volumes de efluentes líquidos que necessitam de tratamento eficiente antes de serem lançados no corpo d'água receptor. Nas etapas finais desse tratamento, pode-se utilizar o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) como agente coagulante. O  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  quando acrescentado à água libera os cátions  $\text{Al}^{+3}$  que neutralizam as cargas negativas das impurezas e atraem material particulado inorgânico, bactérias, vírus e outros organismos potencialmente prejudiciais aos humanos, para ajudar na filtração. Contudo, a adição desse coagulante inorgânico em excesso, além da produção de lodo com hidróxido metálico, provoca o aumento da concentração de alumínio na água tratada. Diante disso, a fim de minimizar o impacto ambiental e econômico da geração de resíduos, aliado com a possibilidade de reutilizar o coagulante no processo, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar a viabilidade técnica da recuperação do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a partir da acidificação do lodo com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Esse lodo foi oriundo do tratamento terciário da ETE de uma empresa de papel e celulose, localizada na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Para alcançar esse objetivo, se utilizou o equipamento *Jar Test* para simular as condições operacionais de recuperação, analisando pH, tempo de acidificação e velocidade de rotação. Foi obtida redução ótima do volume de lodo em torno de 73,6%, nas condições de pH 2, tempo de acidificação de 10 minutos e velocidade de rotação em 150 rpm. A recuperação de alumínio foi elevada, cerca de 85,5% nessas mesmas condições. Os ensaios prévios da eficiência do coagulante recuperado frente ao coagulante comercial foram realizados de maneira indireta. O efluente tratado com coagulante recuperado (CR) em três ou mais vezes a quantidade em volume de coagulante comercial (CC) possibilitou uma eficiência semelhante ao produto comercial na remoção de cor aparente e DQO, mantendo os resultados dentro dos limites de controle da empresa e da legislação. Concluiu-se, portanto, que é possível recuperar o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  através da acidificação do lodo e reaproveitar esse coagulante no sistema. Ademais, com a diminuição da geração de lodo, se espera uma diminuição nos custos de transporte, disposição final e eventuais riscos de poluição no meio ambiente, o que se torna imprescindível para fomentar a sustentabilidade e propiciar maior produtividade e competitividade ao setor.

**Palavras-chave:** lodo de ETE, sulfato de alumínio, coagulante, reciclagem.

## ABSTRACT

Paper and pulp industries generate great amounts of wastewater that need efficient treatment before they are released into the receiving water body. In the final stages of this treatment, aluminum sulfate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) can be used as a coagulant agent.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  when added to water releases  $\text{Al}^{+3}$  cations that neutralize the negative charges of impurities and attract inorganic particulate matter, bacteria, viruses and other organisms potentially harmful to humans, to help with filtration. However, the addition of this inorganic coagulant in excess, in addition to the production of sludge with metal hydroxide, causes an increase in the aluminum concentration in the treated water. Therefore, in order to minimize the environmental and economic impact of waste generation, combined with the possibility of reusing the coagulant in the process, this study worked with the objective of evaluating the technical feasibility of recovering the  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  coagulant from the acidification of the sludge with acid sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). This sludge came from the tertiary treatment of the ETE of a pulp and paper company, located in the metropolitan region of Porto Alegre, Rio Grande do Sul. To achieve this objective, the *Jar Test* equipment was used to simulate the operational conditions of recovery, analyzing pH, time of acidification and speed of rotation. Optimal reduction of the sludge volume was obtained around 73,6%, under conditions of pH 2, acidification time of 10 minutes and rotation speed of 150 rpm. The recovery of aluminum was high, about 85,5% under the same conditions. The previous tests of the efficiency of the recovered coagulant against the commercial coagulant were carried out indirectly. The effluent treated with recovered coagulant (CR) three or more times at the quantity of volume of commercial coagulant (CC) made it possible to have a similar efficiency to the commercial product in the removal of apparent color and chemical oxygen demand (COD), keeping the results within control limits of the company and the legislation. It is concluded, therefore, that is possible to recover the  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  through the acidification of the sludge and reuse of this coagulant in the system. In addition, with the decrease in sludge generation, a decrease in transportation costs, final disposal and eventual risks of pollution in the environment is expected, what becomes essential to promote sustainability and promote greater productivity and competitiveness in the sector.

**Keywords:** ETE sludge, aluminum sulfate, coagulant, recycling.

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Representação de uma fábrica de celulose .....	4
<b>Figura 2:</b> Processo de recuperação de coagulantes por via ácida proposto por Fulton.....	11
<b>Figura 3:</b> Leito de biofilme móvel (MBBR – <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i> ).....	13
<b>Figura 4:</b> Flotador do tratamento terciário. ....	15
<b>Figura 5:</b> Influência do tempo de acidificação na concentração de Al recuperado.....	16
<b>Figura 6:</b> Ensaio de simulação em jarros do efluente bruto.....	22
<b>Figura 7:</b> Percentagem de recuperação do alumínio em cada experimento.....	24
<b>Figura 8:</b> Percentagem de recuperação de coagulante versus geração de lodo. ....	25
<b>Figura 9:</b> Separação do resíduo e CR em pH 2,5 e pH 2,0 nos jarros. ....	25
<b>Figura 10:</b> Comparação na formação de espumas entre os experimentos com menor e maior fatores operacionais. ....	26
<b>Figura 11:</b> Ensaio 1 - Teste de jarros com CC, CR1, CR2.....	29
<b>Figura 12:</b> Ensaio 1 - Teste de jarros comparando CC e CR3 .....	29
<b>Figura 13:</b> Ensaio 2 - Teste de jarros com CC, CR2, CR3 e CR4.....	32

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Padrões de emissão em função da vazão – CONSEMA nº 355/2017. ....	9
<b>Tabela 2:</b> Matriz de planejamento do experimento 2 <sup>3</sup> . ....	17
<b>Tabela 3:</b> ANOVA de um projeto experimental com três fatores. ....	18
<b>Tabela 4:</b> Definição dos 3 fatores de controle. ....	20
<b>Tabela 5:</b> Identificação das condições experimentais propostas. ....	21
<b>Tabela 6:</b> Resultado da análise estatística: ANOVA. ....	27
<b>Tabela 7:</b> Tabela resumo referente à recuperação de Al nos diferentes níveis dos três fatores analisados. ....	28
<b>Tabela 8:</b> Ensaio 1 - Condição inicial do efluente utilizado para comparação da eficiência CC versus CR. ....	28
<b>Tabela 9:</b> Ensaio 1 – Volumes adicionados para teste preliminar da eficiência do CR. ....	29
<b>Tabela 10:</b> Ensaio 1 – Comparação dos parâmetros do efluente tratado com CC e CR3 ..... 30	30
<b>Tabela 11:</b> Ensaio 2 - Condição inicial do efluente utilizado para comparação da eficiência CC versus CR. ....	31
<b>Tabela 12:</b> Ensaio 2 - Volumes adicionados para teste preliminar de eficiência do CR. ....	31
<b>Tabela 13:</b> Ensaio 2 - Comparação dos parâmetros do efluente tratado com CC e CR4 ..... 32	32
<b>Tabela 14:</b> Eficiência do CR frente ao CC para os parâmetros de turbidez, cor aparente, sólidos sedimentáveis e DQO do efluente tratado. ....	33

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AAS	Espectrometria de absorção atômica
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato de Alumínio
AOX	Organo-halogenados adsorvíveis
ARIP	Aterro de resíduos industriais perigosos
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cálcio
CC	Coagulante Comercial
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CR	Coagulante Recuperado
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fe	Ferro
H0	Hipótese nula
H1	Hipótese alternativa
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
ICP – OES	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
LACOURO	Laboratório de Estudos de Couro e Meio ambiente
MBBR	<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
Mg	Magnésio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na <sub>2</sub> S	Sulfeto de Sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Sódio
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
Ppm	Partes por milhão
Rpm	Rotações por minuto
SQ	Soma dos Quadrados
SS	Sólidos Suspensos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
2.1.1	OBJETIVO GERAL	2
2.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	3
3.2	EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	5
3.2.1	Operação de coagulação/floculação/sedimentação	6
3.2.2	Resíduos da sedimentação – geração de lodo	7
3.2.3	Características físico-químicas do efluente tratado	8
3.3	RECUPERAÇÃO DO $Al_2(SO_4)_3$ A PARTIR DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	9
3.3.1	Recuperação de $Al_2(SO_4)_3$ por via alcalina	9
3.3.2	Recuperação de $Al_2(SO_4)_3$ por extração com solventes orgânicos	10
3.3.3	Recuperação de $Al_2(SO_4)_3$ por via ácida	10
3.3.4	Possibilidade de aplicação do $Al_2(SO_4)_3$ recuperado	12
3.4	ÁREA DE ESTUDO	12
3.5	TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO E ANÁLISES DE EXPERIMENTOS	15
3.5.1	Fatores de controle	16
3.5.2	Planejamento experimental e matriz de experimentos	17
3.5.3	Análise de variância – ANOVA	17
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	19
4.1.1	Reagentes e materiais	19
4.1.2	Equipamentos	19
4.2	MÉTODOS	20
4.2.1	Coleta de amostra: lodo	20
4.2.2	Ensaio de acidificação e recuperação	20
4.2.3	Coleta de amostra: efluente bruto	21
4.2.4	Ensaio de Jar Test: eficiência CR	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO POR VIA ÁCIDA	24
5.1.1	Definição de parâmetros operacionais para realização dos ensaios	24
5.1.2	Resultados: ANOVA	27
5.2	ENSAIOS PRÉVIOS JAR TEST: CC <i>versus</i> CR	28
5.2.1	Condição inicial do efluente – Ensaio 1	28
5.2.2	Jar Test – Ensaio 1	28
5.2.3	Condição inicial do efluente – Ensaio 2	31
5.2.4	Jar Test – Ensaio 2	31

6 CONCLUSÃO	34
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	35
REFERÊNCIAS	36

## 1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um componente natural presente tanto na água de superfície quanto na subterrânea. Ademais, pode receber uma adição na forma solúvel, como sulfato de alumínio, nos processos de tratamento de água e efluentes. O sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) é um coagulante que quando acrescentado à água libera os cátions  $\text{Al}^{+3}$  que neutralizam as cargas negativas das impurezas e atraem material particulado inorgânico, bactérias, vírus e outros organismos potencialmente prejudiciais aos humanos, para ajudar na filtração. Contudo, a adição desse coagulante inorgânico em excesso, acarreta na produção de lodo com hidróxido metálico e o consequente aumento da concentração de alumínio na água tratada.

Desta forma, a toxicidade do alumínio é extremamente preocupante, por ser um fator limitante de crescimento das plantas na produção agrícola em solos ácidos (ECHART; MOLINA, 2001) e, conforme, Alcade (2001), em razão da exposição deste metal aos seres humanos, o alumínio também pode ter relação com o surgimento de doenças como transtornos mentais, tipos de esclerose múltipla e mal de Alzheimer.

