

Uso de tanino como coagulante primário para tratamento de efluente de biodiesel**Use of tannin as a primary coagulant for treatment of biodiesel effluent**

Recebimento dos originais: 17/03/2019

Aceitação para publicação: 03/04/2019

Nicolle Santos Rozeno

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU- LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica
Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil
E-mail: nicollerozeno@gmail.com

Elaine Angélica Mundim Ribeiro

Doutora em Biocombustíveis pela Universidade Federal de Uberlândia
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia – Escola Técnica de Saúde-ESTES- UFU - LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica
Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil
E-mail: eamundim@yahoo.com.br

Ana Gabriela Tomé

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Uberlândia
Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU- LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica
E-mail: anagabriela_tome@hotmail.com

Guimes Rodrigues Filho

Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia - LABREPOL- Laboratório de Reciclagem de Polímeros - IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica
Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil
E-mail: guimes.rodriguesfilho@gmail.com

Sheila Cristina Canobre

Doutora em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia –IQUFU- LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica
Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil
E-mail: scanobre@yahoo.com.br

Fábio Augusto do Amaral

Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia – IQUFU- LAETE- Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes – IQUFU- Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica

Uberlândia - MG - CEP 38400-902 - Brasil

E-mail: fabioamaral@yahoo.com.br

RESUMO

A produção de biodiesel gera efluentes com grande capacidade poluidora se lançados em corpos d'água ou diretamente sobre o solo sem algum tipo de tratamento prévio. A presença de ácidos graxos livres, terpenóides, fosfatídeos e proteínas nestes efluentes origina uma alta carga orgânica nos resíduos e impossibilita o tratamento biológico pela falta de nutrientes necessários para metabolização, onde o resíduo produzido deve ser tratado de forma adequada. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo estabelecer o tratamento físico químico de efluente de biodiesel pelo uso de tanino, obtido de fontes renováveis, como coagulante primário. O tratamento físico químico do efluente foi realizado pela variação do pH de alcalinização/equalização, na etapa 1, e de coagulação, na etapa 2, para investigar a melhor faixa de pH para atuação do tanino, com posterior ajuste da natureza e dosagem do polieletrólito (poliacrilamida). As maiores reduções de turbidez e menores volumes de lodo ocorreram com aplicação de tanino em pH de alcalinização 12 e de coagulação pH 8, com formação dos flocos expansivos estáveis por um mecanismo de adsorção e formação de pontes. Nestas condições, após aplicação da poliacrilamida aniônica forneceu remoção de turbidez de 91,9% em relação ao tratamento com tanino, com maior redução do volume de lodo.

Palavras-chave: Efluente de biodiesel, Coagulação, Taninos, Poliacrilamida.

ABSTRACT

The production of biodiesel produced from deep water can become an important option. The presence of free fatty acids, terpenoids, phosphatides and the captures in effluents give rise to a high organic load in the residues and make it impossible to biological treatment due to the lack of nutrients necessary for the metabolization, where the residue must be adequately treated. Thus, the present work had as objective the physical-chemical treatment of biodiesel effluent by the use of tannin, obtained from renewable sources, as the primary coagulant. The treatment physical chemical effluent is pH in the level of alkalization / equalization in step 1 and coagulation in step 2 to investigate the pH of the pH for the determination of the size, composition adjustment of the nature and dosage of the polyelectrolyte (Polyacrylamide). As higher turbidity reductions and lower sludge volumes occurred with tannin applications at alkalization pH 12 and coagulation pH 8, with the formation of the stable expandable flakes by a mechanism of adsorption and formation of bridges. Under these conditions, the subsequent application of the polyacrylamide provided a reduction in the handling of 91.9% in relation to the treatment with tannin, with greater reduction of the volume of sludge.

Key words: Biodiesel Effluent, Coagulation, Tannins, Polyacrylamide.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A água é um recurso natural continuamente contaminada, desde o desenvolvimento agrícola e industrial até a produção de vários bens de consumo atuais. Há uma extrema necessidade do tratamento da água devido às contaminações.

Um dos métodos mais utilizados nos pré-tratamentos de efluentes industriais consistem na coagulação/floculação. No cenário atual, os coagulantes mais comumente utilizados para remoção de sólidos em suspensão em processos de tratamento de águas residuárias, são os coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio e o sulfato férrico. Apesar da comprovada eficiência, todos esses compostos se tratam de compostos inorgânicos não biodegradáveis e que acrescentam alumínio à água tratada podendo provocar problemas à saúde, por isso, se têm buscado novas opções de coagulantes para o tratamento de efluentes.

