



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**Instituto de Química**  
**Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química**

**Alan Soares Landim**

**Investigação da utilização dos polímeros reciclados quimicamente poliestireno sulfonado de copos plásticos e hemicelulose catiônica de palha de milho como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto industrial**

Uberlândia

2013

**Alan Soares Landim**

**Investigação da utilização dos polímeros reciclados quimicamente poliestireno sulfonado, de copos plásticos, e hemicelulose catiônica, de palha de milho, como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto industrial**

Tese apresentada ao Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química – UFG/UFMS/UFU – como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Guimes Rodrigues Filho  
Co-orientadora: Rosana Maria do Nascimento Assunção

Uberlândia

2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa Multi-institucional de Doutorado em  
Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 19/COPGQ.

DATA: 27/02/2013

DISCENTE: Alan Soares Landim

MATRÍCULA: 93830

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo sobre a utilização de polímeros reciclados quimicamente no tratamento de efluentes.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Projeto FAPEMIG CEX00466/08 - Reciclagem química de polímeros para o tratamento de esgoto do DMAE - Uberlândia.

Às oito horas e trinta minutos do dia vinte e sete de fevereiro do ano dois mil e treze, no Auditório C do Bloco 5R, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Danilo Rodrigues de Sousa, da Universidade Federal da Bahia e Carla da Silva Meireles, da Universidade Federal do Espírito Santo; Alberto de Oliveira e Fábio Augusto do Amaral, do Instituto de Química da UFU e Guimes Rodrigues Filho, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 02/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A aprovou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Investigação da Utilização do Polietileno Sulfonado de Copos plásticos e de hemisfério catódico de polio de misto com a partir análises de variação no tratamento de esgoto industrial. Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Danilo Rodrigues de Sousa – UFBa

Profª Dra. Carla da Silva Meireles – UFES

Prof. Dr. Alberto de Oliveira – IQUFU

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral – IQUFU

Orientador : Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho – IQUFU

## AGRADECIMENTOS

À inteligência suprema e causa primária de todas as coisas, Deus;

À minha mãe Maria Landim da Cunha (*in memoriam*). Você sempre dizia que eu era o seu “geniozinho”, tenho consciência de que ainda não passo de uma pequena criança a engatinhar nos caminhos fulgurantes da ciência esclarecedora, mas, mãe, fiz o meu melhor. O seu “geniozinho” conseguiu chegar aqui com muito sacrifício e lágrimas de saudades, tenho certeza que jamais conseguiria sem o seu precioso auxílio. Sei que vela por todos nós onde quer que a senhora esteja e saiba que já estamos preparados para caminhar sozinhos, graças a você.

Ao meu pai Pedro Messias da Cunha, aos meus irmãos Alex Soares Landim e Henrique Landim e à minha esposa Francielle Lopes de Oliveira Soares, por sempre estarem comigo, por seu apoio, sua fé e seu amor que me alavancaram todos os dias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho;

À minha co-orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Rosana Maria do Nascimento Assunção;

À minha corretora ortográfica Luciene da Comunique Bem;

A todos os companheiros do DMAE-Uberlândia;

Ao programa Multiinstitucional de Doutorado em Química - UFG/UFMS/UFU;

À FAPEMIG, pelo projeto CEX APQ-00466/08 - Reciclagem Química de Polímeros para o Tratamento de Esgoto do DMAE-Uberlândia/MG;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES;

Àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste projeto, o meu sincero obrigado.

*“O sucesso quase sempre se forma com uma parte de ideal e noventa e nove partes de suor na ação que o realiza.  
O tempo é ouro, mas o serviço é luz.”*

(XAVIER , 1980)

## RESUMO

Esse trabalho aborda a investigação da utilização do poliestireno sulfonado de copos plásticos e da hemicelulose catiônica de palha de milho como agentes auxiliares de coagulação no tratamento de esgotos domésticos e industriais. A hemicelulose catiônica também foi investigada como coagulante. Medidas de turbidez, cor e pH foram realizadas para avaliar a eficiência dos polímeros nos testes de Jarros (*Jar-test*). Os resultados obtidos foram comparados com a poliacrilamida comercial (Acripol C10<sup>®</sup>). A interferência da variação do pH e a presença dos sulfetos totais na utilização dos polímeros e do coagulante no esgoto foram avaliados. Os resultados da utilização do poliestireno sulfonado como auxiliar de coagulação não demonstraram eficiência quanto à remoção da turbidez e da cor, porque a carga negativa do polímero estabiliza os coloides presentes no esgoto, consequentemente, prejudica o processo de coagulação. Apesar disso, pode ser viável a utilização desse polímero em outros tipos de esgotos, nos quais as características físico-químicas sejam favoráveis. A hemicelulose catiônica utilizada como auxiliar de coagulação apresentou resultados superiores aos da poliacrilamida comercial numa dosagem de 40 mg/L. As porcentagens de redução da cor e da turbidez da hemicelulose catiônica foram de 79,9% e 71,8% respectivamente e 10% melhores do que os resultados da poliacrilamida. A investigação dos polímeros com a variação do pH do esgoto identificaram que, num pH próximo de 5, o processo de coagulação é favorecido pela diminuição da interferência dos sulfetos totais. Os melhores resultados de remoção de cor e turbidez no pH 5 foram encontrados para os polímeros catiônicos numa dosagem de 10 mg/L. No teste de aplicação da hemicelulose catiônica como coagulante, foi observado que, numa dosagem inicial de 200 mg/L, houve uma redução significativa da turbidez e da cor do esgoto (redução de 48,4% e 18,3% respectivamente), contudo, com o aumento da dosagem do polímero, houve um aumento da turbidez e da cor devido ao aumento dos flocos que, por serem frágeis e quebradiços, se dissolveram no esgoto. O polímero catiônico de hemicelulose proveniente da palha de milho pode ser utilizado no tratamento de esgotos domésticos e industriais, em substituição da poliacrilamida comercial, seja como auxiliar de coagulação ou como coagulante.

Palavras-chave: hemicelulose catiônica, poliestireno sulfonado, reciclagem química,

polímeros, tratamento de esgoto, flotação, UASB, sulfeto de hidrogênio.

## ABSTRACT

This work approaches the investigation of the use of sulfonated polystyrene from plastic cups and cationic hemicellulose from corn husk as coagulation auxiliary in the treatment of residential and industrial effluents. The cationic hemicellulose was also investigated as coagulant. Measurements of turbidity, color and pH were performed to evaluate the efficiency of the polymers in jar-tests. The results obtained were compared with commercial polyacrylamide (Acripol C10<sup>®</sup>). The interference of pH variation and the presence of total sulfides in the use of polymers and coagulant in wastewater were evaluated. The results of the use of sulfonated polystyrene as coagulation auxiliary did not demonstrate efficiency on the removal of turbidity and color because of the negative charge of the polymer stabilize the colloids present in wastewater, impairing the coagulation process. Nevertheless, it may be viable to use in other types of effluent where they are favorable physico-chemical characteristics. The cationic hemicellulose used as coagulation auxiliary showed better results than the commercial polyacrylamide at a dose of 40 mg/L. The percentages of reduction of color and turbidity of the hemicellulose were respectively 79.9% and 71.8% and 10% better than the results of polyacrylamide. The investigation of polymers by varying the pH of the effluent found that a pH of about 5 the coagulation process is favored because of decreased interference from total sulfides. The best results for removing color and turbidity at pH 5 were found for the cationic polymers at a dosage of 10 mg/L. In the application test cationic hemicellulose as coagulant is observed that in the initial dosage of 200 mg/L was a significant reduction in turbidity and color of the wastewater (48.4% and 18.3% turbidity and color reduction), however with increasing polymer dosage was increased turbidity and color because of the increase of the flakes which, being fragile and brittle, dissolved in the effluent. The cationic polymer hemicellulose derived from corn husk may be used in the treatment of residential and industrial wastewater by replacing polyacrylamide, which has been generally used, as coagulation auxiliary or as a coagulant.

**Keywords:** cationic hemicellulose, sulfonated polystyrene, chemical recycling, polymers, wastewater treatment, UASB, flotation, hydrogen sulfide.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) .....	19
Figura 2: Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	21
Figura 3: Representação do processo de flotação com ar dissolvido .....	23
Figura 4: Representação das partículas presentes no esgoto se repelindo.....	27
Figura 5: Representação de uma partícula carregada negativamente e as respectivas camadas envolvidas.....	28
Figura 6: Representação do processo de adsorção e formação de pontes com polímeros .....	31
Figura 7: Diagrama de solubilidade para o $\text{Fe}^{3+}$ . Fonte: Di Bernardo e Dantas, 2005 .....	33
Figura 8: Classificação dos polímeros em função de suas características de dissociação iônica .....	36
Figura 9: Foto dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) utilizados na ETE Uberabinha .....	45
Figura 10: Fluxograma do processo da ETE Uberabinha .....	45
Figura 11: Foto do canal de flotação utilizado na ETE Uberabinha .....	46
Figura 12: Foto do ponto de coleta do esgoto na entrada do canal de flotação.....	48
Figura 13: Foto do aparelho de <i>jar-test</i> utilizado na ETE Uberabinha .....	49
Figura 14: Dosagem ideal do coagulante cloreto férrico.....	53
Figura 15: Foto do esgoto coletado após o reator UASB com e sem adição de cloreto férrico.....	55
Figura 16: Dosagem ideal do poliestireno sulfonado utilizado como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico .....	56
Figura 17: Dosagem ideal da hemicelulose catiônica utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico .....	58
Figura 18: Estrutura molecular da hemicelulose catiônica.....	59
Figura 19: Dosagem ideal de poliacrilamida utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico .....	60
Figura 20: Resultados de cor e turbidez do teste comparativo entre as dosagens ideais dos polímeros .....	61

Figura 21: Resultados de turbidez, cor e sulfetos totais do esgoto após o ensaio de <i>jar-test</i> utilizando o cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH.....	63
Figura 22: Diagrama de distribuição para o H <sub>2</sub> S a 25 °C no esgoto .....	64
Figura 23: Variação da coloração das cubas de <i>jar-test</i> com a variação do pH utilizando o cloreto férrico como coagulante .....	66
Figura 24: Foto da cuba após o <i>jar-test</i> utilizando o cloreto férrico a 200 mg/L num pH em torno de 5 .....	67
Figura 25: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de <i>jar-test</i> utilizando o poliestireno sulfonado como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH .....	69
Figura 26: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de <i>jar-test</i> utilizando a hemicelulose catiônica como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH .....	70
Figura 27: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de <i>jar-test</i> utilizando a poliacrilamida como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH .....	71
Figura 28: Resultados comparativos de turbidez, cor e sulfetos totais dos polímeros: poliestireno sulfonado (P.S.S), hemicelulose catiônica (H.catiônica) e poliacrilamida e do Branco (cloreto férrico) no pH 5 .....	72
Figura 29: Resultados de turbidez, cor e pH do teste comparativo entre os polímeros catiônicos utilizados como coagulantes em comparação com o cloreto férrico em dosagens crescentes. O pH final dos polímeros manteve-se em torno de 7 em todos os testes. O resultado de pH do gráfico refere-se somente ao pH do esgoto com cloreto férrico .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens no emprego de reatores anaeróbios no tratamento do esgoto .....	18
Tabela 2: Reações e constantes de equilíbrio para o íon $\text{Fe}^{3+}$ em água .....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**DMAE:** Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia;

**DBO:** Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L);

**DQO:** Demanda Química de Oxigênio (mg O<sub>2</sub>/L);

**ETA:** Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio;

**ETE:** Estação de Tratamento de Esgoto;

**FAD:** Flotação por Ar Dissolvido;

**P.S.:** Poliestireno;

**P.S.S.:** Poliestireno Sulfonado;

**UASB:** *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo);

**H. catiônica:** Hemicelulose Catiônica;

**P. acrilamida:** Poliacrilamida.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1. Poluição Ambiental - Água.....	15
2.2. Classificação do Esgoto .....	16
2.3. Tratamento do Esgoto .....	16
2.3.1. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente da Manta de Lodo (UASB) .....	17
2.3.2. Flotação com Ar Dissolvido .....	22
2.3.2.1. Tamanho das Microbolhas no Processo de Flotação com Ar Dissolvido .....	24
2.3.2.2. Coagulação e Floculação no Processo de Flotação com Ar Dissolvido .....	25
2.3.2.3. Produtos Químicos Utilizados na Flotação .....	31
2.4. Utilização de Polímeros no Tratamento do Esgoto .....	37
2.4.1. Polímeros Sintéticos.....	38
2.4.2. Polímeros Naturais .....	39
2.4.3. Polímeros Quimicamente Modificados.....	40
2.4.3.1. Poliestireno Sulfonado.....	40
2.4.3.2. Hemicelulose Catiônica .....	42
2.5. Processo de Tratamento de Esgoto – ETE Uberabinha.....	44
3. OBJETIVOS.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	48
4.1. Teste de Jarros ( <i>Jar-test</i> ) .....	48
4.3.1. Dosagem Ideal do Coagulante e dos Polímeros.....	50
4.3.2. Investigação da Interferência da Variação do pH no Processo de Coagulação .....	50
4.3.3. Investigação da Interferência Dos Sulfetos Totais no Processo de Coagulação .....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1. Dosagem Ideal .....	52
5.1.1. Cloreto Férrico (Coagulante) .....	52
5.1.2. Poliestireno Sulfonado.....	55
5.1.3. Hemicelulose Catiônica .....	57
5.1.4. Poliacrilamida .....	59
5.1.5. Teste Comparativo entre os Polímeros.....	60
5.2. Investigação da Interferência da Variação do pH na Coagulação.....	62
5.2.1. Cloreto Férrico (Coagulante) .....	62
5.2.2. Poliestireno Sulfonado.....	68
5.2.3. Hemicelulose Catiônica .....	69
5.2.4. Poliacrilamida .....	70
5.2.5. Teste Comparativo entre os Polímeros no pH 5 .....	72
5.3. Investigação da Aplicação dos Polímeros Catiônicos como Coagulantes.....	74
6. CONCLUSÕES.....	76
7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
8. BIBLIOGRAFIA .....	79

9. APÊNDICE A.....	88
10. APÊNDICE B.....	100

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização crescente de água pela população, pela indústria e pela agricultura vem gerando elevados volumes de esgotos indesejáveis, os quais têm intensificado a contaminação dos mananciais, encadeamentos que tornam indispensáveis melhores processos de tratamento.

O emprego de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), seguidos de um tratamento posterior por flotação com ar dissolvido, é uma configuração que está sendo bastante utilizada devido à capacidade de promover elevado grau de tratamento do esgoto. A associação dos processos microbiológico e físico-químico contribui para maior eficiência na remoção de fósforo, sólidos suspensos e material orgânico do esgoto e para o aumento da concentração de oxigênio dissolvido no esgoto tratado (MACHADO, 2007; PENETRA, 1998; 2003; CAMPOS *et al.*, 1996).

Entre os produtos químicos utilizados no processo de flotação, estão os coagulantes, geralmente sais de ferro e alumínio, e os auxiliares de coagulação, os polímeros. Os últimos melhoram a eficiência nos processos de tratamento de esgoto por aumentarem o tamanho dos flocos e as taxas de separação das fases sólido-líquido, além de diminuir a dosagem do coagulante, promoverem o maior adensamento do lodo flotado, entre outros aspectos importantes (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PENETRA, 1998; 2003; BAJDUR *et al.*, 2002).

Segundo Bolto (1995), os polímeros podem ser utilizados no tratamento do esgoto como auxiliares de coagulação, em conjunto com um coagulante, ou como coagulantes, no entanto a principal aplicação deles é como auxiliar de coagulação, devido ao seu alto custo.

Os polímeros utilizados nos processos de flotação podem ser: sintéticos, (SANTOS, 2008; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BAJDUR *et al.*, 2002; BOLTO, 1995; AWWA, 1999), naturais extraídos da biomassa (URBAN, VACA e TORRES; 2012; BONGIOVANI *et al.*, 2010; LEDO, 2008; LIMA, 2007; ZHANG *et al.*, 2006; ÖZACAR e ŞENGİL, 2003; SILVA, 1999) ou obtidos a partir da reciclagem química de resíduos descartados no meio ambiente (LANDIM, 2005; LANDIM, FILHO, ASSUNÇÃO, 2007; LANDIM *et al.*, 2009; LANDIM *et al.*, 2012; FILHO *et al.*, 2008; TIMHADJELT *et al.*, 2009; BAJDUR *et al.*, 2002; BAJDUR e SULKOWSKI, 1999;

REN *et al.*, 2006; REN *et al.*, 2007(a); REN *et al.*, 2007 (b); REN *et al.*, 2008). Contudo, ainda são poucos os estudos relacionados à reutilização de polímeros descartados no ambiente no tratamento do esgoto.

A grande variedade de poluentes, a universalização das técnicas de tratamento de água e esgoto, o surgimento de novas tecnologias para o melhoramento da qualidade do tratamento da água e do esgoto causam crescimento na demanda por polímeros com parâmetros específicos. Os polímeros descartados no ambiente podem ser modificados quimicamente e gerar produtos com propriedades químicas e físicas adequadas para o tratamento do esgoto (BAJDUR *et al.*, 1999).

Com esse objetivo, o Laboratório de reciclagem de polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem realizando várias pesquisas para tentar atender essa necessidade da área de saneamento ambiental.

Em trabalhos anteriores, foram realizadas avaliações da utilização do poliestireno sulfonado obtido a partir de copos plásticos descartáveis como auxiliar de coagulação para o tratamento de esgotos domésticos (LANDIM, 2005; LANDIM, FILHO e ASSUNÇÃO, 2007; FILHO, *et al.*, 2008). No entanto, ainda não foi avaliada a sua eficiência em esgotos industriais.

Concomitantemente, foram realizados alguns estudos sobre a quaternização das hemiceluloses da palha de milho (SOUZA, 2012; VIEIRA *et al.*, 2007) baseados nos estudos de Ren *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2007(a); Ren *et al.*, 2007(b) e Ren *et al.*, 2008 sobre as hemiceluloses de bagaço de cana. A modificação das hemiceluloses pode oferecer diversas possibilidades para aplicação delas, por exemplo, tais como coagulantes, adesivos e aditivos (REN *et al.* 2006; REN *et al.*, 2008).

A quaternização das hemiceluloses pode produzir derivados com características similares às dos polímeros sintéticos, tais como solubilidade em água e carga catiônica. Isso sugere a aplicação delas como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto.

Nesse sentido, foi desenvolvida a presente tese, que busca viabilizar a utilização dos derivados de hemiceluloses e poliestireno nos sistemas de tratamento de esgoto. Os testes foram realizados na estação de tratamento de esgoto industrial e doméstico – ETE Uberabinha – do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia/MG.



## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Poluição Ambiental - Água**

Segundo Jordão e Pessoa (2005), a história humana demonstra que a formação de povoados em determinadas regiões, está diretamente ligada à disponibilidade de fontes de energia, sendo as principais a luz solar, o ar, o alimento e a água. Entretanto, a água tem sido o primeiro fator na fixação do homem e na formação de novas comunidades.

A água é responsável pela existência de comunidades próximas às suas fontes e assume importância fundamental. O homem, no entanto, é, até certo ponto, um esbanjador; sua eficiência ao consumir energia não é total e, em consequência, resultam desta utilização diversos tipos de resíduos, entre os quais, o esgoto, o lixo, e as partículas na atmosfera (JORDÃO e PESSÔA, 2005).

O instinto e a necessidade que levam o homem a se fixar próximo às fontes de energia e, muitas vezes, a transportá-las de longas distâncias, não lhe figuram igualmente importantes no momento de ele medir a necessidade de afastar ou condicionar os resíduos refugados pelo organismo e pela própria comunidade. Historicamente, verifica-se um comodismo natural que possibilita um contato íntimo, embora indesejável, entre as fontes de energia e os resíduos humanos, do qual decorre um consumo de fontes de energia cada vez mais impuras, ao ponto de se tornarem, num grau extremo, inadequadas à vida. (JORDÃO e PESSÔA, 2005).

Os recursos hídricos são crescentemente contaminados com esgotos domésticos e industriais, produtos químicos orgânicos e inorgânicos tóxicos que causam danos à vida da fauna e da flora, atingindo direta e indiretamente o ser humano.

Jordão e Pessoa (2005) afirmam que, no Brasil, a principal fonte de poluição dos corpos de água é o lançamento indiscriminado de esgotos não tratados neles.

A água é uma riqueza de quantidade e qualidade limitada, por isso é necessário que se faça um uso racional desse bem. A necessidade do tratamento do esgoto com o objetivo de controle da poluição promove melhoria na qualidade dos corpos aquáticos e de águas destinadas ao abastecimento público, além da redução da poluição ambiental (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

## **2.2. Classificação do Esgoto**

Os esgotos costumam ser classificados em dois grupos principais: os esgotos sanitários (domésticos) e os industriais. Os primeiros são constituídos essencialmente de despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais e águas de infiltração. Provêm principalmente de residências, edificações comerciais, instituições ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias residenciais, cozinhas ou qualquer dispositivo de utilização de água para fins domésticos. Compõem-se essencialmente de águas de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem (JORDÃO e PESSÔA, 2005).

Já os esgotos industriais provêm principalmente de indústrias, hospitais, laboratórios, unidades de saúde, lavanderias industriais, lava jatos, oficinas mecânicas, entre outros locais. Esses esgotos possuem características próprias em função da atividade e do processo industrial empregado. Deverão passar por pré-tratamentos ou tratamentos específicos antes de serem lançados no sistema coletor público ou no corpo receptor (ABNT/NBR 9648, 1986; JORDÃO e PESSÔA, 2005).

## **2.3. Tratamento do Esgoto**

Segundo Sperling (2005) os esgotos domésticos contêm aproximadamente 99,9% de água e 0,1 % de sólidos, sendo que cerca de 70 % desses sólidos são orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras e outros) e 30 % inorgânicos (areia, sais, metais, nitratos, ortofosfatos, amônia e outros).

É devido a essa fração de 0,1 % que há necessidade de se tratar os esgotos, uma vez que ela pode ocasionar desde problemas estéticos (visuais e olfativos) até problemas de saúde pública e ambientais (CORREIA, 2009).

Os processos de tratamento de esgotos são divididos em dois grandes grupos, os biológicos e os físico-químicos. A utilização de um ou de outro, ou mesmo a combinação entre ambos, depende das características do esgoto a ser tratado, da área disponível para montagem do sistema de tratamento e do nível de depuração que se deseja atingir (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

Devido à complexidade e à grande variedade de processos de tratamento de

esgoto existentes, serão abordados somente aqueles relacionados a este trabalho, a saber, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo – UASB – e o processo de flotação por ar dissolvido – FAD – como tratamento complementar.

Segundo Machado (2007), o processo físico-químico por flotação utilizado na sequência a sistemas de tratamento biológico de esgotos sanitários apresenta elevada eficiência na remoção de sólidos suspensos e carga orgânica associada (MACHADO, 2007).

O emprego de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo, seguidos de um tratamento posterior por flotação com ar dissolvido, é uma configuração que está sendo bastante utilizada, porque contribui para maior eficiência na remoção de fósforo, sólidos suspensos e material orgânico do esgoto bruto e aumento da concentração de oxigênio dissolvido no esgoto tratado, entre outros benefícios (PENETRA, 1998; 2003; CAMPOS *et al.*, 1996).

### **2.3.1. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente da Manta de Lodo (UASB)**

A maioria dos processos de tratamento de esgotos, principalmente os biológicos, é baseada em processos que ocorrem na natureza. O principal objetivo de qualquer uma das muitas opções de sistemas de tratamento é o de simular os fenômenos naturais em condições controladas e otimizadas, de modo que resulte em um aumento da velocidade e da eficiência de estabilização (oxidação biológica) da matéria orgânica, bem como de outras substâncias presentes no meio (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

Segundo Chernicharo (1995), a essência dos processos biológicos de tratamento de esgotos reside na capacidade dos microrganismos envolvidos utilizarem os compostos orgânicos biodegradáveis, transformando-os em subprodutos que podem ser removidos do sistema de tratamento. Os subprodutos formados podem se apresentar na forma sólida (lodo), líquida (água) ou gasosa (gás carbônico, metano, sulfeto de hidrogênio, entre outros).

Os processos biológicos anaeróbios vêm sendo utilizados, há mais de um século, no tratamento de esgotos sanitários. Utilizando-se de fenômenos biológicos naturais de estabilização de matéria orgânica, na ausência de oxigênio, os reatores anaeróbios convertem a matéria orgânica a metano e a compostos inorgânicos,

como amônia e dióxido de carbono (JEWELL, SWITZENBAUM, MORRIS, 1981).

O tratamento anaeróbio de esgotos sanitários e industriais apresenta uma série de vantagens que superam as suas limitações, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1: Vantagens e desvantagens no emprego de reatores anaeróbios no tratamento do esgoto**

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos.	As bactérias anaeróbias metanogênicas são susceptíveis à inibição por alguns compostos químicos em altas concentrações ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , entre outros).
Baixo consumo de nutrientes.	Há capacidade de produção de maus odores que podem ser controlados.
Nenhum gasto de energia com aeração.	Requer um tratamento complementar para remoção de carga orgânica, amônia, nitrogênio, fósforo, sulfeto de hidrogênio e patógenos.
Produção de gás metano que pode ser utilizado como combustível.	
Capacidade de tratamento de grandes volumes de esgoto.	
Baixa demanda de área para a sua implantação.	

Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

O principal processo anaeróbio de tratamento de esgotos é o processo de tratamento por reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo, que é também conhecido como reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Esta tecnologia é considerada uma forma de tratamento bastante atrativa para os países de clima tropical e subtropical, devido à melhor atividade das bactérias anaeróbias em temperaturas acima de 20°C (CHERNICHARO, 1997).

A história do saneamento básico, no Brasil, mostra que, até o início da década de 1980, a quase totalidade das estações de tratamento de esgoto eram projetadas com aplicação de processos aeróbios como unidade principal para a remoção de matéria orgânica. Processos físico-químicos complementares eram pouco utilizados e os reatores anaeróbios, eram usados principalmente para digerir o lodo. A partir da década de 1990, o uso dos reatores anaeróbios como unidade principal de remoção de matéria orgânica começou a se disseminar com maior intensidade no Brasil, principalmente em função da conjunção de alguns fatores: a compreensão de que os reatores anaeróbios podem ser empregados para a remoção de matéria orgânica dissolvida e a crise energética, que resultou na busca por alternativas que envolvam baixo consumo de energia e baixa produção de lodo (MACHADO, 2007;

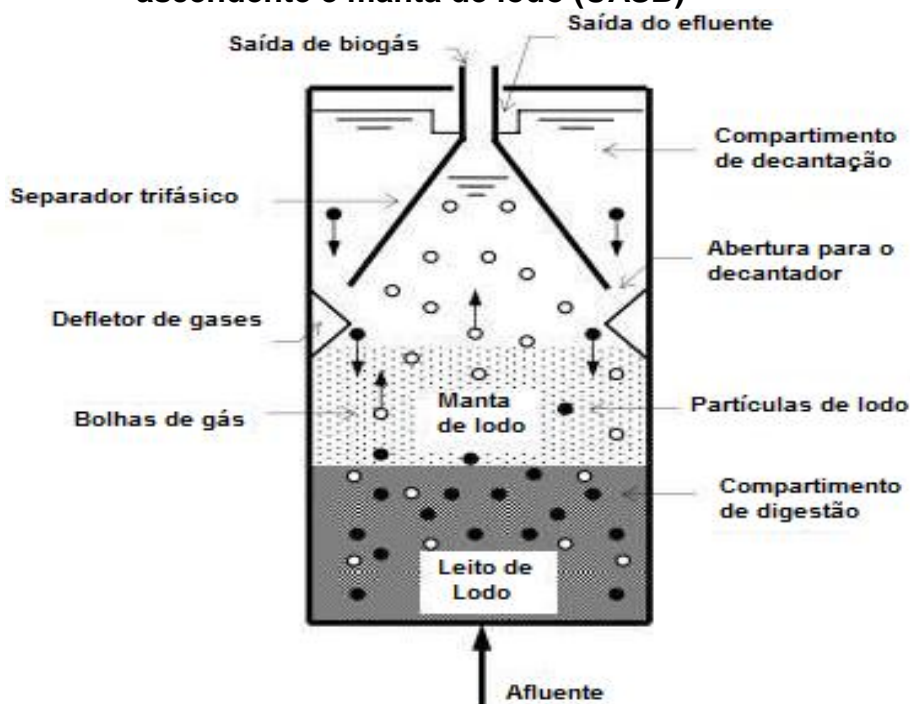
CHERNICHARO, 1997).

O tratamento de esgotos sanitários e industriais é uma necessidade ambiental cada vez mais aventada pela sociedade. Uma tecnologia que muito se adaptou às condições brasileiras de clima tropical, baixos investimentos e mesmo às necessidades ambientais imediatas, foi a tecnologia anaeróbia, em particular aquela que emprega reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo ou UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket (SOUZA, 2006).

Por sua simplicidade, altas taxas de tratamento e pequena produção de lodo, a um custo bastante atraente, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo passaram a merecer a atenção dos pesquisadores (SANTOS, 2006; CHERNICHARO, 1997). Campos *et al.* (1996), Penetra *et al.* (1998), Pinto e Brandão (2000) investigaram o emprego de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo como forma de tratamento de esgotos sanitários e industriais.

Segundo Chernicharo (1997), o processo anaeróbio de fluxo ascendente apresenta inúmeras vantagens, tais como baixo consumo de energia, baixa produção de lodo, boa desidratação do lodo, alta eficiência na remoção de DBO e DQO. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo.

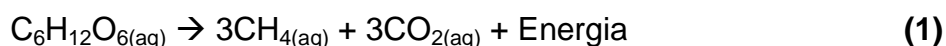
**Figura 1: Representação esquemática de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)**



Fonte: Chernicharo, 1997.