Outrossim, o lodo gerado oriundo do tratamento com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na etapa de coagulação/sedimentação depois de redução da umidade necessita de alternativas ambientalmente adequadas para disposição, como aterros de resíduos sólidos industriais, incineração ou coprocessamento. Muitos projetos de estações de tratamento de efluentes não consideram a forma de destino dos lodos, dificultando o gerenciamento adequado dos resíduos e ocasionando a adoção de medidas de caráter emergencial e com elevado custo associado. O custo médio para se dispor resíduos em um ARIP (Aterro de Resíduo Industrial Perigoso) no Brasil é R\$ 200,00/m<sup>3</sup> de resíduo. Para uma empresa de celulose e papel de grande porte, que processa cerca de 14.000 toneladas por mês de lodo, esse custo pode chegar a quase R\$ 3 milhões/mês, representando 20% a 60% dos custos de operação de uma estação de tratamento (AGUSTINI; COSTA; GUTTERRES, 2018).

Por esse motivo, a fim de minimizar o impacto ambiental e econômico da geração de rejeitos, aliado com a possibilidade de reutilizar o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  no processo, há diversas

alternativas: pode ser recuperado por via ácida, alcalina ou extraídos com solventes orgânicos, por exemplo.

O presente trabalho baseou-se na hipótese técnica de recuperar sulfato de alumínio a partir da acidificação do lodo com ácido sulfúrico. Esse lodo foi oriundo do tratamento terciário da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma empresa de papel e celulose, localizado na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Para o estudo, simulou-se diferentes condições operacionais de recuperação em ensaios de bancada e experimentos *Jar Test*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a viabilidade técnica de recuperação do coagulante sulfato de alumínio a partir da acidificação do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose.

### 2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a influência do pH e de parâmetros operacionais na eficiência do processo de recuperação de coagulantes por via ácida;
- Comparar a eficiência do coagulante recuperado por via ácida com o coagulante comercial com relação aos parâmetros de turbidez, cor, sólidos sedimentáveis e DQO do efluente tratado;
- Avaliar o impacto da recuperação do coagulante em relação à redução de volume de lodo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Em 2020, a produção de celulose alcançou seu segundo maior volume histórico, totalizando 21 milhões de toneladas. Nesse mesmo ano, o Brasil se manteve como o maior exportador de celulose no mercado mundial (IBA, 2021). No país, os sistemas automatizados têm sido amplamente utilizados desde o plantio da madeira até o processo de cozimento e produto final, o que acarreta em patamares elevados de produção com custos menores associados (ALVES *et al.*, 2015).

A celulose é uma substância natural presente nos vegetais, dos quais é obtida por processos mecânicos, químicos ou químicos-mecânicos e usualmente é chamada de fibra. Além da celulose, nos vegetais também há a lignina, uma substância química que confere rigidez à parede celular, sendo responsável pela ligação entre as fibras da madeira. Chama-se Kraft o processo químico mais difundido para a obtenção da celulose/polpa celulósica. Um processo com mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética, com cerca de 96 a 97% dos reagentes químicos recuperados utilizados na polpação (FOELKEL, 2009).

Em síntese, a função do processo Kraft é dissolver a lignina, agente ligante das fibras na madeira, com o objetivo de liberar as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose). Sendo assim, na etapa de cozimento, os cavacos da madeira são empregados com hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) como agentes ativos da reação. Após concluída a etapa de cozimento da madeira nos digestores, a polpa celulósica passa por uma etapa de depuração, na qual as impurezas da madeira e os cavacos não cozidos são removidos. Na sequência, a polpa segue para a etapa de deslignificação e branqueamento, cujo objetivo é remover a lignina que ainda possa estar presente e branquear a polpa na pureza desejada, respectivamente. Depois de branqueada, a polpa passa por uma etapa de secagem, enfardamento e está pronta para ser comercializada (CARDOSO, 2018). Na Figura 1 está o esquema representativo geral de uma fábrica de celulose.



### 3.2 EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Cerca de 82% da água captada pela maioria do segmento de celulose e papel é devolvida ao corpo d'água (IBA, 2021). Para a produção de uma tonelada de celulose, são necessários entre 20 a 50 m<sup>3</sup> de água e, para a fabricação de uma tonelada de papel, entre 10 a 20 m<sup>3</sup> de água (FOELKL, 2014). Essa água pode ser utilizada em várias etapas do processo fabril: descascamento e lavagem das toras no pátio de madeiras, dispersão da celulose, lavagem de polpa, produção de vapor, preparação de aditivos, entre outros. Essas atividades em conjunto com substâncias orgânicas originárias da própria madeira (celulose, hemicelulose, lignina); nitrogênio e fósforo, advindos do esgoto sanitário da empresa pelos refeitórios e sanitários; sólidos suspensos (cascas, fibras, areia, etc.); metais pesados, oriundos do processo de produção do papel e entre outros, ocasionam um grande volume de efluentes ao final do sistema (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019).

Os efluentes líquidos gerados apresentam expressivos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS), toxicidade, cor e compostos organo halogenados adsorvíveis (AOX). Por essa razão, esses efluentes são considerados uma fonte de poluição hídrica. Quando despejadas sem tratamento adequado, esses efluentes líquidos podem provocar uma alteração da qualidade dos corpos receptores e ocasionar danos à saúde humana, ao meio ambiente e à biota aquática (CARDOSO, 2018).

Atualmente, as tecnologias de tratamento de efluentes adotadas pela indústria de celulose e papel são baseadas em processos físico-químicos seguidos de mecanismos biológicos, que, geralmente, mostram-se insuficientes na obtenção de efluentes isentos de compostos recalcitrantes, ou compostos mais resistentes à degradação biológica como é o caso do fenol e remoção de compostos dissolvidos e coloidais como os que são responsáveis pela cor (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019). Nesses casos, há alternativas de tratamento que se estabelecem como boas propostas para a obtenção de efluentes tratados com qualidade superior e em conformidade com a legislação ambiental. Dentre as tecnologias de tratamento para esses efluentes industriais destacam-se coagulação/floculação/sedimentação, eletrocoagulação, flotação por ar dissolvido, processos oxidativos avançados, processos de adsorção em carvão ativado e processos de separação por membranas (MANCUSO; SANTOS, 2003).

### 3.2.1 Operação de coagulação/floculação/sedimentação

A escolha de uma ou mais técnicas de tratamento de efluentes dependerá da qualidade da água que se deseja obter. Nesse sentido, com a finalidade de remover substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão (cor) e/ou dissolvido (turbidez), os métodos convencionais empregados são à base de coagulação/ floculação/sedimentação (VAZ, 2010).

Embora sejam etapas distintas, a coagulação, floculação e sedimentação são interdependentes. Por meio da adição de compostos químicos com cargas positivas, a coagulação tem como finalidade neutralizar as cargas elétricas das partículas em suspensão, proporcionando a posterior formação de flocos densos em condições de sedimentar (em decantadores ou flutuadores). Já a floculação é o processo pelo qual as partículas, em estado de equilíbrio eletrostaticamente instável na massa líquida, são forçadas a se movimentarem para que sejam atraídas entre si formando flocos mais pesados e resistentes, para que possam ser extraídos posteriormente com mais facilidade (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019).

Especificamente, o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) é um agente coagulante que quando acrescentado à água libera os cátions  $\text{Al}^{+3}$  que neutralizam as cargas negativas das impurezas e em contato com a alcalinidade natural da água forma o hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), responsável pela formação do floco de acordo com a reação química (1):



Deste modo, se torna imprescindível a correta seleção do coagulante para garantir a eficiência das etapas seguintes. A determinação do pH ideal de sua utilização, a velocidade de agitação, natureza do auxiliar de floculação e tempo de mistura rápida e lenta são etapas indispensáveis (RAMOS *et al.*, 2016). Os auxiliares de floculação, usualmente polímeros sintéticos ou naturais, são utilizados para melhorar a floculação e reduzir o consumo de coagulantes primários.

Por fim, transcorridas as etapas de coagulação e floculação, ocorre a sedimentação. Com as etapas de coagulação e floculação eficientes, conseqüentemente a sedimentação ocorrerá de maneira mais rápida, visto que a sedimentação é um fenômeno físico em que, em razão de forças gravitacionais, as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio

líquido de menor massa específica. A ocorrência desses fenômenos acarreta na clarificação, a partir da separação da fase sólida da líquida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

### 3.2.2 Resíduos da sedimentação – geração de lodo

O lodo dos decantadores composto por  $Al(OH)_3$  e impurezas suspensas removidas da água, de acordo com a NBR 10.004:2004, deve ser tratado e disposto conforme regulamentação específica para esse tipo de resíduo. Ademais, o lodo também pode apresentar características bastante variadas, dependendo fundamentalmente das condições apresentadas pelo efluente bruto, dosagens e produtos químicos utilizados (DANDOLINI, 2014).

Os resíduos de ETE incluídos na NBR 10.004 (ABNT, 2004) podem ser classificados como:

- **Resíduos Classe I – Perigosos:** são aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou biológicas, podem apresentar riscos à saúde e ao meio ambiente. São caracterizados por possuírem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- **Resíduo Classe II – Não perigosos**

- ✓ *Resíduos Classe II A – Não inertes:* resíduos que podem apresentar propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Em grande parte dos casos, os resíduos de ETE de empresas de papel e celulose são classificados como resíduos dessa classe.
- ✓ *Resíduos Classe II B – Inertes:* não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, com exceção dos aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor.

Desta forma, trabalhar com o reaproveitamento e conseqüente redução desse resíduo para que o mesmo possa ser disposto de forma adequada, diminuindo custos de transporte, disposição final e eventuais riscos de poluição no meio ambiente, se torna imprescindível para fomentar a sustentabilidade e propiciar maior produtividade e competitividade ao setor.

### 3.2.3 Características físico-químicas do efluente tratado

Em nível nacional, conforme o artigo 16, inciso I, da Resolução CONAMA n° 430/2011 as condições de lançamento de efluentes diretamente no corpo receptor devem obedecer aos padrões previstos (CONAMA, 2011):

*a) pH entre 5 a 9;*

*b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;*

*c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;*

*d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;*

*e) óleos e graxas:*

*1. óleos minerais: até 20 mg/L;*

*2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;*

*f) ausência de materiais flutuantes; e*

*g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;*

No entanto, esses padrões podem ser mais restritivos à nível estadual. A resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) n° 355/2017 dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. O Artigo 10 dessa Resolução dita os padrões que devem ser atendidos para o lançamento de efluentes líquidos de fontes poluidoras. Segundo ela, também são definidos padrões de lançamento de efluentes líquidos de acordo com a vazão de referência do corpo hídrico. A Tabela 1 mostra as concentrações e

a eficiência mínima fixada de remoção para cada um dos parâmetros, onde é estabelecido o atendimento da concentração ou da eficiência, por exemplo.