A etapa de coagulação é fundamental, sendo que se esta não alcançar uma boa eficiência, todas subsequentes estarão prejudicadas. Com o efluente em pH ideal para a coagulação, os coagulantes são adicionados com a finalidade de reduzir as forças eletrostáticas de repulsão, que mantêm separadas as partículas em suspensão, para que haja aglutinação das mesmas, facilitando sua remoção. A preocupação em se escolher um coagulante para determinado tratamento deve ser amplamente investigada, pois nele se concentra 40% dos custos totais do tratamento (FONTOURA, 2009).

Os avanços quanto às tecnologias alternativas para “reparar” os problemas causados por efluentes têm contribuído significativamente para a gerência da qualidade ambiental. Uma das alternativas de tratamento hoje estuda a utilização de coagulantes naturais derivados de fontes renováveis, como aqueles retirados de plantas, no qual representa um grande desenvolvimento nas questões sustentáveis e tecnológicas ambientais.

Segundo Jorge e colaboradores (2001), os taninos são polímeros naturais e podem ser definidos como qualquer composto fenólico, de peso molecular suficientemente elevado que contém um número suficiente de grupos hidroxilos ou outros grupos adequados, de forma a possibilitar a formação de complexos estáveis com proteínas e outras macromoléculas, nas condições particulares de ambiente em estudo.

Já de acordo com Queiroz e colaboradores (2002), nas plantas, os taninos podem ser encontrados em raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira. No Brasil, o tanino é extraído principalmente da casca da planta Acácia Negra de reflorestamento.

A presença desses grupos fenólicos indica a forte natureza aniônica indicando que o tanino é um bom doador de prótons. É de conhecimento geral que os grupos fenólicos podem

ser facilmente desprotonados e apresentam grande estabilidade devido às estruturas de ressonância. Portanto, quanto maior é a disponibilidade de grupos fenólicos na estrutura tânica, mais efetiva é a capacidade de coagulação (YIN, 2010).

Depois de extraído, o tanino passa por um processo de cationização e, após esse, apresenta características que possibilitam sua aplicação a processos de tratamento primário (como coagulação e floculação), dentre estas características destacam-se a solubilidade em água, propriedades eletrolíticas e peso molecular adequado (SILVA, 1999).

Segundo Bolto (1995), existem poucos estudos que relacionam a estrutura do polímero e seu desempenho no tratamento de água ou efluente. A existência de mais estudos poderia facilitar o entendimento sistêmico que envolve a aplicação destes polímeros e, por sua vez, tal conhecimento poderia ser orientado de forma a se obter melhor eficiência nas etapas de coagulação e floculação que, por sua vez, irão ocasionar melhores taxas de sedimentação e flotação.

Dessa forma, o presente estudo visou o tratamento físico químico de efluente industrial de biodiesel por coagulação, investigando o uso de tanino, obtidos de fontes renováveis, associado à diferentes classes de poliacrilamida.

2 METODOLOGIA

2.1 CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO EFLUENTE

Inicialmente foram analisados o índice de turbidez/NTU, pH inicial e cor aparente. Estes parâmetros de controle foram adotados como os padrões de comparação para a análise do tratamento e determinação da eficiência na remoção das partículas indesejadas e foram realizados de acordo com Standard Methods. Os ensaios de foram realizados no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente (LAETE/UFU) em um aparelho *jar-test*– Nova Ética (modelo 218). As dosagens de coagulantes/floculantes foram ajustadas em função da remoção da turbidez e do volume de lodo formado e, assim, pôde-se determinar os pHs ideais de alcalinização/equalização e de coagulação do efluente. As medidas de pH das amostras de efluentes coletadas e tratadas foram realizadas utilizando um pHmêtro (marca Hannainstruments®), calibrado diariamente com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0. O índice de turbidez das amostras de efluentes bruto e tratado foi determinado utilizando um turbidímetro AP 2000 PoliControl®. O efluente tratado foi transferido para cones Imhoff® e deixado em repouso por 30 minutos para medida do volume de lodo formado.

