



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA BIOMASSA OBTIDA PELA
OTIMIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA DE CARNES PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

RÊNPIO FELIX DE SENA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de F. P. M. Moreira

Florianópolis-SC

2005

**AValiação DA BIOMASSA OBTIDA PELA OTIMIZAÇÃO
DA FLOTAÇÃO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
CARNES PARA GERAÇÃO DE ENERGIA**

por

RÊNNIO FELIX DE SENA

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof^a. Dr^a. Regina de F. P. M. Moreira
Co-orientadora

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José (EQA - UFSC)

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira (EQA - UFSC)

Prof. Dr. Ricardo Antonio F. Machado (UFSC - Membro Interno)

Dr. Leonardo Paes Rangel, PhD (UPE – Membro Externo)

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2005

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Aos meus Pais, por todo o apoio e amor que foram a mim dedicados através de ensinamentos, conselhos, lições de vida, entre tantos outros. Agradeço a vocês por tudo. É a vocês, principalmente, que eu dedico esta conquista.

Aos meus irmãos, Reniete e Rennieri, que sempre me apoiaram e me suportaram nos momentos mais difíceis de nossas vidas. Vocês são e sempre serão, além de irmãos, meus melhores amigos.

A minha esposa Tatiana, por todo amor e dedicação ao longo de tantos anos.

A Maria Eduarda e Marcella pelo carinho e a Marcelo pela amizade.

Ao professor Humberto pela orientação e amizade, imprescindível a este trabalho.

A professora Regina pela discussão e co-orientação ao longo do trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), Andréia, Adriano, Emerson, Fernanda, Íris, Karine, Marlise, Renata, Roseli, Sílvia e Zé Luiz, pela amizade e companheirismo.

Ao Nico pelo apoio, incentivo, sugestões e amizade.

Ao Edevilson Silva pela ajuda e importante apoio.

Ao Murilo, Nicolas e Wanderlene pelo incentivo e pela amizade.

Aos amigos de João Pessoa, por todo apoio, e fundamentalmente, pela amizade.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Eng^o. Márcio Cipriani, da Kemwater Brasil S.A., pelo fornecimento dos reagentes utilizados nos testes.

A empresa Albrecht Ltda (Joinville/SC), pelos testes de secagem e queima.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, seus professores e funcionários, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

E a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	p. v
LISTA DE TABELAS.....	p. vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS.....	p.vii
RESUMO.....	p. ix
ABSTRACT.....	p. x
1 INTRODUÇÃO.....	p. 01
2 OBJETIVOS.....	p. 04
2.1 Objetivo geral.....	p. 04
2.2 Objetivos específicos.....	p. 04
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	p. 05
3.1 Efluentes frigoríficos.....	p. 05
3.2 Tratamento primário (tratamento físico-químico).....	p. 06
3.2.1 Biodegradabilidade do efluente.....	p. 07
3.3 Coagulação e floculação.....	p. 08
3.3.1 Mecanismos de coagulação.....	p. 09
3.3.1.1 Compressão da camada difusa.....	p. 09
3.3.1.2 Adsorção e neutralização de carga.....	p. 11
3.3.1.3 Varredura.....	p. 11
3.3.1.4 Adsorção e formação de pontes.....	p. 11
3.3.2 Mecanismos de floculação.....	p. 12
3.4 Flotação.....	p. 14
3.4.1 Princípios básicos.....	p. 14
3.4.2 Probabilidade de colisão – Pc.....	p. 16
3.4.3 Probabilidade de adesão – Pa.....	p. 16
3.5 Coagulantes.....	p. 18
3.5.1 Cloreto férrico – FeCl ₃	p. 19
3.5.2 Sulfato férrico – Fe ₂ (SO ₄) ₃	p. 20
3.5.3 Tanfloc SG (tanino).....	p. 22
3.6 Floculantes (coadjuvantes de coagulação).....	p. 22
3.6.1 Polímeros aniônicos a base de poliácridamida (PAM).....	p. 24
3.7 Lodo frigorífico (LF).....	p. 25
3.8 Poder calorífico do LF.....	p. 27
3.9 Emissões geradas a partir da queima do LF.....	p. 29

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	p. 35
4.1	Método de coleta e conservação do efluente para os testes.....	p. 35
4.2	Sistema de testes.....	p. 35
4.3	Ensaio de flotação.....	p. 36
4.3.1	Procedimento para identificação do ponto de coagulação.....	p. 36
4.3.2	Procedimento para os ensaios de flotação.....	p. 36
4.3.3	Reagentes utilizados nos ensaios de flotação.....	p. 37
4.4	Métodos analíticos utilizados.....	p. 38
4.4.1	Análises via espectrofotômetro óptico.....	p. 38
4.4.2	Análises de pH.....	p. 38
4.4.3	Análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	p. 38
4.4.4	Análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	p. 38
4.4.5	Análises de Óleos e Graxas (OG).....	p. 39
4.4.6	Análises de Sólidos Totais (ST).....	p. 40
4.4.7	Análises das Biomassas.....	p. 40
4.5	Obtenção de Biomassa.....	p. 41
4.6	Ensaio de combustão.....	p. 41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	p. 42
5.1	Caracterização do efluente frigorífico, dos coagulantes e dos coadjuvantes de coagulação utilizados nos ensaios.....	p. 42
5.2	Ensaio de flotação.....	p. 45
5.2.1	Ensaio com o Cloreto Férrico comercial (CF-Pix).....	p. 50
5.2.2	Ensaio com o Sulfato Férrico comercial (SF-Pix).....	p. 53
5.2.3	Ensaio com o Sulfato Férrico LEMA (SF-LEMA).....	p. 55
5.2.4	Ensaio com o Tanfloc SG (Tanfloc).....	p. 57
5.3	Estudos de biodegradabilidade.....	p. 59
5.4	Comparação entre as eficiências dos coagulantes férricos utilizados.....	p. 61
5.5	Obtenção de biomassa (LF).....	p. 66
5.6	Avaliação do LF como combustível.....	p. 67
5.6.1	Avaliação energética das biomassas.....	p. 70
5.6.2	Teste de combustão da biomassa.....	p. 72
6	CONCLUSÕES.....	p. 76
7	SUGESTÕES.....	p. 78
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	p. 79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Partícula coloidal e a dupla camada elétrica (DCE).....	p. 10
Figura 3.2: Imagem obtida com o microscópio óptico (20x) do efluente frigorífico.....	p. 12
Figura 3.3: Imagem do efluente frigorífico (20x) usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante.....	p. 13
Figura 3.4: Imagem obtida com o microscópio óptico (20x) do efluente frigorífico usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante e PAM aniônica como coadjuvante de coagulação.....	p. 13
Figura 3.5: Fenômeno de “captura” (colisão+adesão) de partículas.....	p. 15
Figura 3.6: Fenômeno de colisão (1), adesão (2), nucleação (3) e captura de partículas e agregados por microbolhas (4).....	p. 17
Figura 3.7: Aglomeração de partículas pelo polímero dando origem aos grandes flocos....	p. 23
Figura 3.8: Fórmula dos monômeros de acrilamida que formam a PAM.....	p. 24
Figura 3.9: Processo de tratamento primário de efluentes e obtenção de biomassa.....	p. 26
Figura 3.10: Relação entre a dependência para formação de dioxinas e furanos em relação a razão S/Cl do combustível.....	p. 30
Figura 3.11: Formação de PCDDs e PCDFs.....	p. 33
Figura 5.1: Ponto ótimo de coagulação dos coagulantes férricos.....	p. 43
Figura 5.2: Ponto ótimo de remoção de turbidez utilizando 30 mg.L^{-1} de Fe^{3+} para cada coagulante e diferentes dosagens de polímero aniônico Flonex 9073 como floculante.....	p. 44
Figura 5.3: Efluente <i>in natura</i> (não tratado) antes da adição do coagulante.....	p. 46
Figura 5.4: Fenômeno da coagulação, forte interação entre as moléculas.....	p. 47
Figura 5.5: Fenômeno de floculação, com aumento do tamanho dos flocos.....	p. 48
Figura 5.6: Fenômeno da flotação depois de cessada a aeração.....	p. 49
Figura 5.7: Biodegradabilidade do efluente antes e após (médias) o tratamento primário..	p. 60
Figura 5.8: Percentual de remoção dos coagulantes férricos em conjunto com o desempenho de cada polímero aniônico nos ensaios de flotação.....	p. 62
Figura 5.9: Composição elementar do LF com o CF-Pix utilizado como coagulante.....	p. 69
Figura 5.10: Composição elementar do LF com o SF-Pix utilizado como coagulante.....	p. 69
Figura 5.11: Remoção de água em função do tempo de secagem a 110°C	p. 72
Figura 5.12: Biomassa-SF com 70% (a) e 15% (b) de umidade.....	p. 73
Figura 5.13 Concentração dos gases poluentes durante a combustão.....	p. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características físico-químicas de um efluente frigorífico.....	p. 06
Tabela 3.2: Principais coagulantes e intervalos de pH de trabalho.....	p. 18
Tabela 3.3: Características dos produtos (Kemwater do Brasil).....	p. 21
Tabela 4.1: Produtos utilizados como coagulantes nos ensaios.....	p. 37
Tabela 4.2: Polímeros aniônicos utilizados como floculantes nos ensaios.....	p. 37
Tabela 5.1: Dados do efluente <i>in natura</i>	p. 42
Tabela 5.2: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante CF-Pix, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação.....	p. 50
Tabela 5.3: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante CF-Pix, e 3 mg.L ⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).....	p. 51
Tabela 5.4: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante SF-Pix, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação.....	p. 53
Tabela 5.5: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante SF-Pix, e 3 mg.L ⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).....	p. 54
Tabela 5.6: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante SF-LEMA, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação.....	p. 55
Tabela 5.7: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ do coagulante SF-LEMA, e 3 mg.L ⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).....	p. 56
Tabela 5.8: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 25 mg.L ⁻¹ de Tanfloc como coagulante, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação.....	p. 57
Tabela 5.9: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 25 mg.L ⁻¹ de Tanfloc como coagulante, e 3 mg.L ⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).....	p. 58
Tabela 5.10: Comparação entre a biodegradabilidade dos ensaios.....	p. 59
Tabela 5.11: Comparação entre os tratamentos físico-químicos de dois efluentes frigoríficos e avaliação dos percentuais de remoção.....	p. 65
Tabela 5.12: Quantidade em kg de biomassa (b.s.) obtida para cada m ³ de efluente tratado a partir dos ensaios de flotação realizados.....	p. 67
Tabela 5.13: Valores referentes às análises elementar e imediata de cada biomassa obtida a partir dos coagulantes férricos utilizados e do cavaco.....	p. 71
Tabela 5.14: Valores médios das emissões gasosas durante os testes de combustão com a mistura Cavaco+Biomassa-SF e Cavaco.....	p. 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al(OH)₃ – Hidróxido de Alumínio
Al³⁺ - Íon Alumínio
Biomassa-SF – Biomassa (lodo após centrifugação) obtida na indústria com SF-Pix
b.s. – Base Seca
C – Carbono
CF – Cloreto Férrico (FeCl₃)
Cl – Cloro
Cl⁻ - Íon Cloreto
CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO – Monóxido de Carbono
CO₂ - Dióxido de Carbono (Gás Carbônico)
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO₅/DQO – Razão adimensional para avaliação da biodegradabilidade
DCE – Dupla Camada Elétrica
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ETE - Estação de Tratamento de Efluentes
FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
Fe(OH)₃ – Hidróxido de Ferro
Fe₂(SO₄)₃ – Sulfato Férrico
Fe²⁺ - Íon Ferroso
Fe³⁺ - Íon Férrico
FeCl₃ – Cloreto Férrico
FTU – Formazin Turbidity Unit (Equivalente a NTU – Nephelometric Turbidity Unit)
H – Hidrogênio
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
HCl – Ácido Clorídrico
LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LF – Lodo Frigorífico
Lodo-CF – Lodo obtido com o coagulante cloreto férrico

Lodo-SF – Lodo obtido com o coagulante sulfato férrico
N – Nitrogênio
NO_x – Óxidos de Nitrogênio
O – Oxigênio
OG – Óleos e Graxas
Pa – Probabilidade de adesão
PAH – Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
PAM – Poliacrilamida
Pc – Probabilidade de colisão
PCDD – Polychlorinated Dibenzo-Dioxins (Dioxinas)
PCDF – Polychlorinated Dibenzo-Furans (Furanos)
PCI – Poder Calorífico Inferior
PCS – Poder Calorífico Superior
Pf – Probabilidade de flotação
pH – Potencial Hidrogeniônico
ppm – Parte Por Milhão
RSM – Resíduos Sólidos Municipais
S – Enxofre
SF – Sulfato Férrico (Fe₂(SO₄)₃)
SO₂ – Dióxido de Enxofre
SO₃ – Trióxido de Enxofre
SS – Sólidos Suspensos
ST – Sólidos Totais
STD – Sólidos Totais Dissolvidos
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
VOC's – Compostos Orgânicos Voláteis
WHO – Organização Mundial de Saúde (OMS)
Y – Fração Mássica Elementar

RESUMO

A indústria de processamento de carnes gera uma grande quantidade de efluentes líquidos com elevada concentração de poluentes, necessitando de tratamentos de alta eficiência para a minimização dos impactos ao meio ambiente.

A otimização do tratamento físico-químico destes efluentes por flotação tem como objetivo elevar a eficiência da remoção de matéria orgânica da água, bem como obter uma maior quantidade de lodo, avaliando-o posteriormente, como biomassa para geração de energia.

Este resíduo, até recentemente, era amplamente utilizado como ingrediente para a formulação de rações após tratamento térmico adequado, porém, o surgimento de enfermidades como a *Encefalopatia espongiiforme*, ou “vaca-louca”, vem impondo restrições a esta prática.

Devido aos problemas sanitários e ambientais relacionados ao descarte e ao aproveitamento deste resíduo, buscou-se uma alternativa de utilização mais nobre para este, avaliando-se o tratamento primário de efluentes frigoríficos, desde a utilização de um coagulante que não introduzisse ao lodo substâncias que produzissem compostos organoclorados durante a queima, até a avaliação dos polímeros utilizados como floculantes que possuíssem maiores percentuais de remoção de sólidos para a obtenção de biomassa.

A utilização do lodo frigorífico obtido com o uso de sulfato férrico como coagulante para geração de energia, mostrou ser uma alternativa eficiente, pois, este combustível possui um elevado poder calorífico, e é uma fonte de energia renovável e menos poluente.

Por fim, podemos concluir que o tratamento utilizando SF-Pix como coagulante e Flonex 9073 como floculante, para este efluente específico, proporciona uma elevada remoção de matéria orgânica, diminuindo consideravelmente a quantidade de material a ser tratado nos sistemas biológicos, e ainda, possibilitando a obtenção de 0,87 kg de biomassa combustível (b.s.) para cada m³ de efluente tratado.

ABSTRACT

The meat processing industry produces a large amount of wastewater with high pollutants concentration in need for an efficient treatment to minimize their impact to the environment.

The optimization of the physicochemical treatment of this specific wastewater aimed to increase the removal efficiency of the organic matter from the water, as well as to obtain a greater amount of sludge, evaluating subsequently the biomass for power generation.

As of now, that waste had a wide range use as ingredient for animal food after proper thermal treatment. However, the appearance of diseases such as *Encefalopatia espongiiforme*, or “foot and mouth disease” demands restrictions to this practice.

Due to sanitary and environmental problems related to discharge and re-use of this waste, we searched for a nobler alternative to utilize it evaluating the primary treatment of the slaughterhouse wastewater. We covered from the use of coagulant that did not provide substances that produced chlorohydrocarbons during the sludge burning, until the evaluation of polymers used as flocculants, which had a greater percentage of solids removal for the gain of biomass.

The utilization of the sludge obtained using ferric sulfate as coagulant for power generation prove to be an efficient alternative. This type of fuel has a elevated heating value, and it is a renewable energy source besides been less pollutant.

We conclude stating that the treatment using SF-Pix as coagulant and Flonex 9073 as flocculant, for this specific wastewater has a high organic matter removal, decreasing considerably the amount of waste material to be treated in the biological systems, and also, allowing the gain of 0,87 kg of biomass fuel for each m³ of treated wastewater.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento dos efluentes e dos resíduos provenientes das indústrias de carnes tem sido uma das grandes preocupações do setor agroindustrial brasileiro e mundial, principalmente em decorrência das restrições que o mercado consumidor vêm impondo às suas reutilizações, bem como às questões ambientais a eles relacionadas.

As aplicações de técnicas de gestão ambiental e gestão da qualidade têm reduzido de forma significativa a emissão de resíduos nas indústrias de alimentos, embora estas reduções limitem-se às necessidades de higienização de seus processos. Apesar dos avanços, ainda são elevados tanto a geração como o despejo de resíduos sem destino adequado, utilizando, principalmente, a água como veículo.

As indústrias de processamento de carnes utilizam aproximadamente 62 milhões de metros cúbicos de água por ano em todo o mundo. Deste total, apenas uma pequena quantidade é incorporada ao produto final [1]. A maior parte desta água é transformada em efluentes com alta concentração de poluentes, contendo altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas (OG), sólidos totais (ST), e outros resíduos diversos, além de nitrogênio, fósforo e cloretos.

O processamento de resíduos da indústria de carnes tem sido, quase que exclusivamente, destinado à alimentação animal, o que inclui os resíduos do abate, do tratamento de efluentes e dos currais como ingredientes. Os principais produtos gerados com a utilização destes

resíduos são as farinhas de pena, sangue, carne e vísceras, além de óleo. No entanto, o surgimento de enfermidades como a *Encefalopatia espongiiforme*, ou “vaca-louca”, tem determinado restrições à utilização desses subprodutos como ingredientes para a formulação de rações, atualmente, mais direcionada a produção de rações para animais de estimação, ou *Pet Food* [2].

Além da minimização dos impactos ao meio ambiente, o aproveitamento, a reciclagem e a reutilização destes subprodutos são de grande interesse para as indústrias, uma vez que se trata de produtos ricos do ponto de vista nutricional e funcional, embora na maioria das vezes, condenados do ponto de vista microbiológico [3].