**Tabela 1:** Padrões de emissão em função da vazão – CONSEMA nº 355/2017.

	Faixa de vazão do efluente (m <sup>3</sup> /d)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)	Fósforo Total		Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Coliformes Termotolerantes	
					mg/L	Eficiência		NMP/100mL	Eficiência
(1)	Q < 100	120	330	140	4	75%	20	10 <sup>5</sup>	95%
(2)	100 ≤ Q < 500	110	330	125	3	75%	20	10 <sup>4</sup>	95%
(3)	500 ≤ Q < 1.000	80	300	100	3	75%	20	10 <sup>4</sup>	95%
(4)	1.000 ≤ Q < 3.000	70	260	80	2	75%	20	10 <sup>4</sup>	95%
(5)	3.000 ≤ Q < 7.000	60	200	70	2	75%	20	10 <sup>4</sup>	95%
(6)	7.000 ≤ Q < 10.000	50	180	60	2	75%	20	10 <sup>4</sup>	95%
(7)	10.000 ≤ Q	40	150	50	1	75%	20	10 <sup>3</sup>	99%

Fonte: CONSEMA nº 355/2017

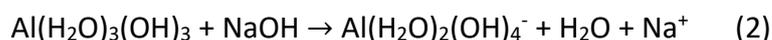
### 3.3 RECUPERAÇÃO DO Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> A PARTIR DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Uma alternativa adequada para tratar o lodo da estação de tratamento de efluentes inclui a recuperação do coagulante Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> do lodo produzido, o retorno do coagulante recuperado à estação de tratamento e o descarte do lodo remanescente em aterro. Essa prática pode minimizar os custos e problemas associados à disposição final, já que aproximadamente 35% a 50% dos sólidos do lodo são hidróxidos (DANDOLINI, 2014). Por outro lado, dentre as principais desvantagens da recuperação estão o consumo de produtos químicos, necessidade de unidades extras na ETE e aumento dos serviços de operação.

Dentre as alternativas de recuperação do Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a partir do lodo estão à recuperação por via alcalina, extração com solventes orgânicos e recuperação por via ácida, por exemplo.

#### 3.3.1 Recuperação de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> por via alcalina

O processo de recuperação por via alcalina realiza a solubilização de hidróxidos de Al em pH maior que 11. Nesse processo também há a solubilização dos hidróxidos, e os compostos solúveis de alumínio, os aluminatos. As reações de solubilização dos hidróxidos de alumínio por via alcalina utilizando NaOH ocorrem segundo a reação (2) (GUIMARÃES, 2005):



Estudos já foram conduzidos com dois tipos de álcalis (NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub>) com pH final oscilando entre 11,2 e 11,8. Os resultados obtidos indicaram que o uso de Ca(OH)<sub>2</sub> reduziu em 10 a 15% o teor de metais pesados na solução. Todavia, os teores recuperados dos coagulantes foram em média 25%, enquanto os valores solubilizados com NaOH ficaram em torno de 80% (MASSCHELEIN *et al.*, 1985).

Segundo Piotto (1995) utilizando NaOH as solubilizações de alumínio em testes de recuperação foram maiores que 70%, entretanto observou-se que a matéria orgânica presente no lodo é mais solúvel em pH alcalino resultando em um poder de coagulação não satisfatório. Ademais, uma grande instabilidade dos aluminatos ao longo do tempo ficou evidenciada através de sua precipitação na forma de sais insolúveis, isto é, a recuperação por via alcalina não foi um processo seletivo, solubilizando outros compostos presentes no lodo.

### 3.3.2 Recuperação de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> por extração com solventes orgânicos

Esse processo recuperação consiste na extração seletiva do alumínio previamente solubilizado através de processo líquido-líquido, com extratores orgânicos (ácidos alquil-fosfóricos) e solventes. Os solventes mais comuns utilizados são a querosene, o tolueno e o hexano. A retirada do alumínio solubilizado do meio é feita basicamente em duas etapas: extração e *stripping* (DANDOLINI, 2014).

A forma de recuperação de coagulantes por extração com solventes orgânicos apresenta a possibilidade de obter produtos com elevado grau de pureza, entretanto limitado às dificuldades operacionais encontradas para evitar o carreamento do solvente orgânico. Como resultado, do ponto de vista econômico, o uso em grande escala não se torna viável (DANDOLINI, 2014).

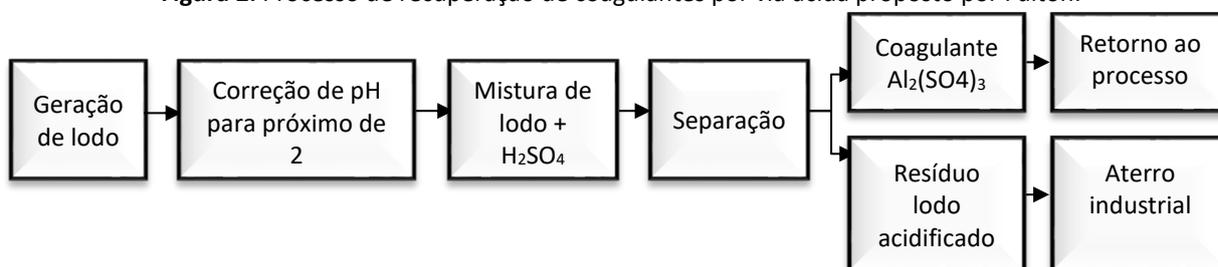
### 3.3.3 Recuperação de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> por via ácida

No que se refere à recuperação de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> por via ácida, ela é usualmente obtida através da adição de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou ácido clorídrico (HCl) em lodos. A reação de solubilização do hidróxido de alumínio utilizando-se o ácido sulfúrico segue a reação (3) (GUIMARÃES, 2005):



O principal método de recuperação do coagulante por via ácida surgiu em meados de 1974 e chama-se “Método de Fulton” (DANDOLINI, 2014). Esse método consiste na recuperação de coagulantes contendo alumínio e se caracteriza por três etapas: (i) espessamento do lodo para concentrações acima de 2%; (ii) reação do lodo com ácido sulfúrico. Para isso acontecer é recomendado a acidificação do lodo no pH próximo de 2 de modo a conseguir melhor sedimentação do resíduo; (iii) separação da solução de sulfato de alumínio do material em suspensão por sedimentação, ou em sedimentação seguida da filtração (GUIMARÃES, 2005). A Figura 2 ilustra o processo Fulton.

**Figura 2:** Processo de recuperação de coagulantes por via ácida proposto por Fulton.



**Fonte:** da autora, 2022.

A partir de Fulton surgiram outras pesquisas aplicando o método de acidificação do lodo. Souza *et al.* (2016) tinham como objetivo avaliar a recuperação por via ácida reutilizando o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> recuperado no tratamento de água de uma indústria de corantes. O processo de recuperação foi realizado em teste de jarros, onde foi adicionado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com agitação por 6 minutos até pH próximo de 2 e posterior a esse processo foi determinado o Al presente na amostra de coagulante recuperado. Como resultado da pesquisa, os autores encontraram a presença de 68% de Al no coagulante recuperado, apresentando alta eficiência no tratamento.

Piotto (1995) também conseguiu recuperados com teores de Al médios de 60% da concentração inicial apresentada pelo resíduo. Já Chiaramonte (2020) conseguiu uma recuperação de 97,42% de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a partir da acidificação do lodo com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Além de que o coagulante recuperado (CR) apresentou características ácidas similares ao coagulante comercial (CC).

### 3.3.4 Possibilidade de aplicação do $Al_2(SO_4)_3$ recuperado

O  $Al_2(SO_4)_3$  recuperado através do resíduo das estações de tratamento de água podem ser aplicados no tratamento de água ou no tratamento de esgotos domésticos e industriais. Porém, com algumas ressalvas. As seguidas resolubilizações de lodo após a aplicação do recuperado em ETAs pode aumentar a concentração de Fe e Mn no coagulante, o que pode impactar negativamente no tratamento de água (FREITAS *et al.*, 2005). Já, no que se refere à utilização do coagulante recuperado em ETEs, Piotto (1995) comprovou a eficiência de coagulantes recuperados em testes de coagulação com esgoto bruto, esgoto decantado, efluente de filtro anaeróbio, efluente de lagoa facultativa e efluente de fábrica de celulose.

## 3.4 ÁREA DE ESTUDO

Na ETE em estudo o efluente industrial passa por três etapas principais de tratamento antes de voltar para o corpo d'água:

- **Pré-tratamento:**

Neste sistema, o efluente passa por um processo de remoção de sólidos grosseiros por gradeamento, sendo em seguida, neutralizado e encaminhado ao tratamento primário.

- **Tratamento primário:**

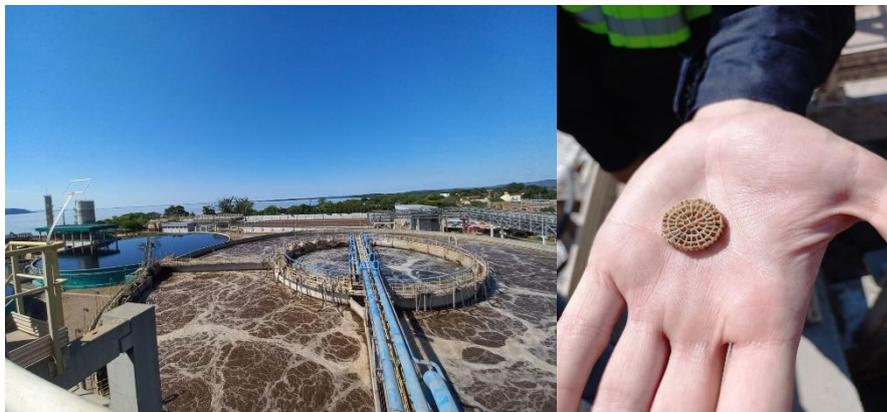
Os sólidos suspensos remanescentes do pré-tratamento são removidos neste subsistema em quase sua totalidade, por meio de decantação. O efluente clarificado é coletado na periferia do decantador e, logo após, segue para o tanque de neutralização. O lodo primário (rico em fibras) é coletado no centro do clarificador, através de um mecanismo de braços arqueados que são rotacionados. O efluente livre de fibras é encaminhado diretamente para um tanque de neutralização onde o pH é ajustado para uma escala próximo de 7 com soda cáustica 20% (NaOH) ou ácido sulfúrico 98% ( $H_2SO_4$ ). Após o ajuste, o líquido passa para o sistema de resfriamento, é homogeneizado e segue para o tratamento secundário.

- **Tratamento secundário:**

O tratamento secundário tem como objetivo a redução da demanda biológica de oxigênio (DBO) dos efluentes através do tratamento biológico por lodos ativados e injeção de oxigênio gasoso. Essa etapa é realizada pelo processo de lodos ativados com leito de biofilme móvel (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*), na qual consiste de um tanque de aeração com peças plásticas onde os micro-organismos aderem-se, e dois clarificadores secundários (Figura 4). Nos decantadores secundários ocorre a separação da massa biológica e do lodo ativado que é continuamente recirculado para o tanque de aeração, sendo o excesso de lodo extraído.

No fundo dos reatores dos MBBR fornece-se oxigênio para os micro-organismos e caso haja falta de nutrientes no canal após as torres de resfriamento, são dosados ureia e ácido fosfórico. Ademais, caso haja quantidade alta de espuma são dosados agentes antiespumantes nos reatores MBBR. Em seguida, o efluente dos decantadores secundários fluem por gravidade para a etapa seguinte de tratamento terciário (CARDOSO, 2008).

**Figura 3:** Leito de biofilme móvel (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*).



Fonte: da autora, 2022.

Está prevista uma lagoa de emergência para retenção temporária de efluentes cujas características sejam prejudiciais ao tratamento biológico. Efluentes contidos nesta lagoa retornam ao poço de bombeamento do retorno dos drenos de forma contida e gerenciada, minimizando assim possíveis impactos ao processo.