2.2 ETAPAS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE

O processo de tratamento iniciou-se transferindo para um béquer o efluente de biodiesel bruto. Então, mediu-se o pH e a turbidez inicial da amostra. Posteriormente adicionou-se lentamente uma solução de NaOH (10 % m/v) sob agitação de 80 rpm até o pH de alcalinização/equalização desejado. Após essa etapa, diminuiu-se a agitação do *jar-test* para 30 rpm e o coagulante primário tanino foi adicionado lentamente até o pH de coagulação desejado. Por fim, a dosagem do polieletrólito (poliacrilamida) foi adicionada e sob agitação de 30 rpm agitou-se por um minuto. O efluente recém-tratado então foi transferido para Cones Imhoff® e esperando-se 30 min para decantação, o volume de lodo formado foi anotado e a turbidez foi novamente medida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 INVESTIGAÇÃO DA FAIXA IDEAL DE PH DE COAGULAÇÃO PARA ATUAÇÃO DO TANINO

O efluente bruto apresentava inicialmente índices de turbidez superior a 1100 NTU, pH inicial 5 e coloração variante entre esbranquiçado e amarelado bastante turvo. O pH do meio foi abaixado para pH 2 com o objetivo de se separar óleos e graxas do meio. Após a separação da parte aquosa, iniciou-se o tratamento do efluente de biodiesel por coagulação. O tratamento físico químico foi iniciado variando-se o pH de alcalinização e, posteriormente, o pH de coagulação, a fim de ajustar as faixas de atuação do coagulante tanino. Os valores destes parâmetros são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de índice de turbidez e de volume de lodo em diferentes pHs de alcalinização/equalização (etapa 1) com posterior aplicação de Tanino SG como coagulante primário (etapa 2).

Tratamento com Tanino SG										
pH de alcalinização/ equalização (etapa 1)		pH 12			pH 11			pH 10		
		C _{tanino} (g/L)	Turb. (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turb. (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turb. (cm ³)	V _{lodo} (cm ³)
pH de coagulação (etapa 2)	9	0,80	300	140,0	0,43	1100	-	0,22	1100	-
	8	0,86	37	120,3	0,53	1100	-	0,30	1100	-
	7	0,96	58	104,6	0,60	1100	-	0,32	1100	-
	6	1,19	200	62,9	0,85	1100	-	0,70	1100	-

Fonte: a autora.

Segundo Martinez (1996) *apud* Coral e colaboradores (2009), o tanino atua como coagulante em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos expansivos observados, indicando que a coagulação ocorreu por um mecanismo de adsorção e formação de pontes. O tanino catiônico formou fios (ou fibras) que se ligaram à várias partículas coloidais, estas vinculadas em conjunto, formando flocos expansivos estáveis.

Comparando-se as faixas de pH investigadas, pode-se observar que o pH de alcalinização 12 e pH de coagulação 8, utilizando em torno de 0,86 g/L de tanino, apresentou o maior eficácia de tratamento, com menor turbidez residual, de 37 NTU, e um volume de lodo formado de 120,3 cm³. Observa-se que para os pHs de alcalinização 11 e 10, independentemente do pH de coagulação, não houve redução da turbidez, o que indica que o tratamento nessa faixa de pH não foi satisfatório, e que para este efluente estas não são as faixas de atuação do tanino. Dessa forma, para ocorrência da coagulação efetiva para este efluente deve-se primeiro elevar o pH do efluente a 12, pois só assim, após aplicação do tanino ocorrerá a formação dos coágulos. Uma vez estabelecido o pH de alcalinização 12 e o pH de coagulação 8, a próxima etapa foi a investigação da natureza do floculante a ser adicionado no meio, para favorecer a formação de coágulos e melhorar a remoção de turbidez. Assim, foram adicionados diferentes tipos de polieletrólito, variando-se a natureza entre aniônico, catiônico e não iônico, da classe das poliacrilamidas.

3.2 DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM IDEAL DO POLIELETRÓLITO (POLIACRILAMIDAS)

Na etapa posterior foram testados três classes de polieletrólitos poliméricos (Poliacrilamidas aniônica, não iônica e catiônica) que se distinguem pelos seus grupos ionizáveis, um negativo (aniônico), um positivo (catiônico) e outro sem carga (não iônico), a fim de verificar qual deles seria o mais adequado para o método de separação por floculação. Os resultados de turbidez e volume de lodo obtidos na separação por sedimentação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: variação de índices de turbidez e de volume de lodo obtidos da aplicação do tanino sg como coagulante primário e diferentes naturezas de polieletrólitos(ph de alcalinização 12).