No entanto, ao ocorrer a alimentação de animais com resíduos das fezes dos currais e/ou resíduos do abate e do tratamento de efluentes, bactérias potencialmente perigosas como *Salmonella* e *Escherichia coli* sobrevivem nestes resíduos, sendo disseminados nos animais que não deveriam, em hipótese alguma, serem expostos de tal maneira. Isso permite que essas bactérias sobrevivam após o animal ter sido abatido, permitindo a expansão de cepas de microrganismos potencialmente resistentes a antibióticos [2].

Uma tendência mundial para o destino adequado de resíduos sólidos diversos é a incineração/gaseificação, o que inclui resíduos domésticos, industriais e agrícolas, visto que, a destinação de parte destes na agricultura ou em aterros sanitários, também ocasiona graves problemas ambientais, principalmente ao solo e sua microbiota natural, como também às águas subterrâneas, tendo em vista que através da

infiltração, diversos componentes destes resíduos atingem lençóis e aquíferos.

A incineração destes resíduos, inclusive o lodo do tratamento de efluentes, pode ser utilizada para a geração de energia, o que proporciona tanto um destino mais nobre a estes resíduos, como vantagens econômicas quanto à aquisição de combustíveis. No entanto, diversos parâmetros referentes ao controle da combustão devem ser monitorados devido à formação de compostos poluentes durante a queima, tais como dioxinas e furanos, VOC's, NO_x, SO₂ e ácidos, que são importantes poluentes gasosos e líquidos de origem natural ou antropogênica, além das cinzas, principal poluente sólido.

Neste estudo, buscou-se a otimização do processo de coagulação/floculação de efluentes da indústria de processamento de carnes, paralelamente com a utilização de um coagulante que não introduzisse ao lodo obtido pela flotação, através do tratamento primário (físico-químico), elementos que produzissem poluentes durante a sua combustão como biomassa. Este estudo também buscou a redução do custo operacional do tratamento, o que inclui os custos energéticos e a disposição de resíduos por partes das empresas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimizar o tratamento físico-químico (primário) de efluentes da indústria de processamento de carnes através da flotação, utilizando o lodo obtido como biomassa para geração de energia, minimizando o descarte de resíduos sólidos sobre o meio ambiente.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de coagulantes e coadjuvantes de coagulação (floculantes) para o tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos que possibilite a obtenção do lodo por flotação.
- Avaliar a eficiência do tratamento físico-químico e as características do efluente tratado para os sistemas biológicos de tratamento de efluentes.
- Avaliar a utilização do lodo frigorífico do tratamento primário como fonte de energia com baixos índices de poluentes durante a combustão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes frigoríficos

A indústria do processamento de carnes gera uma grande quantidade de efluentes, o que requer um tratamento apropriado, visto que, é necessário que sua liberação no ambiente seja adequada.

A natureza física destes efluentes tem sido estudada por SAYED *et. al.* (1987) *apud* JONHS (1995) [3], mostrando que após o peneiramento, 40-50% da DQO do efluente se apresenta como material grosseiro, material suspenso insolúvel, somente biodegradável muito lentamente, e a DQO remanescente apresenta-se como material coloidal e solúvel.

Grande parte desta contaminação é causada pelo sangue, onde até com o manuseio adequado há perdas em torno de 2 litros por cabeça de bovino e 0,5 litro por suíno, e pelos mucos estomacais e intestinais [4]. Cargas com sólidos e substâncias orgânicas dissolvidas são caracterizadas por gorduras e proteínas, além de seus produtos de degradação, tais como, ácidos orgânicos voláteis, aminas e outros compostos orgânicos nitrogenados. Carboidratos também estão presentes no efluente na forma de colóides e compostos dissolvidos.

O efluente mostra uma tendência à contaminação microbiológica, sendo um bom meio de cultura para diversos tipos de microrganismos. Com relação ao tratamento aeróbio/anaeróbio, uma atenção particular deve ser tomada quanto à presença de desinfetantes e agentes de limpeza presentes no efluente, pois estes agentes são inibidores do crescimento

de microrganismos [2]. A tabela 3.1 mostra as características típicas dos efluentes gerados por frigoríficos.

Tabela 3.1: Características físico-químicas de um efluente frigorífico.

Parâmetro	Média	Valores
pH	7,03	6,24 – 7,85
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	3.459	2.650 – 4.390
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	416	366 – 512
DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	5.398	3.979 – 7.125
DBO ₅ ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	2.763	2.035 – 4.200
SS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.271	284 – 2.660
Nitrogênio amoniacal ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	22,1	5,5 – 61,8
Nitrogênio total de Kjeldahl ($\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$)	71,7	54,7 – 99,8
Fósforo total ($\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$)	71,5	53,9 – 91,7

Fonte: AGUILAR *et. al.* (2002) [5]. (modificado)

3.2 Tratamento primário (tratamento físico-químico)

Uma indústria de carnes possui duas correntes de água, uma que pode ser aproveitada, chamada de “linha vermelha”, que carrega resíduos do abate, como vísceras, pêlos e óleos, onde a recuperação desses materiais geralmente envolve subprodutos que servem na maioria das vezes como ração animal, porém, com acidez controlada e baixa contaminação. E a água não-aproveitável, com excrementos, argila, areia e outros resíduos sem valor industrial chamada de “linha verde”, tendo basicamente uma destinação agronômica [6].

Os efluentes frigoríficos contêm partículas com uma grande variedade de formas, tamanhos, densidades, etc, o que influencia o seu

comportamento na água e, portanto, a capacidade de serem removidos [7]. A remoção destas partículas no efluente é de grande interesse, desde que muitos dos contaminantes químicos e microbiológicos presentes no efluente sejam adsorvidos ou incorporados às partículas [8].

O tamanho, a forma e a densidade destas partículas afetam a velocidade de flotação ou decantação, assim como a interação com outras partículas, e outros fenômenos de interesse no processo de separação, como sua hidrodinâmica ou transporte, propriedades de agregação, etc [9].

3.2.1 Biodegradabilidade do efluente

A biodegradabilidade inicial de um efluente pode ser estimada através da razão DBO_5/DQO , de forma que este parâmetro pode variar ao longo do tratamento ao qual o efluente será submetido.

De acordo com HARMSEN e VOORTMAN *apud* YEBER *et al.* (1999) [10], efluentes que possuem valores de DBO_5/DQO acima de 0,5 são considerados de boa biodegradabilidade, no entanto, quanto mais próximo de 1,0, mais biodegradável será o efluente.

Para efluentes frigoríficos, o sangue pode ser considerado como um dos componentes mais problemáticos no tratamento, pois a sua presença no efluente inibe a formação dos flocos, o que diminui a eficiência do tratamento por coagulação e floculação, comprometendo a biodegradabilidade do mesmo.

3.3 Coagulação e floculação

No tratamento físico-químico de efluentes, os processos de coagulação/floculação são principalmente usados para remover o material coloidal que causa cor e turbidez na água.

Os coagulantes mais utilizados no tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio, sais férricos, soda e polímeros sintéticos, cujas dosagens variam amplamente no intuito de se atingir uma maior eficiência de remoção de matéria química usando dosagens mínimas em valores de pH ótimos.

NUNEZ, FUENTE, MARTINEZ e GARCIA (1999) [11] pesquisaram o uso de coagulação/floculação para remover matéria orgânica de efluentes frigoríficos por adição de sais férricos, sais de alumínio e compostos de alumínio polimerizado, resultando em uma eficiência na remoção de DQO entre 45-75%. Os coagulantes comuns não floculam completamente o efluente, e a eliminação de materiais orgânicos é influenciada por vários fatores tais como as condições de coagulação e as características do material orgânico. Conseqüentemente, a remoção de matéria orgânica por coagulação varia largamente entre 10% e 90%.

A floculação, que ocorre quase que simultaneamente com a coagulação, visa a eliminação de sólidos suspensos (SS), assim como o máximo de matéria orgânica possível. O processo químico de formação dos flocos é necessário para ser separado da água por flotação, sedimentação, ou adsorção, removendo SS e matéria orgânica. Porém, a maioria dos produtos químicos utilizados para formação dos flocos

resulta em outros produtos que promovem maior formação de sólidos totais dissolvidos (STD) no efluente.

O objetivo de se aplicar tratamentos de coagulação/floculação é geralmente para remover o material coloidal presente no efluente, embora vários nutrientes possam ser removidos durante este processo.

3.3.1 Mecanismos de coagulação

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos seguido por agitação com o intuito de homogeneizar a mistura.

Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de carga; varredura; e adsorção e formação de pontes [12].

3.3.1.1 Compressão da camada difusa

A coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária. Em um sistema bifásico (sólido-líquido) onde existe uma grande quantidade de partículas coloidais, umas se aproximam das outras e/ou chocam-se devido ao movimento contínuo e desordenado destas partículas (movimento browniano), permitindo uma interação entre as camadas difusas, fazendo com que ocorra atração devido à força de *van der Waals*, e repulsão

devido à força da dupla camada elétrica (DCE), como mostra a Fig 3.1 a seguir.

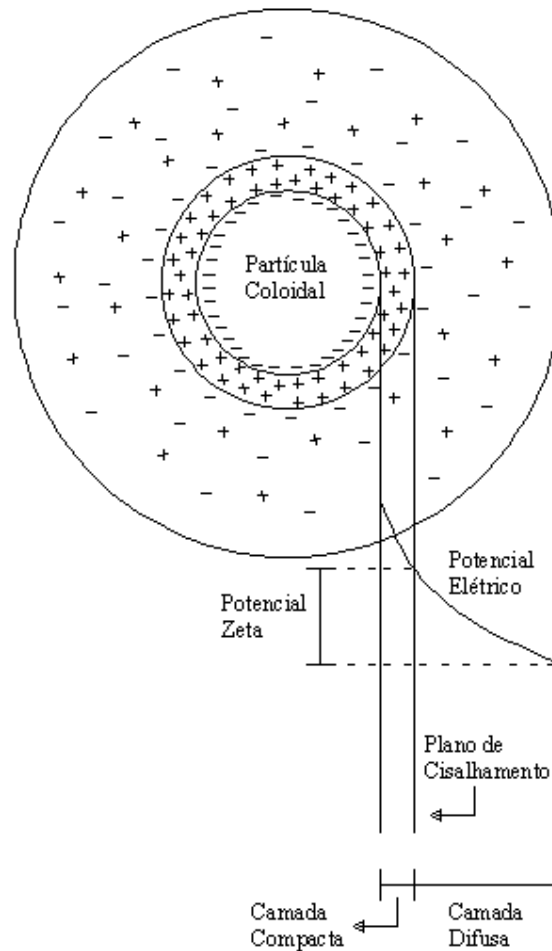


Figura 3.1: Partícula Coloidal e a Dupla Camada Elétrica (DCE)

A força de *van der Waals* tem origem na interação de dipolos elétricos atômicos e moleculares, e a força da DCE tem sua origem na superfície das partículas sólidas, onde ocorre adsorção ou dessorção de íons entre a partícula sólida e a solução circundante.

3.3.1.2 Adsorção e neutralização de carga

Após a adição de coagulante em dispersões coloidais, ocorrem interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente.

Segundo MENDES (1989) [13], algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos colóides, ocorrerá a desestabilização, que é causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às do mecanismo da DCE. Desta forma, existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos colóides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção.

3.3.1.3 Varredura

Segundo DI BERNARDO (1993) [14], conforme a quantidade de coagulante, o pH da mistura e a concentração de alguns tipos de íons presentes, poderá ocorrer a formação de precipitados como o hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$, hidróxido de ferro $[Fe(OH)_3]$, e outros, dependendo do coagulante.

3.3.1.4 Adsorção e formação de pontes

De acordo com MENDES (1989) [13], este mecanismo é desenvolvido por intermédio da utilização de compostos orgânicos

(polímeros) sintéticos ou naturais, utilizados como coadjuvantes de coagulação, apresentando sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros.

3.3.2 Mecanismos de floculação

O processo de coagulação/floculação neutraliza ou reduz a carga negativa nas partículas. Isso permite que a força de *van der Waals* inicie a agregação dos materiais suspensos e coloidais a formarem microflocos.

A floculação é o processo de agregação entre as partículas dos microflocos a formarem grandes aglomerados por interação física ou através da ação de flocculantes, tais como os polímeros de cadeia longa.

AGUILAR *et. al.* (2003) [8], mostraram através da microscopia óptica, imagens que avaliam a compreensão deste processo em efluentes frigoríficos, antes (fig 3.2) e depois (fig 3.3) da coagulação, utilizando sulfato férrico como coagulante.

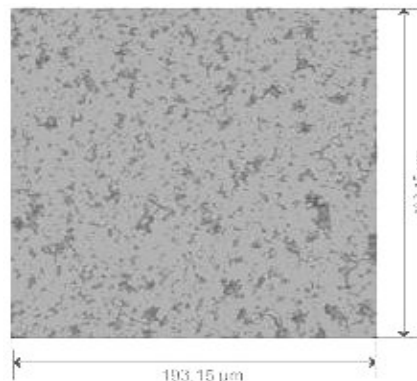


Figura 3.2: Imagem obtida com microscópio óptico (20x) do efluente frigorífico [8].

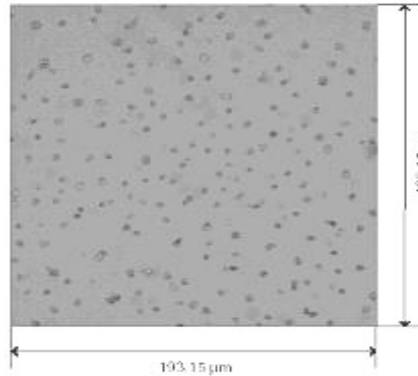


Figura 3.3: Imagem do efluente frigorífico (20x) usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante [8].

A capacidade da poliacrilamida (PAM) de agregação de partículas foi paralelamente observada por AGUILAR *et. al.* (2003) [8] através da adição desta sob concentração ótima, como mostra a figura 3.4.

A floculação, processo que ocorre logo após ou simultaneamente com a coagulação, tem como resultado a aglomeração dos sólidos suspensos e das partículas coloidais formados na coagulação, criando partículas de maiores dimensões através da adição de coadjuvantes de coagulação, também chamados de floculantes, que são polímeros de cadeia longa, conhecidos por polieletrólitos.

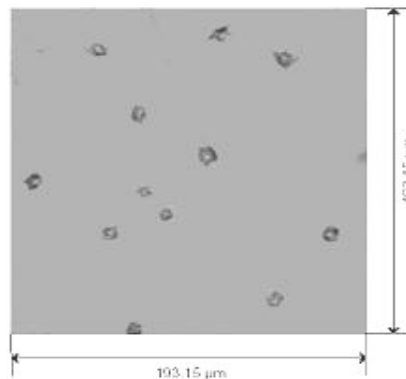


Figura 3.4: Imagem obtida com microscópio óptico (20x) do efluente frigorífico usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante e PAM aniônica como coadjuvante de coagulação [8].

Sendo as interações do coagulante bastante complexas, ensaios em laboratório são utilizados para determinar a dosagem ótima, duração e intensidade da mistura, e floculação.

3.4 Flotação

A flotação é um processo de separação de partículas, agregados ou gotículas (óleos/orgânicos emulsificados em água) via adesão a bolhas de ar. As unidades, formadas por bolhas e partículas (ou gotículas), apresentam uma densidade aparente menor do que no meio aquoso e “flutuam” ou “flotam” até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos [15].

O uso da flotação tem um grande potencial devido à alta eficiência de equipamentos atualmente disponíveis. Outra vantagem é a baixa geração de lodo pelo processo, mesmo havendo a desvantagem de um maior gasto energético com a aeração e a remoção do lodo por pás.

3.4.1 Princípios básicos

Segundo RUBIO e MATIOLO (2003) [15], a flotação depende das características superficiais/interfaciais do sistema partículas e bolhas. A flotação de partículas em suspensão é, portanto, um fenômeno cinético composto por diversas etapas (ou micro-fenômenos).

Assim, durante o processo de flotação, fenômenos que envolvem a hidrodinâmica do sistema, movimento de bolhas e partículas, a adesão das bolhas às partículas e outros fatores cinéticos devem ocorrer (Figura 3.5).

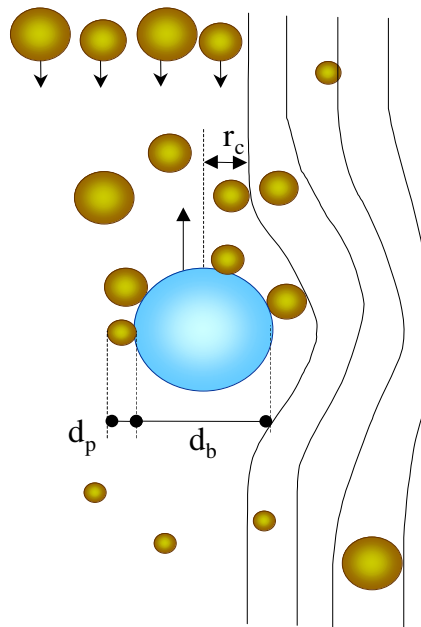


Figura 3.5: Fenômeno de “captura” (colisão+adesão) de partículas [15].

Desta forma, a influência da probabilidade destes fenômenos na flotação é dada por:

$$P_f = P_c \cdot P_a$$

Onde:

P_f = probabilidade de flotação;

P_c = probabilidade de colisão;

P_a = probabilidade de adesão,

3.4.2 Probabilidade de colisão - P_c

De acordo com RUBIO *et al.* (2002) [16], tem sido possível medir experimentalmente esta “probabilidade” através da eficiência de colisão. Este parâmetro é igual a razão entre a massa de partículas disponíveis para a colisão localizadas acima da bolha e dentro de uma coluna com um raio "crítico", r_c , (em relação ao centro da bolha) e a massa das partículas que colidiram realmente. A Figura 3.5 define a capacidade de uma bolha de "capturar" partículas dentro de r_c .

A probabilidade de colisão é, portanto, função do movimento relativo de partículas e bolhas, controlado pelos seguintes fatores:

- F_d , força de cisalhamento (líquido – partículas);
- F_g , força de atração gravitacional;
- A inércia e/ou momentum das partículas (partículas grossas);
- A difusão ou movimento browniano (partículas ultrafinas).