Essencialmente, o processo dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo consiste em um fluxo ascendente de esgoto através de um leito de lodo denso e de elevada atividade microbiológica. O perfil de sólidos do reator varia de muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo). A estabilização (oxidação biológica) da matéria orgânica ocorre em todas as zonas do reator (leito e manta de lodo), e a mistura do sistema é promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás. O esgoto entra pelo fundo e deixa o reator através de um decantador interno localizado na parte superior do reator. Um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado abaixo do decantador, garante as condições ótimas para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que essas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastadas para fora do sistema. Embora partes das partículas mais leves sejam perdidas juntamente com o esgoto e seja reduzido o tempo de detenção hidráulica, em torno de 6 a 9 horas, dependendo da vazão do esgoto, o tempo médio de residência de sólidos no reator é mantido suficientemente elevado para manter o crescimento de uma massa densa de microrganismos formadores de metano (CHERNICHARO, 1997).

Nos processos anaeróbios de tratamento de esgoto, são empregados microrganismos que degradam a matéria orgânica, na ausência de oxigênio molecular. Nesse tipo de processo, a grande maioria dos microrganismos são bactérias (GUIMARÃES e NOUR, 2001). A Equação 1 descreve o mecanismo do metabolismo anaeróbio de compostos orgânicos proposto por Guimarães e Nour, 2001.

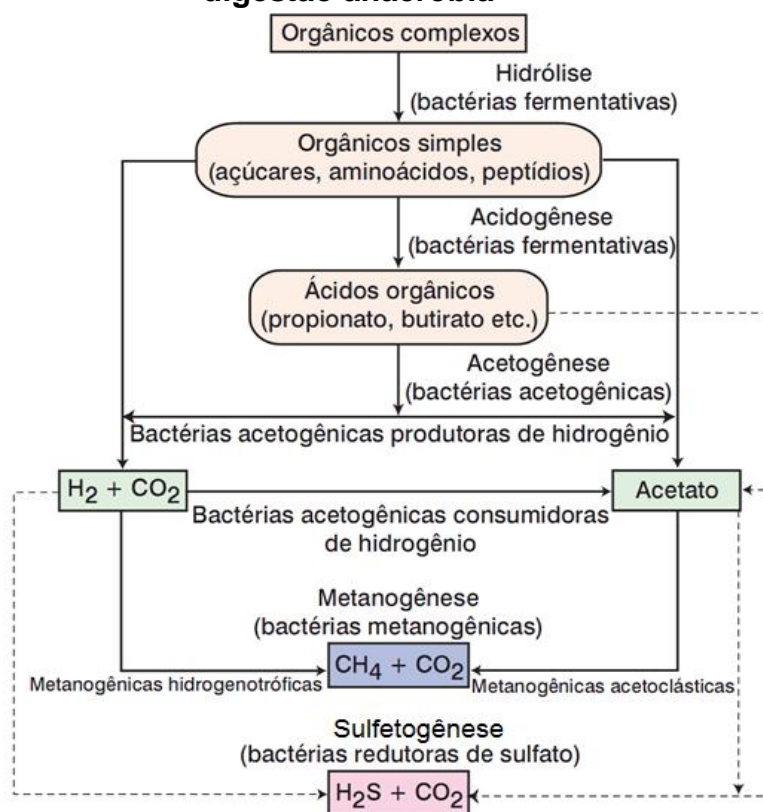


O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro fases bem características: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Uma via alternativa pode ocorrer, quando na presença de sulfato, chamada de sulfetogênese (GUIMARÃES, 2001).

Na etapa de hidrólise, as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam

enzimas para provocar a conversão de materiais particulados complexos em substâncias dissolvidas (reações extracelulares). Na acidogênese, as bactérias fermentativas acidogênicas metabolizam as substâncias oriundas da etapa anterior até produtos mais simples, tais como ácidos graxos, hidrogênio, gás carbônico, amônia, entre outros. A fase de acetogênese, que ocorre em seguida, consiste na metabolização de alguns produtos da etapa anterior pelo grupo de bactérias acetogênicas, obtendo-se acetato, dióxido de carbono e hidrogênio. Esses últimos produtos serão utilizados na metanogênese pelas bactérias metanogênicas, para formação do principal produto da digestão anaeróbia, que é o gás metano, além do dióxido de carbono e de água. Outra etapa que pode ocorrer, na presença de sulfato, é a sulfetogênese, ou seja, formação de sulfeto de hidrogênio no meio, fruto da atuação das bactérias redutoras de sulfato, que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, o acetato (GUIMARÃES, 2001). A Figura 2 descreve as sequências metabólicas e os grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

**Figura 2: Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia**



Fonte: Chernicharo, 1997.

Segundo Chernicharo (1997) e Machado (2007), embora as características do esgoto favoreçam o uso de processos biológicos em regiões tropicais (maior atividade das bactérias anaeróbias em temperaturas acima de 20°C), principalmente para a remoção de parte da matéria orgânica, esses processos apresentam algumas limitações, por exemplo, são pouco eficientes na remoção de macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e de patogênicos e apresentam concentrações de matéria orgânica e sólidos relativamente elevados, de modo que o esgoto tratado geralmente não tem qualidade suficiente para atender aos padrões de emissão preconizados na legislação ambiental brasileira, como o CONAMA 357/2005 e o COPAM/2008. Assim é necessária a complementação do tratamento do esgoto por processos físico-químicos adicionais, como a flotação com ar dissolvido.

### **2.3.2. Flotação com Ar Dissolvido**

A flotação é um processo utilizado para separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida. A separação é produzida pela combinação de bolhas de gás, geralmente o ar, com a partícula, resultando num agregado cuja densidade é menor que a do líquido e que, por isso, sobe à superfície e pode ser separado (LOPES, 2011; CHERNICHARO, 2001; METCALF & EDDY, 1991).

Segundo Metcalf & Eddy (1991), os principais tipos de processos de flotação são:

- Flotação por ar disperso: introdução direta do gás na fase líquida, à pressão atmosférica;
- Flotação a vácuo: saturação do líquido com ar à pressão atmosférica, com posterior aplicação de vácuo ao líquido;
- Flotação por ar dissolvido: injeção (dissolução) de ar no líquido pressurizado e posterior despressurização até a pressão atmosférica, formando microbolhas em virtude de se ultrapassar o ponto de saturação do ar.

O processo de flotação mais empregado no tratamento de esgotos sanitários é a flotação por ar dissolvido. Isto se deve principalmente a se ter a presença de flocos (frágeis), formados pela coagulação e pela floculação prévia das partículas a serem submetidas à flotação. Tais flocos não resistiriam aos esforços cisalhantes inerentes a outros processos de flotação (CHERNICHARO, 2001).



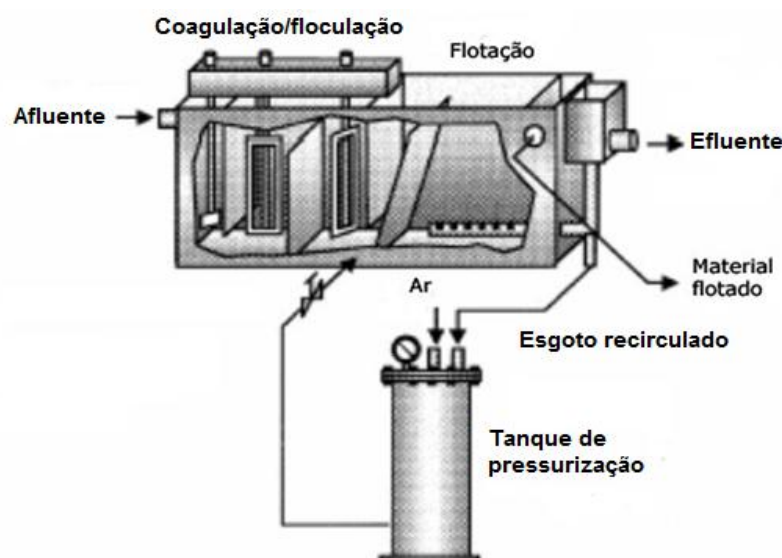
Richter e Azevedo (2001) afirmam que o processo de flotação é utilizado há mais de 100 anos pela indústria de mineração. Chuang *et al.*(2002); Jordão e Pessoa (2005) relatam que o processo de flotação é amplamente utilizado por várias indústrias.

Segundo Lundgren (1976), a primeira patente para o processo de flotação por ar dissolvido foi registrada em 1924, sendo utilizada inicialmente para a recuperação das fibras na indústria papelreira. Inicialmente o processo de flotação por ar dissolvido foi utilizado em aplicações em que o material a ser removido, tal como óleo, fibra e gordura, tenha uma densidade inferior à da água. No final dos anos de 1960, no entanto, o processo também se tornou aceitável para o tratamento do esgoto.

No Brasil, as pesquisas com flotação iniciaram-se em 1976, no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP (CAMPOS, 1986).

No sistema de flotação por ar dissolvido – FAD – o ar é dissolvido sob pressão no esgoto recirculado em um tanque de pressurização e, em seguida, liberado no tanque de flotação à pressão atmosférica. O ar, assim liberado, ganha a superfície do tanque, levando junto a parte sólida do esgoto. Esse material flutuante forma uma camada superior (escuma) que é, então, separada da parte líquida do esgoto (JORDÃO e PESSÔA, 2005; CHERNICHARO, 2001) conforme é ilustrado na Figura 3.

**Figura 3: Representação do processo de flotação com ar dissolvido**



Fonte: Naturaltec, 2012.

De acordo com Aisse *et al.* (2001), a flotação é uma alternativa atraente para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, porque remove sólidos em suspensão e, quando empregada em combinação com agentes coagulantes, pode remover eficientemente fósforo e uma parcela do nitrogênio e do material orgânico. Além disso, a flotação proporciona a redução dos teores de gases odoríferos e eleva o nível de oxigênio dissolvido no efluente final.

Edzwald *et al.*, em 1992, comentam que o processo de flotação apresenta muitas vantagens para o tratamento do efluente:

- Sistema flexível e eficiente para uma diversidade muito grande de efluentes;
- Processo de operação rápido e pequeno espaço necessário para a sua instalação;
- Eficiência na separação dos sólidos da parte líquida;
- Baixo consumo de energia e baixo custo.

Os principais fatores que determinam o sucesso do processo de flotação com ar dissolvido são o tamanho das microbolhas e a coagulação/floculação (CHERNICHARO, 2001).

#### **2.3.2.1. Tamanho das Microbolhas no Processo de Flotação com Ar Dissolvido**

Um dos fatores essenciais que determinam o sucesso de sistemas FAD é o tamanho das microbolhas de ar presentes no flotação. A faixa recomendada de tamanho de microbolhas situa-se entre 10 e 100  $\mu\text{m}$ , mas é desejável que a maior parte esteja em torno de 50  $\mu\text{m}$  ou menos. É importante que a "nuvem" de microbolhas de ar produzidas na entrada das unidades FAD seja uniformemente distribuída, para permitir que essas microbolhas exerçam seu papel com o máximo de eficiência. A principal função das microbolhas de ar no processo FAD é diminuir a densidade dos conjuntos "flocos + bolhas" em relação à densidade da água, dessa forma, quanto maior o volume de bolhas ligadas aos flocos (ou sólidos), menor a densidade relativa e maior a velocidade ascendente dos conjuntos "flocos + bolhas". Outras funções secundárias das microbolhas, quando o processo FAD é empregado para tratamento de efluentes, são o aumento do nível de oxigênio dissolvido no efluente tratado, além do arraste de parcela dos gases odoríferos para fora do efluente final (CHERNICHARO, 2001).

Quanto menor o tamanho médio das microbolhas de ar geradas no interior do flotador, mais eficiente será o processo, pois maior será a probabilidade de colisão entre as bolhas de ar e os flocos em suspensão, e maior também a chance de se ter uma interação mais estável entre as microbolhas e os flocos. (CHERNICHARO, 2001).

Segundo ETTELT (1964), bolhas de ar menores necessitam deslocar menos líquido da superfície dos sólidos (flocos) aos quais devam aderir, portanto é mais fácil sua aderência que a das bolhas maiores. Ademais, devido às menores velocidades ascensionais das bolhas menores, elas apresentam maior tempo de permanência no interior do flotador, melhorando apreciavelmente a oportunidade de contato entre as bolhas e os flocos a serem removidos.

Para que a flotação de esgotos sanitários tenha sucesso, além da presença de microbolhas de ar com distribuição de tamanho adequada, é necessário que se promova a coagulação química e a floculação das partículas dispersas na água (MACHADO, 2007).

#### **2.3.2.2. Coagulação e Floculação no Processo de Flotação com Ar Dissolvido**

O termo “coagulação” é originário do latim *coagulare*, que significa “manter-se junto”. Esse processo descreve o efeito produzido pela adição de um produto químico sobre uma dispersão coloidal: desestabilização das partículas através da redução das forças que tendem a mantê-las afastadas (BAUMANN, 1971).

Segundo a AWWA (1999), a coagulação é um processo utilizado para aumentar a tendência de partículas pequenas de unirem-se umas as outras em uma suspensão aquosa. O processo de coagulação promove a interação das partículas em suspensão para formarem agregados maiores. Isso é muito importante nos sistemas de tratamento de água ou esgoto, porque facilita a remoção de partículas indesejáveis.

A coagulação pode ser definida como um processo complexo que envolve muitas reações. No tratamento de água ou esgoto, o processo é dividido em três etapas sequenciais e separadas: formação do coágulo, desestabilização das partículas e colisões entre as partículas (floculação). As etapas de formação do coágulo, desestabilização da partícula e interação entre o coagulante e a partícula

ocorrem durante e imediatamente após a dispersão do coagulante químico (geralmente sais de ferro e alumínio) no meio aquoso em agitação, já a etapa de floculação inicia-se apenas quando o coagulante químico é totalmente disperso no meio aquoso (AWWA, 1999).

Em virtude da natureza complexa e variável do esgoto, as reações decorrentes da adição de sais metálicos trivalentes (sais de ferro e alumínio) ao esgoto são, muitas vezes, numerosas, de difícil previsão e “competitivas” entre si, de modo que uma descrição “precisa” dos fenômenos envolvidos nesse processo ainda não foi obtida (SANTOS, 2006; AWWA, 1999).

Segundo a opinião de YIN (2010), a coagulação e a floculação são processos essenciais no tratamento do esgoto industrial e doméstico. Sua aplicação inclui a remoção de turbidez e substâncias químicas dissolvidas na água (ou esgoto) pela adição de coagulantes químicos convencionais, tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico, policloreto de alumínio e polímeros.

A etapa de coagulação e a floculação são recomendadas antes da etapa de flotação para que haja uma boa remoção de sólidos em suspensão. Com a coagulação e a floculação, os flocos formados são eficientemente arrastados pelas bolhas de ar geradas até a superfície para serem removidos (JORDÃO e PESSÔA, 2005).

Guimarães e Nour (2001) e Di Bernardo (1993) sugerem que a coagulação e a floculação são etapas nas quais as partículas, que originariamente se apresentavam separadas no esgoto, são aglutinadas pela utilização de coagulantes. A etapa de coagulação é um fenômeno químico de reações de hidrólise do agente coagulante que produz partículas de carga positiva. E a etapa de floculação é um fenômeno físico onde as partículas formadas na etapa de coagulação se chocam com as impurezas presentes no esgoto e que apresentam carga negativa. Ocorre, assim, uma neutralização das cargas e a formação de partículas de maior volume e densidade, chamadas de flocos. Esses flocos são as impurezas que se deseja remover. Uma opção para a retirada deles do seio da solução é a utilização da flotação por ar dissolvido.

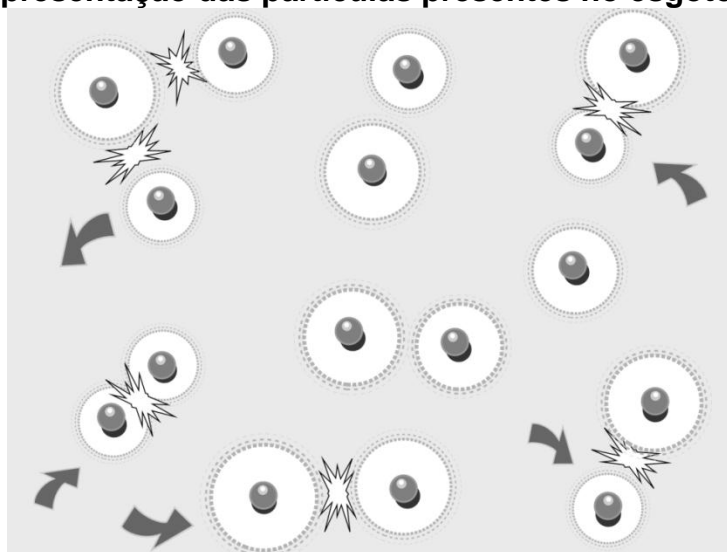
Segundo Odegaard (1979), o processo de formação e separação dos flocos pode ser dividido em três etapas: coagulação, floculação e flotação. Em todas elas, há a formação de flocos, mas a formação inicial ocorre na primeira etapa. Após a

coagulação, as partículas possuem tamanhos na faixa entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  e são denominadas partículas primárias. Na segunda etapa (floculação), as partículas primárias agregam-se em consequência das colisões promovidas e ocorre a formação de flocos maiores, na faixa entre 100  $\mu\text{m}$  e 5000  $\mu\text{m}$ .

Nos esgotos, as dispersões coloidais estão presentes na forma de coloides hidrofílicos e coloides hidrofóbicos. Os primeiros estão prontamente dispersos no esgoto e não possuem tendência para aglomeração; são estáveis e possuem carga ligeiramente negativa. São exemplos de materiais coloidais hidrofílicos presentes no esgoto: os sabões, o amido solúvel, as proteínas solúveis e os detergentes sintéticos. Já os coloides hidrofóbicos não possuem nenhuma afinidade com a água e devem sua estabilidade às cargas elétricas que possuem. São exemplos de materiais coloidais hidrofóbicos mais comuns presentes no esgoto os óleos e as gorduras. Uma taxa de íons positivos, vindos a partir da água, é adsorvida sobre os coloides, e a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais carregadas produz uma dispersão coloidal estável (CLARK *et al.*, 1977).

As partículas coloidais nos esgotos variam entre 0,005  $\mu\text{m}$  e cerca de 100  $\mu\text{m}$ . A dupla camada elétrica existente em sua superfície impede a ligação entre as partículas coloidais (CHERNICHARO, 2001). A Figura 4 representa as partículas presentes nos esgotos repelindo-se.

**Figura 4: Representação das partículas presentes no esgoto se repelindo**



Fonte: Zeta-Meter inc., 2004.

A desestabilização química é conseguida pela adição de produtos químicos desestabilizantes (coagulantes), que aumentam a tendência de agregação ou

fixação dos coloides. Os coagulantes mais comuns são sais de ferro ou de alumínio, cal e polímeros orgânicos sintéticos (CHERNICHARO, 2001).

Odegard (1979); AWWA (1999); Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam que existem quatro mecanismos diferentes de coagulação/floculação: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de cargas; varredura; adsorção e formação de pontes.

- **Compressão da dupla camada elétrica:** A compressão da dupla camada elétrica (camada de Stern e camada difusa) é um método clássico de desestabilização dos coloides. A introdução de um eletrólito indiferente, ou seja, o qual não tem característica de hidrólise ou de adsorção, (sais simples, como o cloreto de sódio), em um sistema coloidal, causará aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a “esfera” de influência das partículas, assim ocorrerá a coagulação por compressão da camada difusa. Concentrações elevadas de íons positivos ou negativos (força iônica grande) na água acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa que, para se manter eletricamente neutra, tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de modo tal que as forças de atração entre as partículas sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). A Figura 5 mostra uma partícula de carga negativa e suas camadas envolvidas.

**Figura 5: Representação de uma partícula carregada negativamente e as respectivas camadas envolvidas**



Fonte: Zeta-Meter inc., 2004.

Segundo AWWA (1999), quando um eletrólito simples, como o cloreto de

sódio, é adicionado à solução coloidal, os íons de sinal oposto à carga da partícula entram na camada difusa que a envolve. Se um número suficiente desses contra-íons é adicionado, a camada difusa é comprimida, reduzindo a energia necessária para o contato entre as partículas. A compressão da dupla camada elétrica (camada difusa e camada de Stern) não é um método prático para o tratamento de água ou esgoto, porque exige grandes concentrações de sais para a desestabilização das partículas, em todo caso, a taxa de agregação das partículas seria muito lenta. No entanto, é um mecanismo importante na desestabilização de certos sistemas naturais.

Di Bernardo e Dantas (2005) relatam que um exemplo típico desse mecanismo, em sistemas naturais, ocorre nos estuários, quando as águas doces dos rios, com força iônica baixa, entram em contato com a água do mar e promovem a formação de depósitos nas desembocaduras.

• **Adsorção e neutralização de cargas:** Neste mecanismo, após a adição do coagulante (geralmente sais de ferro e alumínio), ocorre a hidrólise dos íons metálicos e consequentemente a adsorção das espécies hidrolisadas, geralmente de carga positiva, na superfície dos coloides, levando à sua desestabilização. A desestabilização por neutralização da carga superficial das partículas envolve a redução da carga da superfície das partículas em suspensão. À medida que a carga da superfície da partícula é reduzida, a espessura da camada difusa que envolve as partículas é também reduzida e a energia necessária para unir as partículas é minimizada (AWWA, 1999; BOLTO, 1995). As macromoléculas naturais ou sintéticas (polieletrólitos) apresentam uma forte tendência de agregação nas interfaces. Os sais de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  utilizados como coagulantes são considerados polieletrólitos, porque formam elementos hidrolisados polinucleares que são prontamente adsorvidos na interface partícula-água. Quando uma quantidade de sais de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$  é adicionada ao esgoto e é suficiente para exceder a solubilidade máxima do hidróxido do metal correspondente, uma série de reações hidrolíticas ocorre, originando desde a produção de  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  ou de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , por exemplo, até a formação de precipitados de hidróxidos de metais (CHERNICHARO, 2001).

Segundo Odegaard (1979), no esgoto, dosagens de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$  suficientes para exceder a solubilidade máxima do hidróxido de metal são sempre empregadas. Por essa razão, é plausível considerar que a desestabilização dos

coloides nesse sistema é proporcionada pelos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$ , que são cineticamente intermediários na eventual precipitação do hidróxido de metal. A quantidade de polímero adsorvido e, conseqüentemente, a dosagem de coagulante necessária para proporcionar a desestabilização dos coloides dependem da quantidade de coloides presentes. Há, então, uma dependência “estequiométrica” entre a dosagem de coagulante e a concentração de coloides. Essas interações químicas específicas contribuem significativamente para a adsorção e a desestabilização.

Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam que, no caso de espécies hidrolisadas de alumínio e ferro ou de polímeros, é comum ocorrer a adsorção específica e a neutralização do coloide causada pela interação entre o coagulante e o coloide.

A adsorção e a neutralização utilizando polímeros dependem fortemente do pH, da concentração do coagulante e da carga superficial das partículas do esgoto (SUŁKOWSKI *et al.*, 2005)

- **Varredura:** Ocorre quando um sal metálico (como sulfato de alumínio ou cloreto férrico) é empregado como coagulante em concentrações suficientemente altas para causar uma rápida precipitação do hidróxido metálico ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). As partículas coloidais são “capturadas” pelos precipitados formados. Se quantidades suficientes do sal metálico forem adicionadas, grandes quantidades de flocos do hidróxido metálico são formadas e, à medida que sedimentam, “varrem” a água com as partículas coloidais (ODEGAARD, 1979).

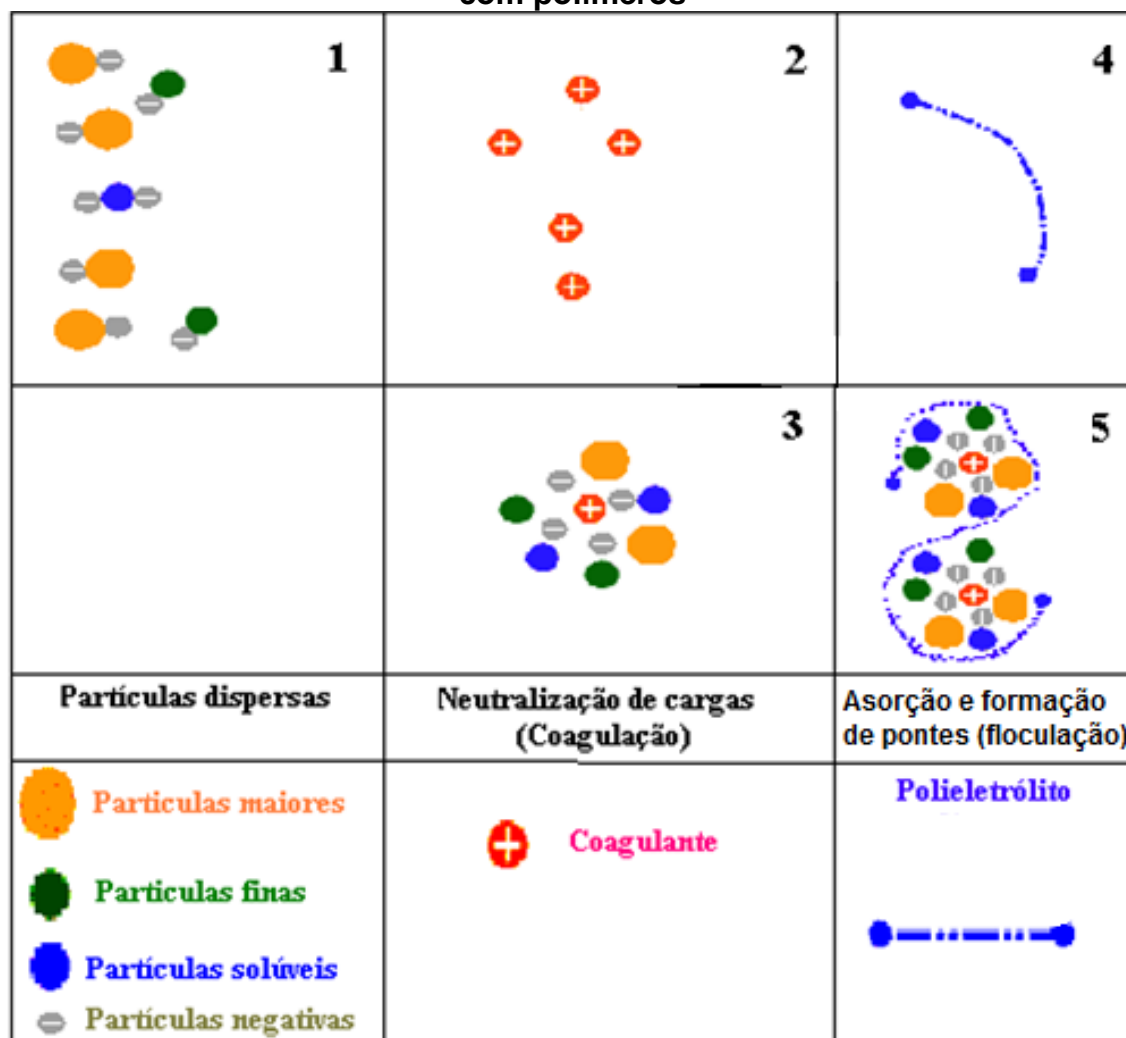
- **Adsorção e formação de pontes:** Esse mecanismo ocorre quando segmentos de um polímero adsorvem-se em mais de uma partícula coloidal, interligando-as. Quando uma molécula do polímero entra em contato com uma partícula coloidal, os grupos ativos do polímero adsorvem na superfície da partícula, e as outras partes do polímero estendem-se para dentro da solução. Se uma segunda partícula com superfície livre é capaz de adsorver a molécula estendida, então o polímero forma uma ponte entre as partículas. A molécula do polímero tem de ser suficientemente longa para se estender além da dupla camada elétrica (para minimizar a repulsão da dupla camada elétrica entre as partículas), e a superfície da partícula deve estar disponível para a fixação do polímero (AWWA, 1999; BOLTO, 1995).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o processo de adsorção e formação



de pontes envolve o uso de polímeros, os quais servem de pontes entre as partículas em suspensão. O processo de adsorção e formação de pontes é representado na Figura 6.

**Figura 6: Representação do processo de adsorção e formação de pontes com polímeros**



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.2.3. Produtos Químicos Utilizados na Flotação

Existem vários tipos de coagulantes disponíveis no mercado brasileiro, porém os mais conhecidos e utilizados, devido ao menor custo de produção e à eficiência no tratamento do esgoto, são o hidróxido de cálcio (cal), o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e os polímeros (LOPES, 2011; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; AWWA, 1999; BOLTO, 1995).

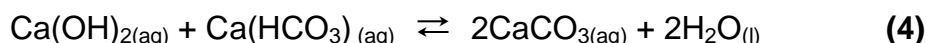
- **Sulfato de alumínio:** O sulfato de alumínio pode reagir tanto com a

alcalinidade natural do esgoto como com fósforo e outros compostos, como os sulfetos (LOPES, 2011). Quando o sulfato de alumínio é adicionado ao esgoto contendo alcalinidade, a reação resultante pode ser representada de forma simplificada conforme a Equação 2 (METCALF & EDDY, 1991; MACHADO, 2007).

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + 3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(\text{aq})} \rightarrow 3\text{CaSO}_{4(\text{aq})} + 2\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + 6\text{CO}_{2(\text{aq})} + 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \quad (2)$$

Caso a alcalinidade disponível seja insuficiente, esta deve ser adicionada. A cal (hidróxido de cálcio) é comumente utilizada para este fim (METCALF & EDDY, 1991; LOPES, 2011; MACHADO, 2007).

• **Hidróxido de cálcio:** Segundo Tatangelo (2009), o hidróxido de cálcio (cal) é normalmente empregado para ajuste do pH em estações de tratamento de esgoto, e também pode funcionar como coagulante inorgânico. As reações químicas que podem ocorrer quando a cal é adicionada ao esgoto são descritas nas Equações 3 e 4.