Tratamento com Tanino SG e polieletrólito										
Polieletrólito	Aniônico (Rapfloc 10)			Não iônico (Rapfloc 20)			Catiônico (Rapfloc 40)			
	pH de coagulação	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	C _{tanino} (g/L)	Turbidez (NTU)	V _{lodo} (cm ³)
Tanino SG	8	0,86	37	120,3	0,86	40	124,9	0,86	37	123,1
	7	0,96	58	104,6	0,96	58	106,4	0,96	54	117,5
	6	1,19	200	62,9	1,27	218	67,6	1,19	200	101,8
Tanino SG e Polieletrólito	8	0,86	3	111,1	0,86	3	185,1	0,86	9	143,4
	7	0,96	13	99,9	0,96	4	183,2	0,96	12	138,8
	6	1,19	193	175,8	1,27	155	183,2	1,19	20	144,4

Fonte: a autora.

De acordo com os dados da Tabela 2, os melhores resultados para os polieletrólitos estudados também ocorreram para pH 8, e que nessa faixa o tratamento físico-químico em todas as situações apresentou remoções de turbidez superiores a 90%. Quanto ao lodo formado, pode ser observado que ele ocupava um grande volume, pela natureza de floco expansivo gerado pela coagulação com Tanino SG que, em condições de sedimentação, apresentava dificuldade de compactação devido a sua baixa densidade (CARDOSO, 2014).

A Tabela 3 apresenta os resultados da remoção de turbidez e redução do volume de lodo do efluente em função dos pHs de coagulação, para os três tipos de polieletrólitos investigados, calculados a partir das Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{Tanino}} - \text{Turbidez}_{\text{Tanino+PAM}}}{\text{Turbidez}_{\text{Tanino}}} \right) * 100$$

Eq. 1

$$\text{Redução volume de lodo (\%)} = \left(\frac{\text{Vol. lodo}_{\text{Tanino}} - \text{Vol. lodo}_{\text{Tanino+PAM}}}{\text{Vol. lodo}_{\text{Tanino}}} \right) * 100$$

Eq. 2

A adição do polímero aniônico (Tabela 3 e Figura 1) promoveu uma sedimentação mais eficiente, já que forneceu remoções de turbidez superiores a 90% e uma vantagem significativa frente aos outros polieletrólitos no valor de volume de lodo formado (foi o único polieletrólito que reduziu o volume de lodo, enquanto que os outros foram observados um aumento no volume de lodo formado) o que sugere maior interação das partículas carregadas

positivamente inicialmente no efluente, devido à utilização do Tanino SG, com o polieletrólito carregado de cargas negativas.

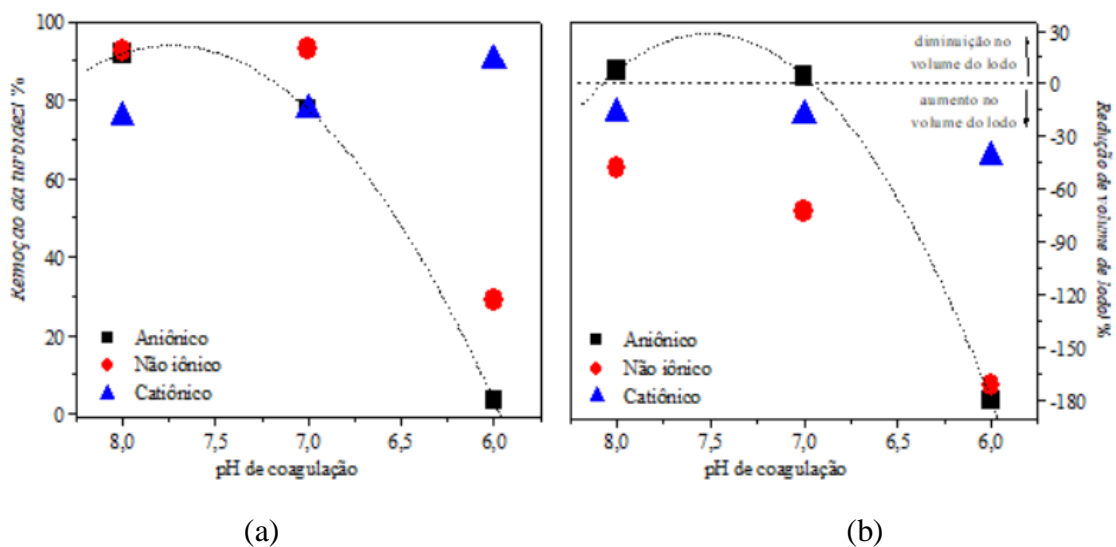
Tabela 3:Variação de remoção de turbidez e redução do volume de lodo,após aplicação das poliacrilamidas, calculados em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.