3.4.3 Probabilidade de adesão - P_a

O processo de adesão envolve as seguintes etapas:

- Indução, tempo que leva, após a colisão, para se localizar no ponto onde ocorre a adesão propriamente dita, que é da ordem de milisegundos;
- Ruptura do filme ou película líquida que é da ordem de microssegundos e depende basicamente do ângulo de contato;
- Deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio, em milisegundos.

A "captura" portanto aumenta com a diminuição do tamanho de bolhas e com o aumento do tamanho de partículas, depende do fluxo da área superficial de bolhas disponível (*lifting power*), de parâmetros hidrodinâmicos (peso no campo gravitacional, pressão hidrostática e capilaridade, tensão, compressão e forças de cisalhamento), fatores termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e de fatores cinéticos como a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água que antecede a adesão (Figura 3.6).

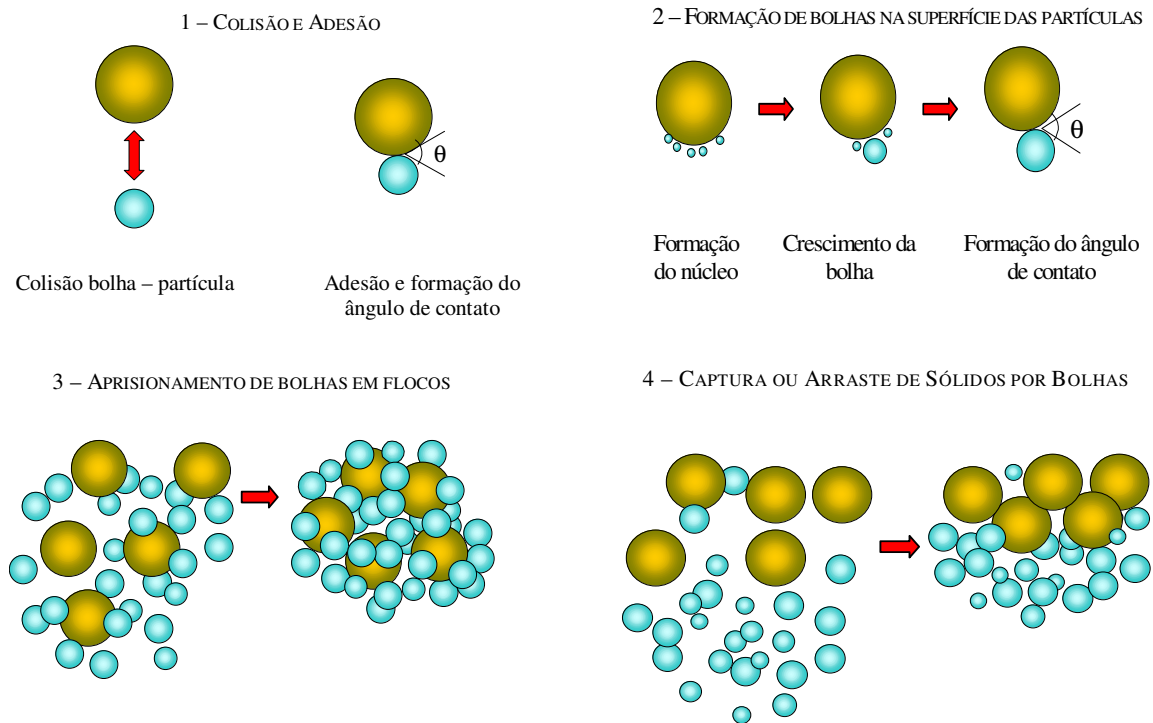


Figura 3.6: Fenômenos de colisão (1), adesão (2), nucleação (3) e captura de partículas e agregados por microbolhas (4) [16].

A aderência da bolha de ar no sólido é facilitada quando há incorporação de microbolhas ao sistema, pois estas aderem com maior facilidade na superfície de matérias orgânicas, em função de tensões superficiais. Desta forma, a eficiência da flotação é elevada quando o diâmetro das bolhas é menor, devido ao acréscimo efetivo da força de empuxo que age sobre o sólido.

Devido a maior probabilidade de bolhas de menores diâmetros aderirem à superfície do sólido, suas dimensões são variáveis operacionais importantes para a flotação, visto que, bolhas relativamente grandes dificilmente aderem à superfície do sólido, ocorrendo muitas vezes, a destruição dos flocos pré-formados.

3.5 Coagulantes

Os principais coagulantes inorgânicos utilizados para o tratamento de água e de efluentes são os sais de alumínio e ferro, principalmente, devido a formação de hidróxidos, que possuem ação coagulante sobre as partículas em suspensão, como mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Alguns dos principais coagulantes e intervalos de pH ótimo.

Coagulante	Faixa de pH
Sulfato de Alumínio (Alúmen)	5,0 a 8,0
Sulfato Ferroso Clorado	> 4,0
Sulfato Ferroso	8,5 a 11,0
Sulfato Férrico	5,0 a 11,0
Cloreto Férrico	5,0 a 11,0

Fonte: PAVANELLI, G. (2001) [12].

Os sais de ferro são muito utilizados como coagulantes no tratamento de efluentes frigoríficos. Suas reações são as de neutralização de cargas, e formação de hidróxidos insolúveis de ferro, que são as substâncias com ação coagulante, podendo agir sobre faixas de pH entre 5,0 e 11,0.

Além de uma mais abrangente faixa de pH para coagulação, os sais férricos, como o cloreto férrico e o sulfato férrico, são os mais utilizados para a flotação de efluentes agroindustriais, por formarem flocos de menor densidade, enquanto que os sais de alumínio apresentam maior eficiência no tratamento de efluentes por decantação.

Durante o processo de coagulação/floculação, a formação dos flocos é mais rápida devido ao alto peso atômico do ferro, comparado ao alumínio. O lodo formado também é mais compacto, principalmente quando se tem baixa temperatura.

Os sais férricos são líquidos ácidos, de alta corrosividade, o que encurta a vida útil dos equipamentos e das tubulações das estações de tratamento. A presença de cloro oriundo do cloreto férrico pode também causar corrosão tipo *pitting*, a mais destrutiva e incidente forma de corrosão. De forma geral, os sais férricos a base de sulfato são menos corrosivos do que os a base de cloreto, além de serem mais baratos [17].

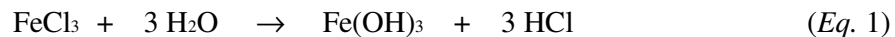
3.5.1 Cloreto Férrico – FeCl₃

A reação a quente do ácido clorídrico, concentrado com o minério de ferro (hematita-Fe₂O₃), seguido de resfriamento e filtração,

proporciona a produção de cloreto férrico com elevado índice de pureza. A concentração final do produto é determinada em torno de 40% em peso de FeCl₃.

A utilização de FeCl₃ reduz drasticamente a cor e a turbidez, a quantidade de SS, a DBO₅, além de eliminar fosfatos.

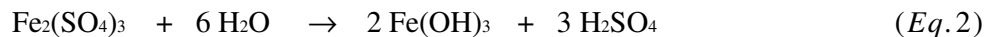
A equação 1 a seguir refere-se à reação de hidrólise do cloreto férrico, sendo esta, a responsável pela formação do hidróxido de ferro, que possui ação coagulante sobre as partículas:



3.5.2 Sulfato Férrico – Fe₂(SO₄)₃

O sulfato férrico vem ganhando espaço no tratamento de efluentes tanto devido a sua menor corrosividade, como devido à significativa redução de custos, visto que, ele é, em média, 30% mais barato em relação ao cloreto férrico. Sua produção é análoga a produção do cloreto férrico, através da reação do minério de ferro com o ácido sulfúrico, com concentração final em torno de 40% em peso de sulfato férrico.

A equação 2 refere-se à reação de hidrólise do sulfato férrico:



Quando há adição de um dos coagulantes férricos no efluente, também ocorrem reações de hidrólise do hidróxido de ferro:



A Kemwater é um dos fornecedores de cloreto férrico e sulfato férrico para o tratamento de efluentes, e as principais características destes produtos são mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Características dos produtos (Kemwater do Brasil)

CARACTERÍSTICAS DOS COAGULANTES		
Fórmula Química	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Massa Molar (g)	218,5	400,0
Massa Específica (kg/m ³)	1.500 – 1.600	1.500 – 1.600
Concentração (%)	≥ 35	≥ 42
Concentração Fe ₂ O ₃ (%)	≥ 17	≥ 17
Concentração Fe ³⁺ (%)	≥ 12	≥ 12
Concentração Fe ²⁺ (%)	≤ 0,2	≤ 0,2
Estado Físico	Líquido (Solução)	Líquido (Solução)
Cor	Marrom	Marrom
Odor	Acre suave	Acre suave
pH	≤ 2,0	≤ 0,4

Os sais metálicos, de maneira geral, quando utilizados na coagulação consomem alcalinidade e podem diminuir o pH da água residual. Os seguintes fatores devem ser avaliados na seleção do coagulante mais apropriado:

- efetividade na remoção de sólidos;
- custo, segurança e qualidade dos suprimentos;
- considerações sobre o lodo, tanto em relação ao volume como as suas características;

- efeitos ambientais;
- compatibilidade com processos posteriores;
- mão-de-obra e equipamentos necessários para estocagem e manuseio.

3.5.3 Tanfloc SG® (tanino)

Taninos são tradicionalmente utilizados como agentes tanantes na indústria de couro, no entanto, este material também tem sido utilizado como matéria-prima para produtos de aplicação em diferentes campos, como coagulante no tratamento de águas e efluentes, por exemplo [18].

É um polímero orgânico-catiônico, de baixa massa molar, com estrutura química composta por Tanato Quaternário de Amônio, essencialmente vegetal. Atua como coagulante/floculante, sendo obtido da acácia negra, uma planta que pertence à família *Leguminosae*.

3.6 Floculantes (coadjuvantes de coagulação)

A agregação de partículas finas, alcançada pela neutralização da carga elétrica de partículas que interagem por coagulação/floculação, pode ser otimizada pela formação de pontes entre as partículas através do uso de floculantes, com a vantagem de produzir flocos maiores e mais fortes quando comparados àqueles obtidos por coagulação.

O crescimento de flocos em suspensões agitadas é limitado pela turbulência, responsável não apenas pela rápida mistura do floculante,

transporte de partículas e formação de flocos, mas também por sua destruição. A distribuição final do tamanho do floco é função tanto da intensidade como do comprimento do agregado de partículas [11].

Os flocculantes são, em sua maioria, polímeros sintéticos solúveis em água, podendo conter carga catiônica ou aniônica. As poliacrilamidas (PAM) são constituídas por unidades repetidas de acrilamida e seus derivados, e têm sido usadas como eficientes flocculantes por muitos anos, sendo típico a escolha de polímeros de elevada massa molar que possuam grupos carregados com sinal diferente da superfície da partícula [19]. Assim, haverá uma forte interação eletrostática entre os grupos ao longo da cadeia do polímero e as partículas [20].

Floculação

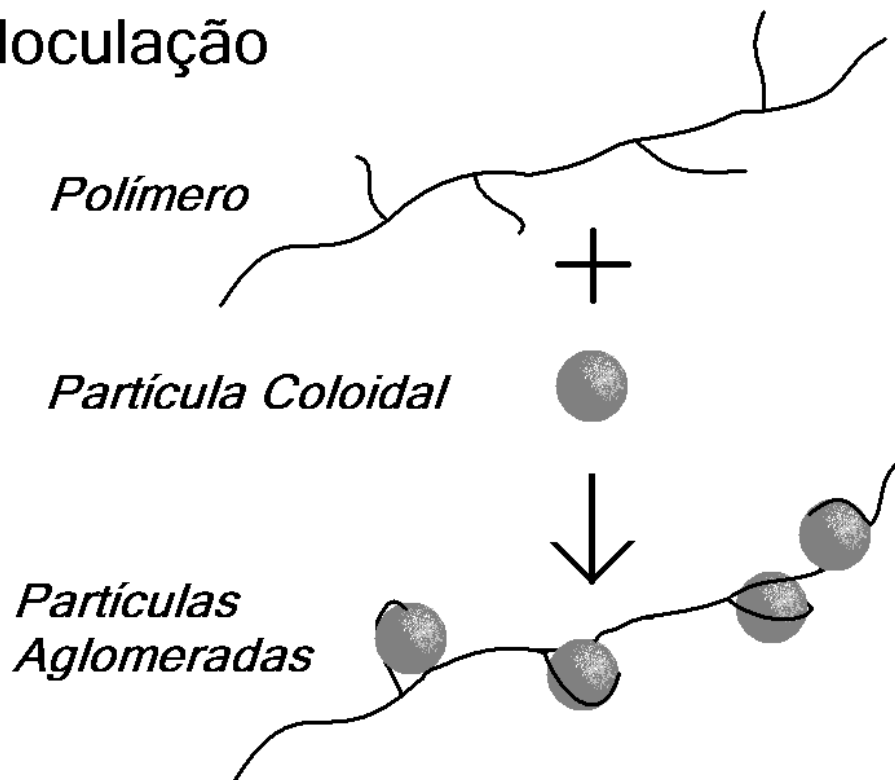


Figura 3.7: Aglomeração de partículas pelo polímero dando origem aos grandes flocos.

De acordo com BIGGS *et. al.* (2000) [19], a escolha de um polímero de elevada massa molar implicará na ocupação de um grande volume na solução, tornando-o apto a interagir com mais de uma molécula, aumentando-se assim, o tamanho dos flocos.

3.6.1 Polímeros aniônicos a base de poliacrilamida (PAM)

Os polímeros aniônicos são polieletrólitos com massas molares típicos entre 12-15 Mg.mol⁻¹ (mais de 150.000 monômeros de acrilamida por molécula), comercialmente disponíveis na forma sólida (granular) necessitando de intensa agitação durante a dissolução em concentrações recomendadas entre 0,25 e 1,0% (p/v) para uma dissociação satisfatória, sendo eficientes em dosagens muito baixas, por exemplo, para a clarificação de águas brutas, entre 0,1 e 1,0 ppm [20].

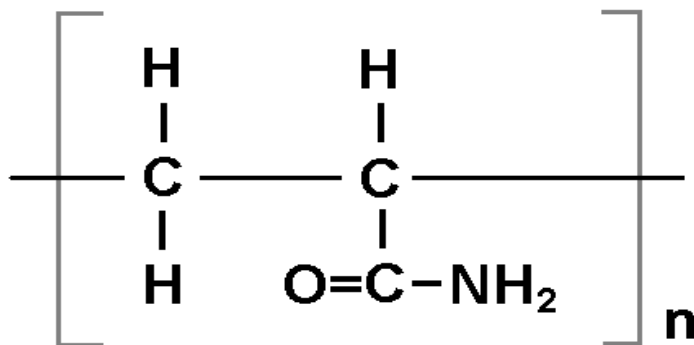


Figura 3.8: Fórmula dos monômeros de acrilamida que formam a PAM [20].

Estes polímeros, em geral, são efetivos dentro de uma ampla faixa de pH, cuja suas características aniônicas permitem a neutralização de cargas positivas presentes na superfície das partículas suspensas em meio

aquoso. Além disso, por efeitos de adsorção e formação de pontes intermoleculares de partículas em suspensão, é possível formar flocos maiores que serão mais facilmente separados do meio [19].

3.7 Lodo frigorífico (LF)

O lodo frigorífico (LF), um dos objetivos deste estudo, é a biomassa obtida a partir do tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos por flotação simples, que tem como princípio, remover o máximo de sólidos existentes no efluente através da adição de coagulantes e coadjuvantes de coagulação seguida pela adesão destas partículas às bolhas que ascendem nos tanques de flotação, onde o lodo que, permanece flutuando, é removido por raspagem através de pás.

Na aplicação de tratamentos físico-químicos em efluentes, sabe-se que uma grande quantidade de lodo é gerada, e isso deve ser levado em conta para o uso ou tratamento subsequente, bem como, a escolha de um coagulante e o volume de lodo produzido por este.

O LF produzido no tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos é devido à grande quantidade de matéria orgânica e de sólidos suspensos que são removidos, e por compostos formados pelo uso de coagulante, sendo este, a substância responsável pela agregação de praticamente todos os sólidos do lodo.

A Figura 3.9 apresenta o fluxograma simplificado do processo, desde o início do tratamento primário até a obtenção da biomassa.