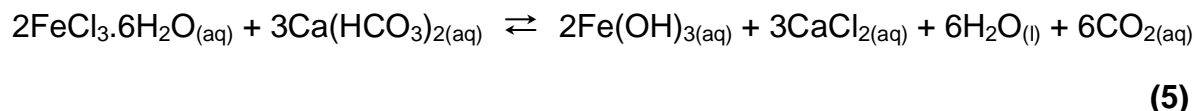
Segundo descrito por Santos (2006), um procedimento que tem se tornado frequente, em algumas estações que empregam reatores anaeróbios, consiste na adição de cal ao esgoto bruto para elevar o pH e evitar a liberação de maus odores, principalmente gás sulfídrico.

Jordão e Pessôa (2005) dizem que a adição de cal reduz o teor de fósforo solúvel devido à precipitação de fosfato de cálcio, reduz o teor de nitrogênio devido à volatilização do nitrogênio como amônia e reduz o teor de metais pesados dissolvidos no esgoto devido à sua precipitação como hidróxidos.

• **Cloreto férrico:** O cloreto férrico reage com o fósforo presente no esgoto promovendo a precipitação deste e facilitando a remoção do esgoto. Da mesma forma, a utilização do cloreto férrico também elimina os fosfatos e uma boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo) ou tóxicos (arsênio, selênio, bário) quando a coagulação é realizada em valores elevados de pH. Outros metais, como ferro e manganês, também podem ser eliminados com o uso do cloreto férrico

(PAVANELLI, 2001).

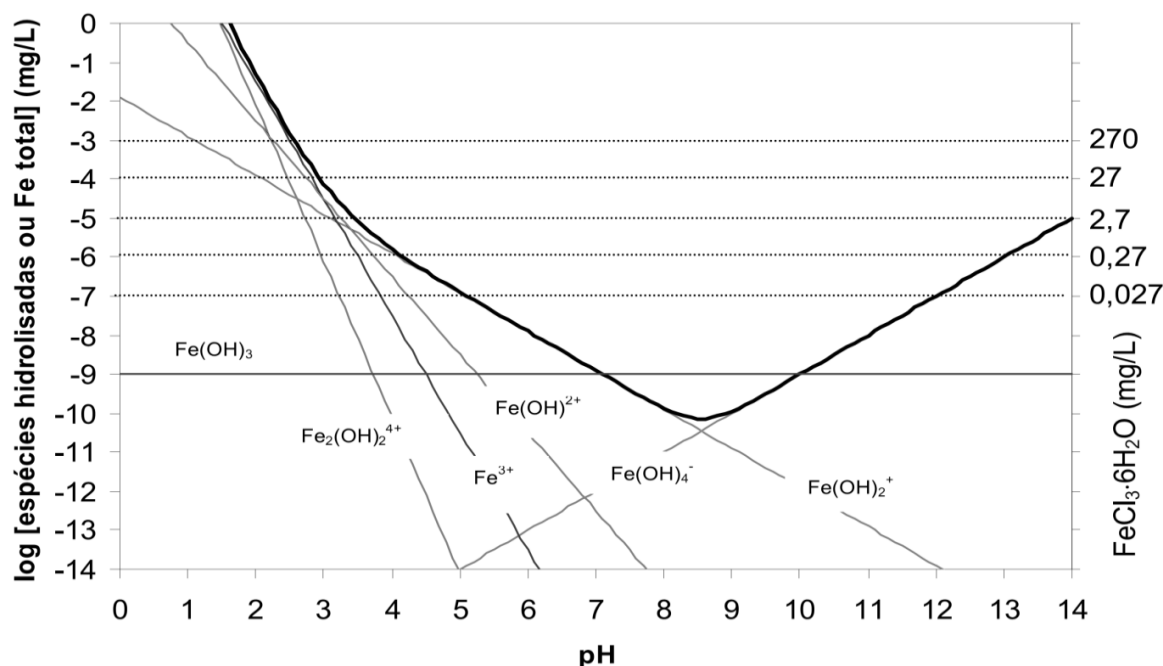
As reações químicas para o cloreto férrico, no tratamento do esgoto, podem ser representadas de forma simplificada conforme mostra a Equação 5.



O cloreto férrico apresenta massa molar de 270,5 g/mol e tem a fórmula química  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O conhecimento da solubilidade das diversas espécies hidrolisadas de ferro, presentes em diferentes valores de pH, é de grande importância, pois os mecanismos da coagulação dependem da concentração de cada espécie na solução (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A solubilidade de várias espécies mononucleares de  $\text{Fe}^{3+}$  é ilustrada no diagrama da Figura 7, no qual a concentração log molar de ferro (mol/L) é plotada em função do pH.

**Figura 7: Diagrama de solubilidade para o  $\text{Fe}^{3+}$**



Fonte: Di Bernardo e Dantas, 2005.

Na Figura 7, são representadas apenas as espécies mononucleares do  $\text{Fe}^{3+}$ , porque as espécies polinucleares são extremamente dependentes da composição química do esgoto. Mesmo para as espécies mononucleares, entretanto, devido à

grande variabilidade nas constantes de solubilidade e formação dos vários hidróxidos metálicos (que também dependem das características do esgoto), as curvas mostradas devem servir apenas como referência (GUAITOLINI, 2011; SANTOS, 2006).

Segundo Guaitolini, (2011), a linha mais espessa representa a concentração total de ferro solúvel após a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ . Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro situa-se entre pH 7 e 9, com solubilidade mínima em pH 8,0. No entanto, a faixa de pH de coagulação do cloreto férrico, em processos de tratamento de água ou esgoto, estende-se de 4 a 11 (PAVANELLI, 2001; CETESB, 1973).

Na Tabela 2, são mostradas as reações e as constantes de equilíbrio das espécies de ferro que originaram o diagrama da Figura 7.

**Tabela 2: Reações e constantes de equilíbrio para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em água**

Reação de hidrólise	log K
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-37,5
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3,0
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6,4
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3,1
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23,5
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-13,5

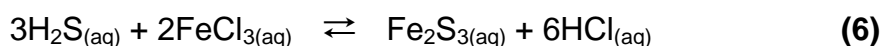
**Fonte: Di Bernardo e Dantas, 2005.**

Santos (2006) comenta que, quando é adicionado à água ou ao esgoto o sal de ferro, ele se dissocia e forma produtos de hidrólise, os quais formam as espécies coagulantes que removem, por exemplo, turbidez e cor durante o tratamento de água ou esgoto.

El Samrani *et al.* (1964) realizaram estudo sobre a natureza das espécies hidrolisadas formadas durante a coagulação de esgoto sanitário com o uso de cloreto férrico. Os resultados obtidos mostraram que a natureza das espécies coagulantes formadas variou drasticamente com a concentração de ferro. Em dosagens baixas ou moderadas de cloreto férrico, a formação das espécies coagulantes foi fortemente influenciada pelas reações entre as espécies metálicas hidrolisadas e os ânions contidos no esgoto. Alguns ânions inorgânicos simples

presentes em águas naturais ou esgoto, como fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ou sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) alteram o caminho de hidrólise do ferro. Em dosagens maiores, as espécies hidrolisadas tornam-se similares às aquelas obtidas do cloreto férrico em água pura.

Ariano (2009) e AWWA (2005) relatam que o cloreto férrico pode reagir com o sulfeto de hidrogênio dissolvido no esgoto do reator, formando um precipitado pouco solúvel e de tonalidade escura, como mostra a Equação 6. Assim, deve-se levar em consideração o aumento de dosagem do cloreto férrico devido à reação com o sulfeto de hidrogênio dissolvido (ARIANO, 2009). A Equação 6 representa a reação entre o cloreto férrico e o sulfeto de hidrogênio.



Glória (2009) relata que o sulfeto de hidrogênio é um subproduto gasoso dos processos anaeróbios. O processo biológico da formação do sulfeto de hidrogênio foi descrito na Figura 2 do item 2.3.1. O sulfeto de hidrogênio é produzido pela decomposição de material orgânico por bactérias redutoras de sulfato e é frequente em processos de tratamento de esgoto (AWWA, 2005).

• **Polímeros:** Segundo CETESB (1978), Di Bernardo e Dantas (2005), a grande maioria dos processos de tratamento de água ou esgoto não consegue a formação de flocos suficientemente grandes na etapa de coagulação e floculação utilizando exclusivamente coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico, entre outros). Nesses casos, a utilização de polímeros como auxiliares de coagulação é recomendada. Os polímeros são geralmente utilizados em estações de tratamento que trabalham acima de sua capacidade nominal ou nos casos em que se deseja melhorar a qualidade do processo de tratamento. O objetivo do uso dessas substâncias auxiliares de coagulação é diminuir a dose de coagulante e acelerar a formação do floco (CETESB, 1978).

Os polímeros podem variar em sua massa molecular, estrutura, intensidade de carga, tipo de carga e composição. A intensidade da carga depende do grau de ionização dos grupos funcionais, do grau de copolimerização e da quantidade de grupos substituídos na estrutura do polímero (WAKEMAN e TARLETON, 1999).

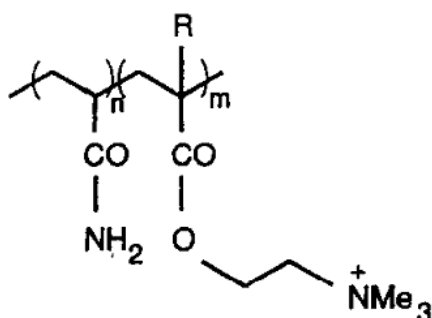
Os polímeros de longa cadeia molecular podem apresentar, quando adicionados à água, um número de cargas muito grande, distribuídas ao longo dessas cadeias. Quando essas cargas forem positivas, o polieletrólito é chamado

catiônico, quando negativas, aniônico, podendo ainda ser não iônico (CETESB, 1978; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; AWWA, 1999).

Os polieletrólitos são classificados em fracos e fortes, dependendo de suas características de dissociação iônica, conforme mostrado nos exemplos da Figura 8.

**Figura 8: Classificação dos polímeros em função de suas características de dissociação iônica**

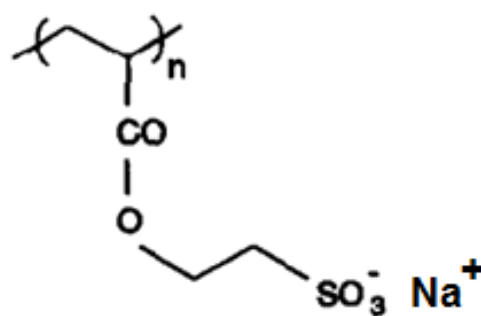
**Polímero catiônico forte**



Me= metil

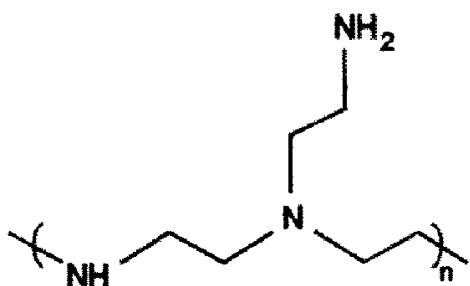
POLIDIMETILAMINO ETIL ACRILATO QUATERNÁRIO

**Polímero aniônico forte**



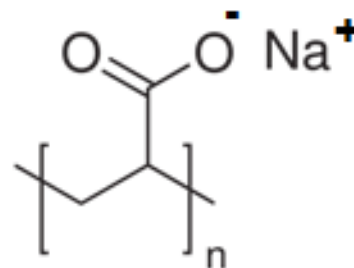
2-METACRIOL OXIETIL SULFATO DE SÓDIO

**Polímero catiônico fraco**



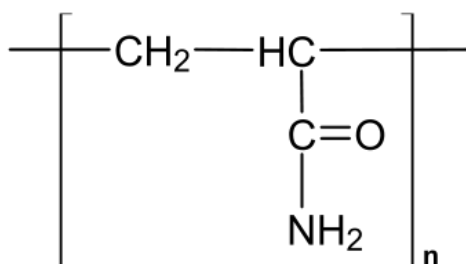
POLIETILENOIMINA

**Polímero aniônico fraco**



ÁCIDO POLIACRÍLICO

**Polímero não iônico**



POLIACRILAMIDA

Fonte: Bolto, 1995.

Os polímeros de massa molecular alta têm cadeias muito longas, por isso, são capazes de estabelecer ligações entre partículas diminutas dispersas na água, facilitando a aglutinação delas e transformando-as, conseqüentemente, em partículas relativamente grandes. Para que a aglutinação de partículas suspensas na água se verifique, é necessário que a molécula do polímero seja adsorvida nas superfícies de duas ou mais dessas partículas. Para tanto, são fundamentais a carga, a massa molecular e o grupo funcional do polímero. A carga do polímero serve para neutralizar as cargas da matéria em suspensão na água, enquanto o grupo funcional, quanto mais atuante, mais facilitará a adsorção das partículas ao polímero. No caso dos polímeros não iônicos, os pequenos flocos formados juntam-se ao polímero, via ligações de hidrogênio, para formar flocos grandes (DREW, 1979.).

No item 2.4 serão detalhados os principais polímeros que são utilizados nos processos de coagulação e floculação para o tratamento do esgoto.

#### **2.4. Utilização de Polímeros no Tratamento do Esgoto**

Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam que a utilização de polímeros reduz consideravelmente a dosagem do coagulante (geralmente sais de ferro e alumínio), aumenta a velocidade de sedimentação ou flotação dos flocos formados, reduz as forças de cisalhamento dos flocos (forças de desagregação dos flocos formados devido à agitação), assim aumenta a capacidade de tratamento do esgoto.

Segundo a AWWA (1999), o uso de polímeros como auxiliares de coagulação tem sido objeto de muitas pesquisas com destaque de suas vantagens no processo de coagulação em relação à utilização apenas do coagulante, entre as quais Mühle e Domasch, 1991; Dentel, 1989; Tang e Stumm, 1987; Yapajakis, 1982; Black, 1965. Os benefícios na utilização de polímeros como auxiliares de coagulação são aumento da capacidade de tratamento do esgoto devido ao aumento da taxa de separação das fases sólida e líquida, redução da quantidade do coagulante utilizada e à diminuição da quantidade de lodo formado pela etapa de flotação ou sedimentação devido à maior agregação das partículas pelos polímeros. A principal desvantagem na utilização dos polímeros é o seu alto custo em relação aos coagulantes convencionais, o que inviabiliza sua utilização como coagulante,

portanto sua principal utilização é como auxiliar de coagulação, já que, nesse caso, são menores as dosagens utilizadas no tratamento (BOLTO, 1995).

Os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto podem ser: sintéticos, (SANTOS, 2008; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; BAJDUR *et al.*, 2002; BOLTO, 1995; AWWA, 1999), naturais extraídos da biomassa (URBAN, VACA e TORRES, 2012; BONGIOVANI *et al.*, 2010; LEDO, 2008; LIMA, 2007; ZHANG *et al.*, 2006; ÖZACAR e ŞENGİL, 2003; SILVA, 1999) ou obtidos a partir da reciclagem química de polímeros descartados no meio ambiente (LANDIM, 2005; LANDIM, FILHO, ASSUNÇÃO, 2007; LANDIM *et al.*, 2009; LANDIM *et al.*, 2012; FILHO *et al.*, 2008; TIMHADJELT *et al.*, 2009; BAJDUR *et al.*, 2002; BAJDUR e SULKOWSKI, 1999; REN *et al.*, 2006; REN *et al.*, 2007(a); REN *et al.*, 2007 (b); REN *et al.*, 2008).

#### **2.4.1. Polímeros Sintéticos**

A AWWA (1999) e Lima (2007) relatam que o início da utilização dos polímeros sintéticos ocorreu na década de 1960 e, desde a década de 1970, são rotineiramente utilizados no tratamento de água ou esgoto.

Segundo Bajdur (2008), os polímeros sintéticos são polímeros solúveis em água, os quais se diferem em ionização em água e grau de polimerização. Existem na forma de pó, produtos granulados, emulsões e soluções aquosas. Polímeros a base de poliacrilamida ou seus derivados sintéticos são os mais utilizados, por serem os melhores coagulantes e auxiliares de coagulação. No entanto, existe uma variedade muito grande de polímeros sintéticos que podem ser utilizados no tratamento do esgoto. Bolto (1995) cita, além da poliacrilamida e de seus derivados, polietilenoimina, polidialildimetilamônio, polivinibenzeno, polivinilamina, entre outros.

Os polímeros sintéticos são utilizados para melhorar a aglomeração e a decantação (ou flotação) das partículas presentes nos esgotos. (ABBES, BAYOUDH e BAKLOUTI, 2007).

Bolto (1995) relata que os polímeros sintéticos podem apresentar toxicidade devido à sua degradação e à formação de monômeros tóxicos. No entanto, oferecem como vantagem a sua maior flexibilidade na síntese, de tal forma que os produtos sintetizados ofereçam parâmetros específicos para determinado tipo de



esgoto, portanto maior eficiência no tratamento do que os naturais.

#### **2.4.2. Polímeros Naturais**

Os polímeros naturais têm demonstrado vantagens em relação aos coagulantes químicos convencionais, especificamente em relação à biodegradabilidade, à baixa toxicidade e ao baixo índice de produção de lodos residuais (MORAIS, 2004).

Di Bernardo e Dantas (2005) relatam que, entre os polímeros naturais utilizados no processo de coagulação e floculação, está o amido, cujas maiores fontes comerciais são o milho, a batata, a mandioca e o trigo. No entanto, ele apresenta alguns problemas operacionais quanto à sua armazenagem, pois, dependendo da temperatura de armazenamento, pode se tornar insolúvel na forma de um microcristal precipitado, num processo chamado de retrogradação.

Lens (2011) demonstra que o polímero natural extraído de cactos de mandacaru (*cereaus jamacaru*) pode ser utilizado como auxiliar de coagulação ou como coagulante. É possível, também, a utilização do polímero extraído do quiabo (LIMA, 2007) e da fécula de mandioca (SOUZA, 2004).

A utilização de tanino também foi avaliada por Özacar e Sengil (2003); Bongiovani *et al.* (2010) e Silva (1999), que concluíram que o polímero a base de tânico pode ser utilizado como auxiliar de coagulação em processos de tratamento de esgoto. No entanto, relatam como uma desvantagem o seu alto custo.

Moraes (2004) afirma que o polímero natural de quitosana pode substituir os polímeros sintéticos como auxiliar de coagulação no tratamento de água ou esgoto.

Ledo (2008) investigou o uso da moringa oleífera num processo de flotação com ar dissolvido, obtendo um bom resultado na remoção de turbidez (86%).

Yin (2010) comenta que, entre os polímeros naturais que podem ser utilizados como auxiliares de coagulação, estão a moringa oleífera, o tanino e o cactos. E conclui que a utilização desses polímeros representa um progresso importante quanto às técnicas ambientais sustentáveis de tratamento, porque são recursos renováveis e a aplicação deles está diretamente relacionada à melhora da qualidade de vida das comunidades.

### **2.4.3. Polímeros Quimicamente Modificados**

O gerenciamento de resíduos poliméricos descartados no meio ambiente é de crucial importância ambiental. Geralmente, os materiais poliméricos, depois de utilizados, ainda têm as mesmas propriedades e, a um custo relativamente baixo, podem ser reciclados quimicamente (SULKOWSKI *et al.* 2005).

Bajdur *et al.* (2002) comentam que os polímeros utilizados no tratamento de água ou esgoto podem ser sintetizados ou obtidos a partir de materiais poliméricos descartados no ambiente. A síntese de polímeros é um problema tecnológico de grande interesse, contudo esses materiais, após sua utilização no tratamento, não são recuperados do lodo gerado no tratamento de água ou esgoto. Assim, seria muito importante a reciclagem química dos polímeros que usualmente já são descartados pelo homem, visando à sua reutilização no tratamento de água ou esgoto.

Spinacé e De Paoli (2005) afirmam que a reciclagem de polímeros, entre elas a reciclagem química, é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição desses materiais em aterros sanitários.

Segundo Bolto (1995), existem poucos estudos que relacionam a estrutura do polímero e seu desempenho no tratamento de água ou esgoto, de tal forma a se obter o máximo de eficiência na etapa de coagulação e floculação e melhores taxas de sedimentação e flotação.

#### **2.4.3.1. Poliestireno Sulfonado**

Segundo o BNDES (2013), o poliestireno é o polímero pioneiro entre os termoplásticos, tendo sido iniciada a sua produção comercial em 1930 sob várias formas:

- Resina cristal ou standard, de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são em embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CDs/fitas cassetes;
- Poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor<sup>®</sup>, da Basf), que é uma espuma rígida obtida por meio da

expansão da resina de poliestireno durante sua polimerização. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico;

- Poliestireno de alto impacto ou HIPS, que é um poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno. A resina desse material pode competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno), por exemplo, no segmento de vídeo cassetes e componentes de refrigeradores e televisores.

O BNDES (2004) destaca que a reciclagem do poliestireno representa apenas uma potencialidade, pois atualmente é bastante desprezível a participação do poliestireno reciclado em relação ao consumo dele, inclusive nos países desenvolvidos.

Segundo Abbes, Bayoudh e Baklouti (2007), várias investigações têm sido realizadas abordando a reciclagem química de materiais descartados de poliestireno com a transformação deles em monômeros ou hidrocarbonetos. No entanto, esse procedimento não é vantajoso, porque o custo dos monômeros e dos hidrocarbonetos virgens é relativamente baixo em relação aos obtidos pela reciclagem química. Assim, é muito interessante encontrar técnicas de reciclagem química dos materiais descartados de poliestireno que agreguem valor aos seus derivados.

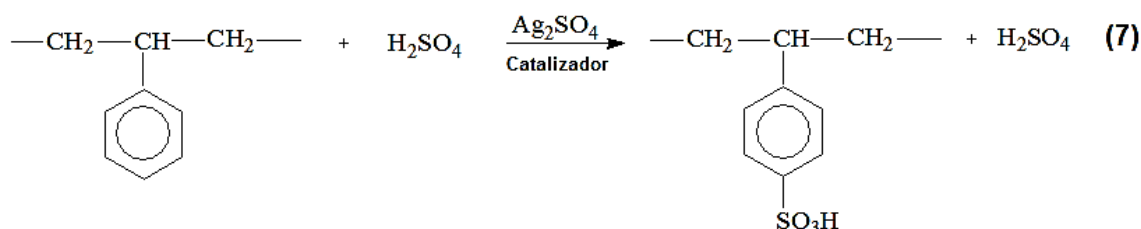
Um caminho alternativo para o aproveitamento dos materiais descartados de poliestireno é modificá-los quimicamente para produzir um novo material. A sulfonação do poliestireno, por exemplo, conduz à produção de um polímero aniônico que pode ser empregado como auxiliar de coagulação no processo de tratamento de água e esgoto (LANDIM *et al.*, 2003).

A modificação química do poliestireno de copos plásticos oferece a vantagem da flexibilidade de síntese dos polímeros sintéticos somada à possibilidade de aplicação em diferentes tipos de esgotos.

A modificação química de resíduos de poliestireno em poliestireno sulfonado aplicado como auxiliar de coagulação tem sido objeto de vários estudos (INAGAKI *et al.*, 1999; BAJDUR *et al.*, 2002; SULKOWSKI *et al.*, 2005; ABBES, BAYOUDH e BAKLOUTI, 2007; LANDIM, FILHO e ASSUNÇÃO, 2007; FILHO *et al.*, 2008).

Segundo Landim, Filho e Assunção (2007) e Filho *et al.* (2008), os materiais descartados de poliestireno podem ser sulfonados utilizando-se ácido sulfúrico

concentrado como agente sulfonante e sulfato de prata como catalizador, dessa forma, produz-se um material solúvel em água que pode ser utilizado no tratamento de água ou esgoto. A Equação 7 representa o esquema da reação de sulfonação dos materiais descartados de poliestireno.



Segundo Landim, Filho e Assunção (2007) e Filho *et al.* (2008), o poliestireno sulfonado produzido segundo o esquema da Equação 7 de copos plásticos descartáveis pode ser utilizado como auxiliar de coagulação no tratamento do esgoto. Landim, Filho e Assunção (2007) avaliaram sua atuação num esgoto doméstico e obtiveram uma remoção de turbidez na ordem de 97% em conjunto com o cloreto férrico como coagulante. No entanto, a sua utilização num processo de tratamento de esgoto industrial por flotação com ar dissolvido ainda não foi investigada.

#### 2.4.3.2. Hemicelulose Catiônica

A busca por diversas aplicações de produtos naturais ou seus derivados, com a finalidade do aproveitamento de recursos renováveis, tem se tornado imprescindível na política mundial de sustentabilidade. Neste contexto, resíduos agroindustriais, como a palha de milho, têm sido estudados para produzir energia pela queima deles, na produção de etanol e na obtenção de produtos químicos derivados (FILHO *et al.*, 2009).

O uso de derivados lignocelulósicos tal como os derivados catiônicos das hemiceluloses da palha de milho é muito interessante, pois estes materiais podem apresentar bom desempenho no tratamento do esgoto e agregar valor aos resíduos da agroindústria. A modificação química das hemiceluloses extraídas da palha de milho oferece a vantagem da flexibilidade de síntese dos polímeros sintéticos e da

biodegradabilidade dos polímeros naturais, com a possibilidade de aplicação em diferentes tipos de esgotos.

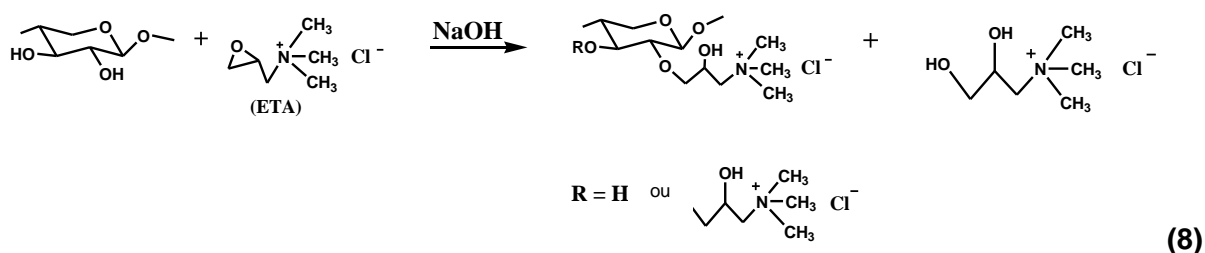
Os polímeros naturais, tais como as hemiceluloses, possuem hidroxilas que podem sofrer reações de esterificação, eterificação, oxidação e outras, como hidrólise e reduções. Alguns exemplos de derivados produzidos com as hemiceluloses aparecem na literatura: derivados metílicos (FANG *et al.*, 2012) e catiônicos (REN *et al.*, 2007a; BISWAS *et al.*, 2010).

As hemiceluloses apresentam um grande potencial químico reacional, devido à presença de cadeias laterais em sua estrutura, característica que confere a elas uma conformação espacial menos impedida, quando comparadas com a estrutura da celulose, para reações químicas nas hidroxilas das unidades de  $\beta$ -D-xilose (SUN, LAWTHOR e BANKS, 1996).

A modificação das hemiceluloses é útil para adicionar ou modificar sua funcionalidade. A modificação ou derivação desses polímeros cria oportunidades para explorar as diversas propriedades valiosas das hemiceluloses (EBRINGEROVA e HEINZE, 2000).

A característica amorfa e a baixa massa molecular das hemiceluloses (entre 25.000 e 35.000 g/mol) fornecem melhor acessibilidade à cadeia polimérica e conseqüentemente conduzem a melhor reatividade do que quando comparadas a outros compostos lignocelulósicos, tais como a celulose (REN *et al.*, 2006).

Sousa (2012) realizou a síntese da hemicelulose catiônica da palha de milho utilizando o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) em meio básico. A carga positiva, na cadeia polimérica do derivado hemicelulósico produzido, deve-se à presença do grupo trimetil amônio. Um esquema representando a produção da hemicelulose catiônica de palha de milho é mostrado na Equação 8.



Os derivados hemicelulósicos apresentam usualmente maior solubilidade em

água do que os derivados da celulose, o que é um aspecto muito importante dos polímeros utilizados do tratamento do esgoto (REN *et al.*, 2006). A utilização do derivado catiônico das hemiceluloses ainda não foi realizada num processo de tratamento de esgoto industrial ou doméstico. Esse trabalho pretende, portanto, avaliar a atuação da hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação num processo de tratamento de esgoto por flotação.

## **2.5. Processo de Tratamento de Esgoto – ETE Uberabinha**

A ETE Uberabinha foi projetada e está implantada com capacidade para tratar uma vazão média de esgoto de 1.900 litros por segundo, podendo atender a uma população de 670.000 habitantes. A sua concepção está baseada em um sistema de tratamento constituído de tratamento preliminar e secundário.

O tratamento preliminar tem por objetivo a remoção de sólidos grosseiros que chegam à estação, juntamente com o esgoto afluyente, e é constituído de grades grossas, grades finas mecanizadas, desarenadores mecanizados e medidor de vazão. Atualmente são removidas, aproximadamente, duas toneladas de subprodutos.

O tratamento secundário é realizado por reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) e tem por objetivo a redução da carga orgânica contida nos esgotos, transformando parte dela em lodo digerido e em biogás. Cada reator possui volume de 5.400 metros cúbicos e possui eficiência de 70% na remoção de matéria orgânica. Atualmente oito reatores, constituídos de aço com revestimento epóxi<sup>®</sup>, estão instalados. A Figura 9 é uma foto dos reatores de fluxo ascendente utilizados na ETE Uberabinha do DMAE Uberlândia.