- **Tratamento terciário:**

O tratamento terciário tem como objetivo reduzir a cor dos efluentes do tratamento secundário. Nessa fase também é reduzido a demanda química de oxigênio (DQO), isto é, na etapa de tratamento terciário busca-se um efluente final de qualidade e com parâmetros dentro dos padrões ambientais e da legislação.

Sendo assim, o tratamento terciário na ETE é realizado com processo de flotação e é composto por duas câmaras de mistura de produtos químicos, dois tanques de floculação, dois tanques de flotação e equipamento de dispersão de água. Primeiramente, na câmara de mistura, utilizando ácido sulfúrico, ajusta-se o pH para uma faixa de valores de 5,2 a 5,4 e adiciona-se  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante. A fim de que ocorra o crescimento dos flocos, o efluente é encaminhado para as câmaras de floculação, onde é adicionada uma solução de polieletrólito (polímero). O efluente floculado flui para a câmara de dispersão, onde ar é adicionado. A pressão dentro do tanque de dispersão de água é de 5 a 5,5 atm. Logo após, o efluente e a água de dispersão são misturados, ocasionando a subida das bolhas de ar e dos flocos. O lodo é flotado para a superfície e removido com uma escumadeira (Figura 5). A remoção do lodo que ficou no fundo do flotador é feita por raspadores de fundo. Em média, cada flotador consegue realizar o tratamento de  $1800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de efluente.

Em seguida, o efluente tratado segue para uma estação de monitoramento onde ocorre a correção final de pH com soda cáustica para valores entre 6 e 8. Por fim, o efluente é bombeado para o rio Guaíba. Já no que se refere ao lodo, ele é combinado e misturado com a geração de cada uma das etapas de tratamento (primário, secundário e terciário) para fornecer um lodo misto e estável. Ele é desidratado em uma unidade de pré-desidratação (mesa desaguadora) e em uma prensa de filtragem de correia. Ademais, com o lodo já desaguado e prensado, ele é enviado para uma empresa de compostagem onde transforma-se em adubo orgânico para o solo.

Figura 4: Flotador do tratamento terciário.



Fonte: da autora, 2022.

### 3.5 TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO E ANÁLISES DE EXPERIMENTOS

É comum ao realizar experimentos estudar simultaneamente o efeito de diferentes fatores e níveis com relação às variáveis de respostas.

- **Variáveis de resposta:** são variáveis dependentes que sofrem algum efeito ou alteração nos experimentos quando estímulos são introduzidos intencionalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos.
- **Fatores de Controle:** são os fatores alterados intencionalmente no experimento. O objetivo principal dos fatores de controle é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e, com isso poder determinar os principais fatores do processo. Os fatores podem ser representados por números arábicos (1, 2, 3...) ou por letras (A, B, C...).
- **Níveis dos fatores:** são as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. São classificados por nível baixo (-1) e nível alto (+1). É comum considerar como nível baixo o menor valor e, conseqüentemente o nível alto como o maior valor, quando os fatores forem ajustados por níveis quantitativos.

Para organizar as diferentes possibilidades de experimentos e guiar a execução, utiliza-se uma matriz de experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamentos do experimento.

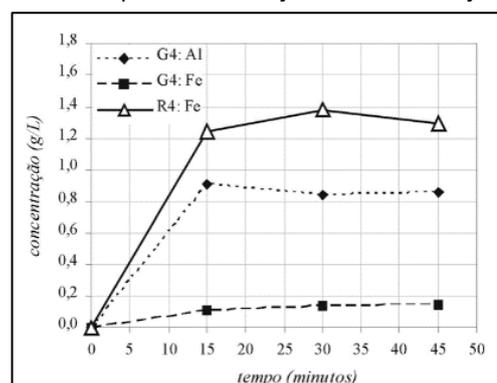
### 3.5.1 Fatores de controle

Para o estudo das melhores condições operacionais de recuperação do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  existem diversos fatores que influenciam na qualidade, na recuperação propriamente dita de alumínio e na redução de lodo. Por ter sido escolhido o método de recuperação por via ácida, os fatores de controle relevantes dizem respeito ao pH, ao tempo de acidificação e à velocidade de rotação empregada na mistura.

O potencial hidrogeniônico, expresso como pH, na recuperação do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  está diretamente relacionado à eficiência na recuperação do Al e redução do volume de lodo. Além disso, o estudo do efeito do pH também é importante do ponto de vista econômico, visto que esse valor irá determinar a quantidade de ácido necessária para a operação do sistema (FREITAS *et al.*, 2005).

No que se refere ao tempo de acidificação e velocidade de rotação, eles também são fatores importante que influenciam na cinética da reação e estão nitidamente ligados aos custos operacionais, pois quanto maior o tempo e velocidade empregados, maior é o custo com o reator para a acidificação. Segundo Freitas *et al.* (2005), a reação de recuperação por via ácida é rápida e as concentrações de Al crescem significativamente nos primeiros 15 minutos e permaneceram praticamente constantes nos minutos seguintes (Figura 3). Em 5 minutos, já se pode ter resultados expressivos de recuperação de alumínio.

Figura 5: Influência do tempo de acidificação na concentração de Al recuperado.



Fonte: Freitas *et al.* (2005).

### 3.5.2 Planejamento experimental e matriz de experimentos

Um experimento fatorial com  $k$  fatores, cada um deles com dois (2) níveis, recebe a denominação de experimento fatorial  $2^k$  (GALDÁMEZ, 2002). O processo experimental dessa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental para, posteriormente, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e deste modo, poder identificar as melhores condições.

Considerando um experimento com três fatores (A, B, C), cada um desses parâmetros testado com dois níveis (-1, +1), a matriz de planejamento para o experimento fatorial  $2^3$  é representada conforme a Tabela 2. A resposta de cada ensaio é descrita pela coluna  $y$  (podem existir mais de uma variável resposta).

**Tabela 2:** Matriz de planejamento do experimento  $2^3$ .

<b>Experimento</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Y</b>
<b>1</b>	-1	-1	-1	$y_1$
<b>a</b>	1	-1	-1	$y_a$
<b>b</b>	-1	1	-1	$y_b$
<b>ab</b>	1	1	-1	$y_{ab}$
<b>c</b>	-1	-1	1	$y_c$
<b>ac</b>	1	-1	1	$y_{ac}$
<b>bc</b>	-1	1	1	$y_{bc}$
<b>abc</b>	1	1	1	$y_{abc}$

Fonte: adaptado de Galdámez (2002).

### 3.5.3 Análise de variância – ANOVA

ANOVA é uma análise estatística em que a variância é utilizada para aceitar ou rejeitar as hipóteses investigadas no projeto experimental. Além disso, ela tem como objetivo avaliar a significância dos diversos fatores e interações (RIBEIRO, 2001).

A análise de variância trabalha com duas hipóteses (i)  $H_0$  é a hipótese nula, em que parte do princípio que não existe nenhuma diferença significativa entre os fatores analisados e será sempre a hipótese testada no experimento; (ii)  $H_1$  é a hipótese alternativa, que parte do princípio que será verdadeira, caso a hipótese  $H_0$  seja considerada falsa. Isto é, em  $H_1$  há diferenças significativas entre os grupos provocada pelo fator controlável investigado (RIBEIRO, 2001).

Os resultados da ANOVA são geralmente apresentados em uma tabela, conforme a Tabela 3 (GALDÁMEZ, 2002). Tais resultados representam a análise do experimento fatorial com três fatores, cada um deles com dois níveis. As colunas dessa tabela incluem as fontes de variação, a soma de quadrados, os graus de liberdade, os quadrados médios, ou a variância dos parâmetros, e a estatística do teste F.

**Tabela 3:** ANOVA de um projeto experimental com três fatores.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>GDL</b>	<b>Médias Quadradas</b>	<b>Teste F</b>
<b>A</b>	SQA	(a-1)	MQA	MQA/MQR
<b>B</b>	SQB	(b-1)	MQB	MQB/MQR
<b>C</b>	SQC	(c-1)	MQC	MQC/MQR
<b>AB</b>	SQAB	(a-1)(b-1)	MQAB	MQAB/MQR
<b>AC</b>	SQAC	(a-1)(c-1)	MQAC	MQAC/MQR
<b>BC</b>	SQBC	(b-1)(c-1)	MQBC	MQBC/MQR
<b>ABC</b>	SQABC	(a-1)(b-1)(c-1)	MQABC	MQABC/MQR
<b>Erro</b>	SQR	abc(n-1)	MQR	
<b>Total</b>	SQT	abcn-1		

Fonte: adaptado de Ribeiro (2001).

O quadro ANOVA pode ser construído com softwares estatísticos (EXCEL, MINITAB, STATISTICA). Além disso, na maioria dos programas computacionais está incluído a função para o cálculo do valor- $p$ . Caso o F calculado em comparação ao F tabelado, for maior que o valor tabelado (ou valor- $p < 0,05$ ), descarta-se  $H_0$ , isto é, existe diferenças significativas entre os grupos provocada pelo fator controlável em estudo. Pela análise direta do parâmetro  $p$ , por exemplo, é possível concluir sobre as hipóteses nulas sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição F (hipótese natural da situação).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para o planejamento das análises de recuperação do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  realizou-se um levantamento dos materiais e equipamentos disponíveis.

#### 4.1.1 Reagentes e materiais

Os reagentes e materiais empregados no presente trabalho foram:

- Ácido sulfúrico – Reagente analítico – 95,0 – 98,0 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Sulfato de alumínio – Comercial

Tanto ácido sulfúrico quanto o sulfato de alumínio utilizados nos ensaios foram recolhidos diretamente da linha de aplicação durante o período de realização dos testes.

- Soda Cáustica – Solução 2 Molar – a partir de reagente analítico – 95,0 – 100,5% NaOH
- Cone Imhoff

Nos experimentos foram ainda utilizados, pipetas, pêras, béqueres, provetas graduadas, baldes plásticos, cronômetro e frascos de polietileno para armazenar o lodo, coagulante comercial – CC e coagulante recuperado – CR.

#### 4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos disponíveis e empregados no presente trabalho foram:

- *Jar Test* marca PoliControl, modelo FlocControl com 6 jarros;
- pHmetro Digimed de laboratório DM – 22;
- Turbidímetro portátil 2100Q/2100Q IS da Hach;
- Fotômetro Spectroquant® NOVA 60 - Merck Millipore;
- ICP-OES Avio 500

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Coleta de amostra: lodo

As amostras de lodo da ETE da empresa foram recolhidas dos flutuadores do tratamento terciário em dois dias diferentes, totalizando cerca de 15 L de amostra de lodo utilizadas no trabalho.

As amostras foram armazenadas em bombonas de polietileno e transportadas até o Laboratório de Estudos de Couro e Meio Ambiente (LACOURO) da UFRGS. Os ensaios de recuperação foram feitos no mesmo dia da coleta (com duração de aproximadamente 4h) e no dia seguinte foram realizados os ensaios de eficiência.

### 4.2.2 Ensaios de acidificação e recuperação

A fim de recuperar o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a partir da acidificação do lodo, foi utilizado como base a técnica de Fulton (GUIMARÃES, 2005). O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi escolhido para realização dos testes devido (i) ele ser o mais utilizado nas investigações apresentadas na literatura, (ii) ser um ácido disponível na ETE e (iii) por apresentar custo inferior ao ácido clorídrico, que também foi considerado eficiente em outras pesquisas (FREITAS *et al.*, 2005).