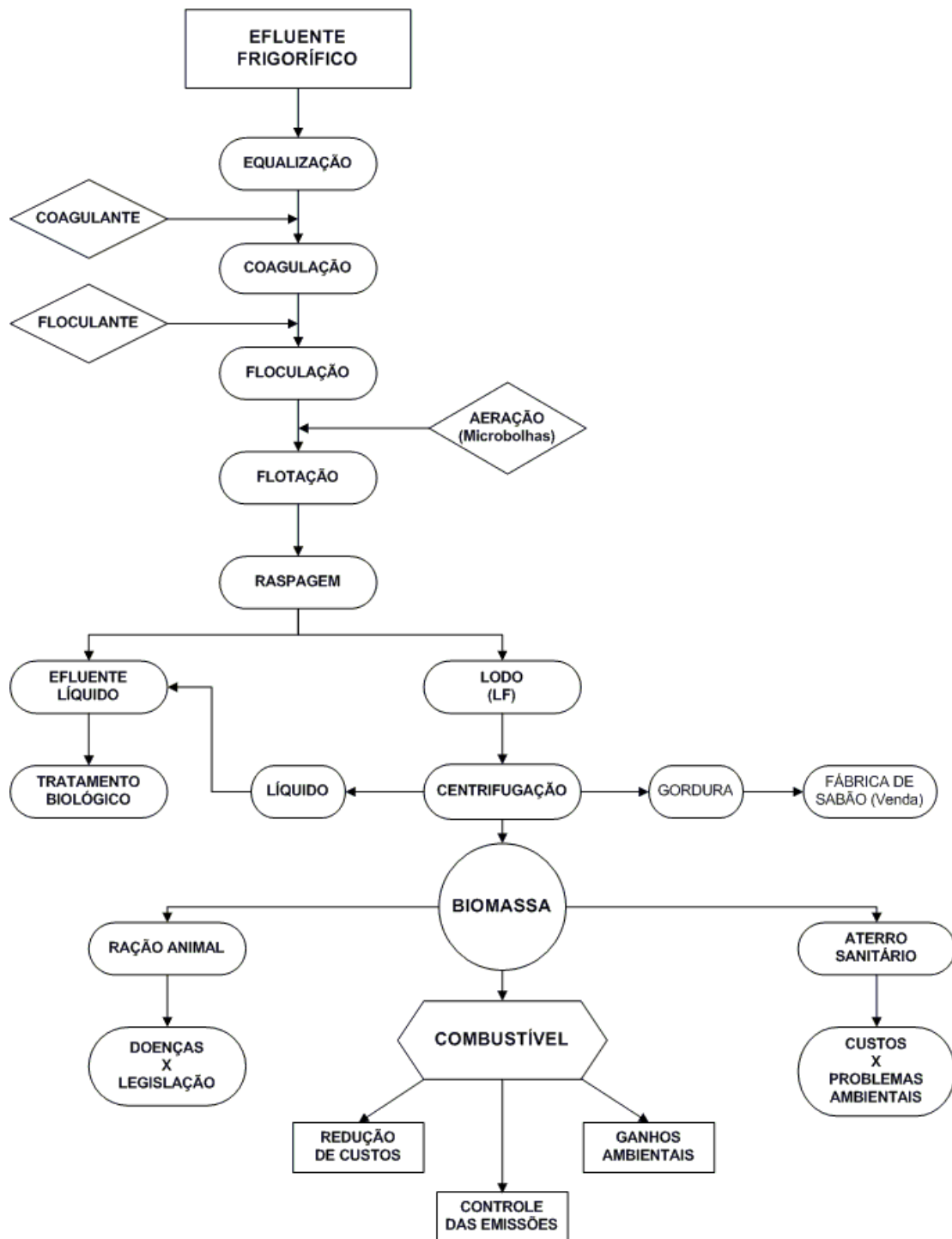


Figura 3.9: Processo de tratamento primário de efluentes e obtenção de biomassa.

3.8 Poder calorífico do LF

A biomassa é, do ponto de vista energético, toda matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, que através da fotossíntese, é a base dos processos biológicos de todos os seres vivos [21].

O LF é considerado como uma biomassa de alto poder calorífico, essencialmente de origem orgânica, podendo-se gerar energia através da sua combustão direta, sendo esta, uma alternativa para a redução do impacto ambiental causado por indústrias de carnes, além da redução de custos para disposição final adequada.

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberada pela combustão completa do combustível, por unidade de massa (kcal/kg) ou de volume (kcal/m³) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) [22].

O cálculo do PCS (Poder Calorífico Superior) e PCI (Poder Calorífico Inferior) sintetiza assim, o poder calorífico do combustível, nos fornecendo dados quantitativos de quanto calor pode ser gerado por esta biomassa.

Para uma boa combustão, o combustível deve possuir baixos teores de umidade e cinzas, elevado teor de carbono fixo e de material volátil, além de alto PCS. A análise elementar apresenta parâmetros como o teor de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S), oxigênio (O) e cinzas. Quanto maior o teor de C e H, melhor será a combustão,

enquanto altos teores de N e S poderão resultar em altos índices de emissões de NO_x e SO₂ [22].

Segundo LEONTSINIS, E. (1989) [23], o cálculo do PCS e PCI de biomassas, a partir das análises elementar e imediata, é realizado utilizando-se as seguintes equações:

$$PCS = 7.831,1 \cdot Y_C + 34.157,5 \cdot \left(Y_H - \frac{Y_O}{8} \right) + 2.213,35 \cdot Y_S + \frac{21.570}{14} \cdot Y_N \quad (Eq.4)$$

$$PCI = PCS - 584,435 \cdot \left(9 \cdot Y_H - \frac{Y_U}{100} \right) \quad (Eq.5)$$

Onde:

- PCS = Poder Calorífico Superior [kcal/kg].
- PCI = Poder Calorífico Inferior [kcal/kg].
- Y = fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio e umidade do combustível.
- 584,435 = Calor latente de vaporização da água.

A combustão ou incineração de resíduos sólidos emite gases tóxicos, alguns corrosivos, como SO₂, NO_x, CO e VOC's, além de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH) [24]. Se o resíduo possui cloro em sua composição, o mesmo pode resultar na formação de HCl, dioxinas e furanos, e outras espécies organocloradas. Os vapores ácidos provocam corrosão nas caldeiras, e as dioxinas e furanos são extremamente tóxicas, mutagênicas e afetam o sistema imunológico [25].

3.9 Emissões geradas a partir da queima do LF

De fato, a presença de íons Cl^- no LF úmido tratado com sulfato férrico também ocorre, pois os produtos utilizados durante a higienização das instalações contêm Cl, que conseqüentemente, estão presentes no efluente. Em análises preliminares, constatamos uma média de 116 mg.L^{-1} de Cl^- no efluente frigorífico após o tratamento. No entanto, há um incremento na demanda deste elemento proporcional a quantidade de cloreto férrico utilizado como coagulante, o que não ocorre com o uso do sulfato férrico no tratamento. Portanto, no que se refere a combustão desta biomassa, tanto o Cl como o S são elementos-chave para a emissão de poluentes gasosos.

Segundo WATANABE *et. al.* (2004) [24], tanto o cloro (Cl) como o enxofre (S) presentes em resíduos sólidos municipais (RSM), são fontes de poluentes ácidos durante a combustão, e também são elementos-chave na formação de compostos organoclorados, por exemplo, dioxinas e furanos. No entanto, o cloro é essencial para a formação destes compostos, em contraste com a propriedade redutiva do SO_2 que é conhecida por suprimir a formação de compostos organoclorados [26].

WERTHER e OGADA (1999) [27], observaram fatores que incluem a composição e as propriedades do resíduo, condições da combustão e a composição dos gases afetam de formas diferentes a formação, além das subseqüentes emissões de dioxinas e furanos durante a combustão do lodo de esgoto doméstico.

Segundo GEIGER *et. al.* (1992) [28], existem três rotas possíveis para a formação de dioxinas e furanos durante a combustão. A primeira é a formação devido à incompleta destruição destes compostos. A segunda ocorre pela presença de compostos clorados na fornalha. E a terceira é pela reformação de dioxinas e furanos a partir da presença de compostos orgânicos juntamente com compostos clorados inorgânicos, sendo esta rota, conhecida como a síntese “de novo”.

Para a terceira rota, WERTHER e OGATA (1999) [27] observaram a influência das emissões de dioxinas e furanos de acordo com dois parâmetros, o conteúdo de Cl no lodo, e a razão entre o conteúdo de enxofre e cloro (razão S/Cl), como mostra a Figura 3.10.

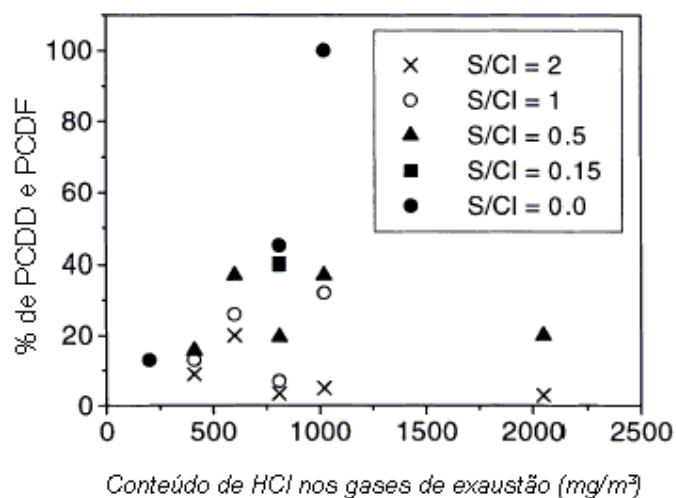


Figura 3.10: Relação entre a dependência para formação de dioxinas e furanos em relação à razão S/Cl do combustível [27].

Em relação ao conteúdo de Cl, grande parte das experiências tem mostrado que a medida que aumenta a quantidade de Cl no material,

aumentam as emissões de dioxinas e furanos. Porém, a presença de SO_2 , formado pela oxidação do S durante a combustão, inibe a formação de dioxinas e furanos através da remoção do Cl durante a reação de Deacon (embora o mecanismo da reação ainda não seja completamente compreendido), tornando-o indisponível para reagir com compostos orgânicos para a formação destes organoclorados, verificando-se que, quanto maior for a razão S/Cl do combustível, menor será a formação destes compostos.

Desta forma, a utilização de sulfato férrico proporciona vantagens por inibir a formação de dioxinas e furanos, embora haja um incremento nas emissões de SO_2 . Bem como o SO_2 , a combustão do LF gera outros compostos como NO_x , VOC's e CO, além de CO_2 e H_2O , devido à impossibilidade de, em condições reais, atingir-se a combustão completa.

O SO_2 é o produto da oxidação do enxofre no processo de queima de combustíveis, podendo formar o SO_3 ainda nos equipamentos de combustão e/ou na atmosfera, onde reage com a água produzindo ácido sulfúrico (H_2SO_4), responsável pela chuva ácida, ou com o KCl originado dos resíduos da avicultura, formando K_2SO_4 (sólido) que é incorporado nas cinzas, além de outros efeitos danosos. O KCl formado durante a combustão destes resíduos é tão corrosivo quanto o HCl [29].

O SO_2 é irritante, de forma que, exposições por cerca de alguns minutos resultam em irritações nos olhos, vias aéreas e mucosas. No entanto, o SO_2 não é considerado um gás letal, embora possa causar a morte por insuficiência respiratória sobre longos períodos de exposição e em concentrações elevadas [30].

O monóxido de carbono (CO) se forma pela oxidação parcial do carbono, ocasionando baixa eficiência da combustão, e inconvenientes efeitos fisiológicos, podendo causar danos irreversíveis ao sistema nervoso central, inclusive a morte. Seu efeito tóxico é causado, principalmente, pela redução da capacidade da hemoglobina de transportar oxigênio [30].

As emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x e N₂O) além de causarem sérios problemas respiratórios ao homem, ocasionam diversos problemas ambientais, dentre estes, podemos destacar a chuva ácida e o *smog* fotoquímico [31].

Dentre os compostos orgânicos voláteis (VOC's) podemos destacar os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH's), cuja formação está relacionada à presença de fuligem durante a combustão, podendo causar problemas respiratórios devido ao bloqueio do funcionamento das células pulmonares (alvéolos). Eles causam dois tipos importantes de impactos à saúde, primeiro, são os precursores responsáveis pela produção fotoquímica do ozônio na troposfera, e segundo, contêm compostos extremamente tóxicos, como o benzeno e o 1,3-butadieno, que estão associados ao câncer em trabalhadores a estes expostos [30].

Já as dioxinas (PCDDs) e os furanos (PCDFs), são formados pela combustão ou incineração de materiais que contêm Cl (Figura 3.11) em sua composição [25]. São compostos estáveis formados como subprodutos de um grande número de reações químicas. Existem 210 dioxinas e furanos conhecidas, e dentre estas, a TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina) é considerada a mais tóxica [30].

Os seres humanos podem ser expostos às dioxinas através de uma variedade de rotas: via alimentação, inalação e adsorção através da pele. Estima-se que a cadeia de alimentos contribua com grande parte desta exposição [24,30].

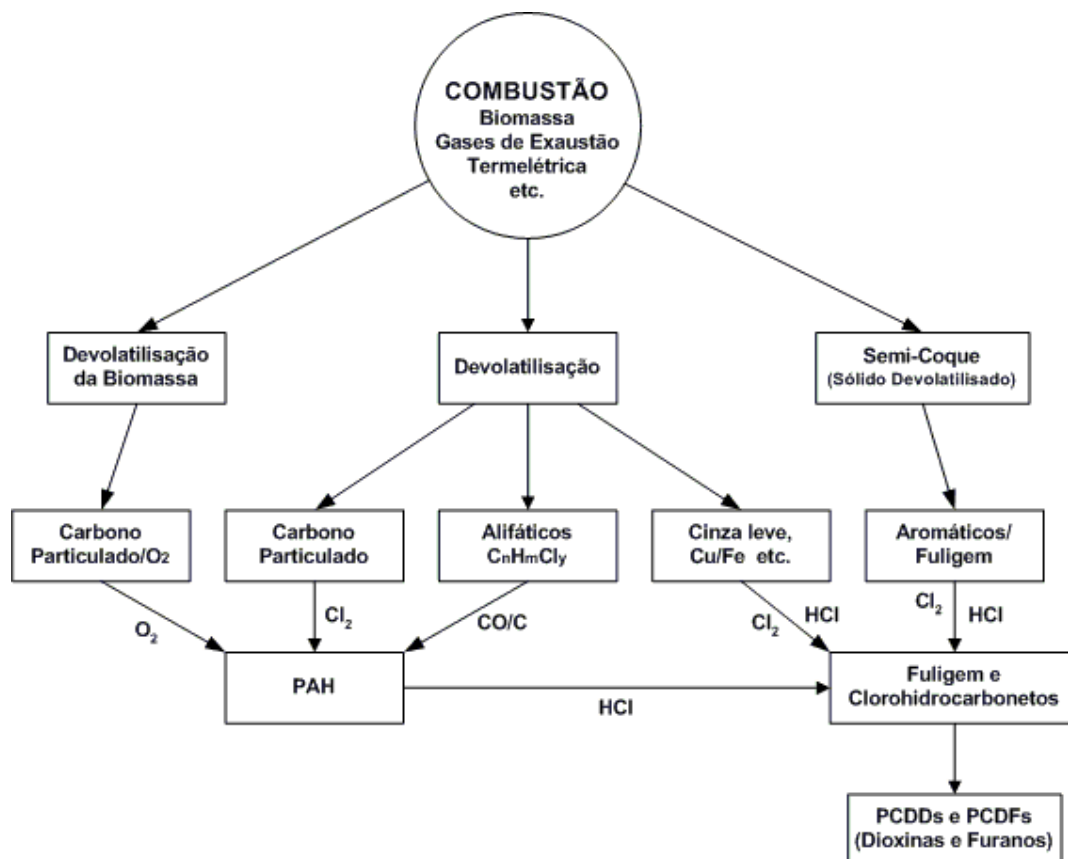


Figura 3.11: Formação de PCDDs e PCDFs, segundo CHAGGER *et. al.* (1998) [25].

Cada um desses compostos, incluindo os 75 isômeros de PCDDs e os 135 PCDFs conhecidos, representam uma série complexa de compostos presentes em emissões gasosas, e alguns destes isômeros, ainda que em concentrações-traço, têm se mostrado em diferentes

pesquisas serem extremamente tóxicos, mutagênicos, e carcinogênicos, além de estarem relacionados à supressão do sistema imunológico, endócrino e reprodutivo dos seres humanos [25,30, 31, 32].

Assim, embora as inúmeras vantagens da combustão do LF do ponto de vista econômico e energético, fortes motivações políticas devem ser estruturadas para que esta tecnologia seja empregada como uma forma segura de energia.

Para que a combustão desta biomassa seja utilizada como uma energia ambientalmente correta, sua utilização envolve a pesquisa de condições seguras e de rotas alternativas para a disposição, porém, seu principal papel, além da destinação com maior valor agregado destes resíduos, é a redução do uso de outros combustíveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Modo de coleta e conservação do efluente para os testes

O efluente foi coletado de uma estação de tratamento de efluentes, na entrada do flotador de um tratamento físico-químico, após o peneiramento, em uma indústria de processamento de carnes do estado de Santa Catarina, com suas características físico-químicas inalteradas.

A coleta foi realizada em bombonas de polietileno, com capacidade para 50 litros, e levadas até o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), EQA/CTC/UFSC, para a realização dos testes, a fim de se evitar grandes modificações nas características do efluente com o passar do tempo.

4.2 Sistema de testes

Neste trabalho, utilizou-se um flotador com aeração ascendente e capacidade volumétrica de 1 litro para os ensaios de flotação, composto por uma coluna de acrílico de 04 mm de espessura, 08 cm de diâmetro e 30 cm de altura.

Este equipamento foi projetado com uma base de sustentação de acrílico que suporta a coluna de flotação, e uma pedra porosa no fundo da coluna que era ligada a um motor ou diretamente a tubulação de ar comprimido para promover a aeração de forma ascendente, possibilitando a flotação pela dispersão de bolhas de ar (flotação simples).

Para a coleta das amostras da água tratada, introduziu-se cuidadosamente pela coluna uma mangueira de plástico, onde 500mL de água era retirada por sucção. Já para a coleta das amostras de lodo, utilizou-se uma espátula para a remoção.

4.3 Ensaio de flotação

4.3.1 Procedimento para identificação do ponto de coagulação

Colocou-se 1 (um) litro do efluente a ser testado nos jarros de um *Jar Test*, e foram feitas dosagens crescentes de coagulante para obter-se, através de uma análise visual, a dosagem ótima para coagulação. Em seguida, repetiu-se sob a melhor dosagem de coagulante, a adição de uma dosagem crescente de polímero aniônico e novamente observou-se a melhor dosagem de floculante, sendo as dosagens de coagulante e floculante que apresentaram as melhores eficiências de remoção de turbidez, as dosagens ótimas para os ensaios de flotação.

4.3.2 Procedimento para os ensaios de flotação

Estabelecida as dosagens dos produtos a serem utilizados, foram realizados diversos ensaios de flotação para se verificar a melhor vazão de ar que pudesse propiciar a formação de flocos grandes e que fossem capazes de aderir as bolhas para ocorrer a flotação.

Após cada ensaio, o flotador era cuidadosamente lavado com água e sabão em abundância, para que não houvesse problemas de contaminação entre os ensaios.

4.3.3 Reagentes utilizados nos ensaios de flotação

Tabela 4.1: Produtos utilizados como coagulantes nos ensaios.