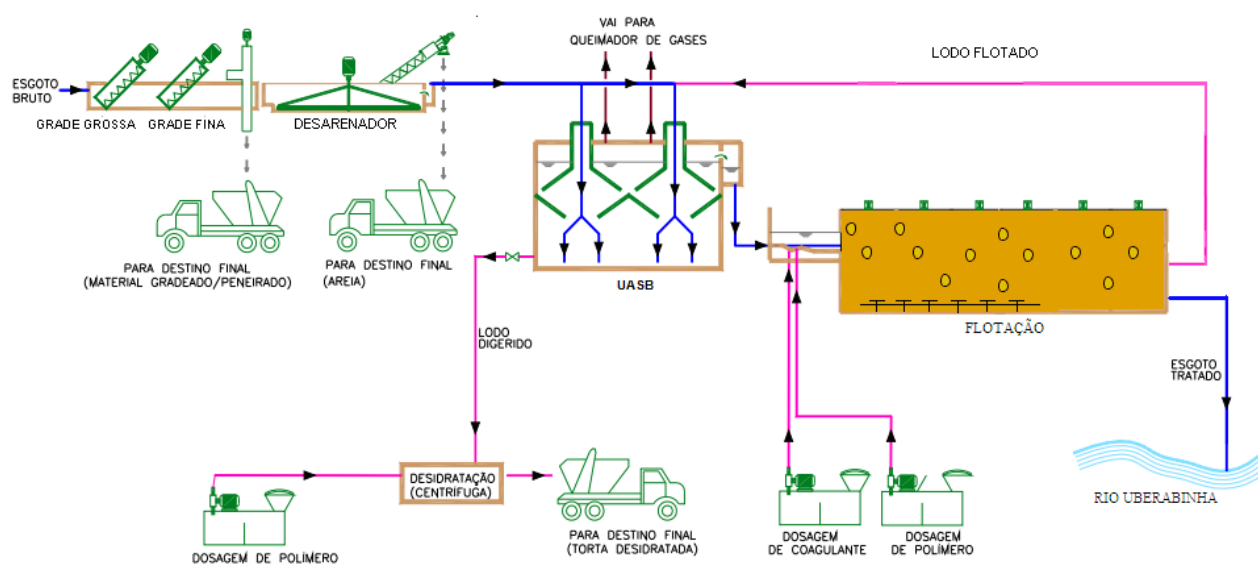
**Figura 9: Foto dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) utilizados na ETE Uberabinha**



Fonte: Arquivo pessoal.

A estação possui uma central de desidratação, constituída de duas centrifugas, que tem por objetivo retirar parte da água contida no lodo formado nos reatores (DMAE, 2010). A Figura 10 mostra o fluxograma representativo do tratamento do esgoto utilizado na ETE Uberabinha.

**Figura 10: Fluxograma do processo da ETE Uberabinha**



Fonte: Elaborada pelo autor.

O tratamento final é realizado num canal de flotação (FlotFlux®) baseado na

aplicação, sequencial e em fluxo, das técnicas de coagulação/floculação e flotação. Na etapa de coagulação/floculação, são utilizados o cloreto férrico como coagulante e um polímero a base de poliacrilamida como auxiliar de coagulação. Essa etapa funciona como pós-tratamento do esgoto dos reatores e tem eficiência superior a 90% na remoção da matéria orgânica (DMAE, 2010). A Figura 11 mostra o canal de flotação da ETE Uberabinha.

**Figura 11: Foto do canal de flotação utilizado na ETE Uberabinha**



**Fonte: Elaborada pelo autor.**



### 3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo a investigação da utilização do poliestireno sulfonado aniônico, obtido em copos plásticos, e da hemicelulose catiônica, oriunda da palha de milho, como auxiliares de coagulação e a utilização da hemicelulose catiônica como coagulante em testes de jarros (*jar-test*).

Este trabalho teve como objetivo secundário a investigação da variação de pH e da presença de sulfetos totais no esgoto da ETE Uberabinha como interferentes na utilização dos polímeros e do coagulante.

Este estudo tenta contribuir com as escassas pesquisas, em se tratando de polímeros e sua eficiência no tratamento do esgoto e destaca a modificação química de materiais geralmente descartados na natureza, tais como o poliestireno de copos plásticos pós-consumo e a hemicelulose de palha de milho.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O poliestireno sulfonado foi sintetizado e caracterizado conforme trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa Assunção *et al.* (2005); Landim, (2005); Landim, Filho, Assunção, (2007), Anexo B

A síntese e a caracterização da hemicelulose catiônica da palha de milho também foi realizada por nosso grupo de pesquisa (SOUSA, 2012), baseando-se nos trabalhos de Ren *et al.* (2006) ; Ren *et al.* (2007a) e Ren *et al.* (2007b) com bagaço de cana de açúcar. Anexo B

### 4.1. Teste de Jarros (*Jar-test*)

Os testes de jarros (*jar-test*) foram realizados na Estação de Tratamento de Esgoto de Uberabinha (ETE Uberabinha) do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia/MG (DMAE).

Para cada teste, foram coletados em torno de cinquenta litros do esgoto do reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), na entrada do canal de flotação. A Figura 12 mostra uma foto do ponto de coleta na entrada do canal de flotação.

**Figura 12: Foto do ponto de coleta do esgoto na entrada do canal de flotação**



**Fonte: Arquivo pessoal.**

Os testes de jarros foram realizados num equipamento da marca Policontrol® modelo FlocControl II. A programação de agitação e os tempos utilizados no

equipamento foram os mesmos dos gradientes de velocidades utilizados no canal de flotação da ETE Uberabinha e conforme procedimento de rotina interna para avaliar os reagentes utilizados no tratamento.

Inicialmente, foram medidas a cor aparente num espectrofotômetro da marca HACH® modelo DR 2800; a turbidez num equipamento da marca HANNA® modelo HI98703, a temperatura num termômetro de vidro da marca Icoterm® e o pH num equipamento da marca DIGIMED® modelo DM-2 do esgoto coletado. As medidas de cor, turbidez, temperatura e pH foram realizadas conforme AWWA (2005), métodos 2120 B, 2130 B, 2550, 4500 H<sup>+</sup> B, respectivamente.

Cada cuba de dois litros do *jar-test* foi preenchida com o esgoto coletado na entrada do canal de flotação e, em seguida, o cloreto férrico (coagulante utilizado na ETE Uberabinha) foi adicionado. O *jar-test* foi colocado numa rotação inicial de 100 RPM por 1 minuto e, após esse tempo, foi adicionado o polímero teste (poliacrilamida, poliestireno sulfonado ou hemicelulose catiônica) às cubas. Em seguida, a rotação do *jar-test* foi reduzida para 70 RPM por 2 minutos e novamente reduzida para 20 RPM por 8 minutos. Finalmente, a rotação do *jar-test* foi desligada, e o esgoto ficou em repouso por 10 minutos. A cor, a turbidez, a temperatura e o pH do esgoto final foram medidos.

A Figura 13 mostra uma foto do equipamento utilizado para os testes de jarros (*jar-test*).

**Figura 13: Foto do aparelho de *jar-test* utilizado na ETE Uberabinha**



Fonte: Arquivo pessoal.

Para avaliar a eficiência do poliestireno sulfonado e da hemicelulose catiônica, os resultados desses polímeros alternativos como auxiliares de coagulação foram comparados aos do polímero catiônico comercial a base de poliacrilamida (Acripol C10<sup>®</sup>) conforme especificações do fabricante (Produquímica<sup>®</sup>), o qual é utilizado no processo de rotina da ETE Uberabinha.

#### **4.1.1. Dosagem Ideal do Coagulante e dos Polímeros**

Ensaio de jarros foram realizados para avaliar a melhor dosagem de polímero ou de coagulante para o máximo de remoção de turbidez e cor. Dosagens crescentes do coagulante cloreto férrico foram adicionadas nas cubas do *jar-test* (conforme item 4.3). Mediante essa dosagem ideal do coagulante, foram realizados, em seguida, ensaios de jarros para avaliar a dosagem ideal de cada polímero.

#### **4.1.2. Investigação da Interferência da Variação do pH no Processo de Coagulação**

Para investigar a ação do coagulante e dos polímeros com a variação de pH, alguns testes de jarros foram realizados com a adição de ácido clorídrico ou hidróxido de potássio, os quais foram adicionados em cada cuba do aparelho antes do início do ensaio de *jar-test*.

#### **4.1.3. Investigação da Interferência Dos Sulfetos Totais no Processo de Coagulação**

Ensaio de concentração de sulfetos totais ( $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  e sulfetos metálicos) também foram realizados para investigar a interferência deles no processo de coagulação. Esses ensaios foram realizados conforme AWWA (2005), método 4500-S<sup>2-</sup> F.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação melhoram a eficiência dos processos de tratamento de esgoto por flotação, basicamente, porque aumentam o tamanho e a firmeza dos flocos em relação à utilização apenas dos coagulantes (cloreto férrico, sulfato de alumínio, entre outros), dessa forma melhoram a remoção de turbidez e a cor do esgoto e possibilitam a diminuição da dosagem do coagulante (CETESB, 1973; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Segundo a CETESB (1987), para avaliar a eficiência dos polímeros no processo de flotação, é comum a utilização do teste de jarros (*jar-test*). A partir desse teste, é possível avaliar o tamanho dos flocos formados com o polímero e a eficiência dele na remoção de turbidez e cor. O polímero comercial de poliacrilamida catiônica (Acripol C10<sup>®</sup>) foi utilizado nos testes de jarros como padrão de comparação para os polímeros alternativos de poliestireno sulfonado aniônico e a hemicelulose catiônica, pois ele é utilizado na rotina de tratamento da ETE Uberabinha.

Devido às variações das características físico-químicas (pH, turbidez e cor) do esgoto durante o período de realização dos testes de jarros, inicialmente houve muita dificuldade em relação aos ensaios comparativos entre os polímeros. Devido à complexidade e à variedade da composição química do esgoto da ETE Uberabinha, à degradação natural dos compostos orgânicos pelas bactérias e à emissão de gases, tais como o gás sulfídrico e o metano, principalmente, os cinquenta litros do esgoto coletados, geralmente de manhã, após o reator UASB para a realização dos testes de jarros não apresentavam as mesmas características de turbidez, cor e pH na parte da tarde. Muitas vezes, após a realização do primeiro teste, que dura em torno de duas horas, já havia grande variação nas características. Uma alternativa para minimizar esse problema seria a preservação do esgoto em frascos fechados com refrigeração (ABNT/NBR 9898, 1987; ABNT/NBR 9897, 1987). Contudo, devido ao grande volume de esgoto necessário para a realização de todos os testes de jarros, isso seria impraticável. Outra alternativa seria a coleta do esgoto fresco no momento da realização dos testes de jarros. Porém, a cada coleta, o esgoto apresentaria uma característica físico-química diferente, por causa das mudanças de vazão de entrada e a variações no tratamento preliminar e secundário da ETE. Isso impossibilitaria a comparação dos resultados de turbidez, cor e pH entre os

polímeros. Entre essas duas alternativas, optou-se pela última, entretanto, para tentar contornar o problema das variações dos resultados, foi investigada inicialmente a melhor dosagem de cada polímero (dosagem ideal para máxima remoção de cor e de turbidez do esgoto) em cada teste de jarros com o esgoto fresco. Mediante essa melhor dosagem, os polímeros foram comparados entre si, num teste de jarros, utilizando-se esgoto fresco. Os resultados de dosagem ideal dos polímeros e do coagulante (cloreto férrico) são mostrados no item 5.1.

Devido à quantidade de informações dos gráficos de resultados dos testes, os desvios padrões e demais observações secundárias (tais como tamanho dos flocos, e aspecto organoléptico das cubas do *jar-test*) foram colocados em tabelas no Apêndice A.

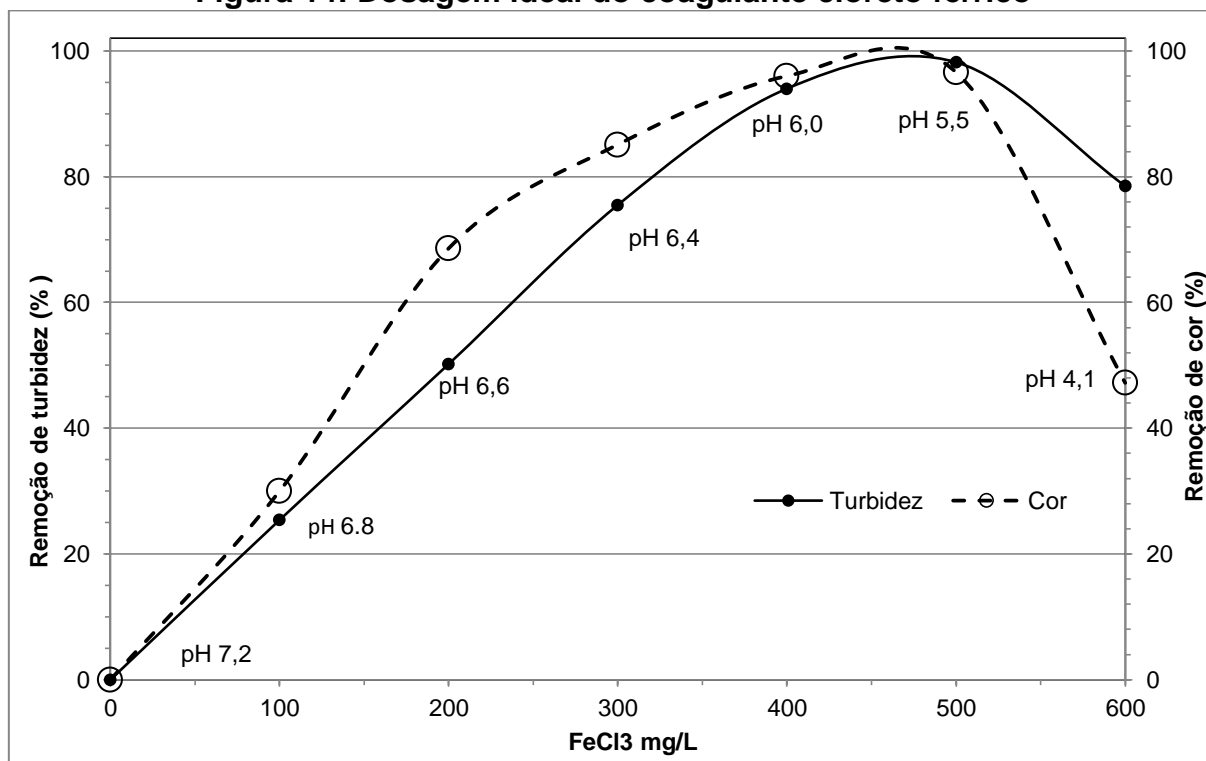
## **5.1. Dosagem Ideal**

### **5.1.1. Cloreto Férrico (Coagulante)**

O cloreto férrico é um dos coagulantes mais utilizados no tratamento do esgoto devido a seu baixo custo, eficiência na coagulação, ampla faixa de pH de coagulação (pH de coagulação entre 4 e 11), além de auxiliar na eliminação de alguns elemento químicos presentes no esgoto por precipitação, como fósforo, mercúrio, chumbo, arsênio, selênio, bário, ferro, manganês, sulfetos (PAVANELLI, 2001; CETESB, 1973).

Segundo a CETESB (1987), as dosagens ótimas de coagulantes e auxiliares de coagulação podem ser determinadas para o tratamento do esgoto por meio de testes laboratoriais, como o *jar-test*, nos quais é avaliada a eficiência na remoção de resíduos indesejáveis. A Figura 14 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com a utilização do cloreto férrico como coagulante em dosagens crescentes. A turbidez inicial do esgoto coletado após o reator UASB era de 157,7 NTU; a cor de 1.716,0 uC; o pH 7,2 e a temperatura de 31,5 °C.

**Figura 14: Dosagem ideal do coagulante cloreto férrico**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo gráfico da Figura 14, a melhor dosagem do cloreto férrico foi de 500 mg/L, com a qual houve uma máxima redução da turbidez na ordem de 98% e da cor de 96% sem adição de polímero, com um valor de pH final do esgoto de 5,5. Apesar da excelente remoção de turbidez e cor para essa dosagem, o resultado final de pH, neste caso, está abaixo do exigido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA 357/2005 e COPAM/2008), que exige um valor de pH de no mínimo 6,0 como padrão de lançamento de esgotos nos corpos receptores. Outro problema relacionado com esse pH em torno de 5 é que pode haver um aumento da corrosão do canal de flotação.

Acima de 500 mg/L de cloreto férrico, houve aumento da turbidez e da cor, indicando o excesso de dosagem e consequentemente de cargas positivas do coagulante, estabilizando novamente o material coloidal do esgoto. Segundo Odegaard (1979), existe uma dependência “estequiométrica” entre a dosagem de coagulante e a concentração dos coloides, o aumento da turbidez e da cor do esgoto após o *jar-test* indica que a tendência “estequiométrica” foi rompida pelo excesso do coagulante.

Foi utilizada, neste trabalho, uma dosagem de cloreto férrico em torno de 200

mg/L como padrão para os demais testes de *jar-test*, mesmo não sendo a melhor dosagem para a remoção de turbidez e cor. A dosagem de cloreto férrico em torno de 200 mg/L é mais próxima da dosagem de rotina de coagulante do tratamento da ETE Uberabinha. Com a dosagem de 200 mg/L, foi obtido também um valor de pH de 6,6 mais próximo da rotina de tratamento e acima do valor mínimo de pH permitido pela legislação nacional. Outro motivo da escolha de uma dosagem menor do que a de 500 mg/L foi o intuito de avaliar a remoção dos polímeros quando utilizados como auxiliares de coagulação em conjunto com o cloreto férrico, já que dificilmente o polímero auxiliaria uma remoção de turbidez e cor maior do que a encontrada com essa dosagem (98% de remoção de turbidez e 96% de cor, conforme mostra o gráfico da Figura 14) que já está bem próxima do limite de 100% de remoção.

É interessante observar que, apesar da grande remoção de turbidez e cor com uma dosagem de 500 mg/L de cloreto férrico sem a adição de polímero como auxiliar de coagulação, os flocos formados foram menores do que quando se utiliza a associação de cloreto férrico com o polímero. Os resultados da associação do cloreto férrico com os polímeros são discutidos nos itens 5.1.2 a 5.1.5. Flocos menores prejudicam o processo de flotação, já que fornecem menor superfície de contato dos pequenos flocos formados para as microbolhas se aderirem e flotarem (CHERNICHARO, 2001).

Foi também observado que, em dosagens de cloreto férrico em torno de 100 mg/L, o esgoto, após a adição do coagulante, apresentava uma coloração escura, conforme se observa na Figura 15, de difícil coagulação, sendo frequentemente necessário o aumento da dosagem de cloreto férrico para início da formação dos flocos e para a clarificação do esgoto.



**Figura 15: Foto do esgoto coletado após o reator UASB com e sem adição de cloreto férrico**



**Efluente do reator UASB**

**Efluente com cloreto férrico**

Fonte: Arquivo pessoal.

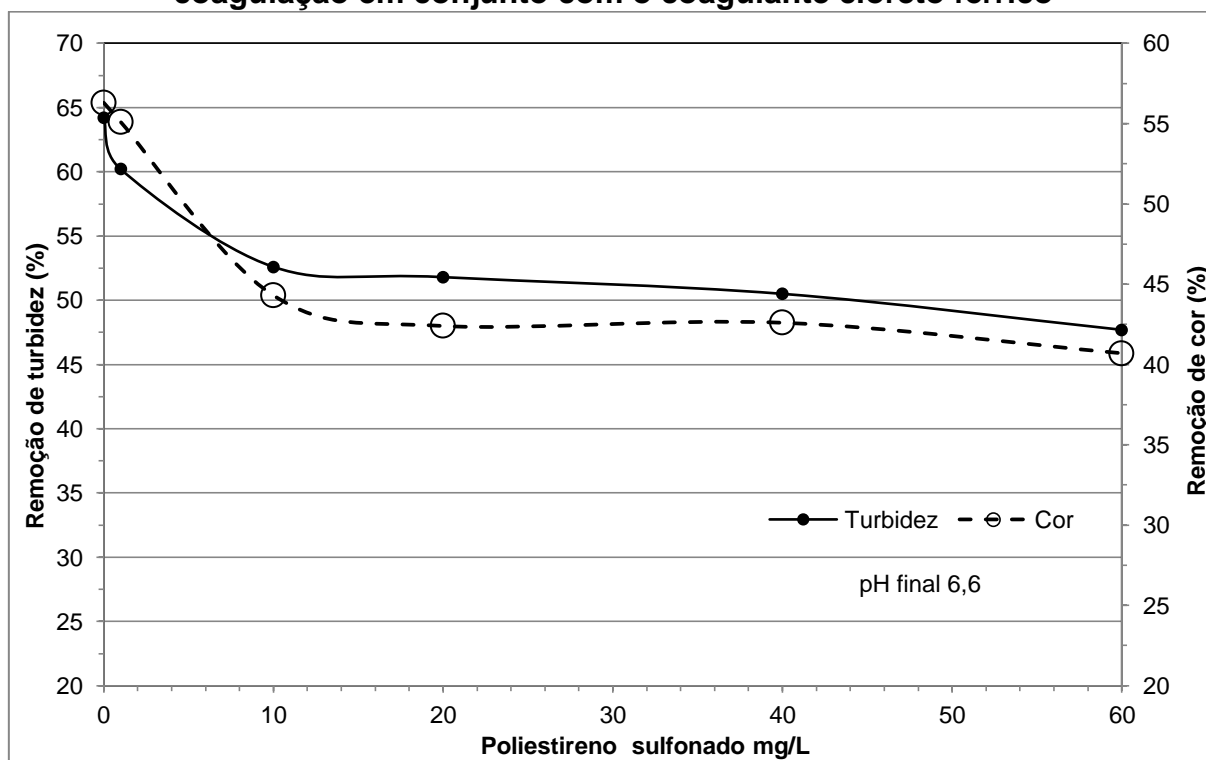
Segundo Ariano (2009), o cloreto férrico pode reagir com os sulfetos totais dissolvidos no esgoto do reator e formar um precipitado praticamente insolúvel e de tonalidade escura. Essa reação entre o cloreto férrico e os sulfetos, muitas vezes, aumenta a dosagem necessária do primeiro para promover a coagulação, no entanto, elimina por precipitação os sulfetos totais dissolvidos no esgoto. No item 5.2.1, é investigada de forma mais detalhada a influência dos sulfetos no processo de coagulação com o cloreto férrico

### **5.1.2. Poliestireno Sulfonado**

Em trabalhos anteriores, foram realizadas investigações sobre a utilização do poliestireno sulfonado obtido a partir de copos plásticos descartáveis como auxiliar de coagulação para o tratamento de esgotos domésticos (LANDIM, 2005; LANDIM, FILHO e ASSUNÇÃO, 2007; FILHO, *et al.*, 2008). Todavia, ainda não havia sido feita uma investigação da sua eficiência em esgotos de composição mais complexa (industrial e doméstico), como é o caso do esgoto tratado na ETE Uberabinha. A Figura 16 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com a utilização do poliestireno sulfonado como auxiliar de coagulação. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L e a turbidez inicial do esgoto coletado após o reator UASB era de 97,9 NTU; a cor de 955,7 uC; o pH 7,0 e a

temperatura de 28,0 °C.

**Figura 16: Dosagem ideal do poliestireno sulfonado utilizado como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**



Fonte: Elaborada pelo autor.

O tipo de polieletrólito empregado em um processo de tratamento de esgoto depende fortemente das características físico-químicas e químicas do esgoto, assim um polieletrólito que funciona efetivamente no tratamento de esgotos domésticos pode não funcionar adequadamente em esgotos industriais. Bolto (1995) cita que cada tipo de esgoto necessita de um polímero específico devido às interações entre os compostos químicos presentes no esgoto e no polímero. A Figura 16 mostra que houve um aumento da turbidez e da cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com aumento da dosagem do poliestireno sulfonado. Isso demonstra que o polímero aniônico prejudica o processo de tratamento do esgoto com o aumento da sua dosagem. A carga negativa do polímero estabiliza o material coloidal muito complexo (esgoto industrial e doméstico) presente no esgoto da ETE Uberabinha prejudica sua aglutinação e, conseqüentemente, sua remoção, o que inviabiliza sua utilização como auxiliar de coagulação no processo de tratamento da ETE Uberabinha. Isso, no entanto, não invalida a utilização desse polímero como agente

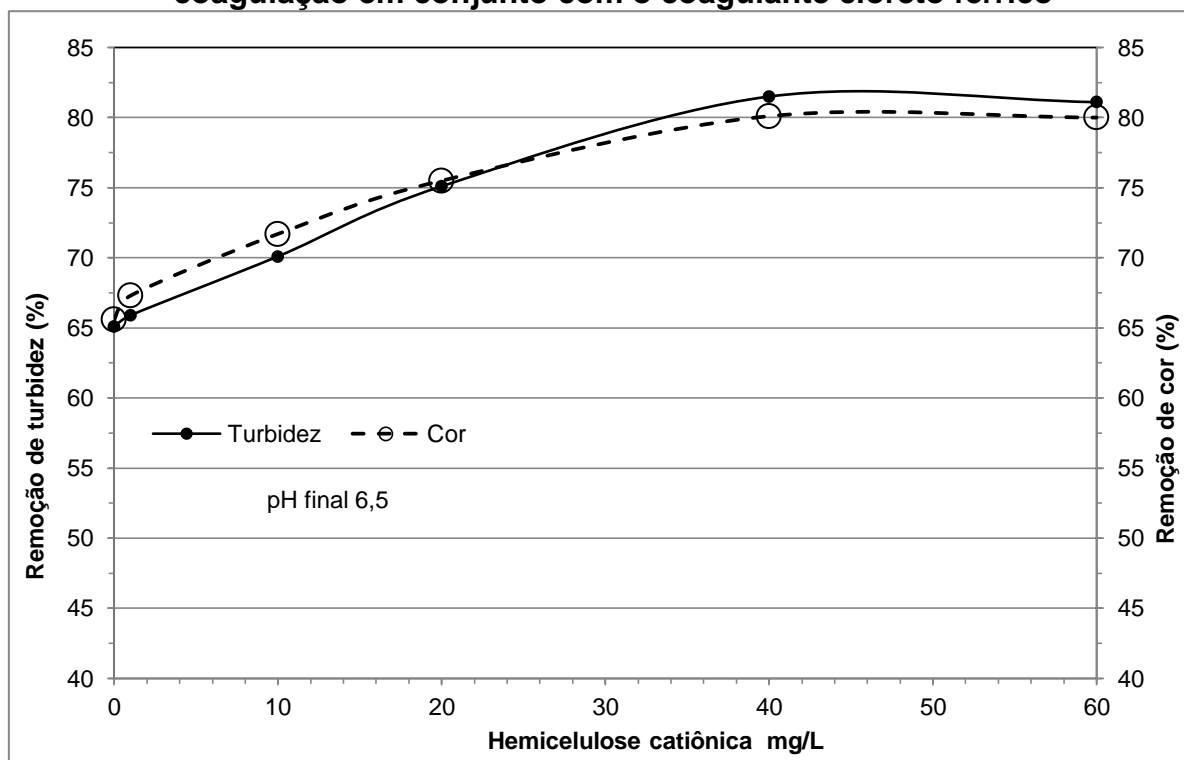
auxiliar de coagulação em esgotos domésticos com composição mais simples, conforme investigado em trabalhos anteriores (LANDIM, 2005; LANDIM, FILHO e ASSUNÇÃO, 2007; FILHO, *et al.*, 2008) ou em soluções coloidais de carga positiva, por exemplo, em indústrias de produção de semicondutores, conforme testado por INAGAKI *et al.* (1999). Para efeito de comparação entre os demais polímeros, foi utilizada a dosagem de 1 mg/L para o poliestireno sulfonado, já que esta foi a dosagem que menos prejudicou o processo de coagulação. Ou seja, com essa dosagem houve os menores resultados de cor e turbidez do esgoto final para esse polímero, mesmo não sendo o melhor resultado de remoção de cor e turbidez do esgoto, os quais, neste caso, foram os dos testes sem a utilização deste polímero.

### **5.1.3. Hemicelulose Catiônica**

Os polímeros catiônicos provenientes da biomassa, tais como a hemicelulose catiônica, são uma proposta muito interessante para os processos de tratamento de esgoto devido à sua maior biodegradabilidade em relação aos demais polímeros utilizados em processos de tratamento de esgoto, geralmente polímeros de poliacrilamida.

A Figura 17 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com a utilização da hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação em dosagens crescentes. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez inicial do esgoto coletado após o reator UASB era de 88,5 NTU; a cor de 1.009,7 uC; o pH 6,8 e a temperatura de 27,5 °C.

**Figura 17: Dosagem ideal da hemicelulose catiônica utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**



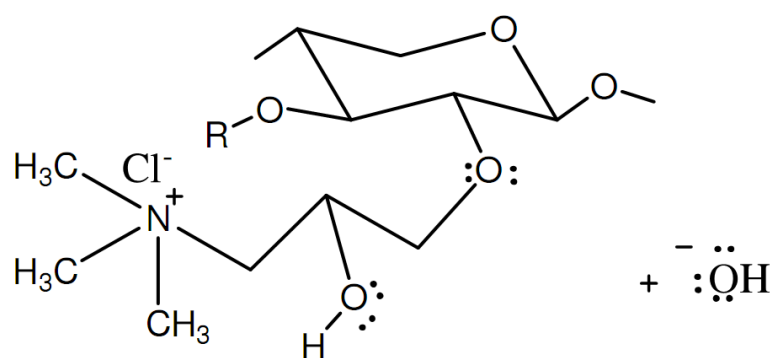
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 17 mostra que, com o aumento da dosagem da hemicelulose catiônica, há também uma redução da turbidez e da cor até 40 mg/L, portanto essa é a melhor dosagem. Houve uma redução de turbidez e cor da ordem de 80 % para ambos. Contudo, mesmo com dosagens menores, foi observado que a redução de turbidez e cor foi similar aos resultados da poliacrilamida. No item 5.1.5, são mostrados os resultados comparativos entre os polímeros.