Foram testados os principais parâmetros que interferem na recuperação: pH, tempo de acidificação e rotação. A acidificação foi testada em duas faixas de pH: 2,0 e 2,5 em diferentes tempos de acidificação: 10 e 25 minutos. Além disso, foram testadas duas diferentes velocidades de rotação: 150 e 200 rpm. Os ensaios ocorreram no equipamento *Jar Test*. A Tabela 4 e 5 mostram o planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$  realizado. Para fins de cálculo do erro experimental, também se realizou triplicata de um ponto central.

**Tabela 4:** Definição dos 3 fatores de controle.

Fator	Baixo (-1)	Alto (+1)	Ponto Central
A: pH	2	2,5	2,25
B: Tempo acidificação	10	25	17
C: Rotação	150	200	175

Fonte: da autora, 2022.

**Tabela 5:** Identificação das condições experimentais propostas.

<b>Experimento</b>	<b>A (pH)</b>	<b>B (tempo acidificação)</b>	<b>C (rotação)</b>	<b>Resposta (mg de alumínio)</b>
<b>1</b>	2	10	150	$y_1$
<b>a</b>	2,5	10	150	$y_a$
<b>b</b>	2	25	150	$y_b$
<b>ab</b>	2,5	25	150	$y_{ab}$
<b>c</b>	2	10	200	$y_c$
<b>ac</b>	2,5	10	200	$y_{ac}$
<b>bc</b>	2	25	200	$y_{bc}$
<b>abc</b>	2,5	25	200	$y_{abc}$
<b>PC1</b>	2,25	17	175	$y_{PC1}$
<b>PC2</b>	2,25	17	175	$y_{PC2}$
<b>PC3</b>	2,25	17	175	$y_{PC3}$

Fonte: da autora, 2022.

Trabalhou-se com as faixas de pH de 2 e 2,5, pois os melhores resultados visando a redução de volume de lodo ocorre em pH menores de 3,0 (DANDOLINI, 2014). Após cada experimento descrito na Tabela 5 e com tempo de sedimentação de uma hora, foi medido o volume de coagulante recuperado (mL) e de lodo acidificado (mL).

O coagulante recuperado foi reservado e refrigerado (4°C). No dia seguinte da recuperação foram feitas as análises de Al por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado no equipamento ICP-OES Avio 500, disponível na empresa.

#### 4.2.3 Coleta de amostra: efluente bruto

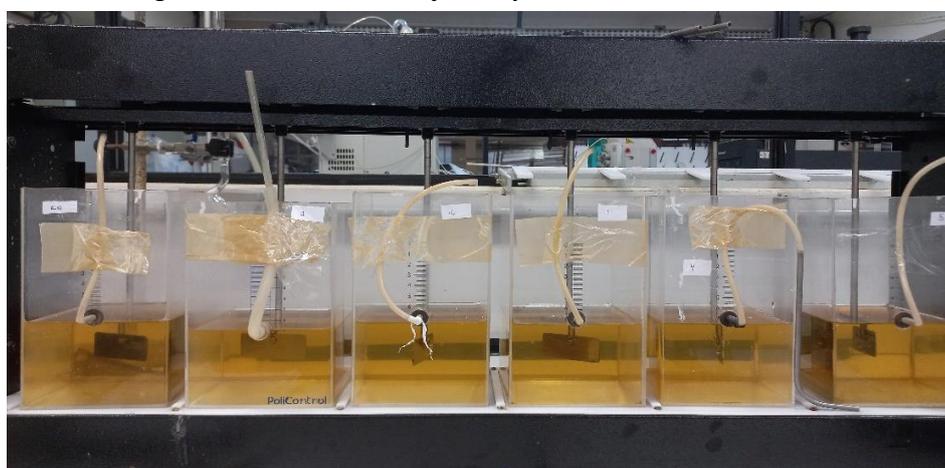
O efluente originado do transbordo dos decantadores do tratamento secundário da ETE, denominado neste trabalho como efluente bruto, foi coletado no mesmo dia da coleta do lodo do tratamento terciário. Apesar do efluente bruto não ser exatamente aquele que gerou o lodo, ela é uma boa referência, visto que a qualidade do efluente tratado em operações estáveis não apresenta variações bruscas ao longo do dia. Foram coletados cerca de 10 L de efluente bruto.

A medida e leitura dos parâmetros cor aparente, turbidez e pH do efluente bruto foram realizados no laboratório da própria empresa, enquanto os ensaios de *Jar Test* foram realizados no LACOURO da UFRGS.

#### 4.2.4 Ensaios de Jar Test: eficiência CR

Transcorrida a recuperação do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e de posse das características físico-químicas do efluente bruto segue-se para um método chamado de Teste de Jarros – *Jar Test*. O *Jar Test* é um procedimento bastante empregado nas estações de tratamento de água e efluentes para a determinação das dosagens ótimas dos coagulantes a serem empregados. Isto é, realizam-se ensaios de simulação em jarros (Figura 6) do mesmo efluente bruto da planta original, variando a dosagem de alcalinidade e do coagulante.

**Figura 6:** Ensaios de simulação em jarros do efluente bruto.



Fonte: da autora, 2022.

Para a realização das análises no equipamento foram preparados os seguintes reagentes que são atualmente empregados na etapa terciária de tratamento da empresa:

- Solução de sulfato de alumínio a  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nesta concentração cada  $1,0 \text{ mL}$  equivale a  $100 \text{ mg}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- Hidróxido de sódio a  $1\%$  e ácido sulfúrico a  $1\%$  (para ajuste de pH) e
- Solução de polímero a  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0,1\%$ ) – recém-preparada. Nesta concentração, cada  $1,0 \text{ mL}$  equivale a  $1 \text{ mg}$  de polímero.

Os ensaios em *Jar Test* funcionaram para testar de maneira indireta o desempenho de diferentes dosagens de coagulante recuperado (CR) em comparação ao coagulante comercial (CC), variando o volume adicionado. A execução dos ensaios ocorreu com a situação usual da planta e seguiu as seguintes condições:

- **Etapa 1:** Velocidade de rotação do equipamento para 120 rpm, durante 3 minutos (Adicionou-se sulfato comercial nessa velocidade de rotação e com pH ajustado entre 5,2 a 5,4);
- **Etapa 2:** Velocidade de rotação do equipamento para 60 rpm, durante 2 minutos (Adicionou-se o polímero nessa velocidade de rotação);
- **Etapa 3:** Velocidade de rotação do equipamento para 20 rpm, durante 1 minuto;
- **Etapa 4:** Desligou-se o equipamento e deixou as amostras decantando por aproximadamente 10 minutos.

Ao longo do teste observou-se o tamanho dos flocos, a quantidade e a rapidez para sedimentação. Ademais, utilizando uma alíquota do jarro com efluente tratado com CC e uma alíquota do jarro com o efluente tratado com CR, realizou-se análise de turbidez, cor, sólidos sedimentáveis e DQO para fins de comparação.

Apesar da planta original no tratamento terciário operar com flotores, o presente trabalho simulou somente o processo de sedimentação, devido à indisponibilidade do reservatório que saturasse a água para a formação de bolhas para o processo de flotação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

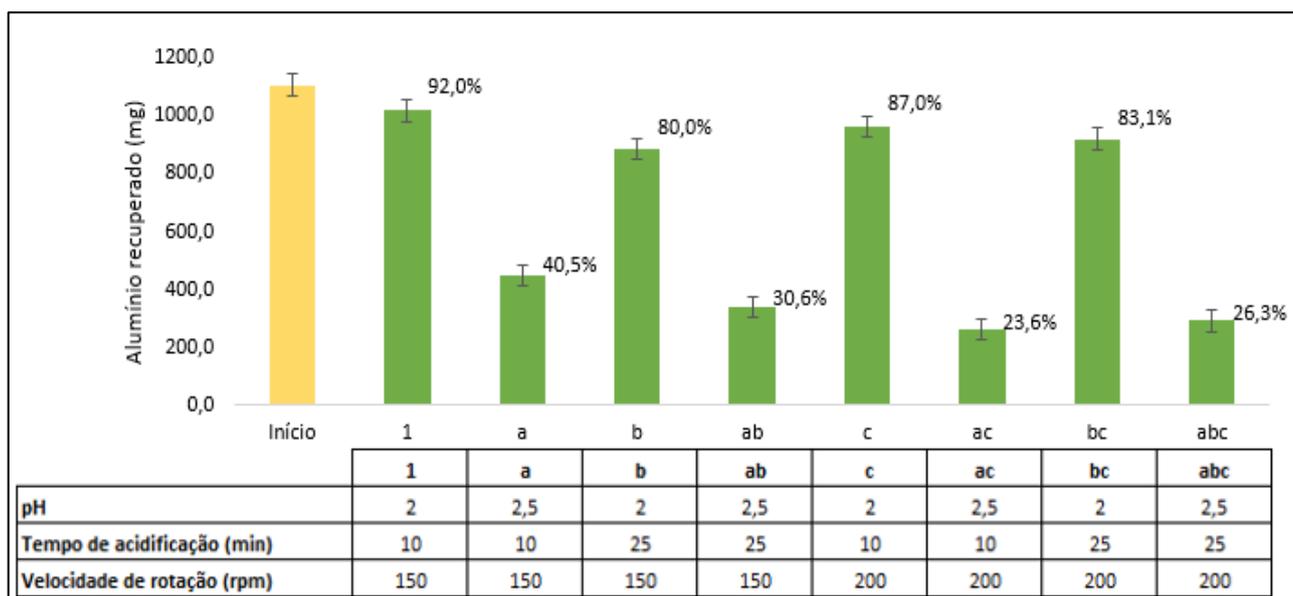
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados nesta pesquisa.

### 5.1 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO POR VIA ÁCIDA

#### 5.1.1 Definição de parâmetros operacionais para realização dos ensaios

Com lodo de consistência  $1,9 \pm 0,2$ , os experimentos de acidificação ocorreram em *Jar Test* com volume de 600 mL de lodo em cada jarro e 1107,8 mg de Al identificado. Verificou-se que a solubilização do lodo com recuperação de coagulante ocorreu em ambas as faixas de pH estudadas (Figura 7), porém os melhores resultados de recuperação ocorreram nos experimentos em que foram trabalhados com pH 2,0 (1, b, c e bc). A média de recuperação de alumínio nessa condição foi de 85,5%.

Figura 7: Percentagem de recuperação do alumínio em cada experimento.