COAGULANTE	DENOMINAÇÃO	CONC. DO PRODUTO	CONC. DA SOLUÇÃO	pH
Cloreto Férrico (PIX – 111) [FeCl ₃]	CF-Pix	12% Fe ³⁺	10g.L ⁻¹ Fe ³⁺	1,6
Sulfato Férrico (PIX – 115) [Fe ₂ (SO ₄) ₃]	SF-Pix	12% Fe ³⁺	10g.L ⁻¹ Fe ³⁺	1,6
Sulfato Férrico LEMA (em teste) [Fe ₂ (SO ₄) ₃]	SF-LEMA	178g.L ⁻¹ Fe ³⁺	10g.L ⁻¹ Fe ³⁺	1,0
Tanfloc SG (Tanino)	Tanfloc	30%	10%	2,4

Tabela 4.2: Polímeros aniônicos utilizados como floculantes nos ensaios.

FLOCULANTE	POLÍMERO	FORMA	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO
Flonex 9073	PAM aniônica	Granular	1 g.L ⁻¹
Optifloc A1210	PAM aniônica	Granular	1 g.L ⁻¹
Optifloc A1220	PAM aniônica	Granular	1 g.L ⁻¹
Polyfloc ANP1099	PAM aniônica	Granular	1 g.L ⁻¹

4.4 Métodos analíticos utilizados

4.4.1 Análises via espectrofotômetro óptico

Para as análises físico-químicas de turbidez e DQO, utilizou-se o espectrofotômetro Hach D/R 2000. Os reagentes para as determinações obedeceram às orientações do *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater* – APHA-AWWA-WPCF [33].

4.4.2 Análises de pH

Para as medições de pH, utilizou-se o pH-Metro Digital Sp910T da Sensoglass, com calibração semi-automática.

4.4.3 Análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A demanda bioquímica de oxigênio do efluente tratado e *in natura* foi determinada usando o método de diluição de acordo com a metodologia padrão [33].

4.4.4 Análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio do efluente foi medida pelo Método Padrão Colorimétrico de Refluxo Fechado, com K₂Cr₂O₇ em meio ácido, contendo Ag₂SO₄ como catalisador e HgSO₄ para eliminar a

interferência de cloretos presentes na amostra. As amostras foram diluídas adequadamente, preparadas e digeridas a 150°C por 2h. Resfriavam-se os tubos e a leitura foi feita diretamente em espectrofotômetro. Uma curva de calibração foi preparada utilizando biftalato de potássio como substância padrão [33].

4.4.5 Análises de Óleos e Graxas (OG)

O teor de óleos e graxas no efluente foi determinado por extração em Soxhlet com hexano como solvente segundo procedimento padrão. Um determinado volume de amostra (50-300mL) foi acidificado com HCl concentrado (5mL.L⁻¹) e filtrado em um disco de tecido sobre o qual se colocava um disco de papel de filtro e uma camada de diatomita. O papel de filtro e a torta de diatomita contendo as gorduras retidas foram introduzidos em cartucho de extração com hexano por, no mínimo, 2h, e todo o conjunto foi seco em estufa a 105°C, por 30min. Após resfriar, o cartucho era colocado no extrator e iniciava-se a extração com hexano, a uma velocidade de 20 ciclos por minuto durante 4h. Em seguida, o solvente foi evaporado em rotoevaporador e o balão de destilação contendo o resíduo gorduroso foi seco em estufa a 105°C até peso constante e então novamente pesado. A diferença de peso obtida (balão vazio e balão contendo gorduras) foi dividida pelo volume amostrado, obtendo-se a concentração de óleos e graxas presentes na amostra. O teor de óleos e graxas foi calculado pela equação 6.

$$\text{Óleos e graxas (mg/mL)} = \frac{(P_2 - P_1)}{V_a} \quad (\text{Eq. 6})$$

em que: P_1 = massa do balão vazio (mg);
 P_2 = massa do balão e resíduo gorduroso (mg);
 V_a = volume da amostra filtrada (mL)

4.4.6 Análises de Sólidos Totais (ST)

O teor de sólidos totais foi medido através da evaporação de um determinado volume de efluente tratado, cuidadosamente homogeneizado e colocado em uma cápsula de porcelana, previamente calcinada em mufla à 550°C por no mínimo 1h, e em seguida, levada à estufa a 103-105°C por no mínimo 2h, e/ou até peso constante [33].

4.4.7 Análise Química das Biomassas

A caracterização química das amostras de biomassa foi realizada através da análise elementar (determinação de C, H, N e S), utilizando os equipamentos CHN modelo Perkin Elmer-240 e LECO (enxofre) modelo SC-132, através da detecção por infravermelho, da análise imediata (determinação de umidade, cinza, material volátil e carbono fixo) segundo a Norma Brasileira MB15 (ABNT), da determinação de oxigênio (por diferença), e da obtenção do poder calorífico superior e inferior, segundo LEONTSINIS, E. (1989)[23].

4.5 Obtenção de Biomassa

Após o processo de flotação, o LF foi transportado através de bombas para uma centrífuga de três fases, onde ocorre a separação entre água, sólido e gordura, de forma que o efluente previamente tratado segue para o tratamento biológico, onde pela ação de microrganismos, ocorre a redução da carga de poluentes. A partir do sólido centrifugado, temos a biomassa, utilizada como matéria-prima para os ensaios de combustão realizados.

4.6 Ensaios de combustão

Com o lodo resultante do tratamento primário de uma indústria de carnes do estado de Santa Catarina, foi realizado um teste de secagem e queima, na empresa Albrecht, localizada em Joinville/SC.

O teste de secagem foi realizado em um secador granulador rotativo para lodos industriais. Em seguida, o lodo seco (biomassa), foi queimado em uma caldeira, onde a composição dos gases de combustão foi obtida através da utilização de um analisador de gases de exaustão, marca EUOTRON, modelo Greenline MK2. A amostragem dos gases de combustão foi realizada nos dutos da saída da caldeira utilizando-se uma sonda isocinética de 1,5 m com um termopar acoplado, segundo a Norma Brasileira NBR 10702 da ABNT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente frigorífico, dos coagulantes e dos coadjuvantes de coagulação utilizados nos ensaios

A Tabela 5.1 a seguir mostra as análises realizadas com o efluente *in natura*, oriundo do abate de suínos e aves de uma indústria de processamento de carnes, onde os parâmetros avaliados são tomados como base para o cálculo da eficiência dos coagulantes e floculantes quanto à remoção de matéria orgânica do efluente frigorífico.

Tabela 5.1: Dados do efluente *in natura*.

Parâmetros	Valores
pH	6,61
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	1.760
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	3.230
OG (mg.L ⁻¹)	960
ST (mg.L ⁻¹)	9.300
Turbidez (FTU)	1.200
* Razão DBO ₅ /DQO	0,545

* Mensura a biodegradabilidade de um efluente.

Pode-se observar pelos dados da Tabela 5.1 que o efluente frigorífico apresenta-se com uma elevada carga orgânica, composta basicamente por sangue e corantes, que são componentes de difícil remoção, razão pela qual, o mesmo possui baixa quantidade de gordura, alta concentração de sólidos e turbidez elevada. A razão DBO₅/DQO

(biodegradabilidade) apresenta-se baixa, no entanto, esta pode ser elevada se um tratamento primário adequado para remoção de matéria química for efetuado antes do tratamento biológico.

A utilização de coagulantes de origem orgânica ou inorgânica tem por objetivo transformar as impurezas que podem ser encontradas tanto em suspensões finas, em estado coloidal, como dissolvidas no efluente, em partículas que possam ser removidas por decantação ou flotação.

A remoção destas partículas ocorre, segundo GREGON, NOKES e FENTON (1997) [34], pela formação de complexos insolúveis em água favorecidos por baixos valores de pH. Neste caso, existe uma relação estequiométrica entre a carga negativa e a quantidade de coagulante necessária para a coagulação. Para a determinação do ponto ótimo de coagulação para cada coagulante utilizado nos ensaios, foram conduzidos testes de coagulação/floculação variando-se a concentração de cada coagulante, como mostra a Figura 5.1.

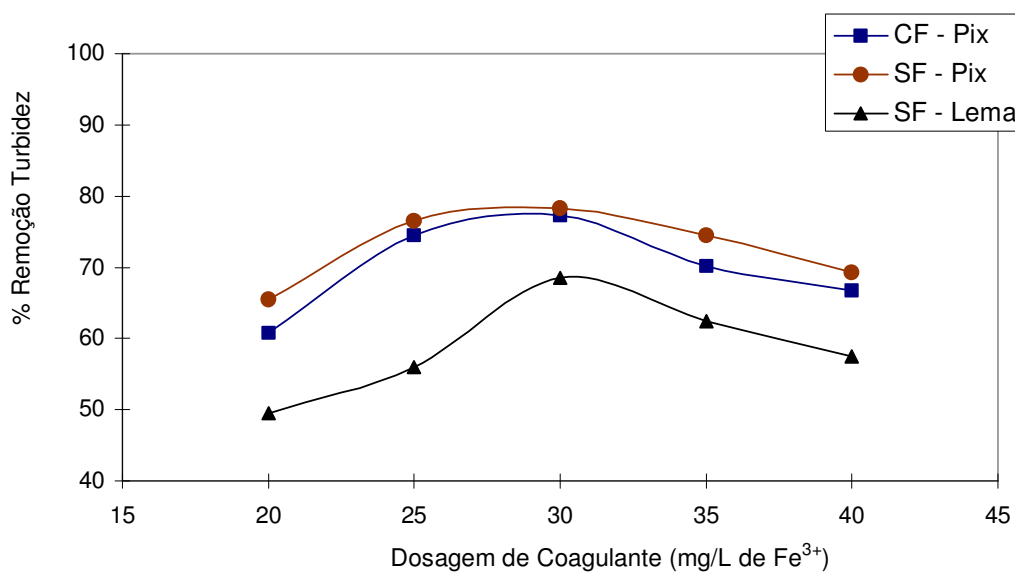


Figura 5.1: Ponto ótimo de coagulação dos coagulantes férricos.

Com a coagulação, o tamanho e a geometria das partículas presentes no efluente frigorífico variam consideravelmente, o que auxilia a formação dos flocos.

A utilização de PAM como coadjuvante de coagulação aumenta, consideravelmente, a velocidade de decantação ou flotação, a remoção global de sólidos suspensos, cor, turbidez, DQO, DBO₅, OG, entre outros. Este efeito está associado, provavelmente, à maior quantidade de partículas agregadas à longa e ramificada cadeia da PAM por forças de *van der Waals*, através da adsorção de vários componentes químicos e microbiológicos às partículas, ou por incorporação a estes.

Para a determinação da dosagem de polímero que conduz a melhor remoção de sólidos, os testes foram realizados variando-se a concentração do polímero aniônico Flonex 9073, a partir do ponto ótimo para cada coagulante, como mostra a Figura 5.2.

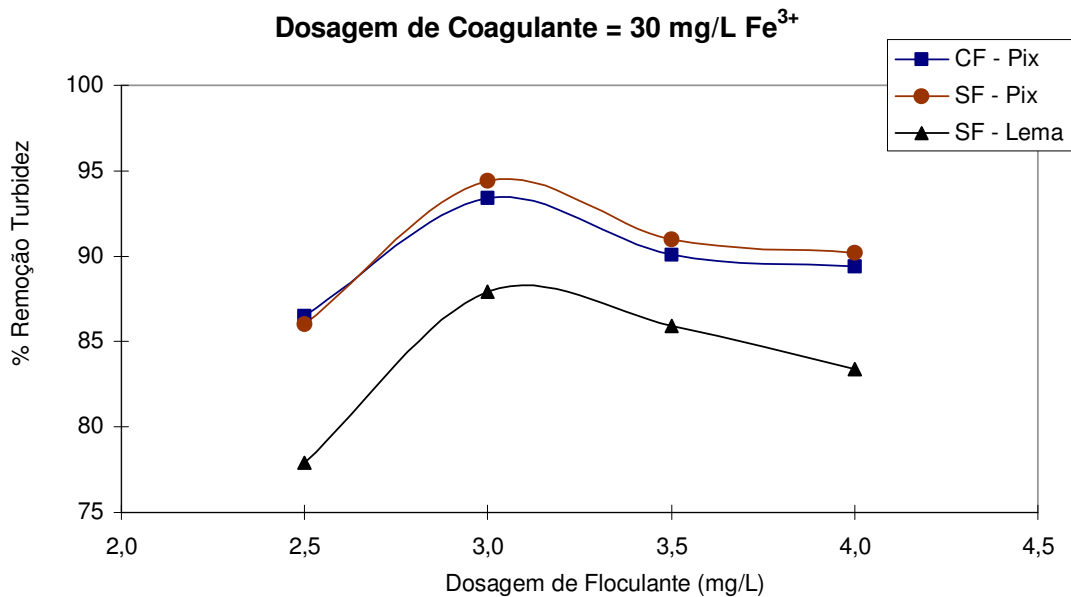


Figura 5.2: Ponto ótimo de remoção de turbidez utilizando 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ para cada coagulante e diferentes dosagens de polímero aniônico Flonex 9073 como floculante.

Tomando-se as dosagens ótimas para cada coagulante anteriormente verificada, e o polímero avaliado, temos que 30mg.L^{-1} (ppm) de Fe^{3+} e 3mg.L^{-1} (ppm), respectivamente, apresentaram os melhores resultados. A partir destas determinações, deu-se início aos ensaios de flotação para avaliação de cada coagulante e cada polímero aniônico (floculante) separadamente, de forma sistemática.

5.2 Ensaio de flotação

A flotação é um processo que apresenta inúmeras vantagens em comparação à decantação, principalmente no que se trata da eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema, bem como em relação às propriedades do lodo gerado, de menor umidade e de mais fácil remoção, embora um considerado incremento energético seja incorporado ao sistema.

Na flotação, a escolha de uma vazão adequada de ar é necessária para haver uma maior eficiência de remoção de sólidos. Uma interação eficaz entre as bolhas de ar e as partículas coaguladas induz a incorporação de ar dentro dos flocos pré-formados através da adição de polímero, de forma que esses aglomerados de flocos “inflados” possuem uma menor densidade, principal fator pelo qual esses flocos tendem a flotação, enquanto que os flocos “compactos”, que são formados quando a interação entre os flocos e as bolhas de ar é insuficiente, ao se estabilizarem, tendem à sedimentação por serem mais densos que a água.

Em nossos testes, após a avaliação de várias vazões de ar, foi verificado que a vazão de ar de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ oferece, na coluna de flotação, a melhor agregação de flocos, além de flocos de maiores tamanhos, mais leves, e facilmente separados da água. Vazões de $0,8$ e $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram suficientemente altas para ocasionar a destruição de flocos pré-formados, enquanto que vazões menores, formavam flocos de tamanhos menores, que tanto flotavam como decantavam.

Assim, a partir da determinação da vazão de ar adequada, das dosagens ótimas de coagulante e floculante, os testes foram conduzidos em bancada como mostram as figuras a seguir.



Figura 5.3: Efluente *in natura* (não-tratado) antes da adição do coagulante.

A Figura 5.3 mostra o efluente frigorífico *in natura*, havendo apenas a aeração para melhor homogeneizar o líquido. Após a adição do coagulante químico, pode-se notar a coagulação (Figura 5.4), que se inicia no fundo da coluna, onde uma forte interação entre as partículas pode ser visualmente notada.



Figura 5.4: Fenômeno da coagulação, forte interação entre as moléculas.

Em seguida, após a adição do floculante (Figura 5.5), ocorre quase que imediatamente a formação de grandes flocos, razão pela qual, com o auxílio das bolhas de ar cedidas ao sistema, as partículas iniciam o processo de flotação ao longo da coluna.

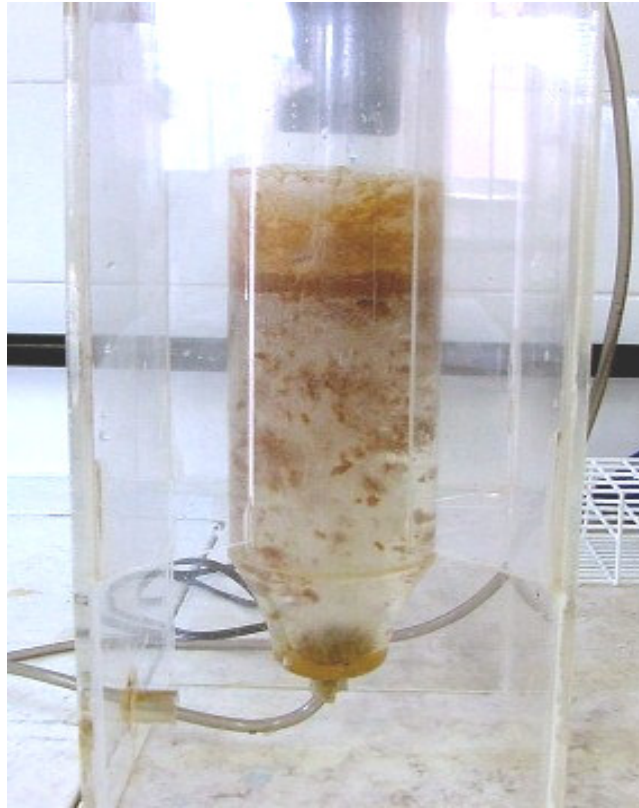


Figura 5.5: Fenômeno de floculação, com aumento do tamanho dos flocos.

A partir deste ponto, notou-se claramente que o excesso de aeração dá início a destruição dos flocos. Com a vazão de ar de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, aparentemente, os diferentes tipos de floculantes não detiveram influencia significativa quanto a destruição dos flocos por excesso de aeração, no entanto, para cada coagulante, é necessário um tempo diferente para a formação dos flocos, que varia entre 30 a 60 segundos após a adição do floculante, o que pode influenciar diretamente tanto no tamanho dos flocos, como no grau de remoção dos sólidos presentes no efluente.

Como mostrado na Figura 5.5, após a formação dos flocos (floculação) e conseqüente intumescimento destes pela incorporação de ar, a aeração é cessada e ao flocos é concedida a estabilização, como mostra a Figura 5.6.