É interessante observar que, mesmo após a dosagem de 40 mg/L, não houve prejuízo ao processo de coagulação, já que não ocorreu aumento da turbidez e da cor. Esse aumento com excesso de dosagem de polímero, além da ideal, geralmente ocorre para polímeros à base de poliacrilamida devido ao aumento da carga do polímero no meio. Para que tal fato não ocorra, é necessário um rígido controle operacional da dosagem (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Tal característica da hemicelulose é uma vantagem operacional, já que, nem sempre, os processos de tratamento possuem controles operacionais de dosagens tão rígidos. Segundo Souza (2012), a estrutura da hemicelulose catiônica (Figura 18) é pouco substituída (grau de substituição dos grupos hidroxilas da hemicelulose de 0,43),

mas há um grau de substituição suficiente para tornar a hemicelulose solúvel em água com pouca carga catiônica em sua cadeia, o que explica porque, mesmo em dosagens superiores a ideal, não há excesso de carga positiva da hemicelulose catiônica no esgoto, nem prejuízo à floculação.

**Figura 18: Estrutura molecular da hemicelulose catiônica**



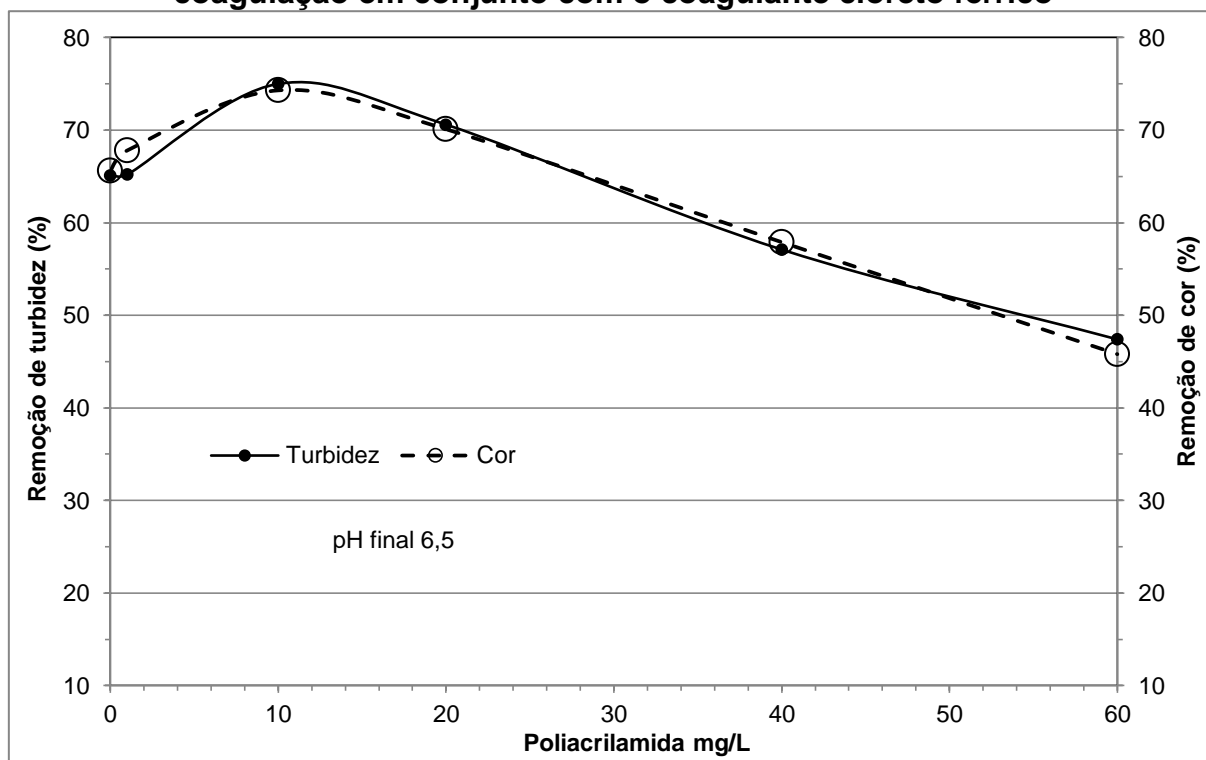
Fonte: Ren *et al.* (2008).

#### 5.1.4. Poliacrilamida

A poliacrilamida é o polímero mais utilizado em processos de tratamento de água ou esgoto devido à sua eficiência como auxiliar de coagulação (BOLTO, 1995; BAJDUR, 2008; SONG, 2010). No entanto, segundo Bolto (1995) e AWWA (1999), o produto final do processo de produção da poliacrilamida pode conter monômeros residuais de acrilamida tóxicos não polimerizados. Segundo a legislação brasileira (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), o limite de monômero de acrilamida permitido no manancial de abastecimento é de 0,5 µg/L, o que demonstra a preocupação dos órgãos federais quanto ao risco da utilização da poliacrilamida e de seus resíduos no tratamento de água ou esgoto.

A Figura 19 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com a utilização da poliacrilamida como auxiliar de coagulação em dosagens crescentes. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez inicial do esgoto coletado após o reator UASB era de 88,5 NTU; a cor de 1.009,7 uC; o pH 6,8 e a temperatura de 27,5 °C.

**Figura 19: Dosagem ideal de poliacrilamida utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**



Fonte: Elaborada pelo autor.

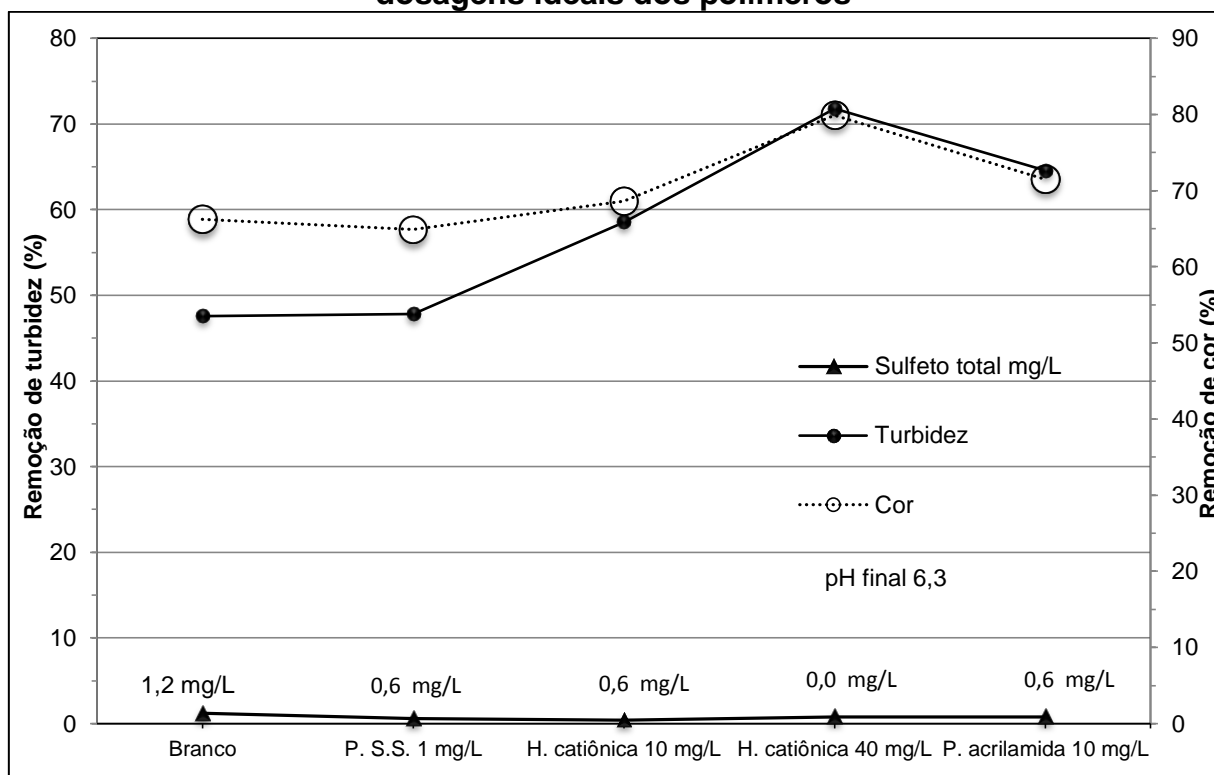
Pela Figura 19, a poliacrilamida obteve um máxima redução de turbidez e cor com uma dosagem de 10 mg/L, essa é, portanto, sua dosagem ideal. Após 10 mg/L, houve um aumento da turbidez e da cor do esgoto devido à dosagem aumentada da poliacrilamida. Isso geralmente ocorre com polímeros fortemente catiônicos, devido ao aumento da carga positiva no esgoto, que prejudica a aglutinação das partículas coloidais. Na dosagem de 10 mg/L, a poliacrilamida obteve uma redução de turbidez e cor de 75% e 74% respectivamente, sendo essa sua dosagem ideal.

#### **5.1.5. Teste Comparativo entre os Polímeros**

A Figura 20 mostra os resultados comparativos de turbidez, cor e sulfetos totais do esgoto após o ensaio de *jar-test* com a utilização das dosagens ideais dos polímeros: poliestireno sulfonado (P.S.S), hemicelulose catiônica (H.catiônica) e poliacrilamida (P.acrilamida) como auxiliares de coagulação e do Branco, cloreto férrico utilizado como coagulante isoladamente dos polímeros. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez inicial do esgoto coletado

após o reator UASB era de 66,9 NTU; a cor de 815,7 uC; o pH 6,8; sulfetos totais 11,6 mg/L e a temperatura de 28,0 °C.

**Figura 20: Resultados de cor e turbidez do teste comparativo entre as dosagens ideais dos polímeros**



Fonte: Elaborada pelo autor.

A utilização do poliestireno sulfonado como auxiliar de coagulação no esgoto da ETE Uberabinha não teve eficiência na remoção da cor ou da turbidez, apesar de remover uma pequena parcela de sulfeto total em relação ao Branco (teste utilizando somente com o cloreto férrico). Conforme discutido no item 5.1.2, houve uma interação prejudicial do polímero aniônico de poliestireno, o que estabilizou os colóides negativos e prejudicou o processo de coagulação. A hemicelulose catiônica obteve resultados de remoção de cor e turbidez ligeiramente inferiores aos da poliacrilamida numa dosagem de 10 mg/L, a qual é inferior a sua dosagem ideal, mas demonstra que a hemicelulose catiônica pode ser utilizada numa mesma dosagem que a poliacrilamida no esgoto da ETE Uberabinha sem prejuízo ao processo de tratamento. Todavia, o melhor resultado de remoção de turbidez e cor ocorreu ao se utilizar a hemicelulose catiônica numa dosagem de 40 mg/L, na ordem

de 72% e 80% respectivamente.

A Figura 20 mostra, também, que a utilização dos polímeros reduz a concentração dos sulfetos no esgoto final. A maior remoção dos sulfetos foi obtida ao se utilizar a hemicelulose catiônica numa dosagem de 40 mg/L. O aumento dos flocos com a utilização da hemicelulose catiônica o  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  insolúvel, formado pela reação do cloreto férrico com os sulfetos totais solúveis no esgoto, é adsorvido neles e flota junto com as demais impurezas presentes no esgoto da ETE. Portanto, quanto melhor o processo de flotação, melhor o resultado de remoção dos sulfetos totais do esgoto.

Pelos resultados apresentados na Figura 20, é possível afirmar que a hemicelulose catiônica obteve praticamente a mesma eficiência que a poliacrilamida catiônica em termos de remoção de turbidez e cor do esgoto na mesma dosagem de 10 mg/L. No item 5.2 foi feita uma investigação sobre o efeito da variação do pH e da concentração de sulfetos totais no processo de coagulação com cloreto férrico, utilizando-se os polímeros como auxiliares de coagulação.

## **5.2. Investigação da Interferência da Variação do pH na Coagulação**

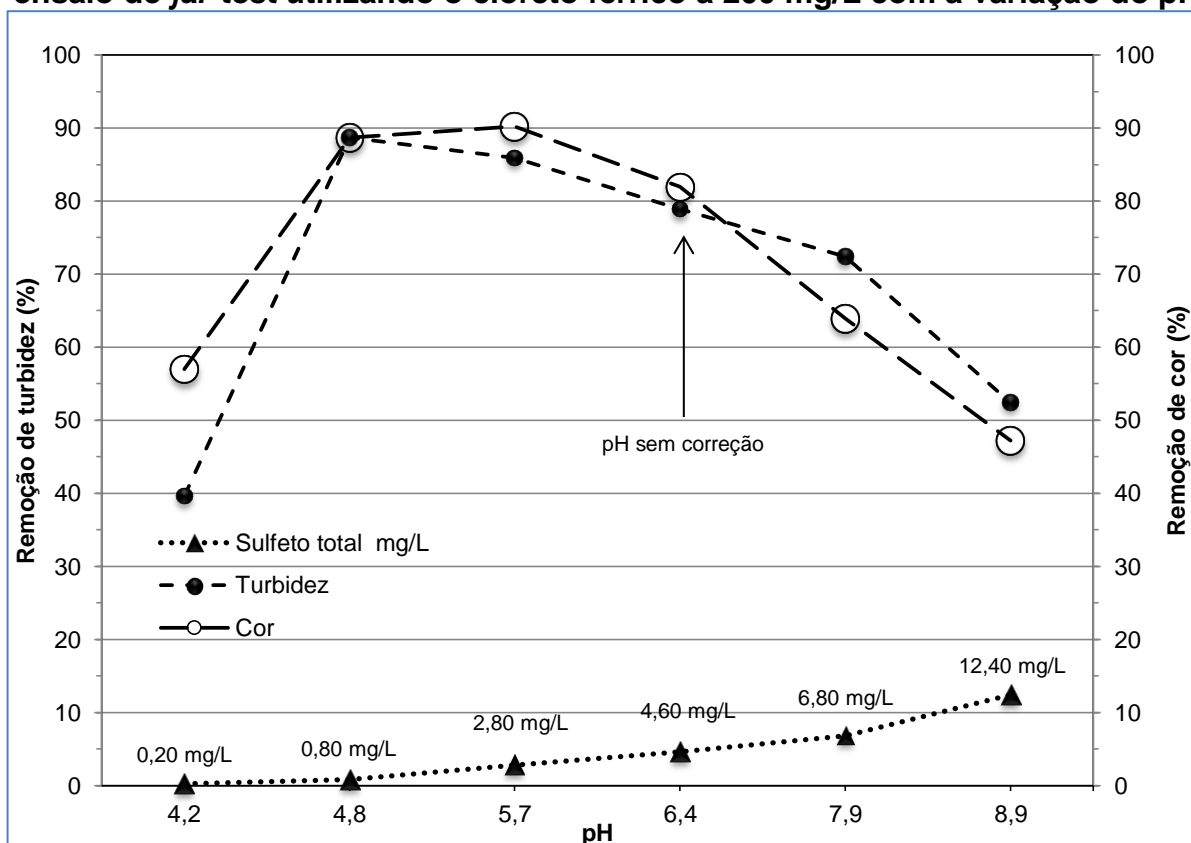
Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) e Bolto (1995), uma das principais variáveis que interferem nos processos de coagulação com os polímeros e com o cloreto férrico é o pH. Assim, foi feita uma investigação sobre a variação do pH com as dosagens ideais do cloreto férrico e dos polímeros utilizados como auxiliares de coagulação.

### **5.2.1. Cloreto Férrico (Coagulante)**

A Figura 21 mostra os resultados de turbidez, cor e sulfeto total do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando o cloreto férrico com a variação do pH. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez do esgoto coletado após o reator UASB era de 60,9 NTU; a cor de 829,3 uC; o pH 6,8; sulfetos totais 17,2 mg/L e a temperatura de 27,0 °C.



**Figura 21: Resultados de turbidez, cor e sulfetos totais do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando o cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**



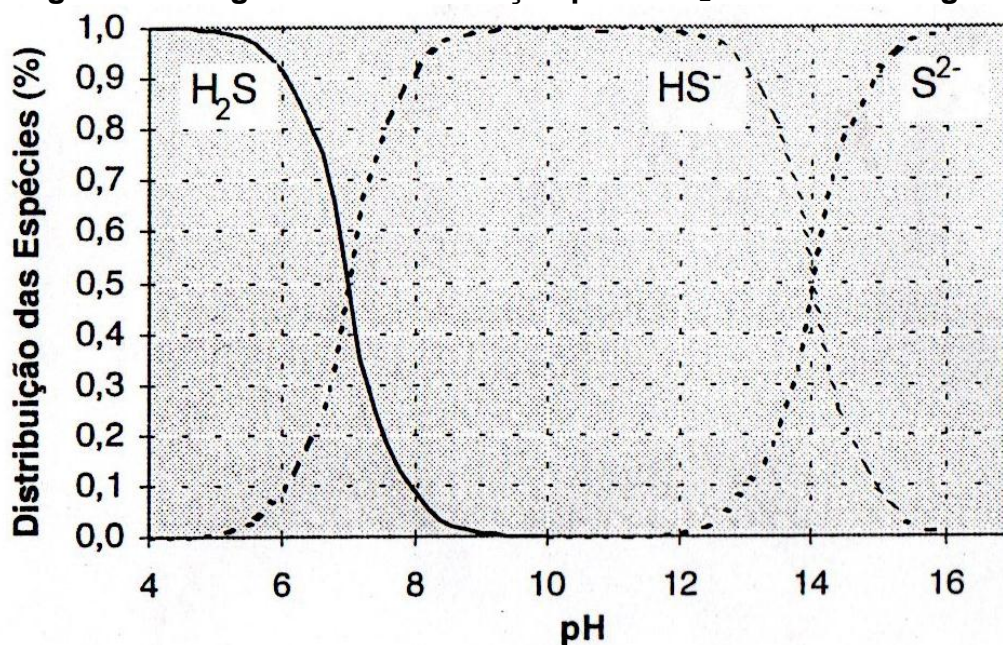
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 21 mostra que, com a diminuição do pH do esgoto, houve também uma diminuição da turbidez e da cor com utilização do cloreto férrico. O melhor resultado de remoção de turbidez e cor ocorreu num pH próximo de 5, com remoção de turbidez e cor na ordem de 89% para ambos e com uma redução de turbidez de 46 % e cor de 38% em relação ao teste com pH sem correção (pH 6,4). Essa redução de turbidez e cor num pH em torno de 5 contraria a literatura (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; PAVANELLI, 2001; CETESB, 1973; GUAITOLINI, 2011; SANTOS, 2006), que menciona que a menor solubilidade do hidróxido de ferro é em torno do pH 8, portanto seria o melhor valor de pH para a coagulação utilizando o cloreto férrico, com maiores reduções de turbidez e cor. No entanto, El Samrani *et al.* (1964), no seu estudo sobre a natureza das espécies hidrolisadas formadas durante a coagulação do esgoto com o uso de cloreto férrico, demonstraram que a formação das espécies de coagulante é fortemente influenciada pelas reações entre as espécies metálicas hidrolisadas e os ânions

contidos no esgoto. Esse estudo abordava alguns ânions inorgânicos simples presentes no esgoto, como fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ou sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que alteram o caminho de hidrólise do ferro, porém não cita a interferência dos sulfetos totais. Pela Figura 21, é observado que, com a diminuição do pH, há também diminuição da concentração dos sulfetos totais, com a utilização de cloreto férrico. Além disso, é observado que houve uma diminuição da turbidez e da cor no esgoto final após o *jar-test* até o pH em torno de 5. Esses resultados demonstram que a coagulação do esgoto da ETE Uberabinha, utilizando o cloreto férrico, está relacionada com a concentração dos sulfetos totais presentes no esgoto e do pH.

A Figura 22 foi proposta por Chernicharo (1997) e mostra a distribuição de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  presentes no esgoto com a variação do pH.

**Figura 22: Diagrama de distribuição para o  $\text{H}_2\text{S}$  a 25 °C no esgoto**



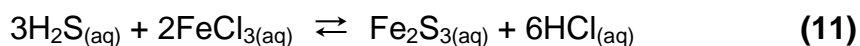
Fonte: Chernicharo, 1997.

Segundo Chernicharo (1997), a dissociação das espécies de  $\text{H}_2\text{S}$  em água ocorre conforme as Equações 9 e 10 e está relacionada ao pH, conforme ilustrado na Figura 22.



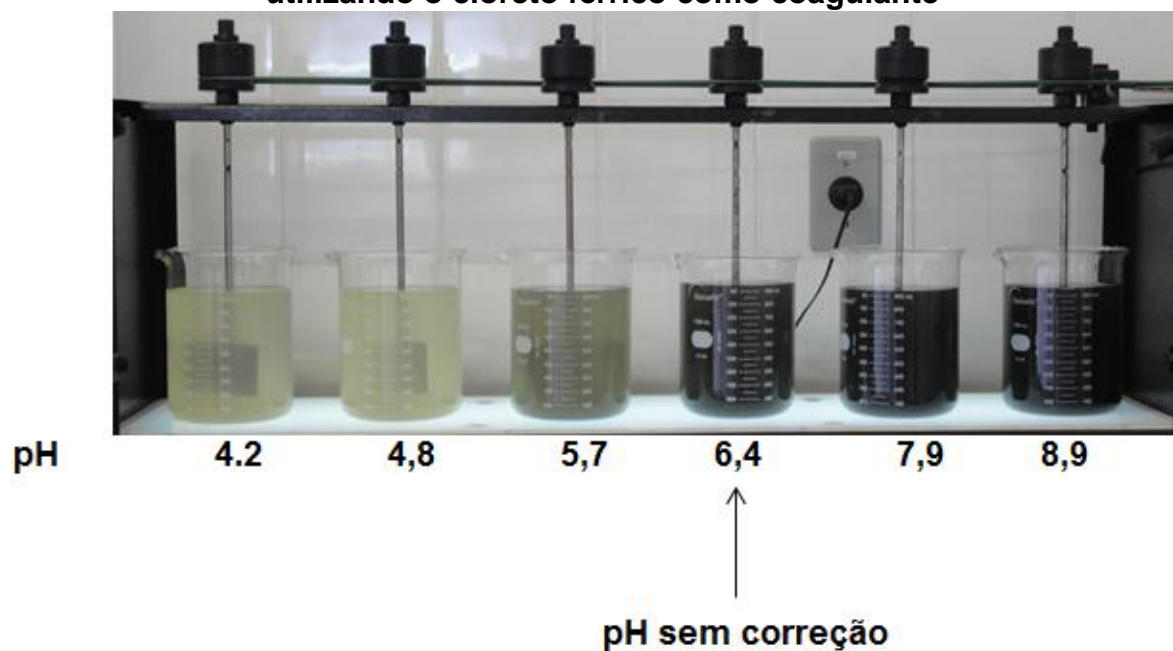
Ainda conforme Chernicharo (1997), entre as formas de sulfetos totais dissolvidos no esgoto, a não dissociada ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é o principal componente para valores de pH inferiores a 7. A Figura 22 mostra que, para valores de pH em torno de 5, o  $\text{H}_2\text{S}$  é a espécie predominante (pela Figura 22, no pH 5, a porcentagem de  $\text{H}_2\text{S}$  é acima de 90%) e pode ser liberado para o ambiente na forma gasosa. Isso pode justificar os melhores resultados de redução de turbidez e cor para o cloreto férrico num pH em torno de 5 nos testes realizados na ETE Uberabinha, já que a concentração total dos sulfetos no esgoto é menor devido à liberação de  $\text{H}_2\text{S}$  na forma gasosa para o ambiente, portanto eles interferem e reagem menos no processo de coagulação com o cloreto férrico. A concentração dos sulfetos totais é visualizada no gráfico da Figura 21.

Segundo Ariano (2009) e AWWA (2005), o cloreto férrico pode reagir com o sulfeto de hidrogênio dissolvido no esgoto do reator, formando um precipitado pouco solúvel e de tonalidade escura, como mostra a Equação 11 e Figura 23.



Com a diminuição do pH do esgoto, o equilíbrio da Equação 11 foi deslocado no sentido de formação do  $\text{H}_2\text{S}$  (liberado na forma gasosa para o ambiente) e impediu a formação do precipitado escuro de  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

**Figura 23: Variação da coloração das cubas de *jar-test* com a variação do pH utilizando o cloreto férrico como coagulante**



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 23 mostra a coloração menos escura das cubas do *jar-test* num pH mais ácido, devido à menor formação do precipitado escuro de  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

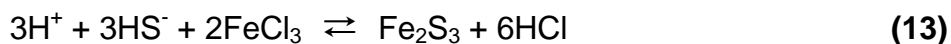
O gráfico da Figura 21 mostra que a concentração do sulfeto total diminui com a diminuição do pH do esgoto, sugerindo que o  $\text{H}_2\text{S}$  foi liberado para o ambiente na forma gasosa. A Figura 23 mostra uma foto da cuba do *jar-test* num pH em torno de 5 com o cloreto férrico, onde se percebem as microbolhas formadas na parede da cuba.

**Figura 24: Foto da cuba após o *jar-test* utilizando o cloreto férrico a 200 mg/L num pH em torno de 5**



**Fonte: Arquivo pessoal.**

Num pH em torno de 4, também houve formação de microbolhas, no entanto os resultados de turbidez e cor utilizando-se o cloreto férrico aumentaram, conforme se nota na Figura 21. Isso acontece por causa do aumento da solubilidade do hidróxido de ferro nesse pH mais ácido, conforme mostrado no diagrama de solubilidade para o  $\text{Fe}^{3+}$  na Figura 7. Com o aumento da solubilidade do hidróxido de ferro, o processo de coagulação foi prejudicado, daí o aumento da turbidez e da cor num pH em torno de 4. Já em um pH acima de 6,4, houve um aumento da turbidez e da cor do esgoto após o *jar-test* (Figura 21 e Figura 23), que se deve ao aumento da reação entre os sulfetos totais e o cloreto férrico. Conforme o gráfico da concentração dos sulfetos totais versus pH da Figura 21, nota-se o aumento da concentração dos sulfetos totais dissolvidos no esgoto final após o *jar-test* com o aumento do pH. O aumento da intensidade da cor escura é percebido na Figura 23 e deve-se ao aumento da formação do precipitado escuro de  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  nas cubas do *jar-test* com o aumento do pH. Segundo a Figura 22, de Chernicharo (1997), a forma dissociada  $\text{HS}^-$  predomina para valores de pH entre 7 e 14, a qual pode reagir com o cloreto férrico e formar o precipitado escuro de  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  no esgoto, conforme mostrado nas Equações 12 e 13.



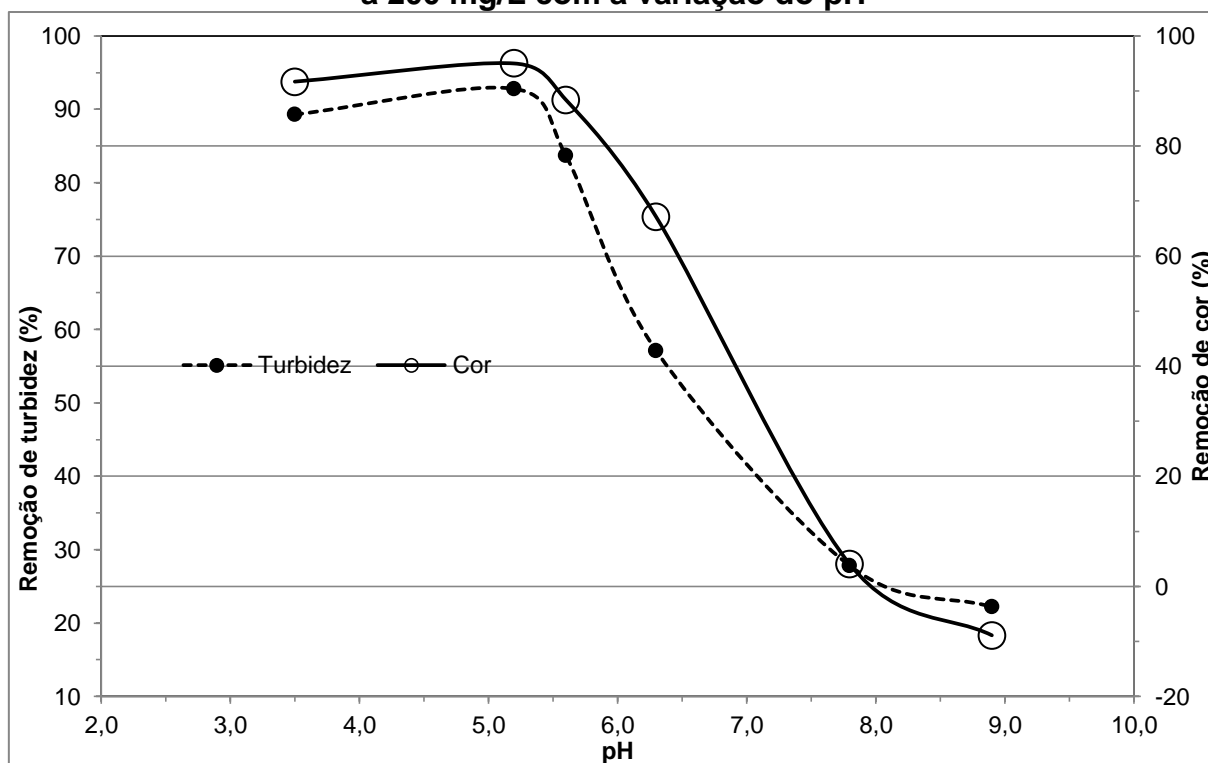
A coloração escura das cubas do *jar-test*, no pH em torno de 8 e 9 (Figura 23), deve-se, principalmente, à reação entre o cloreto férrico e o íon sulfídrico  $\text{HS}^-$  solúvel no esgoto nesse pH. Tal reação prejudica o processo de coagulação, conforme se percebe pelo aumento da turbidez e da cor do esgoto com o aumento da concentração dos sulfetos totais da Figura 21, mesmo que o esgoto esteja numa faixa de pH ideal de coagulação.