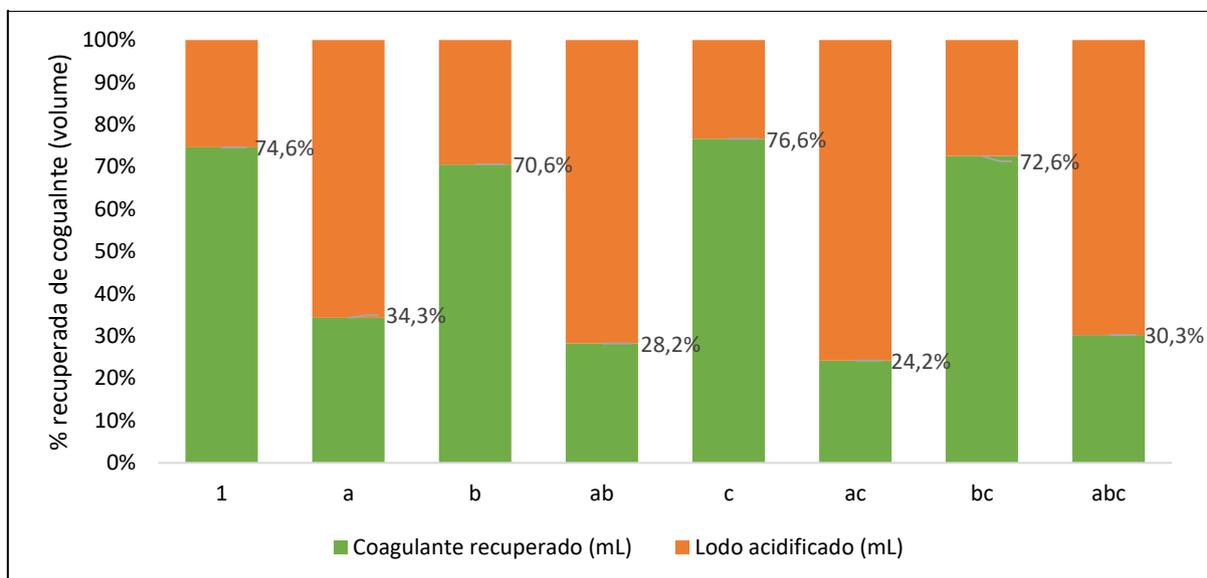


Fonte: da autora, 2022.

Com relação à geração de lodo, a Figura 8 e 9 apresentam a correlação entre o pH de acidificação e a redução do volume de lodo. A maior redução do lodo, 73,6%, também ocorreu em pH próximo de 2 (experimentos 1, b, c e bc). Para essa redução expressiva de lodo foram necessários cerca de  $5,0 \pm 0,05$  mL de  $H_2SO_4$  partindo de um pH inicial de  $5,7 \pm 0,2$ , enquanto que para atingir o pH 2,5 foram necessários  $4,4 \pm 0,14$  mL de ácido. Apesar de ser necessário cerca de 12% mais em volume de  $H_2SO_4$ , após análises no ICP, decidiu-se pela realização dos

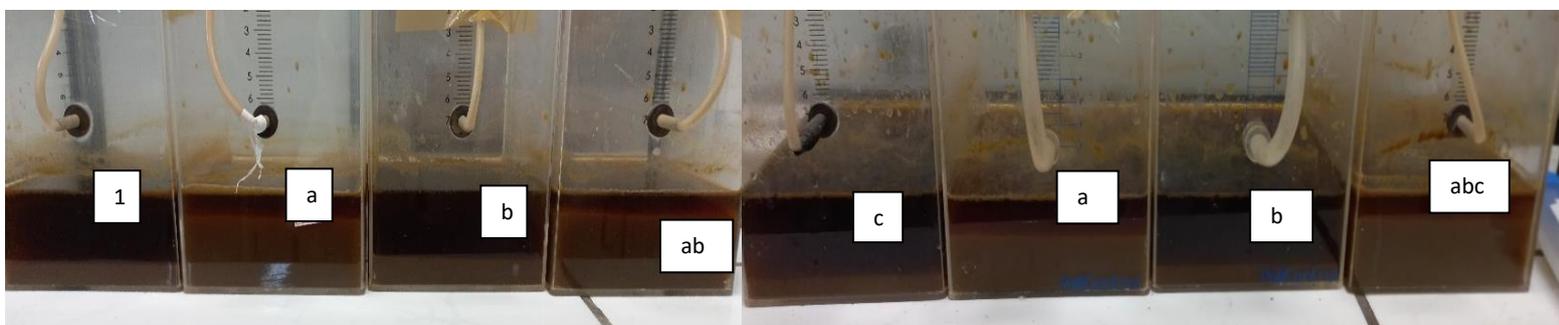
ensaios de solubilização com pH 2, visto que as maiores porcentagens de recuperação se deu nessa condição. A recuperação média de alumínio nos ensaios com pH 2 foi de 920,24 mg e com pH 2,5 (*a*, *ab*, *ac* e *abc*) foi de 324,45 mg.

**Figura 8:** Percentagem de recuperação de coagulante versus geração de lodo.



Fonte: da autora, 2022.

**Figura 9:** Separação do resíduo e CR em pH 2,5 e pH 2,0 nos jarros.



Fonte: da autora, 2022.

Além do pH, foi analisada a influência das condições de mistura (rotação e tempo) na redução de lodo e recuperação de coagulante. Assim como o pH, todas as condições foram significativas estatisticamente para a recuperação.

No que se refere à rotação adotada após a acidificação, constatou-se que em 200 rpm ocorreu a liberação maior de microbolhas no lodo acidificado formando uma camada de espuma durante a sedimentação para separação do coagulante e do lodo. Essas microbolhas transportam as partículas de resíduos mais leves fazendo com que parte delas flutuem ao invés de sedimentarem (GUIMARÃES, 2005). Deste modo, ficou constatado através dos

experimentos que quanto maior a rotação e o tempo utilizado para mistura do lodo com  $H_2SO_4$  maior é a formação de espuma, dificultando a separação. Essa espuma formada no lodo, após a mistura de ácido a 200 rpm, durante 25 minutos, condição onde todos os fatores dos experimentos eram máximos (experimento *abc*) pode ser visualizada na Figura 10. Também nesta Figura 10 está a comparação de formação de espuma do experimento com todos os fatores mínimos (experimento *1*), de pH 2,0, tempo de acidificação de 10 min e rotação de 150 rpm.

**Figura 10:** Comparação na formação de espumas entre os experimentos com menor e maior fatores operacionais.



Fonte: da autora, 2022.

Nos experimentos com velocidade de rotação de 150 rpm (*1, a, b e ab*) a recuperação de alumínio foi de 654,24 mg enquanto que nos experimentos com 200 rpm (*c, ac, bc e abc*) a recuperação foi de 590,45 mg. Sendo assim, diante das constatações apresentadas e da Figura 9, decidiu-se trabalhar com pH 2,0 e rotação após acidificação de 150 rpm. A formação de espuma durante a separação do coagulante recuperado do precipitado foi menor no pH 2,0 e cresceu na medida que o pH foi aumentando.

Outro fator operacional testado foi o tempo de acidificação. Os tempos operacionais testados foram de 10 e 25 min, sendo que a recuperação média de alumínio foi de 654,05 mg e 590,64 mg, respectivamente nessas condições. Para o cálculo dessa recuperação média no tempo de 10 min foram considerados os valores analisados e corrigidos referentes aos experimentos *1, a, c e ac*. Já, no que se refere ao tempo de acidificação de 25 min, o cálculo foi feito considerando os valores dos experimentos *b, ab, bc e abc*.

Segundo Freitas *et al.* (2005), na recuperação por via ácida em 5 minutos já é possível ter resultados expressivos de recuperação de Al. Diante desse fato, no presente trabalho, dentre os tempos de 10 e 25 min, optou-se por fixar o tempo ótimo em 10 minutos considerando que esse período de tempo é considerado adequado do ponto de vista de instalações, não comprometendo em volumes muito elevados para o reator. Quanto menor o tempo, menor é o custo com o reator para a acidificação.

### 5.1.2 Resultados: ANOVA

A partir das informações e dados coletados durante os experimentos de recuperação e utilizando a ferramenta estatística do EXCEL, o quadro ANOVA foi estruturado, conforme Tabela 6. Este quadro ANOVA se tornou indispensável para identificar estatisticamente se havia ou não influência de algum dos três fatores e suas combinações sobre os experimentos analisados.

**Tabela 6:** Resultado da análise estatística: ANOVA.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F calc	p-value
<b>(A) pH</b>	1419851,03	1	1419851,03	823,09	<b>8,79E-06</b>
<b>(B) tempo</b>	16083,59	1	16083,59	9,32	<b>0,038</b>
<b>(C) rotação</b>	16276,62	1	16276,62	9,44	<b>0,037</b>
<b>AB</b>	2166,87	1	2166,87	1,26	0,325
<b>AC</b>	11100,56	1	11100,56	6,43	0,064
<b>BC</b>	12452,48	1	12452,48	7,22	0,055
<b>ABC</b>	519,33	1	519,33	0,30	0,612
<b>Erro</b>	6900,13	4	1725,03		
<b>Total</b>	1485350,61	15			

Fonte: da autora, 2022.

Observa-se na Tabela 6 que estatisticamente todos os fatores analisados (pH, tempo de acidificação e velocidade de rotação) têm influência sobre a variável de resposta (mg de alumínio recuperado). Isso foi possível perceber principalmente pelo fator *p*, em que para os três fatores testados apresentaram valor menor que 0,05.

A influência sobre a recuperação do  $Al_2(SO_4)_3$  mais representativa foi com relação ao pH, ou seja, quanto menor o pH de trabalho, supostamente maior a quantidade de alumínio recuperado. Da mesma maneira, tanto o tempo de acidificação quanto a velocidade de rotação tiveram impacto estatístico menor, mas seguem um comportamento semelhante ao

pH com relação à recuperação: os experimentos em que foi trabalhado com o nível -1 (menor valor desses fatores), apresentaram maior recuperação mássica de alumínio (Tabela 7).

**Tabela 7:** Tabela resumo referente à recuperação de Al nos diferentes níveis dos três fatores analisados.

Nível	Fatores	Resposta (mg de Al recuperado)
-1	pH: 2,0	<b>920,24</b>
1	pH: 2,5	324,45
-1	Tempo de acidificação: 10 min	<b>654,05</b>
1	Tempo de acidificação: 25 min	590,64
-1	Velocidade de rotação: 150 rpm	<b>654,24</b>
1	Velocidade de rotação: 200 rpm	590,45

Fonte: da autora, 2022.

## 5.2 ENSAIOS PRÉVIOS JAR TEST: CC *versus* CR

Nesse capítulo serão discutidos os dois ensaios prévios realizados para avaliar a eficiência do coagulante recuperado (CR) no tratamento de efluentes, em duas condições de operação industrial diferentes: 750 ppm e 350 ppm de dosagem de sulfato de alumínio, visto que o efluente bruto é bastante variável ao longo do tempo: dependente das condições de matéria-prima de entrada, quantidade de químicos utilizados no processo e entre outros fatores.

### 5.2.1 Condição inicial do efluente – Ensaio 1

No Ensaio 1, em cada jarro do *Jar Test* foram adicionados 2L de efluente industrial (transbordo do efluente do tratamento secundário). Os principais parâmetros monitorados desse efluente estão na Tabela 8.

**Tabela 8:** Ensaio 1 - Condição inicial do efluente utilizado para comparação da eficiência CC *versus* CR.

Variável	Resultado
pH	7,72 ± 0,05
Turbidez (NTU)	3,56 ± 0,77
Cor Aparente (mg(PtCo)/L)	472,38 ± 17,29
DQO (mg(O2)/L)	211,50 ± 12,79

Fonte: da autora, 2022.