Remoção de turbidez/ %			
Tratamento com tanino SG e diferentes classes de poliacrilamidas (em pH alcalinização 12)			
pH	Aniônico (Rapfloc 10)	Não iônico (Rapfloc 20)	Catiônico (Rapfloc 40)
8	91,9	92,5	75,7
7	77,6	93,1	77,8
6	3,5	28,9	90,0
Redução do volume de lodo/ %			
8	+ 7,6	-48,2	-16,5
7	+ 4,5	-72,2	-18,1
6	-179,5	-171,0	-41,8

Fonte: a autora.

A partir dos dados da Tabela 3 são mostrados como remoção de turbidez e redução no volume de lodo em função da variação do pH de coagulação (Figura 1). A variação negativa indica um aumento no volume de lodo (Figura 1 (b)).

Figura 1: Variação de: (a) remoção de turbidez e (b) redução de volume de lodo, em função do pH de coagulação. Valores calculados em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.



Verifica-se que as maiores remoções de turbidez ocorreram para pH de coagulação 8 (para as três classes de poliacrilamidas), com subsequente diminuição da remoção de turbidez pelo abaixamento do pH (pH 6). As maiores reduções de volume de lodo (observadas pelos valores positivos da Tabela 3 e Figura 1 (b)) ocorreram para aplicação da poliacrilamida aniônica em maiores pHs de coagulação. Neste sentido, o mecanismo de formação de pontes ocorre frequentemente com o de adsorção e neutralização de cargas para possibilitar uma sedimentação mais rápida. Assim, o polímero catiônico (tanino) possibilitou a formação de flocos expansivos estáveis, após a adição do polieletrólito aniônico, tornaram-se mais densos promovendo maior remoção de turbidez e redução de lodo formado, em relação ao tratamento apenas com tanino catiônico.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De um modo geral, a metodologia de tratamento físico químico estabelecida gerou informações imprescindíveis para o entendimento das condições de tratamento para o efluente oriundo da produção de biodiesel. Na rota de tratamento proposta a partir de coagulante de fonte renovável, foram estabelecidas as faixas ideais de pH, tanto de alcalinização/equalização (etapa 1) quanto para a coagulação (etapa 2), pH 12 e 8, respectivamente, no qual o Tanino atuou de forma mais efetiva, possibilitando maiores remoções de turbidez e formação de menores volumes de lodo.

O uso do Tanino como coagulante primário apresentou boa resposta quando aplicado no tratamento do efluente de biodiesel. Além disso, o emprego do polieletrólito aniônico (poliacrilamida aniônica) forneceu maiores remoções de turbidez e menores volumes de lodo formado, sugerindo maior interação polímero-partícula.

Coagulantes inorgânicos convencionais têm sua eficiência como agentes de coagulação e floculação comprovada, porém no que se referem à questão ambiental os mesmos apresentam características que são bastante prejudiciais ao meio ambiente. Logo, vale ressaltar que a proposta deste trabalho, além de permitir atuação eficiente em determinadas faixas de pH, possibilita uma nova proposta de tratamento com a formação de um lodo de maior biodegradabilidade, sendo esta uma vantagem do ponto de vista da sustentabilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Uberlândia, pela infraestrutura oferecida e disponibilidade de recursos. À FAPEMIG (processos números: APQ02249-14 e APQ-03219-14) e à Rede Mineira de Química (RQ-MG) pelos auxílios financeiros e ao

Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente (LAETE/UFU) pela disponibilidade do espaço físico concedido para a realização das atividades.

REFERÊNCIAS

BOLTO, B. A. Solublepolymers in water - purification. *Polymer Science*, v. 20, n. 6, p. 987-1041, 1995.

CARDOSO, R. G. Investigação da Floculação Aerada para Separação Sólido-líquido em Tratamento de Efluente de Transporte Rodoviário. Trabalho de Conclusão de Curso de Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

CORAL, L. A., BERGAMASSO, R., BASSETTI, F. J. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo, KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE São Paulo –Brasil, Maio, 2009.

FONTOURA, D. A. Avaliação da eficiência: Tanino X Sulfato de Alumínio, como coagulantes no tratamento de água para consumo humano. Centro Universitário Fuvale Novo Hamburgo, 2009.

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. *Silva Lusitana*, 9, 225-236, 2001.

MARTINEZ, F. L. Taninos vegetais e suas aplicações. Universidade de Havana, Cuba, 1996.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruonurundeuva*). *Revista Árvore*, 26, 493-497, 2002.

SILVA, S. S. T. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. São Paulo, 1999.

YIN, C-Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 45, 1437-1444, 2010.