Os testes nos itens de 5.2.2 a 5.2.4 referem-se à utilização dos polímeros como auxiliares ao cloreto férrico com a variação do pH do esgoto da ETE Uberabinha.

### **5.2.2. Poliestireno Sulfonado**

A Figura 25 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando o poliestireno sulfonado numa dosagem de 1 mg/L como auxiliar ao coagulante cloreto férrico com a variação do pH. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez do esgoto coletado após o reator UASB era de 70,1 NTU; a cor de 867,0 uC; o pH 6,8 e a temperatura de 27,0 °C.

**Figura 25: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando o poliestireno sulfonado como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico da Figura 25, quando da utilização do poliestireno sulfonado como auxiliar de coagulação, é semelhante ao gráfico da Figura 21, quando foi utilizado apenas o cloreto férrico sem polímero (5.2.1). Ou seja, em ambos os gráficos, observa-se que o melhor resultado de remoção de turbidez e cor ocorreu num pH próximo de 5 e que houve um prejuízo à remoção de turbidez e cor num pH abaixo de 4 e acima de 7, isso evidencia a forte influência dos sulfetos totais no processo de coagulação.

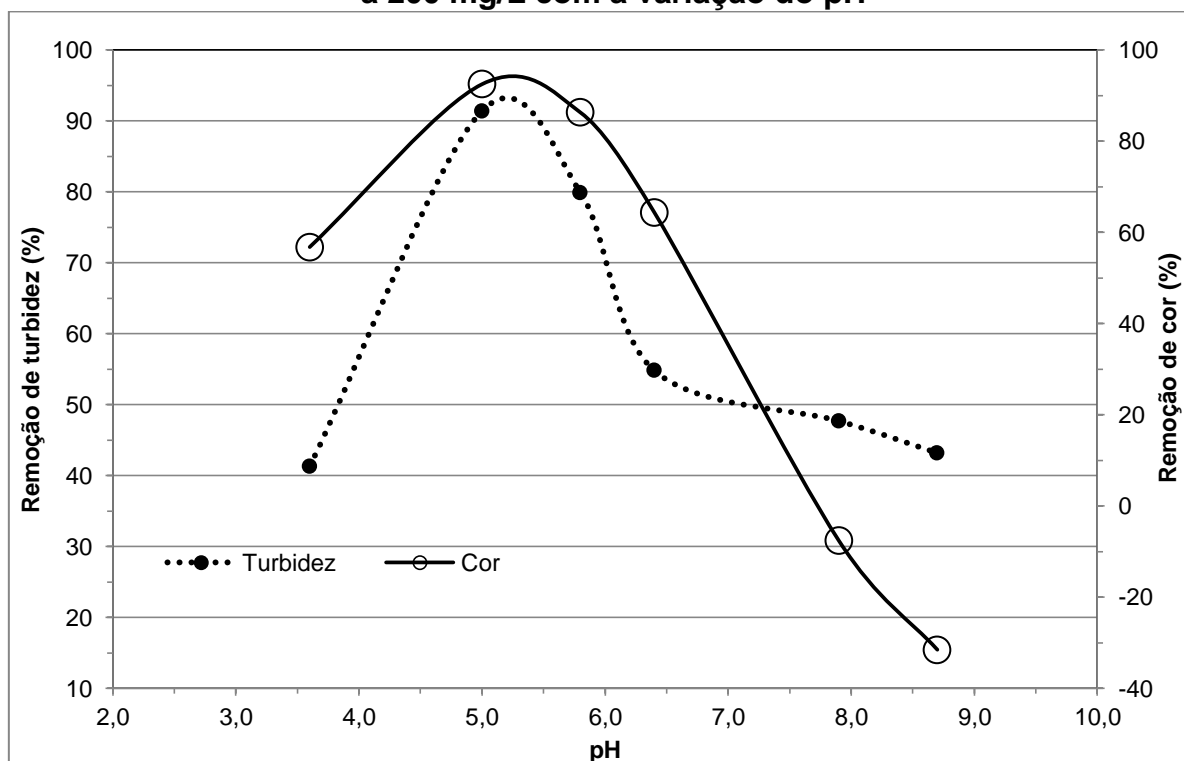
O resultado comparativo entre os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação e o cloreto férrico como coagulante no pH 5 é mostrada no item 5.2.5.

### 5.2.3. Hemicelulose Catiônica

A Figura 26 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* com uso da hemicelulose catiônica numa dosagem de 10 mg/L como auxiliar ao coagulante cloreto férrico com variação do pH. A dosagem do coagulante

cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez do esgoto coletado após o reator UASB era de 69,8 NTU; a cor de 943,7uC; o pH 6,7 e a temperatura de 6,7 °C.

**Figura 26: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando a hemicelulose catiônica como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico da Figura 26, utilizando a hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação, mostra também uma grande semelhança com o gráfico da Figura 21, com o cloreto férrico sem polímero (5.2.1), e com a Figura 25, com o poliestireno sulfonado utilizado como auxiliar de coagulação, ou seja, o melhor resultado de remoção de turbidez e cor ocorreu num pH próximo de 5 e houve também um prejuízo à remoção de turbidez e cor num pH abaixo de 4 e acima de 7.

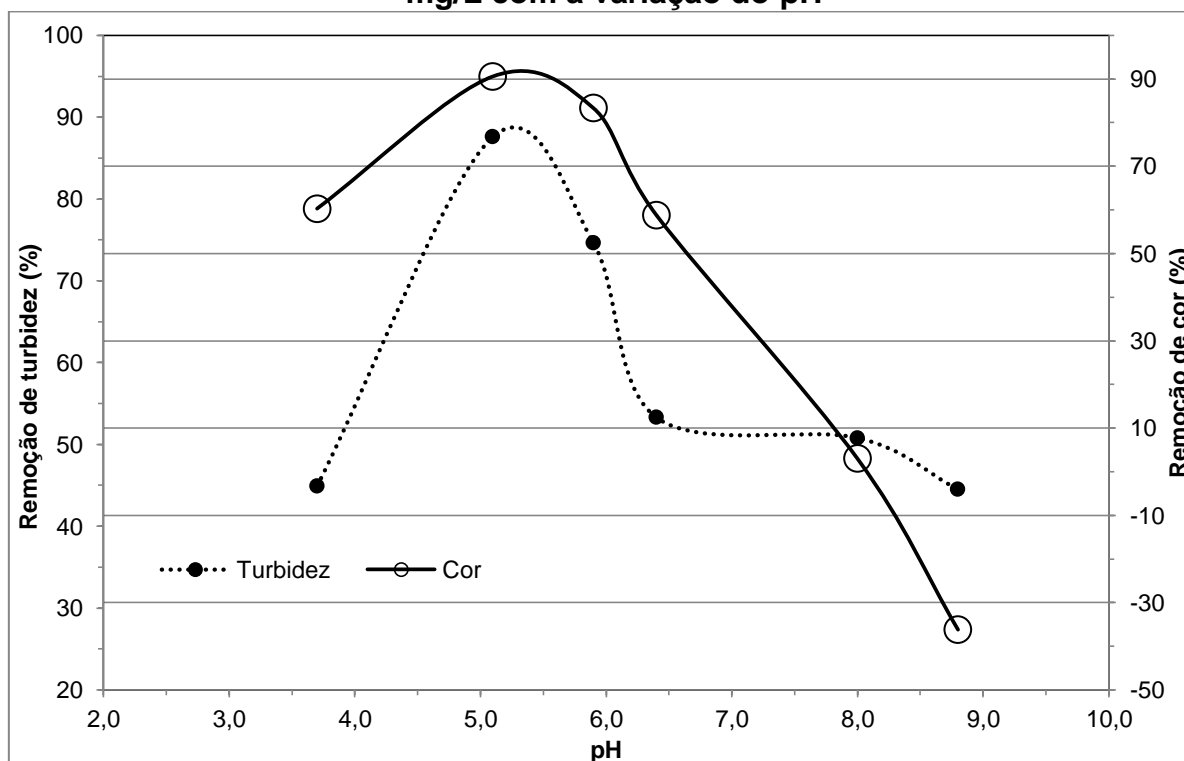
#### 5.2.4. Poliacrilamida

A Figura 27 mostra os resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test*, utilizando a poliacrilamida numa dosagem de 10 mg/L como auxiliar ao coagulante cloreto férrico com a variação do pH. A dosagem utilizada do cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez do esgoto coletado após o reator UASB era de



69,2 NTU; a cor de 949,7 uC; o pH 6,8 e a temperatura de 28,5 °C.

**Figura 27: Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando a poliacrilamida como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**



Fonte: Elaborada pelo autor.

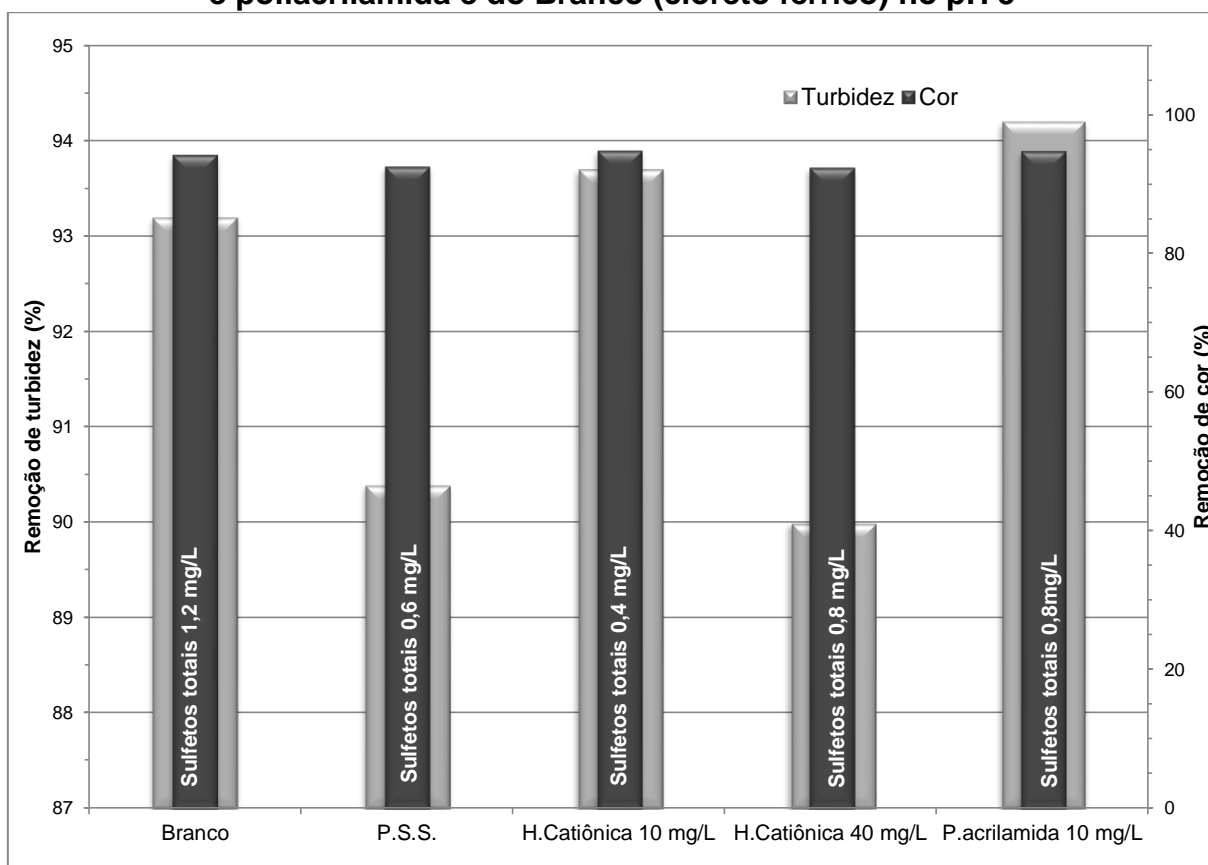
O gráfico dos resultados de todos os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação se mostraram semelhantes entre si e semelhantes ao gráfico do cloreto férrico utilizado isoladamente. Ou seja, o melhor pH de coagulação, com maior redução de cor e turbidez, ocorreu em torno do pH 5 e, da mesma forma, todos os gráficos mostraram um aumento da turbidez e da cor num pH abaixo de 4 e acima de 7. Isso evidenciou a forte influência dos sulfetos totais no processo de coagulação com polímeros e demonstrou que a variação do pH interfere, principalmente, na ação do coagulante cloreto férrico devido a essa influência, pois os demais gráficos dos testes com polímeros seguiram o padrão do gráfico do cloreto férrico.

O resultado comparativo entre os polímeros utilizados como auxiliares de coagulação e o cloreto férrico utilizado como coagulante isoladamente no pH 5 (melhor pH de coagulação) é mostrado no item 5.2.5.

### 5.2.5. Teste Comparativo entre os Polímeros no pH 5

A Figura 28 mostra os resultados comparativos de turbidez, cor e sulfetos totais do esgoto no pH 5, após o ensaio de *jar-test* com a utilização das dosagens ideais dos polímeros: poliestireno sulfonado (P.S.S), hemicelulose catiônica (H.catiônica) e poliacrilamida (P.acrilamida) como auxiliares de coagulação e do Branco, cloreto férrico utilizado como coagulante isoladamente dos polímeros. A dosagem utilizada do coagulante cloreto férrico foi de 200 mg/L, e a turbidez inicial do esgoto coletado após o reator UASB era de 87,6 NTU; a cor de 990,7 uC; o pH 6,9; sulfetos totais 11,6 mg/L e a temperatura de 28,0 °C.

**Figura 28: Resultados comparativos de turbidez, cor e sulfetos totais dos polímeros: poliestireno sulfonado (P.S.S), hemicelulose catiônica (H.catiônica) e poliacrilamida e do Branco (cloreto férrico) no pH 5**



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 28 mostra que houve uma redução de cor, turbidez e sulfetos totais em relação ao Branco para os polímeros catiônicos numa dosagem de 10 mg/L (hemicelulose catiônica e poliacrilamida).

A utilização do poliestireno sulfonado como auxiliar ao coagulante aumentou o valor de turbidez e cor, no entanto reduziu a concentração dos sulfetos totais em relação ao Branco. Conforme já discutido no item 5.1.2, a carga negativa do polímero estabiliza o material coloidal muito complexo (esgoto industrial e doméstico) presente no esgoto da ETE Uberabinha, prejudicando sua aglutinação e consequentemente sua remoção, o que inviabiliza a utilização dele como auxiliar de coagulação no processo de tratamento da ETE Uberabinha. Isso, todavia, não inviabiliza sua utilização entre outros tipos de processos de tratamento de esgotos, por exemplo, em indústrias de produção de semicondutores, conforme testado por INAGAKI *et al*, (1999).

O melhor resultado de remoção de cor, turbidez e sulfetos totais para a hemicelulose catiônica aconteceu com uma dosagem de 10 mg/L. O aumento da dosagem para 40 mg/L para a hemicelulose catiônica teve um efeito adverso no pH 5, indicando que os flocos formados com uma dosagem maior, apesar do aumento do tamanho, são mais frágeis e quebradiços e dissolvem-se no esgoto, ou que, nesse pH mais ácido, há um prejuízo à interação entre o polímero e o coagulante.

É interessante observar que houve diminuição da concentração dos sulfetos totais com a utilização de todos os polímeros, e a menor concentração dos sulfetos totais foi da hemicelulose catiônica em 10 mg/L, devido à sua adsorção pelas cadeias do polímero (TIMHADJELT *et al*., 2009).

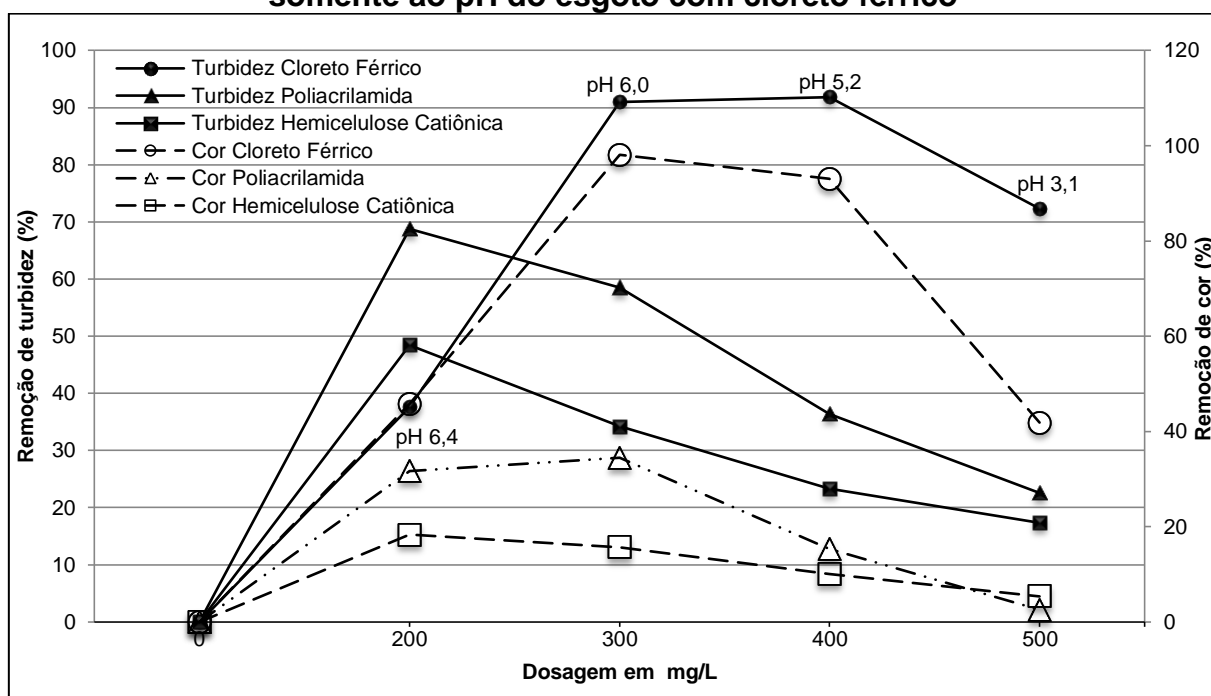
Outro ponto importante a ser observado é que os resultados do cloreto férrico num pH mais ácido foram melhores do que os sem acidificação do esgoto (Figura 20 e Figura 28), principalmente devido a menor interferência dos sulfetos totais no processo de coagulação, conforme já discutido no item 5.2.1. Não obstante, seria necessária a correção do pH antes do lançamento do esgoto no corpo receptor. A legislação ambiental brasileira exige um valor mínimo de pH de 6 (CONAMA 357/2005 e COPAM/2008). Porém, se fosse utilizado o pH em torno de 5, seria necessária uma correção de pH muito pequena e haveria possibilidade de diminuição da dosagem de cloreto férrico e do polímero, o que seria uma grande vantagem operacional e econômica. Pelo gráfico da variação de cor e turbidez com variação do pH do cloreto férrico da Figura 21, houve uma redução de 38% de cor e 47% de turbidez apenas com a redução do pH de 6,4 (sem correção) para um pH de 4,8, o que sugere a possibilidade de redução da dosagem do coagulante com o

ajuste do pH.

### 5.3. Investigação da Aplicação dos Polímeros Catiônicos como Coagulantes

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) e Bolto (1995), os polímeros catiônicos também podem ser utilizados como coagulantes, devido à sua capacidade de neutralização das cargas superficiais e adsorção dos coloides. Dessa forma, os polímeros hemicelulose catiônica e poliacrilamida catiônica foram investigados como coagulantes em comparação ao cloreto férrico. A Figura 29 mostra os resultados comparativos de turbidez, cor e pH do esgoto da ETE Uberabinha após o ensaio de *jar-test* com a utilização das dosagens crescentes dos polímeros catiônicos de hemicelulose e poliacrilamida em comparação com o cloreto férrico. A turbidez do esgoto coletado após o reator UASB era de 68,8 NTU; a cor 833,5 uC; o pH 7,0 e a temperatura de 28,0 °C.

**Figura 29: Resultados de turbidez, cor e pH do teste comparativo entre os polímeros catiônicos utilizados como coagulantes em comparação com o cloreto férrico em dosagens crescentes. O pH final dos polímeros manteve-se em torno de 7 em todos os testes. O resultado de pH do gráfico refere-se somente ao pH do esgoto com cloreto férrico**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela Figura 29, observa-se que, numa dosagem inicial de 200 mg/L, os polímeros reduziram a turbidez e a cor do esgoto, não obstante, com o aumento da dosagem deles, houve aumento da turbidez e da cor. Isso pode ter acontecido devido ao aumento exagerado dos flocos com o aumento da dosagem dos polímeros. Os flocos formados eram muito grandes, mas frágeis e quebradiços, assim dissolviam-se no esgoto, o que aumentou a cor e a turbidez do esgoto final. Outra desvantagem operacional da utilização dos polímeros como coagulantes seria o alto custo (Bolto, 1995). No entanto, no caso do polímero catiônico de hemicelulose, existe a vantagem da recuperação dos detritos de palha de milho descartados na natureza, num coagulante biodegradável e menos tóxico que a poliacrilamida, o qual gera menos resíduos químicos, como no caso do uso do cloreto férrico, e minimiza os custos com o passivo ambiental (RIBEIRO e GRATÃO, 2000).

Os melhores resultados de redução de cor e turbidez com o aumento da dosagem foram os do cloreto férrico, porém, os flocos formados foram pequenos, o que poderia prejudicar a flotação deles. Assim, é necessária a adição dos auxiliares poliméricos para aumentar o tamanho e a firmeza dos flocos (CETESB, 1973; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

## 6. CONCLUSÕES

O aumento da dosagem do cloreto férrico, nos testes de jarros com o esgoto da ETE Uberabinha sem a utilização de polímeros, melhorou a remoção da cor e da turbidez do esgoto, no entanto os flocos formados foram menores e mais frágeis do que os formados com a associação do coagulante com os polímeros catiônicos de poliacrilamida e hemicelulose catiônica.

A investigação do poliestireno sulfonado proveniente da reciclagem química do poliestireno de copos plásticos descartáveis, utilizado como auxiliar de coagulação no esgoto industrial e doméstico da ETE Uberabinha, não demonstrou eficiência quanto à remoção da turbidez e da cor. A carga negativa do polímero parece re-estabilizar os coloides do esgoto, assim prejudica o processo de coagulação e, em consequência, aumenta os resultados de turbidez e cor do esgoto. O aumento da dosagem do polímero aumentou a turbidez e a cor do esgoto, mesmo em dosagens baixas em torno de 1 mg/L. Os resultados apresentados, neste novo trabalho, foram diferentes dos encontrados em trabalhos anteriores, nos quais o poliestireno sulfonado foi investigado como auxiliar de coagulação em esgotos domésticos e apresentou bons resultados quanto à remoção de cor e turbidez. O esgoto da ETE Uberabinha é proveniente de fontes diversas com compostos químicos muito variados e de difícil previsão, portanto muito mais complexo do que o esgoto doméstico que foi testado anteriormente. Os resultados deste novo trabalho demonstram, então, que as características químicas e físicas do esgoto interferem na atuação do polímero. Contudo, não inviabilizam a utilização desse polímero reciclado de copos plásticos em outros tipos de esgotos, cujas características físico-químicas sejam favoráveis.

Os testes comparativos entre os polímeros, sem a correção do pH, demonstraram que o melhor resultado de remoção de turbidez e cor ocorreu quando utilizada a hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação numa dosagem de 40 mg/L. Mesmo em dosagens menores, em torno de 10 mg/L, a hemicelulose catiônica apresentou resultados similares a poliacrilamida comercial a 10 mg/L. As porcentagens de remoção de cor e turbidez da hemicelulose a 40 mg/L foram na ordem de 79,9% e 71,8%, respectivamente, e 10% melhores do que os resultados da poliacrilamida.

Os resultados dos testes nos quais foram utilizados os polímeros com a variação do pH do esgoto identificaram que, num pH próximo de 5, o processo de coagulação na ETE Uberabinha é favorecido. Os melhores resultados nesse pH são justificados pela diminuição da interferência dos sulfetos totais, que são liberados na forma gasosa ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ) para o ambiente, dessa forma reagem em menor proporção com o cloreto férrico. Os melhores resultados de remoção de cor, turbidez e sulfetos totais, no teste comparativo entre os polímeros no pH 5, foram encontrados nos polímeros catiônicos numa dosagem de 10 mg/L.

No teste de aplicação dos polímeros catiônicos como coagulantes, foi observado que, numa dosagem inicial de 200 mg/L, eles reduziram a turbidez e a cor do esgoto, no entanto, com o aumento da dosagem, houve também aumento da turbidez e da cor. Isso pode ter acontecido por causa do aumento exagerado dos flocos com o aumento da dosagem dos polímeros. Os flocos formados eram muito grandes, mas frágeis e quebradiços, então se dissolviam no esgoto, o que aumentou a cor e a turbidez do esgoto final. Outra desvantagem operacional da utilização dos polímeros como coagulantes seria o alto custo. No entanto, no caso do polímero catiônico de hemicelulose, existe a vantagem da recuperação dos detritos de palha de milho descartados na natureza, num coagulante biodegradável e menos tóxico, gerando menos resíduos químicos, como no caso do uso do cloreto férrico e da poliacrilamida, isso minimiza os custos com o passivo ambiental.

O polímero catiônico de hemicelulose proveniente da palha de milho pode ser utilizado no tratamento de esgotos domésticos e industriais, em substituição à poliacrilamida normalmente utilizada, seja como auxiliar de coagulação seja como coagulante.

## **7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar a redução do coagulante cloreto férrico com a utilização crescente da hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação;

Melhorar a síntese da hemicelulose catiônica para maximizar sua ação como coagulante no lugar do cloreto férrico;

Investigar uma forma de diminuição da concentração dos sulfetos totais que vão interferir no processo de flotação.



## 8. BIBLIOGRAFIA

ABBES, I. B.; BAYOUDH, S.; BAKLOUTI, M. *A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic*. Desalination, v. 204, p.198-203, 2007.

ABNT/NBR - 9648:1986, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário*. 5f, Rio de Janeiro/RJ, 1986.

ABNT/NBR - 9897:1987, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Planejamento de amostragem de efluentes lííquidos e corpos receptores*. 14f, Rio de Janeiro/RJ, 1987.

ABNT/NBR - 9898:1987, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. 22f, Rio de Janeiro/RJ, 1987.

AISSE, M.M.; JÜRGENSEN, D.; REALI, M.A.P.; PENETRA, R.G.; FLORENCIO, L.; SOBRINHO, P. A. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de flotação. In: Chernicharo, C.A.L. (Coordenador) *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Rio de Janeiro/RJ, Associação Brasileira de Engenharia Ambiental – ABES, 2001.

ARIANO, G.C. *Coagulação, floculação e flotação do efluente de reatores anaeróbios, tratando esgoto sanitário, com aplicação de diferentes dosagens de coagulante em função da variação da turbidez do esgoto afluente ao longo do dia*. 2009. 185 f. Dissertação (Mestrado-Engenharia Cível) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2009.

AWWA – EPA, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Polyelectrolytes aids to better water quality*. Chicago: AWWA, 130 f, 1972.

AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, *Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Supplies*. LETTERMAN, R.D technical editor, 5th ed., McGraw-Hill inc., 1248 f, United States of America, 1999.

AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/AMERICAN PUBLIC WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed.,1368 f., APHA/USA, 2005.

BAJDUR, W. *Application of acrylamide polymers as flocculants in sewages coagulation process*. Proceedings of ECOpole, v.2, n. 2, 291-297, 2008.

BAJDUR, W.; PAJACZKOWSKA, J.; MAKARUCHA, B.; SULKOWSKA, A.; SULKOWSKI, W.W. *Effective polyelectrolytes synthesized from expanded polystyrene wastes*. European Polymer Journal. v. 38, ed. 2, 299-304, 2002.

BAJDUR, W.; SULKOWSKI, W.W. *Application of modified polymers as polyelectrolytes, ions exchangers and sorbents*. Inzynieria I ochrona srodowiska, v. 1, p. 115, 1999.

BAUMANN, E. R. *Water quality and treatment - a handbook of public water supplies*. 3 ed., AWWA. McGraw –Hill, 654 f, 1971.

BISWAS, S.; HUANG, X.; BADGER, W. R.; NANTZ, M. H. *Nucleophilic cationization reagents*. Tetrahedron Letters, 2010.

BLACK, A. P. *Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers*. Jour. AWWA, v.57. n.12, p.1547, 1965.

BNDES - Banco Nacional do Desenvolvimento, Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/poliesti.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/poliesti.pdf)>. Acesso em: 01 jan. 2013.

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

BONGIOVANI, M. C.; MORAES, L. C. K.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B. S. S.; TAVARES, C.R. G. *Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável*. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 32, n. 2 p. 167-170, DOI: 10.4025/actascitechnol.v32i2.8238, 2010.

CAMPOS, J. R.; DI BERNARDO, L. *Uso de polímeros naturales en el tratamiento de aguas para abastecimiento*. P. 85, Cali, Colombia, Cinara, 1991.

CAMPOS, J.R.; REALI, M.A.P.; DOMBROSKI, S.A.G.; MARCHETO, M.; LIMA, M.R.A. *Tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios*. XXV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - AIDIS. Cidade do México – México, 1996.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, *Operação e manutenção de E.T.A.* São Paulo/SP, v. 2, p. 736, 1973.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. v. 1, 2ª ed., 549f, São Paulo/SP, 1978.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Técnicas de Abastecimento e Tratamento de água*. São Paulo/SP, 3 ed, p. 550, 1987.

CHERNICHARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios*. v. 5, Belo Horizonte/MG: DESA-UFMG, 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos*. v. 2, Projeto PROSAB, Belo

Horizonte/MG, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. v.6, Projeto PROSAB, Belo Horizonte, MG, 2001.