### 5.2.2 *Jar Test* – Ensaio 1

Os ensaios em *Jar Test* do Ensaio 1 seguiram conforme a Tabela 9. No primeiro momento, a comparação da eficiência no tratamento do efluente foi realizada de maneira visual e os principais parâmetros comparados foram a turbidez, pH, cor, sólidos sedimentáveis e DQO. O

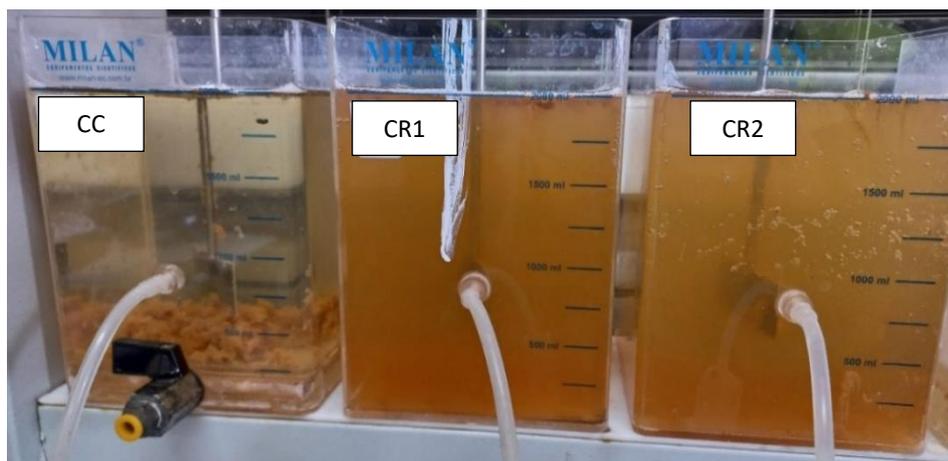
volume base em mL de sulfato comercial utilizado nos jarros levou em consideração a quantidade que estava sendo adicionada nos flotores industriais no dia do teste: 750 ppm. Nos ensaios em *Jar Test*, essa concentração corresponde à 7,5 mL da solução de  $Al_2(SO_4)_3$  por litro de efluente. Já a quantidade de polímero utilizada não variou ao longo dos experimentos, sendo fixa em 5,4 mL de polímero por litro de efluente. Na Figuras 11 e 12 está representado o comportamento dos experimentos com CC e CR em cada caso.

**Tabela 9:** Ensaio 1 – Volumes adicionados para teste preliminar da eficiência do CR.

Experimento	mL adicionado de CC ou CR (por litro de efluente)
CC	7,5 mL de CC
CR1	7,5 mL de CR
CR2	15,0 mL de CR
CR3	22,5 mL de CR

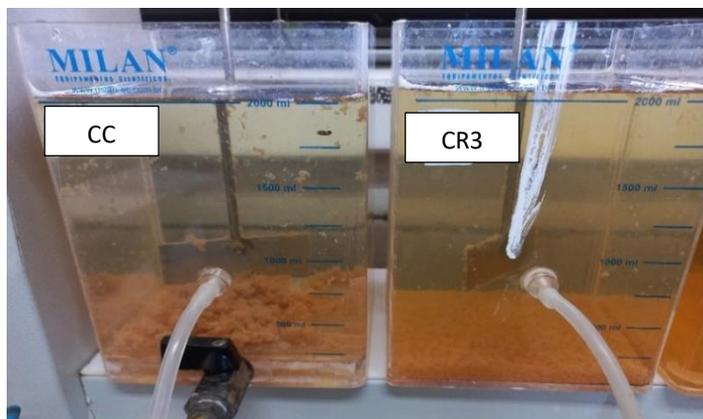
Fonte: da autora, 2022.

**Figura 11:** Ensaio 1 - Teste de jarros com CC, CR1, CR2.



Fonte: da autora, 2022.

**Figura 12:** Ensaio 1 - Teste de jarros comparando CC e CR3



Fonte: da autora, 2022.

Observa-se pelas Figuras 11 e 12 que a condição (CR3) em que foi adicionado três vezes o volume de coagulante recuperado em comparação com o coagulante comercial apresentou uma condição similar à referência. Já os experimentos em que foram adicionados volumes menores, os princípios de coagulação/floculação/sedimentação se quer ocorreram.

Como o efluente tratado do experimento CR3 visualmente mais se aproximou do experimento CC, foram realizadas análises de turbidez, cor, pH, sólidos sedimentáveis e DQO. Os resultados estão representados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Ensaio 1 – Comparação dos parâmetros do efluente tratado com CC e CR3

Experimento	Referência	CR3	Limites de controle da empresa*
pH	5,58	5,62	-
Turbidez (NTU)	4,18	8,64	0 – 10
Cor Aparente (mg(PtCo)/L)	150	243	-
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	<0,1	<0,1	0 – 1
DQO mg(O <sub>2</sub> )/L	71,5	105	0 – 140

Fonte: da autora, 2022. \*Material de divulgação interno.

Nota-se que no Ensaio 1, o efluente tratado originado da condição em que foi adicionado o triplo de coagulante recuperado (CR3) atendeu aos limites estabelecidos pela empresa. Em comparação ao efluente bruto houve uma redução de aproximadamente 50% tanto nos resultados referentes ao parâmetro de cor aparente (mg(PtCo)/L) quanto ao DQO (mg(O<sub>2</sub>)/L). Ademais, notou-se que a turbidez apresentou um ligeiro aumento (8,64 NTU). No entanto, ainda se encontra dentro da faixa de limites controlada pela empresa.

No que concerne ao pH, pela comparação da Tabela 6 e 8, nota-se que o efluente tratado ficou mais ácido tanto nos experimentos com CC quanto CR. Isso se deve ao fato de que o sulfato comercial já é um sal com pH próximo de 2 (resultados de  $2,33 \pm 0,1$ ), assim como CR recuperado do lodo com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os resultados de sólidos sedimentáveis não apresentaram distinção nas condições testadas.

### 5.2.3 Condição inicial do efluente – Ensaio 2

No Ensaio 2, em cada jarro do *Jar Test* foram adicionados 1L de efluente industrial do transbordo do tratamento secundário. Na Tabela 9, estão os principais parâmetros do efluente na condição da operação industrial do dia do experimento.

**Tabela 11:** Ensaio 2 - Condição inicial do efluente utilizado para comparação da eficiência CC versus CR.

Variável	Resultado
pH	7,60 ± 0,10
Turbidez (NTU)	2,87 ± 0,68
Cor Aparente (mg(PtCo)/L)	417,94 ± 17,72
DQO (mg(O <sub>2</sub> )/L)	180,48 ± 11,55

Fonte: da autora, 2022.

### 5.2.4 Jar Test – Ensaio 2

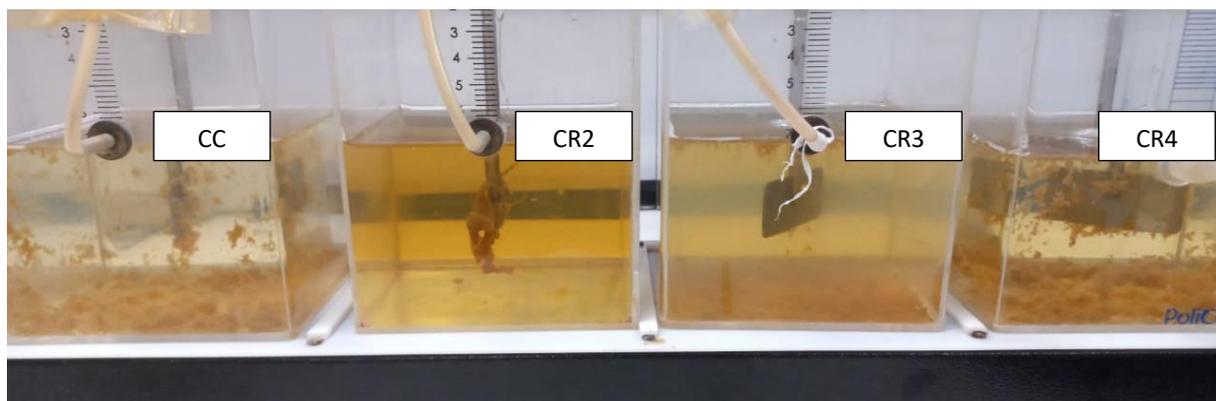
Com consciência sobre os resultados do Ensaio 1, o Ensaio 2 foi realizado e seguiu a organização descrita na Tabela 12. A primeira comparação da eficiência no tratamento do efluente foi realizada de maneira visual. Os principais parâmetros comparados nesse caso foram a turbidez, pH, cor e sólidos sedimentáveis. O volume base em mL de sulfato comercial utilizado nos jarros levou em consideração a quantidade que estava sendo adicionada nos flotores industriais no dia do teste: 350 ppm. A quantidade de polímero não variou ao longo dos experimentos e foi de 5,2 mL por efluente.

**Tabela 12:** Ensaio 2 - Volumes adicionados para teste preliminar de eficiência do CR

Experimento	mL adicionado de CC ou CR (por litro de efluente)
CC	3,5 mL de CC
CR2	7,0 mL de CR
CR3	10,5 mL de CR
CR4	14,0 mL de CR

Fonte: da autora, 2022.

Através da Figura 13, consta-se que para o Ensaio 2 foi necessário quatro vezes o volume de coagulante recuperado em comparação ao coagulante comercial para se chegar em um efluente tratado similar à referência.

**Figura 13:** Ensaio 2 - Teste de jarros com CC, CR2, CR3 e CR4.

Fonte: da autora, 2022.

Como o efluente tratado do experimento CR4 visualmente mais se aproximou do experimento referência com CC foram realizadas análises de turbidez, cor, pH e sólidos sedimentáveis desse efluente. Os resultados estão representados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Ensaio 2 - Comparação dos parâmetros do efluente tratado com CC e CR4

Parâmetro	Referência	CR4	Limites de controle da empresa*
pH	5,36	5,06	-
Turbidez (NTU)	4,60	8,91	0 – 10
Cor Aparente (mg(PtCo)/L)	213	245	-
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	<0,1	<0,1	0 – 1

Fonte: da autora, 2022. \*Material de divulgação interno.

Para a condição de efluente bruto inicial, houve uma redução de aproximadamente 41% nos resultados referentes ao parâmetro de cor aparente (mg(PtCo)/L). Infortunadamente, a análise de DQO (mg(O<sub>2</sub>)/L) não foi feita no Ensaio 2 para fins de comparação. Ademais, em comparação aos outros parâmetros, a turbidez apresentou um ligeiro aumento. No entanto, ainda se encontra dentro da faixa de limites controlada pela empresa, que atende a legislação. Os resultados de sólidos sedimentáveis não apresentaram desvios.

Sendo assim, através dos dois ensaios realizados (Ensaio 1 e 2), chega-se na eficiência da melhor condição de CR em comparação ao CC (Tabela 14):

**Tabela 14:** Eficiência do CR frente ao CC para os parâmetros de turbidez, cor aparente, sólidos sedimentáveis e DQO do efluente tratado.

Parâmetros	Efluente				
	Bruto	Tratado com CC	Tratado com CR (melhores condições)	Eficiência CC	Eficiência CR
<b>Turbidez (NTU)</b>	3,2	4,4	8,8	- 37,5 %	- 275 %
<b>Cor aparente (mg(PtCo)/L)</b>	445,2	181,5	244	+ 59,2%	+ 45,2 %
<b>Sólidos sedimentáveis (mL/L)</b>	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
<b>DQO mg(O<sub>2</sub>)/L</b>	211,5	71,5	105	+ 66,2 %	+ 50,4%

Fonte: da autora, 2022.