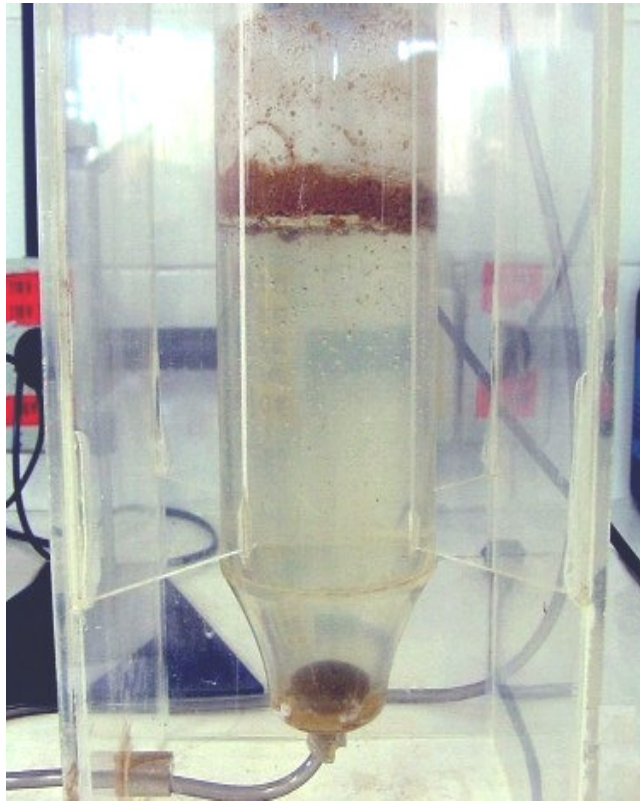


Figura 5.6: Fenômeno da flotação depois de cessada a aeração.

Na Figura 5.6, podemos observar nitidamente a separação das fases através do processo de flotação. No entanto, a eficiência deste processo varia significativamente de acordo com os diferentes coagulantes e floculantes utilizados para cada ensaio.

5.2.1 Ensaios com o Cloreto Férrico comercial (CF-Pix)

Os resultados referentes às análises químicas do efluente tratado nos ensaios de flotação com o CF-Pix utilizado como coagulante, em conjunto com cada polímero, são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante CF-Pix, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Parâmetros	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
Dosagem (mg.L ⁻¹)	3,0	3,0	3,0	3,0
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	570,0	636,0	450,0	456,0
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	698,0	820,0	725,0	710,0
OG (mg.L ⁻¹)	59,3	47,0	62,7	51,7
ST (mg.L ⁻¹)	973,3	986,7	993,3	893,3
Turbidez (FTU)	34,0	37,0	39,0	41,0
pH final	5,1	5,1	5,1	5,1

Esses valores mostram que o tratamento físico-químico é capaz de remover grande parte da matéria orgânica do efluente, desta forma, não sobrecarregando o tratamento biológico. No entanto, o pH após o tratamento abaixa consideravelmente, devido à acidez do coagulante.

Os resultados referentes ao percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento utilizando o CF-Pix em combinação com os quatro diferentes polímeros aniônicos são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante CF-Pix, e 3 mg.L⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Remoção (%) *	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
DBO ₅	67,6	63,9	74,4	74,1
DQO	78,4	74,6	77,6	78,0
OG	93,8	95,1	93,5	94,6
ST	89,6	89,4	89,4	90,4
Turbidez	97,2	96,9	96,8	96,6

* Relação entre as tabelas 5.2 e 5.1.

Neste ensaio, o CF-Pix apresentou elevadas taxas de remoção de ST, turbidez e OG, este último, sendo de grande importância, pois, sua presença no tratamento biológico inibe o desenvolvimento microbiano, o que compromete diretamente a qualidade do tratamento. Os percentuais de remoção para DQO e DBO₅ obtiveram diferenças significativas entre os diferentes polímeros, o que nos leva a observar as diferentes interações de cada polímero para um mesmo coagulante, sendo este parâmetro crucial para a escolha do polímero mais adequado para os objetivos desejados.

DELGADO, DIAZ, GARCIA e OTERO (2003) [35], utilizando o cloreto férrico como coagulante, alcançaram entre 60-75% de remoção de turbidez para dosagens que variaram entre 5 e 30 mg.L⁻¹, através de

decantação em *Jar Test*. Desta forma, nossos resultados mostram que a utilização de floculantes em conjunto com um processo de flotação eficiente resulta na elevação da remoção de sólidos do efluente para valores médios acima de 89%, sendo, portanto, um processo primário de maior eficiência.

Embora a remoção destes materiais, tais como, óleos e graxas, seja elevada, alguns componentes como sangue e corante, oriundos do abate e da salsicharia, respectivamente, dificultam o processo de coagulação/floculação, interferindo de maneira significativa nos percentuais globais de remoção.

De acordo com outros estudos, pode-se afirmar que praticamente todo o conteúdo de íon metálico proveniente do coagulante é incorporado ao lodo. Os hidróxidos que são originados quando o coagulante é adicionado, bem como os íons sulfato e cloreto, podem ser encontrados tanto no lodo como na água clarificada, de forma que, a contribuição destes íons no lodo é exclusivamente devido ao teor de umidade do mesmo, não sendo estes, detectáveis em base seca (b.s.) [5].

Assim, o cloreto férrico (FeCl_3) utilizado como coagulante é um inconveniente quando o destino destes resíduos é a queima como biomassa, onde a combustão do lodo na presença de cloro (Cl) pode ocasionar a formação de compostos organoclorados, entretanto, a utilização de coagulantes isentos de Cl, como o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), torna-se uma opção plausível para estes propósitos.

5.2.2 Ensaio com o Sulfato Férrico comercial (SF-Pix)

Os resultados referentes às análises químicas do efluente tratado nos ensaios de flotação com o SF-Pix utilizado como coagulante, em conjunto com cada polímero, são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante SF-Pix, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Parâmetros	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
Dosagem (mg.L ⁻¹)	3,0	3,0	3,0	3,0
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	654,0	672,0	472,0	669,0
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	697,0	771,0	692,0	692,0
OG (mg.L ⁻¹)	49,7	32,0	61,0	51,0
ST (mg.L ⁻¹)	640,0	986,7	940,0	973,3
Turbidez (FTU)	38	38	33	33
pH final	5,2	5,2	5,2	5,1

A Tabela 5.4 mostra que os resultados obtidos com o SF-Pix foram semelhantes aos obtidos com CF-Pix, sob dosagens idênticas, no entanto, o lodo gerado apresenta-se mais compacto e não se destrói facilmente, através de verificação visual *in loco*.

Os resultados referentes ao percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento utilizando o SF-Pix em combinação com os quatro diferentes polímeros aniônicos são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante SF-Pix, e 3 mg.L⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Remoção (%) *	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
DBO ₅	62,8	61,8	73,2	62,0
DQO	78,4	76,1	78,6	78,6
OG	94,8	96,7	93,6	94,7
ST	93,2	89,4	89,9	89,6
Turbidez	96,8	96,8	97,3	97,3

* Relação entre as tabelas 5.4 e 5.1.

A Tabela 5.5 mostra que o SF-Pix apresenta um comportamento análogo ao obtido pela CF-Pix, com percentuais de remoção bastante similares quando comparado com cada polímero separadamente.

AGUILAR *et. al.* (2003) [8] realizaram um estudo com efluentes frigoríficos, onde dentre vários produtos, a combinação entre o sulfato férrico (coagulante) e a PAM (floculante) obteve os melhores resultados quanto à remoção de sólidos, alcançando 99%. Segundo o trabalho, a eficiência do sulfato férrico deve-se, principalmente, à presença dos ânions SO₄²⁻, que favorecem o processo de coagulação por estender a amplitude de pH ótimo de formação dos flocos. No entanto, valores máximos obtidos sem a utilização de coadjuvantes de coagulação alcançaram 87%, provavelmente, devido a formação de flocos muito pequenos.

Contudo, menores volumes de lodo são gerados quando o sulfato férrico é utilizado como coagulante, e esse volume ainda pode ser reduzido quando um eficiente floculante é utilizado, no caso da PAM, uma redução de volume da ordem de 41,6% foi observada [5].

5.2.3 Ensaio com o Sulfato Férrico LEMA (SF-LEMA)

Os resultados referentes às análises químicas do efluente tratado nos ensaios de flotação com o SF-LEMA utilizado como coagulante, em conjunto com cada polímero, são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante SF-LEMA, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Parâmetros	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
Dosagem (mg.L ⁻¹)	3,0	3,0	3,0	3,0
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	612,0	614,0	373,7	618,0
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	663,0	772,0	655,0	667,0
OG (mg.L ⁻¹)	146,0	87,0	117,0	128,0
ST (mg.L ⁻¹)	993,3	1.026,7	1.140,0	880,0
Turbidez (FTU)	81	68	71	70
pH final	5,1	5,0	5,0	5,0

Os resultados referentes ao percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento utilizando o SF-LEMA em combinação com os quatro diferentes polímeros aniônicos são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 30 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ do coagulante SF-LEMA, e 3 mg.L⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Remoção (%) *	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
DBO ₅	65,2	65,1	78,8	64,9
DQO	79,5	76,1	79,7	79,3
OG	84,8	90,9	87,8	86,7
ST	89,4	89,0	87,8	90,6
Turbidez	93,3	94,3	94,1	94,2

* Relação entre as tabelas 5.6 e 5.1.

A Tabela 5.7 mostra que os percentuais de remoção do SF-LEMA foram inferiores aos percentuais de remoção de turbidez do CF-Pix e SF-Pix, embora estes valores tenham sido satisfatórios para o tratamento primário de efluentes frigoríficos. No entanto, foi observado que houve uma significativa redução nos percentuais de remoção de OG para todos os polímeros utilizados nos ensaios que tiveram o SF-LEMA como coagulante, podendo-se relacionar estas variações com o grau de pureza do produto.

5.2.4 Ensaios com o Tanfloc SG (Tanfloc)

Os resultados referentes às análises químicas do efluente tratado nos ensaios de flotação com o Tanfloc utilizado como coagulante, em conjunto com cada polímero, são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Eficiência do tratamento por flotação utilizando-se 25 mg.L⁻¹ de Tanfloc como coagulante, e diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Parâmetros	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
Dosagem (mg.L ⁻¹)	3,0	3,0	3,0	3,0
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	278,0	270,0	320,0	288,0
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	940,0	980,0	1.020,0	964,0
OG (mg.L ⁻¹)	58,0	56,0	62,0	62,0
ST (mg.L ⁻¹)	1.093,3	1.153,3	1.206,7	1.003,3
Turbidez (FTU)	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000
pH final	5,8	6,0	6,1	5,9

A Tabela 5.8 mostra que, principalmente em relação a turbidez, o Tanfloc apresentou uma eficiência bastante comprometedoras ao tratamento, havendo após a flotação, uma coloração escura na água.

Os resultados referentes ao percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento utilizando o Tanfloc em combinação com os quatro diferentes polímeros aniônicos são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Percentual de remoção de matéria orgânica do tratamento por flotação utilizando 25 mg.L⁻¹ de Tanfloc como coagulante e 3 mg.L⁻¹ de diferentes polímeros como coadjuvantes de coagulação (floculantes).

Remoção (%) *	Polímeros Aniônicos (Floculantes)			
	Flonex 9073	Optifloc A1210	Optifloc A1220	Polyfloc ANP1099
DBO ₅	84,2	84,7	81,8	83,6
DQO	70,9	69,7	68,4	70,2
OG	94,0	94,2	93,5	93,5
ST	88,3	87,7	87,1	89,3
Turbidez	-	-	-	-

* Relação entre as tabelas 5.8 e 5.1.

Sendo este um coagulante de natureza orgânica, a Tabela 5.9 mostra que o comportamento do Tanfloc é diferente dos demais coagulantes inorgânicos, onde altos percentuais de remoção de OG e DBO₅, e menores percentuais de remoção de DQO e ST, são claramente observados. Além deste comportamento diferencial, o coagulante elevou a turbidez residual da água após a flotação, com a incorporação de uma coloração muito escura com tons violáceos ao efluente tratado, cor esta, que não era removida com a adição dos floculantes. Devido a esta característica peculiar, procedeu-se uma análise dos dados obtidos para compreender este fenômeno através da biodegradabilidade do tratamento para cada coagulante.

5.3 Estudos de biodegradabilidade

Segundo YEBER *et. al.* (1999) [10], a biodegradabilidade da matéria orgânica presente no efluente pode ser estimada pela razão DBO_5/DQO , onde valores abaixo de 0,5 são considerados insatisfatórios.

Como a razão DBO_5/DQO é um fator importante para caracterizar o tipo de material que o tratamento físico-químico remove do sistema, a Tabela 5.10 compara as razões entre a DBO_5 e a DQO de cada ensaio.

Tabela 5.10: Comparação entre a biodegradabilidade dos ensaios.

DBO_5/DQO	CF-Pix	SF-Pix	SF-LEMA	Tanfloc
Flonex 9073	0,814	0,938 ²	0,923 ⁴	0,296
Optifloc A1210	0,775	0,872	0,795	0,275
Optifloc A1220	0,621	0,682	0,570	0,314
Polyfloc ANP1099	0,642	0,967 ¹	0,926 ³	0,299
Médias	0,713	0,865	0,804	0,296

^a Ordem crescente dos quatro melhores resultados.

A Tabela 5.10 mostra que os ensaios realizados utilizando-se o Tanfloc como coagulante apresentaram baixa biodegradabilidade, visto que, a relação entre a DBO_5/DQO do efluente *in natura* é 0,545, e após o tratamento, passou para 0,296, em média. Essa relação informa que, ou há uma incorporação de matéria orgânica pelo coagulante, ou o coagulante tem maior capacidade de remover material biodegradável, sendo ambas possibilidades, incompatíveis com o princípio de utilização

do sistema, que visa a remoção de matéria química de difícil degradação pelo sistema de tratamento biológico.

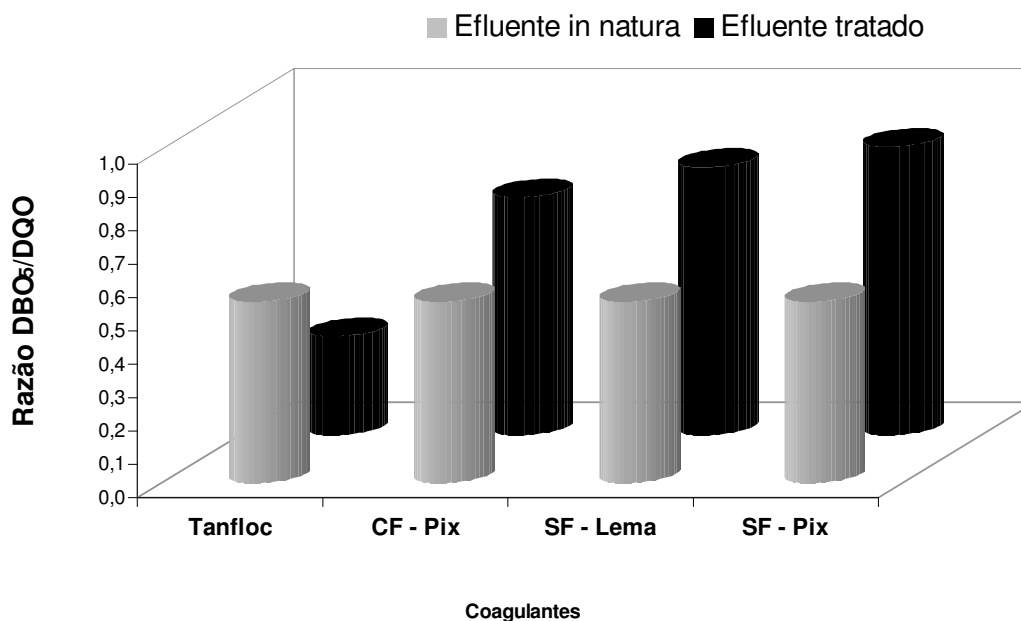


Figura 5.7: Biodegradabilidade do efluente (médias) antes e após o tratamento primário.

Para os coagulantes férricos, houve um considerável incremento na biodegradabilidade da água tratada, visto que, a razão DBO₅/DQO se aproxima de 1,0. O SF-Pix e o SF-LEMA apresentaram maior incremento na biodegradabilidade, com melhores resultados entre 0,872 – 0,967 e 0,795 – 0,926, respectivamente, em comparação com o CF-Pix, com melhores resultados entre 0,642 - 0,814, sendo este parâmetro, mais uma característica técnica que pode resultar em uma melhoria do sistema de tratamento como um todo, e conseqüentemente, melhorando a qualidade da água tratada pelas indústrias de processamento de carnes.

5.4 Comparação entre as eficiências de todos os testes realizados

Para o tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos, os sais de ferro apresentaram maior eficiência em comparação com o coagulante orgânico, principalmente no que se refere à biodegradabilidade do efluente tratado, visto que, a função principal deste tratamento primário é a remoção de material grosseiro de difícil degradação, visando o aumento da eficiência e a diminuição dos custos com o tratamento biológico. A Figura 5.8 avalia graficamente o desempenho de cada coagulante férrico utilizado nos ensaios, já que estes coagulantes apresentaram resultados mais significativos para o tratamento primário.

Dentre os coagulantes férricos, o SF-Pix apresentou maior eficiência global. Para o propósito inicial deste trabalho, este satisfaz plenamente os objetivos, pois, além da alta eficiência de remoção de matéria orgânica, não contém cloro em sua composição, o que indica a possibilidade de utilização do lodo obtido como combustível.

O SF-LEMA, produto ainda não disponível comercialmente, também apresentou boa eficiência para o tratamento, com biodegradabilidade superior à do CF-Pix, embora menor remoção de OG. Essa menor eficiência pode está relacionada com a pureza do produto, que contém uma elevada concentração de Fe^{2+} , comparado ao SF-Pix, e ainda, devido à presença de Al^{3+} , que provavelmente compete com o Fe^{3+} durante a coagulação.