CHUANG, T. C.; HUANG, C. J.; LIU, J. C. *Treatment of Semiconductor Wastewater by Dissolved Air Flotation*. Journal of Environmental Engineering. v. 128, n. 10, p. 974-980, 2002.

CLARK, J.W.; VIESSMAN, W.; HAMMER, M. J. *Water supply and pollution control*. New York: Harper & Row, 857f, 1977.

CONAMA 357 – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação normativa conjunta COPAM/CERH-MG n.º 1, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2008.

CORREIA, J.E. *Caracterização Físico-Química e Microbiológica do Lodo Gerado na Estação de Tratamento de Esgoto Contorno*. Feira de Santana/BA. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana/BA, 2009.

DIAZ, A.; RINCON, N.; ESCORIHUELA, A.; FERNANDEZ, N.; CHACIN, E.; FORSTER, C.F. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 391 – 395, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos/SP: Editora RiMa, 2ª ed., v.1, 784 p., 2005

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. v. 1, Rio de Janeiro/RJ, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993.

DMAE - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO DE UBERLÂNDIA, Disponível em: < <http://www.dmae.mg.gov.br/esgoto.php>>. Acesso em: 16 de ago. 2010.

DREW. *Princípios de tratamento de água industrial*. 331 f, Tradução: Thomas J.Buchard; revisão técnica: Charles R. Lehwing, São Paulo: DREW Produtos Químicos, 1979.

EBRINGEROVA, A., HEINZE, T. *Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties*. *Macromolecular Rapid Communications*, 21 ed., p.542–556,

2000.

EDZWALD, J. K.; WALSH, J. P.; KAMINSKI, G. S.; AND DUNN, H. J. *Flocculation and air requirements for dissolved air flotation*. J. Am. Water Works Assoc., v. 84, p. 92-100, 1992.

EL SAMRANI, A.G.; LARTIGES, B.S.; MONTARGÈS-PELLETIER, E.; KAZPARD, V.; BARRÈS, O.; GHANBAJA *Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species*. Water Research, v. 38, p. 756-768, 1997.

ETTELT, G.A. *Activated Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation*. In: Industrial Waste Conference. Proceedings, Purdue University, Lafaiatte, Indiana, 1964.

FANG, J. M.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. *Preparations and characterization of methylated hemicelluloses from wheat straw*. Carbohydrate Polymers, 47, p. 285 - 293, 2012.

FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MARQUES, F.C.A.; CORRENTE, N.G.; MEIRELES, C.S.; CERQUEIRA, D.A.; LANDIM, A.S. *Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno*. Química. Nova, v. 31, n. 8, p. 2004-2008, 2008.

FILHO, G.R.; TOLEDO, L. C.; SILVA, L. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RUGGIERO, R. *Membranes of cellulose triacetate produced from sugarcane bagasse cellulose as alternative matrices for doxycycline incorporation*. Journal of Applied Polymer Science, v. 113, p. 3544 - 3549, 2009.

GLÓRIA, R. M. *Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos*. 2009, Dissertação (mestrado em saneamento e meio ambiente), 65 f., Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2009.

GREGORY, R. *Summary of general developments in DAF for water treatment since 1976*. In Dissolved Air Flotation, London, U.K.: CIWEM, 1997.

GUAITOLINI, A.C.B. *Estudo da remoção de fósforo de Esgotos Sanitários utilizando ensaios Jar-test para aplicação em ETE - escala real*. 2011. Monografia de conclusão de curso em química, 73 f., Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo/ES, 2011.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. *Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza*. QNEsc, SBQ, São Paulo-SP, Cadernos temáticos, Edição especial, p. 19-30, mai. 2001.

INAGAKI, Y.; KUROMIYA, M.; NOGUCHI, T.; WATANABE, H. *Reclamation of Waste Polystyrene by Sulfonation*. American Chemical Society, 1999, Langmuir, v.15, p. 4171-4175, 1999.

JEWELL, W. J.; SWITZENBAUM, M. S.; MORRIS, J. W. *Municipal Wastewater – Treatment with Anaerobic Attached Microbial Film*. Journal Water Pollution Control Federation. v. 53, n. 4, p. 482-490, 1981.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. *Tratamento de esgotos domésticos*. Rio de Janeiro/RJ: Editora Segrac, 4 ed., 932 p., 2005.

LANDIM, A. S.; MALDONADO, A. C. D.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; *Análise, estudo e verificação das propriedades do poliestireno sulfonado, (P.E.S.), como agente auxiliar alternativo de coagulação nas águas do departamento municipal de água e esgoto de Uberlândia (DMAE)*. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte/MG, Brasil, 2003.

LANDIM, A.S. *Avaliação e estudo sobre o uso de alguns polímeros como auxiliares de coagulação, floculação e flotação nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia-MG (DMAE)*. 2005. 62 f. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2005.

LANDIM, A.S.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N. *Use of polystyrene sulfonate produced from waste plastic cups as an auxiliary agent of coagulation, flocculation and flotation for water and wastewater treatment in Municipal Department of Water and Wastewater in Uberlândia/MG*. Polymer Bulletin, v. 58, p. 457 – 463, 2007.

LANDIM, A.S.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; VIEIRA, J. G.; RIBEIRO, E. A. M. *Uso de Poliestireno Sulfonado a partir de Bandejas de Alimentos Descartáveis e Peletes Comerciais no Tratamento do Esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Uberabinha do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE)*. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10º. 2009, Foz do Iguaçu/PR, Anais. Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009.

LEDO, P.G.S. *Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de moringa oleífera como coagulantes*. 2008, 123f, Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2008.

LENZ, G. F.; PERUÇO, J. D. T.; THOMAZINI, M. H.; ROCHA, E. M. S.; MOTTA, C. V.; ZARA, R. F. *Ação de polímero natural, extraído do cacto mandacaru (cereus jamacaru), no tratamento de água*. Anais do III. Encontro de Divulgação Científica e tecnológica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR campus Toledo p. 1-7, 2011.

LIMA, G. J. A. *Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto*. 2007, 154f. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2007.

LOPES, M.A. *Avaliação de diferentes coagulantes para remoção de sólidos por flotação e sedimentação de água residuária de uma indústria metal-mecânica*. 2011,

202 f. *Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos/SP, 2011.*

LUNDGREN, H. *Theory and practice of dissolved-air flotation*. Journal Filtration and Separation, v., 13, n.1, p. 24, 1976.

MACHADO, F. R. *Remoção de fósforo na unidade de flotação da estação de tratamento de esgoto*. 2007, 79f, *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2007.*

METCALF & EDDY INC. *Wastewater Engineering: Treatment disposal and reuse*. 1334 f, 3 ed., New York, Mc Graw Hill, 1991.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria 2914 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*, 2011.

MORAES, L. C. *Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável*. 138 f, *Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR, 2004.*

MÜHLE, K.; DOMASCH, K. *Stability of particle aggregates in flocculation with polymers*. Chem. Eng. Progress, v. 29, p.1-8, 1991.

NATURALTEC, Tratamento de Água, Disponível em: <<http://www.naturaltec.com.br/Tratamento-Agua-Flotador.html>>. Acesso em: 05 out. 2012.

ODEGAARD, H. *Chemical Floc Formation in Wastewater Treatment - An Introduction*. Prog. Wat.Tech., Supl. 1, p. 103-110, Pergamon Press, 1979.

ÖZACAR, M., ŞENGİL, I. A., *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v.229, p. 85–96, 2003.

PAVANELLI G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. 2001, 216 f, *Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001*

PENETRA, R.G. *Pós-tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB)*. 1998, 140f, *Dissertação - Mestrado em hidráulica e saneamento, Departamento de hidráulica e saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 1998.*

PENETRA, R.G. *Flotação aplicada ao pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio de leito expandido tratando esgoto sanitário*. 2003, 288f, *Tese de Doutorado em hidráulica e saneamento – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São*

Carlos/SP, 2003.

PINTO, F. A. C. T., BRANDÃO, C. C. S. *Avaliação do potencial da flotação por ar dissolvido sob pressão como pós-tratamento para efluentes de reatores anaeróbios de fluxo ascendente*. In: Congresso da AIDIS, XXVII, Porto Alegre - RS, 2000. Anais. Rio de Janeiro, ABES, 8p (I-001), 2000.

REN, J. L., SUN, R. C., LIU, C. F., CHAO, Z. Y., LUO, W. *Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse*. *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 91, p. 2579-2587, 2006.

REN, J.L.; LIU, F.; C.; SUN, R.C.; SHE, D.; LIU. J.C. *Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media*, e-Polymers , v. 061, p. 1-9, 2007(a).

REN, J. L., SUN, R. C., LIU, C. F., LIN, L., HE, C. H. *Synthesis and characterization of novel cationic SBC hemicelluloses with a low degree of substitution*. *Carbohydr. Polym.* v.67, p.347-357, 2007(b).

REN, J.L.; PENG, F.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CAO, Z. N.; LUO, W.; TANG, J.N. *Synthesis of cationic hemicellulosic derivatives with a low degree of substitution in dimethyl sulfoxide media*. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.109. p. 2711–2717, 2008.

RIBEIRO, M. S., GRATÃO, A. D. *Custos ambientais – o caso das empresas distribuidoras de combustíveis*. 7º Congresso Brasileiro de Custos, 2000, Recife/PE, Brasil, 2000.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. *Tratamento de água. Tecnologia atualizada*. Ed.:Edgard Blucher, 332f, São Paulo/SP, 1991.

SANTOS, E.R.D. *Emprego de polímeros em unidade piloto de floto-filtração como pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios de leito expansível tratando esgoto sanitário*. 2008. 120 f. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2008.

SANTOS, H.R. *Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação*. 2006. 331 f. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2006.

SILVA, A.M.; PINHEIRO, M.S.F.; FRANÇA, M.N. *Guia para normalização de trabalhos técnicos-científicos: projetos de pesquisa, trabalhos acadêmicos, dissertações e teses*. EDUFU, 5ª ed. Uberlândia/MG, 144 p., 2006.

SILVA, T. S. S. *Estudo de tratabilidade físico - química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto*. 1999, 87f, Dissertação de mestrado em Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.

SPERLING, M. V. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3.ed. Belo Horizonte/MG: Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 252 f, 2005.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. *A tecnologia da reciclagem de polímeros*. Quim. Nova, v. 28, n.1, p. 65 - 72, 2005.

SONG, H. *Synthesis and application of cationic starch graft polymer by using the complex initiation system*. Carbohydrate Polymers, v. 82, ed. 3, 768–771, 2010.

SOUZA, C. L. *Estudo Quantitativo e Qualitativo de Escuma Acumulada por Reatores UASB em Escala de Demonstração Tratando Esgotos Domésticos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental), 2006, 108f, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2006.

SOUZA, F.R.B. *Síntese e caracterização das hemiceluloses catiônicas, a partir do reaproveitamento da palha de milho*. 2012. 42 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2012.

SOUZA, L.C. A. *Influência da aplicação de polímero natural de fécula de mandioca como auxiliar de floculação na estação de tratamento de água nº 2 de Valinhos/SP. – estudo de caso*. VIII Exposição de Experiências Municipais em Saneamento, 34ª Assembléia Nacional, Caxias do Sul/RS, 2004.

SULKOWSKI, W.W.; WOLINSKA, A.; SZOLTYSIK, B.; BAJDUR, W. M.; SULKOWSKA, A. *Preparation and properties of flocculants derived from polystyrene waste*. Polymer Degradation and Stability, v. 90, p. 272 – 280, 2005.

SUN, R.; LAWOTHER, J. M.; BANKS, W. B. *Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses*. Carbohydrate Polymers, 29, p. 325 - 331, 1996.

TANG, H. X.; STUMM, W. *The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species – I*. Wat.Res.,v. 21, n.1, p. 115 – 121, 1987.

TATANGELO, A. L. *Aplicação de resinas catiônicas e aniônicas no tratamento de esgoto*. 2009. 55 f. Monografia Apresentada ao curso de Tecnologia em produção – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo – SP, 2009.

TIMHADJELT, L.; SERIER, A.; BOUMERDASSI, K.; SERIER, M.; AÏSSANI, Z.. *Modification of cellulose for an application in the waste water treatment*. Damage and fracture mechanics, Springer, p. 531-539, 2009.

URBAN, S. C.; VACA, M. L.; TORRES, G. *Can Vegetal Biopolymers Work as Coagulant–Flocculant Aids in the Treatment of High-Load Cosmetic Industrial Wastewaters?*, Water Air Soil Pollut., v.223, p.4925 – 4936, 2012.

VIEIRA, R. G. P.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. S. *Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose*. Carbohyd. Polym. v. 67, n. 2, p.182-189, 2007.



XAVIER, F. C. *Respostas da vida*. Pelo espírito de André Luiz. São Paulo: André Luiz, 1980.

YAPAJAKIS, C. *Polymer in backwash serves dual purpose*. Jour. AWWA, v. 74, n.8, p. 426-428, 1982.

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

WAKEMAN, R. J.; TARLETON, E. S. *Filtration: equipment selection, modeling and process simulation*. Elsevier Science, New York, p. 446, 1999.

ZETA-METER INC., Disponível em: <<http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>> Acesso em: agos. 2004.

ZHANG, J.; ZHANG, F.; LUO, Y.; YANG, H. *A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment*. Process Biochemistry, v.41, p.730 – 733, 2006.

## 9. APÊNDICE A

Tabela que originou a Figura 14 – Dosagem ideal do coagulante cloreto férrico

Planilha para ensaio de Jar -Test																		
Dados da Amostra																		
Data	29/10/2012	Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)			155,00	159,00	159,00	157,7				
Hora coleta	08:30 H	Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)			1.710,0	1.712,0	1.726,0	1.716,0				
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )			31,5			pH			7,17	7,18	7,18	7,2				
Reagentes e variáveis do teste	1			2			3			4			5			6		
Dosagem de Coagulante (mg/L)	100			200			300			400			500			600		
Turbidez fina (NTU)	117,0	118,0	118,0	77,5	78,8	79,1	38,7	38,7	38,6	10,1	9,0	9,4	2,8	3,1	2,6	33,8	34,2	33,7
Turbidez média(NTU)	117,7			78,5			38,7			9,5			2,9			33,9		
Redução de tubidez (%)	25,4			50,2			75,5			94,0			98,2			78,5		
Desvio Padrão (σ)	0,6			0,9			0,1			0,6			0,3			0,3		
Cor (uH)	1.202,0	1.199,0	1.203,0	539	539	540	253	256	258	70	70	68	60	56	58	905	905	906
Cor média (uH)	1.201,3			539			256			69			58			905		
Redução de Cor (%)	30,0			68,6			85,1			96,0			96,6			47,2		
Desvio Padrão (σ)	2,1			0,6			2,5			1,2			2,0			0,6		
pH de coagulação	6,8	6,8	6,8	6,6	6,6	6,6	6,4	6,4	6,4	6,0	6,0	6,0	5,5	5,5	5,5	4,1	4,1	4,1
pH médio	6,8			6,6			6,4			6,0			5,5			4,1		
Desvio Padrão (σ)	0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Tamanho dos flocos (P/M/G)	P			M			M			M			M			P		
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																		

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela que originou a Figura 16 – Dosagem ideal do poliestireno sulfonado utilizado como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**

Planilha para ensaio de Jar -Test																								
Dados da Amostra																								
Data	16/11/2012	Origem da amostra				ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		95,10	101,00	97,50	97,9										
Hora coleta	08:30 H	Tipo de amostra				PÓS UASB			Cor (uH)		951,00	957,00	959,00	955,7										
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )				28,0			pH		7,01	7,02	7,02	7,0										
Reagentes e variáveis do teste	1				2				3				4				5				6			
Dosagem do polímero (mg/L)	0				1				10				20				40				60			
Turbidez fina (NTU)	35,0	35,2	34,9	38,5	39,0	39,3	46,0	47,0	46,2	46,5	47,4	47,6	48,2	48,6	48,4	51,1	51,2	51,3						
Turbidez média(NTU)	35,0				38,9				46,4				47,2				48,4				51,2			
Redução de tubidez (%)	64,2				60,2				52,6				51,8				50,5				47,7			
Desvio Padrão (σ)	0,2				0,4				0,5				0,6				0,2				0,1			
Cor (uH)	413	416	424	431	425	430	533	531	533	550	546	555	548	548	551	565	566	568						
Cor média (uH)	418				429				532				550				549				566			
Redução de Cor (%)	56,3				55,1				44,3				42,4				42,6				40,7			
Desvio Padrão (σ)	5,7				3,2				1,2				4,5				1,7				1,5			
pH de coagulação	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6						
pH médio	6,6				6,6				6,6				6,6				6,6				6,6			
Desvio Padrão (σ)	0,0				0,0				0,0				0,0				0,0				0,0			
Tamanho dos flocos (P/M/G)	M				M				M				M				M				M			
Polímero	Branco				Poliestireno sulf.				Poliestireno sulf.				Poliestireno sulf.				Poliestireno sulf.				Poliestireno sulf.			
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																								

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 17 – Dosagem ideal da hemicelulose catiônica utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	14/11/2012	Origem da amostra				ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		88,50	88,60	88,40	88,5						
Hora coleta	08:30 H	Tipo de amostra				PÓS UASB			Cor (uH)		1.021,00	1.014,00	994,00	1.009,7						
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )				27,5			pH		6,84	6,83	6,84	6,8						
Reagentes e variáveis do teste	1				2			3			4			5			6			
Dosagem do polímero (mg/L)	0				1			10			20			40			60			
Turbidez fina (NTU)	30,7	30,9	31,0	30,0	30,0	30,5	26,2	26,4	26,8	22,0	21,9	22,2	16,2	16,3	16,5	16,8	16,5	17,0		
Turbidez média(NTU)	30,9				30,2			26,5			22,0			16,3			16,8			
Redução de tubidez (%)	65,1				65,9			70,1			75,1			81,5			81,1			
Desvio Padrão (σ)	0,2				0,3			0,3			0,2			0,2			0,3			
Cor (uH)	345	347	349	330	330	331	285	285	287	244	246	245	200	201	202	202	201	202		
Cor média (uH)	347				330			286			245			201			202			
Redução de Cor (%)	65,6				67,3			71,7			75,7			80,1			80,0			
Desvio Padrão (σ)	2,0				0,6			1,2			1,0			1,0			0,6			
pH de coagulação	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,6	6,6	6,5	6,5		
pH médio	6,5				6,5			6,5			6,5			6,5			6,5			
Desvio Padrão (σ)	0,0				0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			
Tamanho dos flocos (P/M/G)	P				P			M			G			G			G			
Polímero	Branco				Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																				

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 19 – Dosagem ideal da poliacrilamida utilizada como auxiliar de coagulação em conjunto com o coagulante cloreto férrico**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	14/11/2012		Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		88,50	88,60	88,40	88,5						
Hora coleta	08:30 H		Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)		1.021,00	1.014,00	994,00	1.009,7						
Coletor	ALAN		Temp amostra (°C )			27,5			pH		6,84	6,83	6,84	6,8						
Reagentes e variáveis do teste			1			2			3			4			5			6		
Dosagem do polímero (mg/L)			0			1			10			20			40			60		
Turbidez fina (NTU)			30,7	30,9	31,0	30,6	30,9	31,0	22,0	22,0	22,3	26,0	25,9	26,2	37,8	38,0	38,0	46,6	46,4	46,7
Turbidez média (NTU)			30,9			30,8			22,1			26,0			37,9			46,6		
Redução de tubidez (%)			65,1			65,2			75,0			70,6			57,1			47,4		
Desvio Padrão (σ)			0,2			0,2			0,2			0,2			0,1			0,2		
Cor (uH)			345	347	349	326	325	325	258	259	260	302	301	302	414	430	430	548	547	547
Cor média (uH)			347			325			259			302			425			547		
Redução de Cor (%)			65,6			67,8			74,3			70,1			57,9			45,8		
Desvio Padrão (σ)			2,0			0,6			1,0			0,6			9,2			0,6		
pH de coagulação			6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,6	6,6	6,5	6,5
pH médio			6,5			6,5			6,5			6,5			6,5			6,5		
Desvio Padrão (σ)			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Tamanho dos flocos (P/M/G)			P			P			G			G			G			G		
Polímero			Branco			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida		
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																				

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela que originou a Figura 20 – Resultados de cor e turbidez do teste comparativo entre as dosagens ideais dos polímeros. O Branco é o resultado do cloreto férrico sem polímero, P.S.S. e o poliestireno sulfonado, H. catiônica é a hemicelulose catiônica e P. acrilamida é a poliacrilamida**

Planilha para ensaio de Jar -Test																
Dados da Amostra																
Data	29/11/2012	Origem da amostra				ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		64,40	67,80	68,40	66,9		
Hora coleta	08:20 H	Tipo de amostra				PÓS UASB			Cor (uH)		810,00	805,00	832,00	815,7		
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )				28,0			pH		6,80	6,77	6,77	6,8		
Reagentes e variáveis do teste	1			2			3			4			5			
Dosagem do polímero (mg/L)	0			1			10			40			10			
Turbidez fina (NTU)	35,1	35,1	34,9	34,9	34,9	35,0	27,6	27,8	27,9	18,8	18,8	18,9	23,5	23,7	23,8	
Turbidez média (NTU)	35,0			34,9			27,8			18,8			23,7			
Redução de tubidez (%)	47,6			47,8			58,5			71,8			64,6			
Desvio Padrão (σ)	0,1			0,1			0,2			0,1			0,2			
Cor (uH)	275	275	276	286	286	287	257	256	256	164	164	164	232	233	233	
Cor média (uH)	275			286			256			164			233			
Redução de Cor (%)	66,2			64,9			68,6			79,9			71,5			
Desvio Padrão (σ)	0,6			0,6			0,6			0,0			0,6			
pH de coagulação	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	
pH médio	6,3			6,3			6,3			6,3			6,3			
Desvio Padrão (σ)	0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			
Tamanho dos flocos (P/M/G)	P			P			M			M			G			
Polímero	Branco			P. sulfonado			Hemicelulose catiônica			Hemicelulose catiônica			Poliacrilamida			
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 21 – Resultados de turbidez, cor e sulfetos totais do esgoto após o ensaios de *jar-test* utilizando o cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	26/11/2012		Origem da amostra			ETE UBERABINHA		Turbidez (NTU)		58,80	60,30	63,60	60,9							
Hora coleta	08:00 H		Tipo de amostra			PÓS UASB		Cor (uH)		835,00	823,00	830,00	829,3							
Coletor	ALAN		Temp amostra (°C )			27,0		pH		6,82	6,86	6,83	6,8							
Reagentes e variáveis do teste			1			2			3			4			5			6		
Dosagem de Coagulante (mg/L)			200			200			200			200			200			200		
Dosagem do ácido ou base			1,3 mL de HCl 6N			1,1 mL de HCl 6N			0,8 mL de HCl 6N			0,00			2 mL de NaOH 5N			3 mL de NaOH 5N		
Turbidez final (NTU)			38,2	35,8	36,4	7,0	6,9	6,8	8,5	8,7	8,6	12,9	12,7	13,0	16,7	16,8	16,9	28,7	29,0	29,2
Turbidez média (NTU)			36,8			6,9			8,6			12,9			16,8			29,0		
Redução de tubidez (%)			39,6			88,7			85,9			78,9			72,4			52,4		
Desvio Padrão (σ)			1,2			0,1			0,1			0,2			0,1			0,3		
Cor (uH)			356	356	359	93	93	94	81	82	82	148	150	150	298	299	302	438	438	438
Cor média (uH)			357			93			82			149			300			438		
Redução de Cor (%)			57,0			88,7			90,2			82,0			63,9			47,2		
Desvio Padrão (σ)			1,7			0,6			0,6			1,2			2,1			0,0		
pH de coagulação			4,2	4,2	4,2	4,8	4,8	4,8	5,7	5,7	5,7	6,4	6,4	6,4	7,8	7,9	7,9	8,9	8,9	8,9
pH médio			4,2			4,8			5,7			6,4			7,9			8,9		
Desvio Padrão (σ)			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Sulfetos totais (mg/L)			0,20			0,80			2,80			4,60			6,80			12,40		
Tamanho dos flocos (P/M/G)			P			M			M			M			P			P		
CONCENTRAÇÃO DE SULFETOS TOTAIS PELO STANDARD METHODS, MÉTHODS IODOMÉTRICO MÉTODO 4500 S <sup>2-</sup> F																				
CONCENTRAÇÃO DOS SULFETOS TOTAIS DA AMOSTRA 17,2 MG/L																				
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																				

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 25 – Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando o poliestireno sulfonado como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**

Planilha para ensaio de Jar -Test																		
Dados da Amostra																		
Data	27/11/2012		Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)			70,00	70,10	70,30	70,1			
Hora coleta	08:30 H		Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)			870,00	875,00	856,00	867,0			
Coletor	ALAN		Temp amostra (°C )			27,0			pH			6,77	6,77	6,78	6,8			
Reagentes e variáveis do teste	1			2			3			4			5			6		
Dosagem de Polímero (mg/L)	1			1			1			1			1			1		
Dosagem do ácido ou base	1,8 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			0,8 mL de HCl 6N			0,00			2 mL de NaOH 5N			3 mL de NaOH 5N		
Turbidez fina (NTU)	7,5	7,5	7,5	4,9	5,1	5,1	11,4	11,5	11,4	30,1	30,0	30,1	50,4	50,6	51,0	54,3	54,9	54,5
Turbidez média(NTU)	7,5			5,1			11,4			30,1			50,7			54,6		
Redução de tubidez (%)	89,3			92,8			83,7			57,1			27,8			22,2		
Desvio Padrão (σ)	0,0			0,1			0,1			0,1			0,3			0,3		
Cor (uH)	73	72	72	44	44	43	99	101	101	284	286	287	828	835	835	945	944	943
Cor média (uH)	72			44			100			286			833			944		
Redução de Cor (%)	91,7			95,0			88,4			67,1			4,0			-8,9		
Desvio Padrão (σ)	0,6			0,6			1,2			1,5			4,0			1,0		
pH de coagulação	3,5	3,6	3,4	5,2	5,2	5,1	5,6	5,6	5,6	6,3	6,3	6,3	7,8	7,8	7,8	8,9	8,9	8,9
pH médio	3,5			5,2			5,6			6,3			7,8			8,9		
Desvio Padrão (σ)	0,1			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Tamanho dos flocos (P/M/G)	M			M			M			M			P			P		
Polímero	Poliestireno			Poliestireno			Poliestireno			Poliestireno			Poliestireno			Poliestireno		
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																		
DOSAGEM DE CLORETO FÉRRICO EM TODAS AS CUBAS: 200 MG/L																		

**Fonte: Elaborada pelo autor.**



**Tabela que originou a Figura 26 – Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando a hemicelulose catiônica como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	27/11/2012	Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)			71,00	71,00	67,40	69,8						
Hora coleta	12:40 H	Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)			954,00	937,00	940,00	943,7						
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )			28,5			pH			6,75	6,73	6,71	6,7						
Reagentes e variáveis do teste	1			2			3			4			5			6				
Dosagem de Polímero (mg/L)	10			10			10			10			10			10				
Dosagem do ácido ou base	1,8 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			0,8 mL de HCl 6N			0,00			2 mL de NaOH 5N			3 mL de NaOH 5N				
Turbidez fina (NTU)	40.9	41,1	40,8	6,0	6,0	6,0	14,1	14,0	14,0	31,4	31,4	31,9	36,1	36,5	37,0	39,0	39,6	40,3		
Turbidez média(NTU)	41,0			6,0			14,0			31,6			36,5			39,6				
Redução de tubidez (%)	41,3			91,4			79,9			54,8			47,7			43,2				
Desvio Padrão (σ)	0,2			0,0			0,1			0,3			0,5			0,7				
Cor (uH)	407	408	408	70	71	72	129	129	130	335	336	337	1013	1015	1019	1242	1241	1239		
Cor média (uH)	408			71			129			336			1016			1241				
Redução de Cor (%)	56,8			92,5			86,3			64,4			-7,6			-31,5				
Desvio Padrão (σ)	0,6			1,0			0,6			1,0			3,1			1,5				
pH de coagulação	3,5	3,6	3,6	5,0	5,1	5,0	5,8	5,8	5,8	6,3	6,4	6,4	7,8	7,9	7,9	8,7	8,7	8,7		
pH médio	3,6			5,0			5,8			6,4			7,9			8,7				
Desvio Padrão (σ)	0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0				
Tamanho dos flocos (P/M/G)	M			M			M			M			P			P				
Polímero	Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.			Hemicelulose catiôn.				
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																				
DOSAGEM DE CLORETO FÉRRICO EM TODAS AS CUBAS: 200 MG/L																				

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 27 – Resultados de turbidez e cor do esgoto após o ensaio de *jar-test* utilizando a poliacrilamida como auxiliar ao coagulante cloreto férrico a 200 mg/L com a variação do pH**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	27/11/2012	Origem da amostra				ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		70,10	70,00	67,40	69,2						
Hora coleta	14:40 H	Tipo de amostra				PÓS UASB			Cor (uH)		954,00	955,00	940,00	949,7						
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )				28,5			pH		6,80	6,75	6,71	6,8						
Reagentes e variáveis do teste		1			2			3			4			5			6			
Dosagem de Polímero (mg/L)		10			10			10			10			10			10			
Dosagem do ácido ou base		1,8 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			0,8 mL de HCl 6N			0,00			2 mL de NaOH 5N			3 mL de NaOH 5N			
Turbidez fina (NTU)		38,0	38,4	37,9	8,7	8,5	8,6	17,5	17,4	17,8	32,4	32,2	32,4	33,5	34,0	34,5	37,8	38,5	38,9	
Turbidez média(NTU)		38,1			8,6			17,6			32,3			34,0			38,4			
Redução de tubidez (%)		44,9			87,6			74,6			53,3			50,8			44,5			
Desvio Padrão (σ)		0,3			0,1			0,2			0,1			0,5			0,6			
Cor (uH)		375	379	377	89	88	90	160	160	161	391	391	392	916	922	925	1290	1298	1293	
Cor média (uH)		377			89			160			391			921			1294			
Redução de Cor (%)		60,3			90,6			83,1			58,8			3,0			-36,2			
Desvio Padrão (σ)		2,0			1,0			0,6			0,6			4,6			4,0			
pH de coagulação		3,7	3,7	3,7	5,1	5,1	5,0	5,9	5,9	5,9	6,4	6,4	6,4	7,9	8,1	7,9	8,8	8,8	8,8	
pH médio		3,7			5,1			5,9			6,4			8,0			8,8			
Desvio Padrão (σ)		0,0			0,0			0,0			0,0			0,1			0,0			
Tamanho dos flocos (P/M/G)		M			M			M			M			P			P			
Polímero		Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			Poliacrilamida			
P = PEQUENO; M = MÉDIO, G = GRANDE.																				
DOSAGEM DE CLORETO FÉRRICO EM TODAS AS CUBAS: 200 MG/L.																				