Nota-se pela Tabela 14 que o CR foi efetivo principalmente no que diz respeito à remoção de cor aparente e DQO do efluente. Além disso, não apresentou sólidos sedimentáveis em nenhuma das condições testadas.

Entretanto, com relação à turbidez, o CR teve um impacto desfavorável. Em condições operacionais reais de planta, já se sabe que ao adicionar  $Al_2(SO_4)_3$  comercial ocorre um pequeno aumento na turbidez do efluente tratado. Todavia, mesmo apresentando um aumento no valor da turbidez de 275%, o uso do CR não se tornou inviável do ponto de vista técnico, uma vez que o valor ainda está dentro dos parâmetros estabelecidos pela empresa (10 NTU).

Outro fato importante é que os ensaios de eficiência no tratamento do efluente em bancada foram simulando o processo de sedimentação, em que as partículas mais densas ficam depositadas no fundo da mistura. Contudo, a planta de escala industrial opera com flotação por ar dissolvido, em que os elementos são levados até à superfície. Por se tratar de processos diferentes, a quantidade de coagulante utilizada no tratamento do efluente também pode variar. Dosagens de coagulantes menores do que a requerida prejudicam a formação dos flocos, enquanto que dosagens excessivas formam flocos densos e de maior tamanho que possuem a tendência de sedimentar ao invés de flotar, indicando que a flotação potencialmente requer dosagens de coagulantes menores do que a sedimentação.

## 6 CONCLUSÃO

A partir da análise e discussão dos resultados apresentados neste estudo e atendendo o objetivo geral da recuperação do coagulante sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) presentes no lodo da ETE de uma indústria de celulose e papel, pode-se concluir que:

- O pH de acidificação exerce papel fundamental e estatisticamente significativo para eficiência do processo. Os resíduos ricos em hidróxido de alumínio solubilizam em ambas as faixas de pH testadas, tanto em 2,5 quanto 2,0. Entretanto, a redução do volume de lodo foi maior no pH 2,0, com média 73,6%. Os experimentos *1, c, bc* e *b* também obtiveram os melhores resultados com relação à recuperação de Al, na média das 4 amostras foi possível recuperar 85,5% do metal.
- O tempo de acidificação do lodo durante o processo de acidificação deve ser menor que 25 minutos, uma vez que a reação é rápida e em 10 minutos, já se pode ter resultados altos de recuperação de alumínio, além de que esse período de tempo é considerado adequado do ponto de vista de instalações, não comprometendo em volumes muito elevados para o reator, visto que, quanto menor o tempo, menor é o custo com o reator para a acidificação.
- A mistura do lodo durante o processo de acidificação deve ser realizada com prudência, já que rotações rápidas do resíduo podem acarretar a formação de espumas e contribuir para flotação de partículas indesejadas. A rotação de 150 rpm foi suficiente e atendeu ao objetivo proposto. Após acidificados, a sedimentação estabilizou por volta de uma hora.
- Foram necessários três ou mais vezes o volume de CR em comparação ao CC para alcançar eficiências semelhantes no tratamento de efluente por coagulação/floculação/sedimentação. No que diz respeito ao efluente tratado com CR foi possível obter uma remoção de cor aparente de 45,2%, remoção de DQO de 50,4%, enquanto para sólidos sedimentáveis não ocorreu variação. A turbidez mesmo aumentando 275% ainda atendeu aos limites estabelecidos pela empresa, que atende a legislação.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros destaca-se:

- Estudar as propriedades físico-químicas do lodo acidificado e a correta destinação pós acidificação;
- Estudar a recuperação de coagulante sulfato de alumínio do lodo da ETE de uma indústria de papel e celulose em pH menores que 2,0;
- Estudar a viabilidade econômica para o processo em questão ser realizado em escala industrial, avaliando estimativa de custos referentes a recuperação de coagulantes, incluindo custos de transporte e disposição do resíduo não solubilizado;
- Avaliar o limite da recuperação de coagulante, ou seja, o número de vezes que se pode recuperar sucessivamente o coagulante de um lodo gerado pela aplicação do coagulante recuperado;
- Avaliar a eficiência do uso do coagulante recuperado versus coagulante comercial no tratamento de efluentes simulando as condições de flotação;
- Analisar o mecanismo de coagulação presente no efluente tratado e avaliar a estabilidade e a tendência à formação do floco pelo parâmetro de potencial zeta.

## REFERÊNCIAS

AGUSTINI, C.; COSTA, M. DA; GUTTERRES, M. **Biogas production from tannery solid wastes e Scale-up and cost saving analysis.** *Journal of Cleaner Production*, v. 187, p. 158–164, 2018.

ALCADE, M. S. G. **Alteraciones neurológicas y psiquiátricas secundarias a la exposición al aluminio.** Madrid, n. 24, jun. 2001. Disponível em: <<http://scielo.isciii.es/pdf/cmfn24/original2.pdf>>. Acesso em: março, 2022.

ALVES, E. *et al.* **Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal.** *Revista Liberato*, v. 16, n. 26, p. 205-218, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/profile/Esly-Junior-2/publication/319131217\\_Estudo\\_do\\_processo\\_de\\_obtencao\\_celulose\\_Kraft\\_com\\_enfase\\_no\\_forno\\_de\\_cal/links/59937dbc0f7e9b989537db72/Estudo-do-processo-de-obtencao-celulose-Kraft-com-enfase-no-forno-de-cal.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Esly-Junior-2/publication/319131217_Estudo_do_processo_de_obtencao_celulose_Kraft_com_enfase_no_forno_de_cal/links/59937dbc0f7e9b989537db72/Estudo-do-processo-de-obtencao-celulose-Kraft-com-enfase-no-forno-de-cal.pdf)>. Acesso em: março, 2022.

BENDER, A. F.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S. **Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel.** *Ciência Florestal*, v. 29, p. 571-582, 2019. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cflo/a/cmgbbbKSLFbDGBXtZz69mmRf/?format=pdf&lang=pt>> Acesso em: março, 2022.

CARDOSO, N. **Otimização das dosagens de sulfato de alumínio na etapa terciária do tratamento de efluentes de indústria de celulose.** 2018. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CAVALCANTI, J. E. W de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais.** 2ª ed. 500p. São Paulo, 2012.

CHIARAMONTE, R. C. **Estudo da viabilidade da recuperação do coagulante sulfato de alumínio em lodo da estação de tratamento de água (LETA).** 2020. Tese (Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (UNISINOS)). Disponível em: <<http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/9262?show=full>>. Acesso em: abril, 2022.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> > Acesso em: abril, 2022.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente, 2017. Resolução nº 355, de 19 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: < <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf> > Acesso em: abril, 2022.

DANDOLINI, I. **Reciclagem do lodo de estação de tratamento de água: produção de coagulante por lixiviação ácida**. 2014. Tese (Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, v. 1, 2005.

ECHART, C.; MOLINA, S. **Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético**. *Biologia. Cienc. Rural* 31 (3), [s. l.], 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000300030>>. Acesso em: março, 2022.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FOELKEL, C. **Propriedades Papeleiras das Árvores, Madeiras e Fibras Celulósicas dos Eucaliptos**. In: *Eucalyptus Online Book*. 2009. Disponível em: <[https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14\\_PropPapeleiras.pdf](https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf)> Acesso em: março, 2022.

FOELKEL, C. **Aspectos práticos e conceituais sobre a fabricação de celulose de mercado tipo Kraft branqueada a partir de madeira de eucalipto**. In: *Eucalyptus Online Book*. 2013. cap. 31. Disponível em: <[http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT31\\_ProcessoKraftEucalipto.pdf](http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT31_ProcessoKraftEucalipto.pdf)> Acesso em: março, 2022.

FOELKL, C. Aplicações da biotecnologia em processos ambientais da fabricação de celulose Kraft e de papel de eucalipto: processos aeróbicos por lodos ativados para tratamento de efluentes. In: *Eucalyptus Online Book*. 2014. cap. 34. Disponível em: <[http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT34\\_Lodos\\_Ativados.pdf](http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT34_Lodos_Ativados.pdf)> Acesso em: abril, 2022.

FREITAS, J. G.; FERREIRA FILHO, S.; PIVELI, R. **Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 137-145, 2005.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção - USP). São Carlos, 2002.

GUIMARAES, N. C. **Recuperação de coagulante a partir da acidificação de resíduos gerados na Estação de Tratamento de Água do Rio Manso**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - UFMG). Belo Horizonte, 2005.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório 2021. São Paulo. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>> Acesso em: março, 2022.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reuso de água**. 1. ed. São Paulo: Manole, 2003.

MASSCHELIN, W. J., DEVLEMINCK, R., GENOT, J. **The feasibility of coagulant recycling by alkaline reation of aluminium hidroxide sludges.** Water Research. Vol.19 n.11 P 1363-1368. Inglaterra, 1985.

NOYORI, A. **Estudo sobre determinação de alumínio em amostras ambientais pelo método de análise por ativação com nêutrons.** 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PIOTTO, Z.C. **Regeneração do potencial de coagulação de lodos químicos de estações de tratamento de água para reutilização no tratamento físico químico de diferentes tipos de águas residuárias.** 1995. 103p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

QUÍMICA E DERIVADOS. **Produção de ácido sulfúrico a partir de gases odoríferos.** Disponível em: < <https://www.quimica.com.br/producao-de-acido-sulfurico-a-partir-de-gases-odoriferos/>> Acesso em: março, 2022.

RAMOS, V. H. S.; CRUZ, B. V.; REIS, E. N.; CARNEIRO, M. R. P; DE JESUS, E. **Tratamento de água por flotação com ar dissolvido: efeitos do uso de polímeros na remoção de poluentes.** Anais... 22º CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, 2016.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, CS ten. **Projeto de experimentos.** Porto Alegre: FEEng/UFRGS, 2001.

SOUZA, A. B.; MEIRELLES, R. Jr; MENDES, M.F. e PEREIRA, C.S.S. **Viabilidade técnica da regeneração de coagulante por via ácida a partir do lodo da ETA de uma indústria de corantes.** In: 21 Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza, 2016.

TANABE, L. et al. **Lodos de estações de tratamento de efluentes de uma indústria metal mecânica: caracterização e estudos de secagem.** In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AMBIENTAL & 10ª REUNIÃO DE ESTUDOS AMBIENTAIS, 2020, Toledo - PR. Sistemas e Técnicas de Tratamento e Disposição de Resíduos Sólidos & Reaproveitamento ou Reutilização de Resíduos Sólidos para geração de novos Produtos e Materiais [...]. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/217137/001118798.pdf?sequence=1>> Acesso em: março, 2022.

VAZ, L. *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.

VILLEGAS, J. D.; CASTAÑO, J. M.; CUERVO, D. P. **Recuperación de sulfato de aluminio a partir de lodos generados en Plantas de potabilización de agua.** Scientia et technica, v. 2, n. 28, 2005.

YATSUZUKA, R. Disponível em: <[https://ca2.iq.usp.br/paginas\\_viewf0d7.html?idPagina=13](https://ca2.iq.usp.br/paginas_viewf0d7.html?idPagina=13)> Acesso em: abril, 2022.