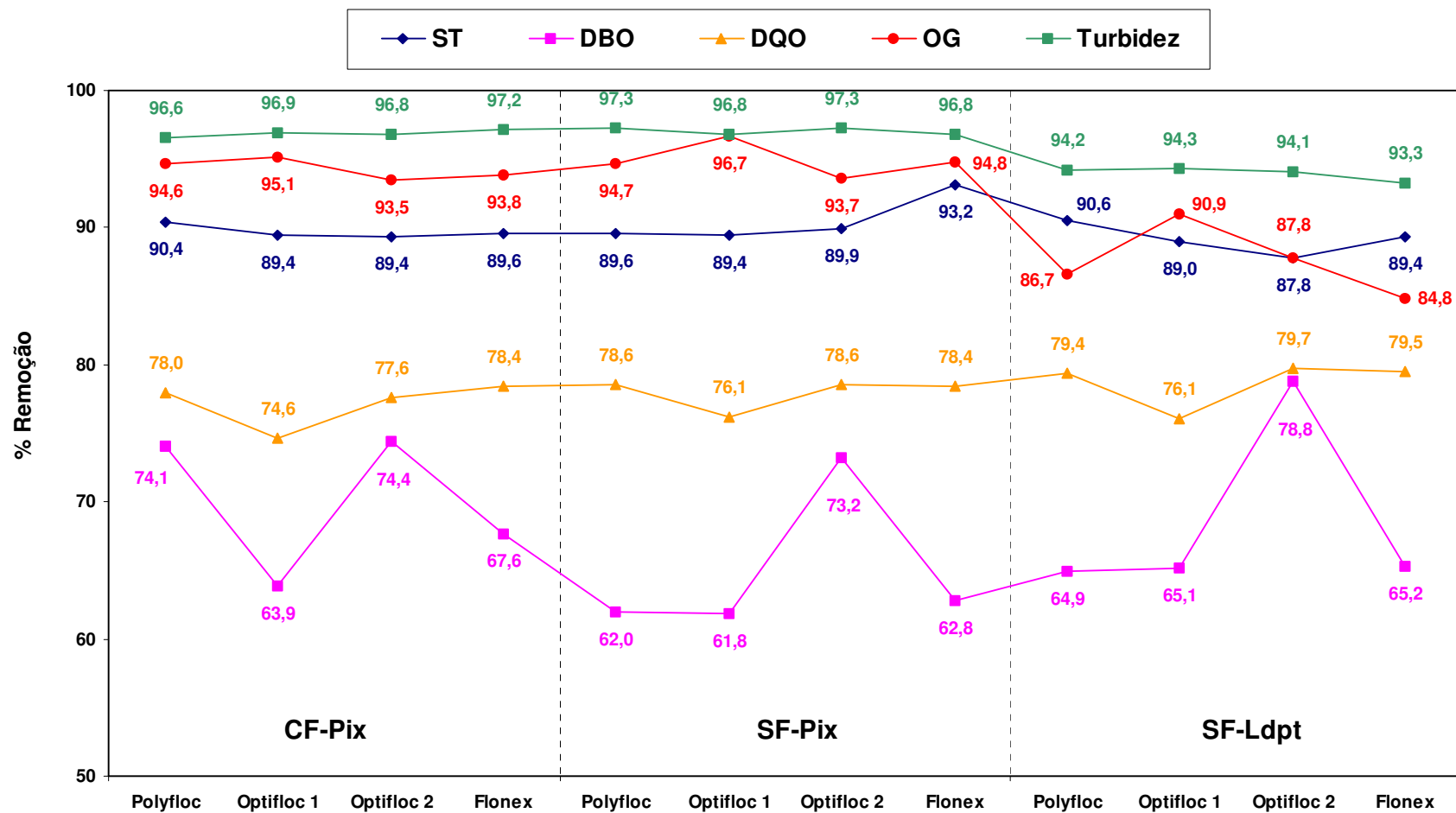


Figura 5.8: Percentual de remoção dos coagulantes férricos em conjunto com o desempenho de cada polímero aniônico nos ensaios de flotação.

Já o CF-Pix é um produto tradicionalmente utilizado no tratamento primário de efluentes frigoríficos, com elevada eficiência. Em nossos ensaios, foi utilizado como um parâmetro de comparação para os demais coagulantes.

Os polímeros aniônicos utilizados apresentaram boa eficiência como coadjuvantes de coagulação ou floculantes, exceto o Optifloc A1220, devido à biodegradabilidade do efluente tratado, obtendo valores abaixo dos demais, para todos os coagulantes. De maneira geral, destacaram-se os polímeros Flonex 9073 e Polyfloc ANP1099, que apresentaram elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica e alta biodegradabilidade em conjunto com o coagulante SF-Pix.

Mesmo após o tratamento primário, a carga orgânica presente no efluente tratado ainda é elevada, por isso, um tratamento biológico eficiente é recomendado a fim de que esses líquidos obtenham valores de DBO₅ e DQO dentro dos padrões exigidos para o lançamento destes nos corpos d'água.

Segundo JONHS (1995) [3], os efluentes frigoríficos são ricos em emulsões contendo óleos e graxas, sanitizantes, corantes, sangue, entre outros, substâncias estas que necessitam de eficientes percentuais de remoção pelo tratamento físico-químico, a fim de diminuir a carga orgânica a ser tratada no sistema biológico. Estes componentes, principalmente óleos e graxas, são formados por compostos orgânicos de cadeia longa, o que dificulta a oxidação destes pelos microrganismos,

levando a tempos de detenção bastante prolongados, o que gera gastos operacionais e com mão-de-obra.

Para o desenvolvimento de plantas de tratamento de efluentes de indústrias de processamento de carnes, diversos autores vêm a importância da utilização de pré-tratamentos de alta eficiência antes do tratamento biológico. Para JOHNS (1995) [3], um efetivo pré-tratamento desses efluentes deve ser realizado para a remoção de parte da matéria orgânica, OG, DBO₅, DQO e ST, pois estes causam ineficiência, flutuações e instabilidade operacional aos sistemas biológicos.

SROKA *et. al.* (2004) [1], constataram que, na Polônia, os padrões permitidos para o retorno dos efluentes tratados por indústrias de carnes equivalem a valores inferiores a 1% do total da carga orgânica gerada pelas indústrias, e que o tratamento correto destes efluentes deve ser iniciado por tratamentos físico-químicos eficientes, embora seja imprescindível um tratamento biológico posterior para que as concentrações de poluentes atinjam níveis permissíveis.

BOHDZIEWICZ, SROKA e LOBOS (2002) [36] investigaram a aplicação de sistemas combinados para o tratamento de efluentes frigoríficos, utilizando-se a coagulação/floculação antes do tratamento biológico por lodo ativado, em efluentes de indústrias frigoríficas, obtendo resultados satisfatórios para a remoção de matéria orgânica. Diante destes dados, comparamos a eficiência do nosso sistema de tratamento primário, tratamento físico-químico por flotação simples, com o utilizado por BOHDZIEWICZ *et. al.* (2002) descrito na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Comparação entre os tratamentos físico-químicos de dois efluentes frigoríficos e avaliação dos percentuais de remoção.

Condições	Parâmetros de Poluição			
	DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)		DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	
	A	B	A	B
Efluente <i>in natura</i>	2.600	1.760	3.250	3.230
Após Tratamento Físico-Químico	960	654	1.007	697
Retenção (%)	63	62,8	69	78,4
Após Tratamento Biológico	26	-	146	-
Retenção (%)	99	-	95	-
Padrões Permissíveis	30	-	150	-

A → Dados obtidos por Bohdziewicz *et. al.* (2002) [36].

B → Dados obtidos em nossos ensaios com SF-Pix e Flonex 9073.

A Tabela 5.11 mostra que os resultados deste trabalho são bastante eficientes quando comparado aos obtidos por BOHDZIEWICZ *et. al.* (2002) [36], e ainda, para a destinação deste efluente pré-tratado em um tratamento biológico, sob condições similares, podemos esperar que a qualidade final da água esteja dentro dos padrões estabelecidos.

No entanto, deve-se levar em consideração que, além dos valores de DBO₅ e DQO, os padrões estabelecem valores para os índices de OG, ST, nitrogênio, fósforo, metais pesados, etc. Porém, a legislação brasileira não contempla este assunto específico, sendo assim, a qualidade do efluente é avaliado de acordo com a classe do corpo d'água em que este será lançado.

Contudo, podemos concluir que, dentre os coagulantes e floculantes utilizados em nossos ensaios, para o efluente frigorífico em questão, a utilização do SF-Pix juntamente com o Flonex 9073 e o Polyfloc ANP1099, apresentaram as melhores eficiências para o tratamento físico-químico por flotação simples, removendo, respectivamente, 62,8 e 62,0% de DBO₅, 78,4 e 78,6% de DQO, 94,8 e 94,7% de OG, 93,2 e 89,6 de ST, e 96,8 e 97,3% de turbidez, tal que, o efluente tratado pode ser considerado como de baixa carga orgânica para um posterior tratamento biológico.

5.5 Obtenção de biomassa (LF)

Após a obtenção do LF, e conseqüentemente da biomassa, o efluente previamente tratado segue para a estação de tratamento biológico, onde atinge níveis de poluição mais baixos.

Pelo percentual de remoção de sólidos apresentados pelos coagulantes férricos em questão, podemos observar que, para cada metro cúbico (m³) de efluente contendo 9.300 mg.L⁻¹ de ST obtém-se uma grande quantidade de biomassa em base seca (b.s.), como mostra a Tabela 5.12. Esta biomassa tem um bom desempenho na combustão, gerando, baixos teores de cinzas e de poluentes gasosos. No entanto, ácidos orgânicos são formados durante a queima, o que pode ocasionar, conseqüentemente, pontos de corrosão.

Tabela 5.12: Quantidade em kg de biomassa (b.s.) obtida para cada m³ de efluente tratado a partir dos ensaios de flotação realizados.

Tratamento	kg de biomassa por m ³ de efluente (b.s.)		
	CF-Pix	SF-Pix	SF-LEMA
Flonex 9073	0,83	0,87*	0,83
Optifloc A1210	0,83	0,83	0,83
Optifloc A1220	0,83	0,83	0,82
Polyfloc ANP1099	0,84	0,83	0,84

* Melhor resultado.

A Tabela 5.12 mostra que o efluente tratado com SF-Pix e Flonex 9073 obteve uma maior quantidade de biomassa, embora as quantidades obtidas pelos outros ensaios também tenham sido elevadas. Além disso, considerando que uma indústria frigorífica gera uma quantidade diária de efluentes que varia da ordem de 100 a 200 mil metros cúbicos, a quantidade de biomassa obtida por estas é significativa para sua utilização como combustível.

5.6 Avaliação do LF como combustível

Em virtude de restrições sanitárias, a utilização do LF para fins não alimentícios visa a busca de alternativas economicamente viáveis que não agridam o meio ambiente. Assim, o LF pode ser utilizado como combustível em caldeiras de geração de vapor, reduzindo custos na aquisição de outros combustíveis tradicionalmente utilizados (lenha,

cavaco, etc), bem como, reduzindo custos com tratamento e mão-de-obra para disposição final, como a sua utilização na agricultura, disposição em aterros sanitários e aplicação em áreas degradadas e/ou florestas.

O LF é basicamente composto por C, O e N, devido ao seu processo de obtenção ser exclusivamente orgânico. No entanto, substâncias utilizadas na higiene de indústrias frigoríficas, bem como os coagulantes e os coadjuvantes de coagulação, utilizados no tratamento físico-químico de efluentes, podem contribuir para a incorporação de outros elementos ao LF, como o cloro (Cl), sendo este, considerado como um elemento-chave na formação de compostos organoclorados [27,28,30,31,32].

Desta forma, em relação aos produtos de higiene a base de Cl, esses produtos são utilizados em dosagens de ppm, formando emulsões para a remoção de sólidos, e conseqüente higiene das instalações [3]. Sua presença é detectada basicamente no efluente, e não no LF, necessitando assim, de atenção no que se refere ao teor de umidade do LF.

No tratamento primário, a utilização do cloreto férrico, coagulante tradicionalmente utilizado por indústrias frigoríficas, compromete significativamente o processo. Assim, a substituição do cloreto férrico pelo sulfato férrico obteve resultados satisfatórios não só para o tratamento físico-químico, mas conseqüentemente, para a composição do LF quanto a sua utilização como fonte de energia. Os gráficos das figuras 5.9 e 5.10 mostram a composição elementar do LF obtido usando-se ambos os coagulantes, que serve de base para o cálculo do poder calorífico deste combustível.

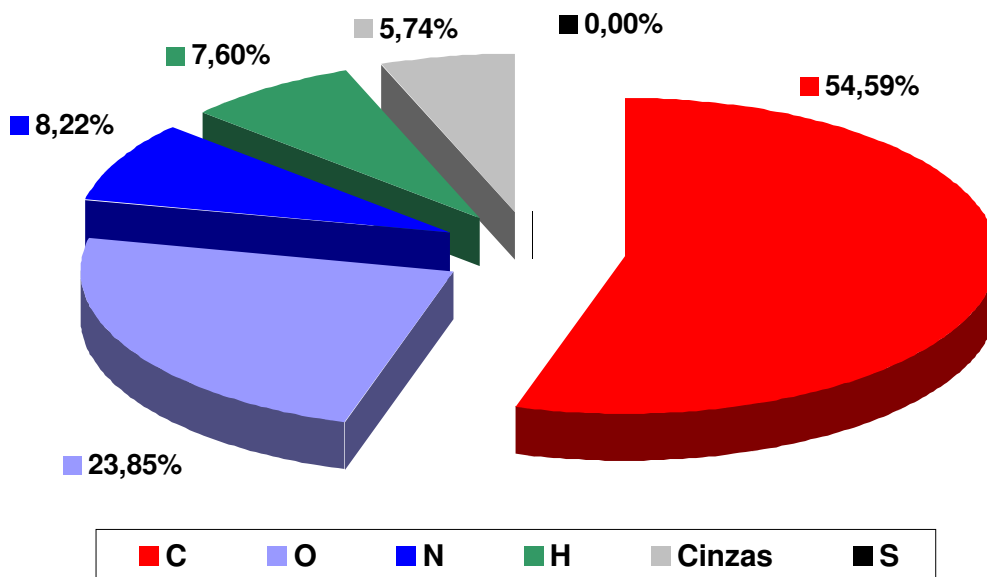


Figura 5.9: Composição elemental do LF obtido com o CF-Pix utilizado como coagulante (Lodo-CF).

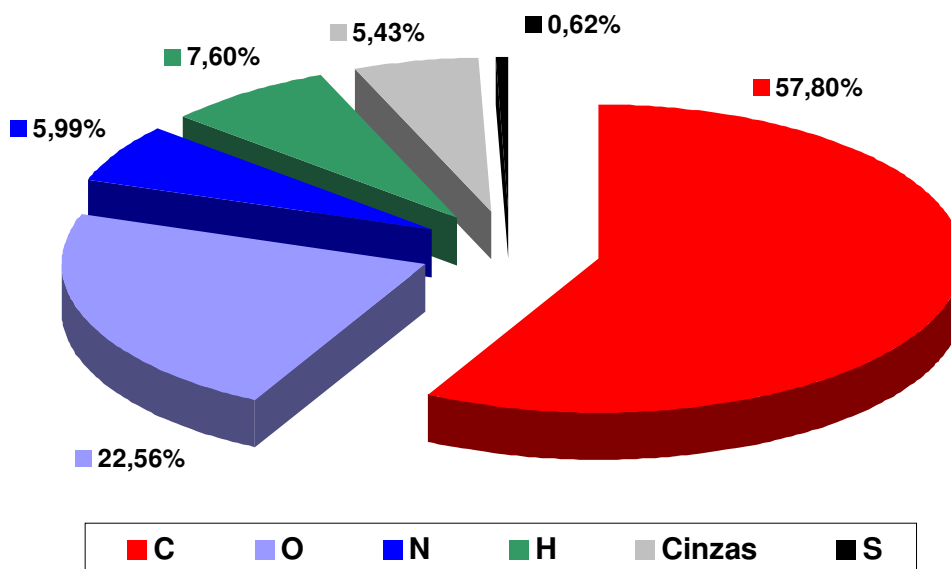


Figura 5.10: Composição elemental do LF obtido com o SF-Pix utilizado como coagulante (Lodo-SF).

Além da justificativa anteriormente citada, as análises *in loco* de compostos organoclorados, principalmente dioxinas e furanos, tem um custo bastante elevado, e os estabelecimentos que as realizam são poucos, sendo a grande maioria, fora do país.

No caso do sulfato férrico, além das emissões de NO_x na atmosfera, ocorrem também as emissões de SO_2 , que podem ser facilmente identificadas por equipamentos portáteis de alta precisão, e a custos bastante reduzidos.

Quanto à composição elementar das biomassas (Figura 5.9 e 5.10), vê-se que estas possuem uma composição bastante semelhante, apenas diferindo quanto à presença de enxofre (S), onde na biomassa que utilizou cloreto férrico no tratamento primário, a presença deste elemento não foi detectada pelo método, e para a biomassa que utilizou sulfato férrico, os resultados apresentaram 0,62% de S, o que ocasiona a presença de SO_2 na emissão dos gases durante a utilização desta biomassa como fonte energética.

5.6.1 Avaliação energética das biomassas

Para obter o poder calorífico do LF, foram realizadas análises imediata e elementar de cada amostra de lodo obtida com ambos os coagulantes (Lodo-CF e Lodo-SF) após os ensaios de flotação realizados em laboratório, da Biomassa-SF obtida com a flotação a partir do tratamento físico-químico de efluentes de uma indústria de carnes

utilizando o sulfato férrico como coagulante, e o cavaco utilizado como combustível industrial, como mostra a Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Valores referentes às análises elementar e imediata de cada biomassa obtida a partir dos coagulantes férricos utilizados e do cavaco.

%	Lodo-CF	Lodo-SF	Biomassa-SF	Cavaco
Cinzas ^a	5,74	5,43	11,68	0,52
Material Volátil ^a	80,80	81,83	74,47	81,94
Carbono Fixo ^a	13,46	12,72	13,85	17,54
Umidade	70,00	70,00	70,00	54,14
C ^a	54,59	57,80	52,20	49,68
H ^a	7,60	7,60	7,42	6,29
N ^a	8,22	5,99	8,56	0,43
S ^a	n.d. ^b	0,62	0,71	n.d. ^b
O ^a	23,85 ^c	22,56 ^c	19,43 ^c	43,08 ^c
PCI (kcal.kg⁻¹) ^d	5.575	5.861	5.470	3.878
PCS (kcal.kg⁻¹) ^d	5.979	6.265	5.855	4.206

^a base seca.

^b Não detectado pelo método (LECO).

^c Determinado por diferença.

^d Calculados pelas Eq. 5 e Eq. 4, respectivamente.

Os valores obtidos para o PCS e PCI calculado, a partir dos dados da análise elementar de cada biomassa, mostram que o Lodo-SF apresentou poder calorífico superior ao Lodo-CF, embora que, estas variações sejam causadas pelo percentual de carbono das amostras, que se originam a partir de diferentes características do efluente, ou seja, relacionados às condições de abate, horários de produção e a outros fenômenos do processo.

Como a análise elementar é realizada com a amostra seca (b.s.), o Cl não é observado nestas análises, no entanto, para a utilização como

combustível, o uso de cloreto férrico promove durante sua dissociação a presença de íons Cl^- na água, e como o LF é utilizado com umidade que pode variar de 30-60%, o conteúdo de água presente proporciona a formação de compostos organoclorados pela combustão direta.

5.6.2 Teste de combustão da biomassa

Para realização do teste de queima, o lodo, proveniente do processo de centrifugação (Biomassa-SF), foi seco em um secador tipo Bruthus-Albrecht. Com a secagem, o teor de umidade da Biomassa-SF foi reduzido de 70% para 15%.

A Figura 5.11 mostra a curva de secagem realizada em laboratório que serviu de base para se obter as melhores condições de queima na fornalha.

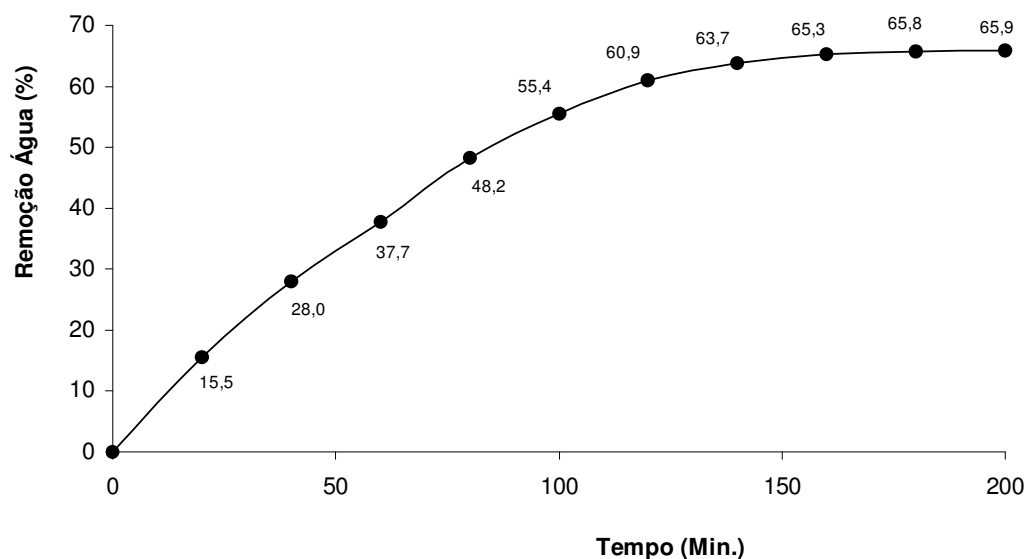


Figura 5.11: Remoção de água em função do tempo de secagem a 110°C.

A Figura 5.12 apresenta as características visuais da Biomassa-SF com 70% (a) e com 15% (b) de umidade.



Figura 5.12: Biomassa-SF com 70% (a) e 15% (b) de umidade.

Para uma queima em caldeira onde a mistura combustível apresentava-se com 50% de Biomassa-SF e 50% de Cavaco, a concentração máxima de SO_2 emitida foi de 899 ppm (pico), e os valores médios dessas emissões são mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Valores médios das emissões gasosas durante os testes de combustão com a mistura Cavaco+Biomassa-SF e Cavaco.

Emissões	Combustíveis utilizados	
	Biomassa-SF + Cavaco (1:1)	Cavaco
NO (ppm)	60	28
NO₂ (ppm)	0	0
SO₂ (ppm)	100	2
CO (ppm)	9800	5500
C_xH_y (ppm)	1900	1400
CO₂ (%)	8,70	5,40
O₂ (%)	11,12	15,20

Temperatura média na chaminé no ponto de amostragem: $230^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Temperatura ambiente (média): 30°C

Durante o processo de queima de combustíveis que apresentam enxofre em sua composição, a maior parte converte-se em SO_2 . A emissão de dióxido de enxofre aumenta com o aumento do teor de enxofre presente no combustível [25]. Verificou-se que o teor de enxofre foi de 0,71% para a Biomassa-SF, o que indicou, através das análises das emissões, a formação de gases ácidos durante a combustão.

Desta forma, verificamos que a concentração média de poluentes da mistura combustível contendo Biomassa-SF e Cavaco foi de 60 ppm de NO e 100 ppm de SO_2 , sendo superior ao do combustível Cavaco, que foi de 28 ppm de NO e 2 ppm de SO_2 , como mostram as Figuras 5.13 (a) e (b), respectivamente.

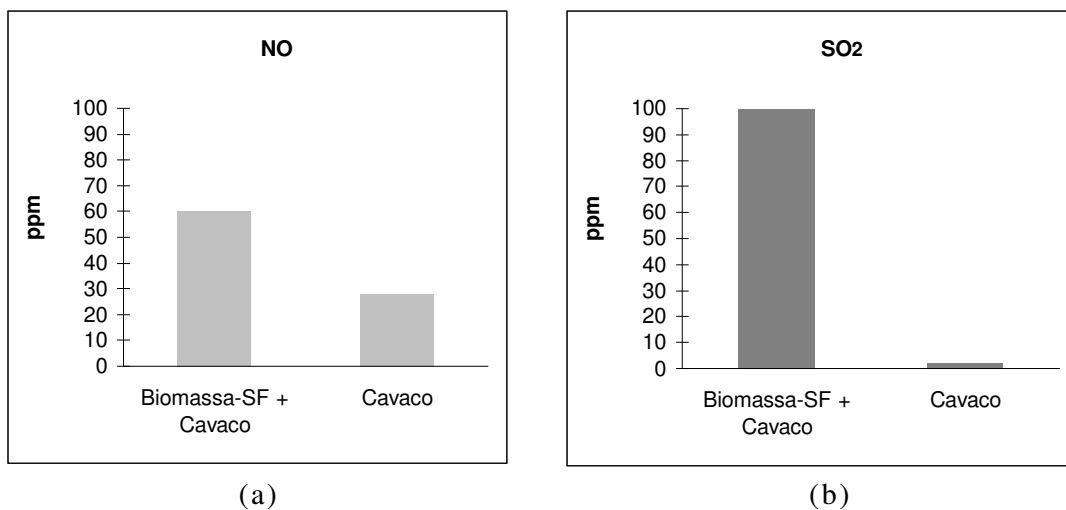


Figura 5.13: Concentração dos gases poluentes durante a combustão.

Pelo exposto na Figura 5.13, podemos verificar que as emissões de NO e SO_2 pela mistura Biomassa-SF+Cavaco, é devido ao elevado percentual de N e S da Biomassa-SF, tendo em vista que as emissões

geradas com a combustão do Cavaco representam baixos índices de poluição.

No entanto, estas concentrações são inferiores à de outros combustíveis, como o carvão, que segundo RIBEIRO (2002) [22], são, em média, de 378 ppm de NO e 2.043 ppm de SO₂, de modo que a utilização desta biomassa sob percentuais que podem variar de 5 a 10% do total de combustível utilizado, não aumentará significativamente a emissão de poluentes, possibilitando ainda, uma economia no que se refere à quantidade de combustível utilizado por estas empresas. Contudo, cuidados adicionais devem ser considerados devido a umidade da biomassa, já que combustíveis com elevados percentuais de água, reduzem a eficiência da combustão.

Por fim, estes resultados mostraram a viabilidade promissora em utilizar estes resíduos como combustível. Todavia, deve-se ter como foco principal, o controle de todo o processo, principalmente sobre o coagulante utilizado no tratamento primário, e no percentual de LF na mistura combustível.

6 CONCLUSÕES

Podemos concluir que o tratamento físico-químico de efluentes frigoríficos é essencial na remoção de parte da matéria orgânica destes efluentes, gerando maior eficiência aos sistemas biológicos subsequentes.

Para estes tipos de efluentes, constatamos que os coagulantes férricos são mais eficientes que o coagulante orgânico Tanfloc, e dentre estes, o SF-Pix obteve resultados superiores quanto à remoção de matéria orgânica em relação aos demais, sob dosagens de Fe^{3+} equivalentes.

A interação entre os diferentes coagulantes e os polímeros varia consideravelmente, de forma que, em nossos ensaios, as combinações que obtiveram os melhores resultados foram entre os polímeros Flonex 9073 e o Polyfloc ANP1099, ambos a 3 mg.L^{-1} , em conjunto com o SF-Pix a 30 mg.L^{-1} de Fe^{3+} , principalmente em relação à biodegradabilidade do efluente tratado e à obtenção de biomassa.

Para utilização do LF como combustível, observamos que a substituição do FeCl_3 pelo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mostrou-se ser eficiente para o tratamento, entretanto, a análise elementar das biomassas detectou 0,62% de enxofre (S) para o lodo obtido com sulfato férrico comercial (Lodo-SF), o que ocasiona a formação de SO_2 durante sua combustão.

No entanto, a principal razão desta substituição é evitar a formação de compostos organoclorados, através da presença de cloro (Cl) pelo uso de FeCl_3 como coagulante. A biomassa obtida com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante impossibilita a formação de compostos

organoclorados, além de contribuir com a redução da formação de dioxinas e furanos, visto que, o SO₂ possui propriedades redutivas para a formação destes [24,26,27,31].

O poder calorífico do LF é elevado, em comparação com outras biomassas tradicionais, o que possibilita a sua utilização como uma eficiente fonte energética. No entanto, esta biomassa contém alto teor de uma umidade, necessitando de secagem prévia antes de sua utilização como combustível.

As emissões de NO e SO₂ pela combustão da mistura LF + Cavaco (1:1) foi de 60 e 100 ppm, respectivamente, superior a do cavaco puro, mostrando que essas emissões correspondem à utilização do LF.

No entanto, a utilização de LF em percentuais que variam de 5 a 10% do conteúdo total de combustível, proporciona, conseqüentemente, um menor percentual de poluentes gasosos durante a combustão.

Por fim, podemos concluir que o tratamento utilizando o SF-Pix e o Flonex 9073, para este efluente específico, proporciona uma alta taxa de remoção de matéria orgânica, diminuindo consideravelmente a quantidade de material a ser tratado nos sistemas biológicos, e ainda, possibilitando a obtenção de 0,87 kg de biomassa para cada m³ de efluente tratado em base seca, e sendo esta, uma quantidade significativa para a redução de utilização de outros combustíveis, suprimindo custos de processo, além dos índices de poluição.

7 SUGESTÕES

Ensaio posteriores devem avaliar, conseqüentemente, o comportamento da água tratada para o tratamento biológico.

Ensaio de combustão em outras proporções de LF e Cavaco podem ser realizados a fim de otimizar o custo/benefício da utilização do LF.

Futuros trabalhos podem elaborar um sistema de gaseificação do LF para geração de energia, antes da combustão direta.

Teste de medição de Cloro (Cl) no efluente tratado e na atmosfera devem ser realizados para prognosticar possíveis impactos.

Pode-se realizar uma simulação com parâmetros ótimos para determinar os níveis de poluição e as decorrentes remediações causadas pelo uso de produtos de limpeza.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SROKA, A.; KAMINSKI, W.; BOHDZIEWICZ, J. (2004). **Biological treatment of meat industry wastewater**. *Desalination* 162, p. 85-91.
- [2] SILVEIRA, D.D. (1999). **Modelo para seleção de sistemas de tratamento de efluentes de indústrias de carnes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- [3] JONHS, M.R. (1995). **Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: a review**. *Bioresource Technology* 54, p. 203-216.
- [4] SCARASSATI, D.; CARVALHO, R.F.; DELGADO, V.L.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; TONSO, S.; SOBRINHO, G.D.; PELEGRINI, R. (2003) **Tratamento de efluentes de matadouros e frigoríficos**. III Fórum de estudos contábeis. Unicamp, Campinas, SP, Brasil.
- [5] AGUILAR, M.I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J.F. (2002). **Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process**. *Water Research* 36, p. 2910-2919.
- [6] TRITT, W.P.; SCHUCHARDT, F. (1992). **Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. A review**. *Bioresource Technology* 41, p. 235-245.
- [7] SANGODOYIN, A.Y.; AGBAWHE, O.M. (1992). **Environmental study on surface groundwater pollutants from abattoir effluents**. *Bioresource Technology* 41, p. 193-200.
- [8] AGUILAR, M.I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J.F. (2003). **Microscope observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulfate as coagulant and different coagulant aids**. *Water Research* 37, p. 2233-2241.

- [9] AL-MUTAIRI, N.Z.; HAMODA, M.F.; AL-GHUSAIN, I. (2004). **Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant.** Advances in Environmental Research 9, p. 389-403.
- [10] YEBER, M.C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N.; MANSILHA, H.D. (1999). **Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater.** Chemosphere 39 (10), p. 1679-1688.
- [11] NUNEZ, L.A.; FUENTE, E.; MARTINEZ, B.; GARCIA, P.A. (1999). **Slaughterhouse wastewater treatment using ferric and aluminum salts and organic polyelectrolites.** J. Environ. Sci. Health, A 34 (3), p. 721-736.
- [12] PAVANELLI, G. (2001). **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, Brasil.
- [13] MENDES, C.G.N. (1989). **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis.** Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, Brasil.
- [14] DI BERNARDO, L. (1993) – **Métodos e técnicas de tratamento de água** - Rio de Janeiro: ABES, V. 1.
- [15] RUBIO, J.; MATIOLO, E. (2003). **Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas.** XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de vida.
- [16] RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. (2002). **Overview of flotation as a wastewater treatment technique.** Minerals Engineering, 15, p. 139-155.

- [17] SHI, Y.; FAN, M.; BROWN, R.C.; SUNG, S.; VAN LEEUWEN, J. (2003). **Comparison of corrosivity of polymeric sulfate ferric and ferric chloride as coagulants in water treatment.** Chemical Engineering Processing 26, p. 23-32.
- [18] TANAC SA (2003). **Tanfloc: Manual prático para o uso em estações de tratamento de águas de abastecimento.**
- [19] BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMESON, G.J.; YAN, Y. (2000). **Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism.** Chemical Engineering Journal 80, p. 13-22.
- [20] ENTRY, J.A.; SOJKA, R.E.; WATWOOD, M.; ROSS, C. (2002). **Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants.** Environment Pollution 120, p. 191-200.
- [21] KUMAR, A.; PUROHIT, P.; RANA, S.; KANDPAL, T.C. (2002). **An approach to the estimation of the value of agricultural residues used as biofuels.** Biomass and Bioenergy 22, p. 195-203.
- [22] RIBEIRO, A.P.R.A. (2002). **Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- [23] LEONTSINIS, E. (1989). **Óleo Combustível.** In: CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. Petróleo & Derivados. Rio de Janeiro: JR Ed. Técnica Ltda.
- [24] WATANABE, N.; YAMAMOTO, O.; SAKAI, M.; FUKUYAMA, J. (2004). **Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste.** Waste Management 24, p. 623-632.

- [25] CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. (1998). **Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion.** Applied Energy 60, p. 101-114.
- [26] RAUGHUNATHAN, K.; GULLET, B.K. (1996). **Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation.** Environmental Science Technology 30, p. 1827-1834.
- [27] WERTHER, J.; OGADA, T. (1999). **Sewage sludge combustion.** Progress in Energy and Combustion Science 25, p. 55-116.
- [28] GEIGER, T.; HAGENMAIER, T.; HARTMANN, E.; RÖMER, R.; SEIFERT, H. (1992). **Influence of sulfur on the formation of dioxins and furans during sewage sludge combustion.** J Hazardous Waste and Hazardous Materials 13(1) p. 159-165.
- [29] VANVUKA, D.; ZOGRAFOR, D. (2004). **Predicting the behavior of ash from agricultural wastes during combustion.** Fuel 83, p. 2051-2057.
- [30] HOLGATE, S.T.; SAMET, J.M.; KOREN, H.S.; MAYNARD, R.L. **Air Pollution and Health.** London: Academic Press, 1999.
- [31] MCKAY, G. (2002). **Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review.** Chemical Engineering Journal 86, p. 343-368.
- [32] STANMORE, B.R. (2004). **The formation of dioxins in combustion systems – a review.** Combustion and Flame 136, p. 398-427.
- [33] APHA, AWWA, WPCF (1975). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 14th edition, New York.

[34] GREGOR, J.E.; NOKES, C.J.; FENTON, E. (1997). **Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation.** Water Res.,3 (12), p. 2949-2958.

[35] DELGADO, S.; DIAZ, F.; GARCIA, D.; OTERO, N. (2003). **Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant.** Filtration and Separation. Research Article. ISSN 0015-1882/03, Elsevier, Oxford,UK.

[36] BOHDZIEWICZ, J.; SROKA, E.; LOBOS, E. (2002) **Application of the system which combines coagulation, activated sludge and reverse osmosis to the treatment of the wastewater produced by the meat industry.** Desalination 144, p. 393-398.

[37] THEODORE, L.; BUINICORE, A.J. (1980). **Energy and the Environment: Interactions.** Vol. 1. CRC Press. Boca Raton, Florida.

[38] OZKAN, A.; YEKELER, M. (2003). **Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers.** Chemical Engineering Processing 26, p. 1-7.

[39] HAAPAPURO, E.R.; BARNARD, N.D.; SIMON, M. (1997). **Review – Animal waste used as livestock feed: dangers to human health.** Preventive Medicine 26, p. 599-602.

[40] BERNARDI, C.C. (2003). **Reuso de água para irrigação.** Monografia MBA. ISAE-FGV/ECOBUSINESS. Brasília, DF. 52p.