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 28 – Resultados comparativos de turbidez, cor e sulfetos totais dos polímeros: poliestireno sulfonado (P.S.S), hemicelulose catiônica (H.catiônica) e poliacrilamida e o Branco (cloreto férrico) no pH 5**

Planilha para ensaio de Jar -Test																				
Dados da Amostra																				
Data	28/11/2012	Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)			87,90	88,50	86,40	87,6						
Hora coleta	12:40 H	Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)			1.019,00	997,00	956,00	990,7						
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )			28,0			pH			6,87	6,86	6,86	6,9						
Reagentes e variáveis do teste	1			2			3			4			5							
Dosagem de Coagulante (mg/L)	200			200			200			200			200							
Dosagem de Polímero (mg/L)	0			1			10			40			10							
Dosagem do ácido ou base	1,3 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N			1,3 mL de HCl 6N							
Turbidez final (NTU)	5,8	6,0	6,0	8,5	8,2	8,5	5,3	5,4	5,8	8,7	8,6	9,0	5,0	4,9	5,2					
Turbidez média	5,9			8,4			5,5			8,8			5,1							
Redução de turbidez(%)	93,2			90,4			93,7			90,0			94,2							
Desvio Padrão	0,1			0,2			0,3			0,2			0,2							
Cor-uH	56	57	58	74	75	73	51	51	52	75	76	77	52	53	53					
Cor média (uH)	57			74			51			76			53							
Redução de Cor (%)	94,2			92,5			94,8			92,3			94,7							
Desvio Padrão	1,0			1,0			0,6			1,0			0,6							
pH de coagulação	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2					
pH médio	5,2			5,2			5,2			5,2			5,2							
Desvio Padrão	0,0			0,0			0,0			0,0			0,0							
Tamanho dos flocos (P/M/G)	P			P			M			M			G							
Sulfetos totaia (mg/L)	1,2			0,6			0,4			0,8			0,8							
Polímero	BRANCO			P.S.S.			H.CAT			H.CAT			Poliacrilamida							
SULFETOS TOTAIS DO ESGOTO DO DIA 11,6 MG/L																				

**Fonte: Elaborada pelo autor.**

**Tabela que originou a Figura 29 – Resultados de turbidez, cor e pH do teste comparativo entre os polímeros catiônicos utilizados como coagulantes em comparação com o cloreto férrico em dosagens crescentes. O pH final dos polímeros se manteve em torno de 7 em todos os testes. O resultado de pH do gráfico se refere somente ao pH do esgoto com cloreto férrico**

Planilha para ensaio de Jar -Test																			
Dados da Amostra																			
Data	30/11/2012	Origem da amostra				ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		65,40	69,00	72,00	68,8					
Hora coleta	12:30 H	Tipo de amostra				PÓS UASB			Cor (uH)		841,50	832,00	827,00	833,5					
Coletor	ALAN	Temp amostra (°C )				28,0			pH		6,97	6,95	6,96	7,0					
Reagentes e variáveis do teste		1			2			3			4			5			6		
Dosagem de Coagulante-mg/L		200			200			200			300			300			300		
Turbidez final-NTU		42,7	42,7	43,4	20,8	21,3	22,2	34,5	35,3	36,6	5,9	6,8	5,9	28,4	28,3	29,0	44,9	46,0	45,0
Turbidez média		42,9			21,4			35,5			6,2			28,6			45,3		
Redução de tubidez-%		37,6			68,8			48,4			91,0			58,5			34,2		
Desvio Padrão		0,4			0,7			1,1			0,5			0,4			0,6		
Cor-uH		451	452	452	521	572	614	677	679	686	18	15	15	523	541	573	699	703	709
Cor média (uH)		452			569			681			16			546			704		
Redução de Cor-%		45,8			31,7			18,3			98,1			34,5			15,6		
Desvio Padrão		0,6			46,6			4,7			1,7			25,3			5,0		
pH de coagulação		6,4	6,4	6,4	6,9	6,9	6,9	7,0	6,9	6,9	6,0	6,0	6,0	6,9	6,9	6,9	7,0	7,0	7,0
pH médio		6,4			6,9			6,9			6,0			6,9			7,0		
Desvio Padrão		0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Tamanho dos flocos P/M/G		P			M			P			M			M			P		
Polímero		Cloreto férrico			PAA			HCAT			Cloreto férrico			PAA			HCAT		

Esta tabela continua na próxima página.

Planilha para ensaio de Jar -Test																					
Dados da Amostra																					
Data	30/11/2012			Origem da amostra			ETE UBERABINHA			Turbidez (NTU)		65,40	69,00	72,00	68,8						
Hora coleta	12:30 H			Tipo de amostra			PÓS UASB			Cor (uH)		841,50	832,00	827,00	833,5						
Coletor	ALAN			Temp amostra (°C )			28,0			pH		6,97	6,95	6,96	7,0						
Reagentes e variáveis do teste				1			2			3			4			5			6		
Dosagem de Coagulante-mg/L				400			400			400			500			500			500		
Turbidez final-NTU				5,5	5,7	5,8	43,2	45,9	42,2	53,0	52,3	53,0	19,0	19,3	18,9	53,7	53,0	53,0	57,2	57,3	56,2
Turbidez média				5,7			43,8			52,8			19,1			53,2			56,9		
Redução de turbidez-%				91,8			36,4			23,3			72,3			22,6			17,3		
Desvio Padrão				0,1			1,9			0,4			0,2			0,4			0,6		
Cor-uH				55	59	61	685	714	720	750	746	751	484	480	489	781	824	834	789	785	795
Cor média (uH)				58			706			749			484			813			790		
Redução de Cor-%				93,0			15,3			10,1			41,9			2,5			5,3		
Desvio Padrão				3,1			18,7			2,6			4,5			28,2			5,0		
pH de coagulação				5,2	5,2	5,2	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1	3,1	3,1	3,1	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1	7,1
pH médio				5,2			7,0			7,1			3,1			7,0			7,1		
Desvio Padrão				0,0			0,0			0,0			0,0			0,0			0,0		
Tamanho dos flocos P/M/G				G			P			P			M			P			P		
Polímero				Cloreto férrico			PAA			HCAT			Cloreto férrico			PAA			HCAT		

Fonte: Elaborada pelo autor.

## SÍNTESE DE POLIESTIRENO SULFONADO PARA APLICAÇÕES NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDO A PARTIR DE COPOS E BANDEJAS DESCARTADAS DE POLIESTIRENO

Guímes Rodrigues Filho, Rosana M. N. de Assunção\*, Flávia C. A. Marques, Natália G. Corrente e Carla da Silva Meireles

Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Avila, 2121, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil  
Daniel A. Cerqueira

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal / Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Avila, 2121, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

Alan S. Landim

Departamento de Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia, Uberlândia – MG, Brasil

Recebido em 16/11/07; aceito em 30/6/08; publicado na web em 10/11/08

SYNTHESIS OF POLY(STYRENE SULFONATE) FROM DISCARDED POLYSTYRENE CUPS AND EXPANDED TRAYS FOR APPLICATION ON WATER TREATMENT. In the present paper, the use of poly(styrene sulfonate) (PSS), produced from discarded polystyrene materials through heterogeneous and homogeneous processes, was investigated. The use of PSS for water treatment, using a kaolin suspension as wastewater model, reduced water turbidity for all the employed materials when compared to the blank analysis, without PSS. The most efficient polyelectrolyte was PSS cups obtained by homogeneous route. The same behavior was observed for real system. The homogeneous PSS cups showed a balance between a moderate molecular weight and high anionic character that improved flocks formation and water removal turbidity.

Keywords: polystyrene post-consume; poly(styrene sulfonate); water treatment.

## INTRODUÇÃO

A reciclagem de materiais tornou-se um campo merecedor de pesquisa, desenvolvimento e aplicação de recursos, uma vez que existe um interesse ambiental e econômico na retirada de materiais descartados do meio ambiente. Neste sentido, a busca por rotas viáveis para o aproveitamento de materiais, seja em sua forma química original ou através de sua transformação química, vem sendo estudada visando encontrar mercado para seu emprego.

Os polímeros são os materiais que têm a maior contribuição para o impacto ambiental, pois vêm gradativamente substituindo materiais como vidros e metais devido sua baixa densidade e propriedades físicas e químicas versáteis. O poliestireno faz parte desta grande família de polímeros. Possui boas propriedades mecânicas e isolantes sendo empregado em vários setores como materiais descartáveis (copos, pratos, bandejas, etc), proteção para equipamentos eletrônicos e espumas para embalagens e proteção. Devido ao elevado consumo de poliestireno, o destino final observado para estes materiais são aterros e lixões, uma vez que este raramente é reciclado em sua forma original. Isto ocorre porque o processo de reciclagem não compensa economicamente, devido ao baixo preço da resina virgem.

Um caminho alternativo para o aproveitamento do poliestireno é modificá-lo quimicamente produzindo um novo material. A sulfonação do poliestireno, por exemplo, conduz à produção de um polieletrólito que pode ser empregado como aditivo para argamassas e concretos<sup>1</sup> e agente floculante no processo de tratamento de água e esgoto.<sup>2-4</sup> O tipo de aplicação depende do caráter eletrolítico do polímero, da massa molecular, do pH do meio, entre outras propriedades. Assim, devido ao elevado caráter eletrolítico do poliestireno sulfonado em certas situações ele atuará melhor como um agente dispersante,

uma vez que em certas concentrações ocorrerá geração de forças repulsivas devido às cargas negativas do PSS (Poliestireno sulfonado) adsorvido sobre as partículas do meio. Este aspecto é importante em processos de dispersão como o uso deste material como aditivo, mas indesejável no uso deste como agente floculante. Desta forma, o uso deste material no tratamento de água deve ser realizado na etapa de neutralização das cargas das partículas e, portanto, as condições do meio e a concentração do polieletrólito são fundamentais durante o processo. A neutralização das cargas é um processo fundamental durante o tratamento de água, pois permite a remoção de partículas suspensas, metais pesados e substâncias húmicas.<sup>5-7</sup>

Para modificar os materiais a condição de sulfonação pode ser modificada através de dois métodos: sulfonação homogênea e heterogênea. A escolha das condições para sulfonação é feita considerando 3 fatores: nível de sulfonação, tipo de isômero formado e rendimento da reação.<sup>8</sup> O método mais frequentemente empregado em meio homogêneo é a sulfonação do PS solubilizado em dicloroetano e o emprego do acetilsulfato, produzido pela reação do anidrido acético com o ácido sulfúrico concentrado, como agente sulfonante.<sup>8</sup> Poliestireno sulfonado com um elevado grau de sulfonação também pode ser obtido através da rota heterogênea. Neste caso, pode-se empregar o PS em pó adicionado em ácido sulfúrico concentrado (agente sulfonante) e sulfato de prata como catalisador.<sup>2,8</sup> A vantagem do uso do acetilsulfato como agente sulfonante é o emprego de baixas concentrações de ácido sulfúrico em comparação ao emprego direto do ácido sulfúrico como agente sulfonante. No entanto, a síntese em meio heterogêneo tem como vantagem o não emprego de solventes durante o processo, o que facilita a separação dos produtos finais.

Considerando os aspectos apresentados acima, neste trabalho foram avaliados poliestirenos sulfonados (PSS) produzidos a partir de duas fontes distintas de materiais descartados (copos e bandejas de PS expandido). A síntese dos polímeros foi realizada a partir de

\*e-mail: rosanassuncao@gmail.com



duas rotas: homogênea e heterogênea. Os polieletrólitos foram caracterizados através da espectroscopia na região do infravermelho e a partir da viscosimetria das soluções. O desempenho dos materiais no tratamento de água foi avaliado em dois sistemas: uma suspensão de kaolin usada como modelo de água a ser tratada, e esgoto bruto da estação de tratamento de esgoto (ETE-Aclimação, município de Uberlândia MG). A análise foi realizada com base em medidas de turbidez, considerando a água antes e após o tratamento com o coagulante primário (sulfato de alumínio ou cloreto férrico) e o polieletrólito (poliestireno sulfonado, PSS).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação do poliestireno sulfonado

O poliestireno sulfonado foi produzido a partir de 2 métodos: rota heterogênea, onde o poliestireno reagiu com ácido sulfúrico concentrado (97%) usado como agente sulfonante junto com sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) usado como catalisador conforme o descrito por Assunção *et al.*<sup>1</sup> e, rota homogênea, na qual o poliestireno previamente dissolvido em diclorometano foi sulfonado com a espécie reativa acetilsulfato, produzida pela reação do anidrido acético com ácido sulfúrico.<sup>3</sup> Para produção dos derivados sulfonados foram usados copos e bandejas expandidas de poliestireno pós-consumo.

### Determinação da viscosidade intrínseca das soluções

A massa molecular viscosimétrica dos polímeros foi obtida a partir dos resultados da medida da viscosidade intrínseca das soluções dos polímeros sem modificação e sulfonados. As medidas foram realizadas usando um viscosímetro de Ostwald em um banho termostático a 25 °C. Para polímeros sem carga como o poliestireno antes da modificação, a viscosidade reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) é uma função da concentração das soluções. Para sistemas que se comportam idealmente, esta relação é diretamente proporcional.<sup>9</sup> Neste caso, a viscosidade intrínseca pode ser determinada a partir da Equação de Huggins (1) e a massa molecular viscosimétrica a partir da relação de Mark-Houwink-Sakurada (2).

$$(\eta_{sp}/c) = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (1)$$

onde ( $\eta_{sp}/c$ ) é a viscosidade reduzida ( $\eta_{sp}$ , viscosidade específica e  $c$ , concentração),  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca,  $K_H$ , constante de Huggins.

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (2)$$

onde  $K$  e  $a$  são constantes relacionadas à interação polímero solvente em uma determinada temperatura e  $M_v$  é a massa molecular viscosimétrica.

Para polieletrólitos como o PSS, entretanto, a viscosidade apresenta um comportamento diferente. Observa-se o “efeito do polieletrólito”, no qual a viscosidade intrínseca aumenta exponencialmente com a diminuição da concentração das soluções.<sup>10</sup> Para modificar este efeito, a viscosidade do polieletrólito foi estudada na presença de um excesso de sais iônicos de baixa massa molecular. Neste caso, as interações entre os grupos polares na cadeia carbônica são suprimidas e o polieletrólito comporta-se como um polímero neutro. Neste estudo foi utilizado como sistema solvente para o PSS uma solução aquosa de NaCl 0,52 mol L<sup>-1</sup>.<sup>11</sup> O uso deste solvente permite-nos determinar a viscosidade intrínseca das soluções usando a Equação 1 e a massa molecular usando a Equação 2.

### Ensaios de tratamento de água (suspensão Kaolin) e esgoto.

A água usada para avaliar a eficiência do PSS foi uma suspensão de kaolin produzida na proporção de kaolin/água 1,0/96,0% (m/m). O processo foi avaliado através da medida da turbidez do sobrenadante após o processo de coagulação/ floculação. Foi utilizado para comparação dos resultados um floculante comercial N3100® (polímero neutro, baseado em poliácridamida de alta massa molecular de acordo com dados fornecidos pelo fabricante) empregado na estação de tratamento de água do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia – MG. A primeira etapa do processo foi realizada com o emprego de um coagulante primário, sulfato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

A suspensão de kaolin foi adicionada a provetas graduadas de 100 mL e os ensaios foram realizados com a adição de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , PSS copo e N3100 conforme detalhado na Tabela 1.

As mesmas condições experimentais foram usadas no teste com o PSS bandejas. Entretanto, devido às características dos polímeros o teste com PSS bandeja foi realizado usando concentrações inferiores. As medidas de turbidez foram realizadas após 10 min de sedimentação em um turbidímetro Tecnopon TB-1000.

### Tratamento do esgoto recolhido da estação de tratamento Aclimação – DMAE

Este teste foi realizado usando uma adaptação dos ensaios de coagulação/ floculação usados no tratamento de água em um artigo anterior.<sup>4</sup> As medidas de turbidez foram realizadas após a decantação e flotação dos resíduos na água de esgoto devido à fermentação natural deste nos frascos de Jar test. Em um frasco do Jar test foram adicionados 1 L de esgoto e 100 mg L<sup>-1</sup> de uma solução aquosa de cloreto férrico. Os polieletrólitos foram adicionados aos frascos e um frasco foi mantido como branco (sem polieletrólito). A dose ideal de polieletrólito foi 1 mg L<sup>-1</sup>, dose já empregada na rotina da estação de tratamento. Os materiais em cada frasco foram agitados a 100 rpm por 1 min e após, por 20 rpm por 5 min. As misturas foram decantadas por 15 min e, em seguida, a água intermediária entre o lodo flotado e o decantado foi recolhida e submetida a medidas de pH e turbidez. As medidas de turbidez foram realizadas em um turbidímetro Hach 2100P e de pH em um pHmetro Orion 310.

Tabela 1. Arranjo experimental para medidas de turbidez

Adições	Frasco de teste					
	branco	2	3	4	5	6
Suspensão de kaolin	X	X	X	X	X	X
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	X	X	X	X	X	X
PSScopo 20 ppm hom*		X				
PSScopo 80 ppm hom			X			
PSSbandeja 20 ppm hom				X		
PSSbandeja 40 ppm hom					X	
N3100						X

\* Polieletrólitos foram produzidos pela rota homogênea. As mesmas condições experimentais foram usadas para os polieletrólitos produzidos pela rota heterogênea.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poliestireno sulfonado produzido a partir das rotas homogênea e heterogênea usando como matéria-prima copos plásticos de PS pós-consumo apresenta-se como gel marrom no meio reacional. Ao ser precipitado a partir de uma solução aquosa com elevada concentração de cloreto de sódio forma um pó marrom que pode ser facilmente separado por filtração. O mesmo não ocorre com o poliestireno sulfonado produzido a partir de bandejas de alimentos. Após a reação, forma-se um gel branco extremamente inchado devido à elevada absorção de água. Este aspecto não é modificado durante a etapa de precipitação, a partir de soluções aquosas com elevada concentração de cloreto de sódio ainda era produzido um gel difícil de separar. A elevada solubilidade dos dois polímeros em água, no entanto, é o indicio significativo da modificação química sofrida durante a reação de sulfonação, o que pode ser observado nos espectros na região do infravermelho apresentados na Figura 1.

As principais modificações observadas são: o aparecimento de uma banda intensa em aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$ , devido ao caráter ácido do poliestireno sulfonado e, aparecimento de duas bandas em  $1046$  e  $1178\text{ cm}^{-1}$ , que são evidências da sulfonação, pois são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $-\text{SO}_2-\text{O}-$ .<sup>12</sup> Todos os polieletrólitos produzidos neste trabalho apresentam o mesmo padrão mostrado na Figura 1.

Polímeros são bons agentes auxiliares de coagulação/flotação durante o tratamento de água. No caso de polímeros com elevado caráter aniônico existe a necessidade do emprego inicial do coagulante primário na etapa de neutralização, uma vez que as partículas suspensas na água têm caráter aniônico devido à adsorção de íons

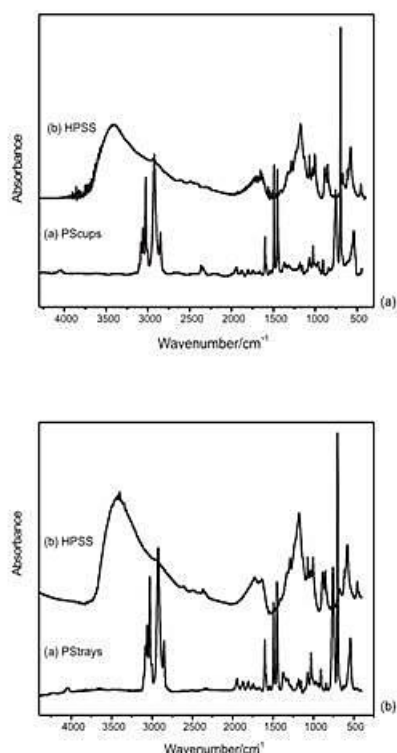
hidroxila. Neste caso, mantendo a rotina da estação de tratamento de água foi usado o sulfato de alumínio. As cargas positivas resultantes da adsorção dos íons alumínio são então neutralizadas pelo polieletrólito, levando à formação de flocos maiores que decantam mais rapidamente. O mecanismo envolvido no processo está relacionado à adsorção de partículas nos sítios adequados do polímero e/ou aprisionamento de pequenos coágulos ou flocos devido ao tamanho da cadeia polimérica. Esses mecanismos dependem da natureza dos sítios na cadeia e da massa molecular dos polímeros. A modificação química sofrida pelo poliestireno após a sulfonação pode ser observada de forma contundente devido ao aspecto apresentado pelos espectros na região do infravermelho, solubilidade em água e cor do produto. Em trabalho anterior,<sup>1</sup> observou-se que o PSS produzido pela rota heterogênea atinge de 58 a 63% de grupos sulfônicos. Este fato indica o elevado caráter aniônico deste polieletrólito.

A Tabela 2 apresenta os valores de massa molecular viscosimétrica para os polímeros antes e depois da sulfonação. Os resultados foram avaliados de forma qualitativa, uma vez que a determinação depende das concentrações das soluções e o poliestireno sulfonado obtido a partir das bandejas em forma um gel, o que dificulta a determinação da concentração exata do polímero.

Considerando os materiais de partida, o PS obtido de copos plásticos descartados (PS copo) apresenta menor massa molecular média que o PS expandido (PS bandeja) obtido de bandejas de alimentos. Esta diferença aparece nos resultados de massa molecular viscosimétrica para os polímeros sulfonados. Ambos os polímeros apresentam massa molecular elevada devido à incorporação dos grupos sulfônicos. Entretanto, o fato relevante apresentado na Tabela 2 é a diferença entre as massas molares obtidas para os polímeros produzidos pelas rotas homogênea e heterogênea independente das fontes de materiais empregados neste trabalho; observa-se um decréscimo na massa molar dos polieletrólitos produzidos a partir da rota heterogênea. Este fato pode ser explicado considerando as condições de síntese dos materiais. Na rota heterogênea a elevada quantidade de ácido sulfúrico empregado em comparação ao que é empregado na rota homogênea leva à diminuição do tamanho da cadeia e degradação do polímero mais rapidamente e, conseqüentemente, a uma diminuição na massa molar dos polieletrólitos, como observado na Tabela 2. Observa-se também que os polieletrólitos produzidos a partir das bandejas de poliestireno possuem massa molecular mais elevada, o que está de acordo com a massa molar mais elevada observada para o poliestireno das bandejas de alimento em comparação ao poliestireno dos copos plásticos.

Os resultados da aplicação do poliestireno sulfonado no tratamento de água (suspensão kaolin/água) são apresentados na Tabela 3 (A) (PSS copo) e (B) (PSS bandeja).

Os resultados apresentados na Tabela 3 (A) mostram um decréscimo na turbidez da água em relação ao branco em todos os ensaios realizados com os polieletrólitos. O principal mecanismo associado à ação do poliestireno sulfonado ocorre devido à adsorção de partículas após o primeiro estágio de neutralização com o sulfato de alumínio. A presença dos íons alumínio melhora a adsorção das partículas nos sítios iônicos da cadeia polimérica devido aos grupos



**Figura 1.** Espectros na região do infravermelho para o poliestireno de copos descartados (PS copo) e poliestireno sulfonado de copos (PSS copos) (A) e poliestireno expandido de bandejas de alimentos (PS bandeja) e poliestireno sulfonado das bandejas (PSS bandejas) (B)

**Tabela 2.** Valores de massa molecular média dos polímeros obtidas a partir de medidas viscosimétrica

Polímeros sem modificar		Polímeros sulfonados		
PS	$M_v/\text{g mol}^{-1}$	PSS	$M_v/\text{g mol}^{-1}$ (hom)	$M_v/\text{g mol}^{-1}$ (het)
Copos	104000	Copos	237788	147853
bandejas	129824	Bandejas	302724	228846



**Tabela 3.** Avaliação da eficiência de coagulação – floculação do poliestireno sulfonado produzido a partir de copos (A) e bandejas (B) descartáveis

(A) Poliestireno copos		(B) Poliestireno bandejas	
Polímeros	Turbidez/ NTU	Polímeros	Turbidez / NTU
Branco	664	Branco	654
PSS hom 20 ppm	592	PSS hom 20 ppm	589
PSS het 20 ppm	602	PSS het 20 ppm	605
PSS hom 80 ppm	417	PSS hom 40 ppm	605
PSS het 80 ppm	562	PSS het 40 ppm	620
N3100	594	N3100	593

sulfônicos. O melhor resultado observado quanto à remoção de turbidez da água ocorreu com o uso do poliestireno sulfonado de copos descartáveis produzido pela rota homogênea. Este efeito é maior com o aumento da concentração de PSS copo para 80 ppm. Neste caso, o desempenho do PSS copo é ainda superior ao polímero comercial, N3100. A eficiência na remoção de turbidez com o PSS copo atinge 37%, bastante superior aos 11,0% obtidos com o uso do polímero comercial N3100.

As partículas que estão suspensas na água de tratamento são inicialmente neutralizadas com os íons  $Al^{3+}$ . Essas partículas são atraídas fortemente pelos grupos sulfônicos presentes na cadeia polimérica. Essas interações de natureza eletrostática entre as partículas suspensas originais, o sulfato de alumínio e, por último, a interação entre os sítios carregados do polieletrólito com as partículas tratadas com o coagulante primário favorecem a coagulação, floculação e com isto a diminuição da turbidez da água.

A principal diferença entre os polieletrólitos produzidos pelas rotas homogênea e heterogênea é a massa molecular viscosimétrica média. Embora o mecanismo principal proposto para a ação do PSS no tratamento de água seja atribuído à ação de forças eletrostáticas entre as partículas e os sítios iônicos na cadeia polimérica, outro aspecto pode estar envolvido relacionado à massa molecular dos polímeros,

levando a uma ação conjunta entre o efeito eletrostático e o tamanho da cadeia polimérica que “abraça” as partículas formando flocos maiores que decantam mais rapidamente.<sup>7</sup> As diferenças encontradas na Tabela 3(A) podem ser explicadas com base na competição entre estes dois processos.

A mesma metodologia foi empregada para avaliar o comportamento do PSS produzido a partir de bandejas descartadas (Tabela 3(B)). O único parâmetro modificado foi a dosagem de PSS bandeja usada, uma vez que para o mesmo efeito observado com o PSS copo menor dosagem de PSS bandeja (20 ppm) foi necessária. Nesta condição, o desempenho do PSS bandeja preparado pela rota homogênea é similar ao observado para o polímero comercial, N3100. O emprego de concentrações superiores de PSS bandeja (40 ppm) levou a uma inversão de comportamento com um aumento da turbidez da água quando comparado com o teste feito com 20 ppm de polieletrólito. O aumento na turbidez pode ser explicado devido a um efeito de repulsão eletrostática quando se aumenta a concentração do polímero. Como resultado, ao invés de melhorar a coagulação, este efeito favorece a dispersão das partículas. Neste caso, a elevada massa molecular do polímero aumenta a contribuição de grupos aniônicos na cadeia polimérica; este efeito de concentração leva um aumento de forças eletrostáticas repulsivas e torna predominante o mecanismo por forças eletrostáticas.

Estes polieletrólitos foram avaliados no tratamento de esgoto e os resultados estão resumidos na Tabela 4.

O PSS copo produzido a partir da rota homogênea (Tabela 4 (A)) apresentou o melhor desempenho quanto à remoção de turbidez da água quando comparado ao branco com o uso apenas do coagulante primário e ao desempenho do polímero comercial N3100. Os polímeros produzidos pela rota heterogênea mostraram baixa eficiência em comparação ao branco (Tabela 4 (B)). Os resultados obtidos em um sistema real, esgoto, corroboraram aqueles encontrados usando uma suspensão de kaolin como modelo para água de tratamento. Comparações entre os polímeros obtidos pelas rotas homogênea e heterogênea mostram que o melhor desempenho do sistema é dependente do balanço entre o caráter iônico do polieletrólito e sua massa molecular. Pelos resultados apresentados o PSS de copos descartados produzido a partir da rota homogênea parece ter o balanço adequado entre um elevado caráter iônico e moderada massa molecular, o que sugere que o principal mecanismo atuando para estes polímeros envolva forças eletrostáticas.

**Tabela 4.** Turbidez final da água de esgoto tratada com os polieletrólitos produzidos pela rota homogênea (A) e rota heterogênea (B)

Parâmetros para o tratamento <sup>a</sup> de esgoto (A)		Polímeros (rota homogênea)		
		PSS Band.	PSS copos	Comercial
Concentração do coagulante** (ppm)	100	100	100	100
Concentração polieletrólito (ppm)	0	1	1	1
Turbidez (NTU)	37,7	29,6	27,3	28,9
pH de coagulação	6,18	6,23	6,24	6,30
<sup>a</sup> Turbidez inicial da água do esgoto = 58,3 NTU e pH = 6,56 ** Cloreto férrico				
Parâmetros para o tratamento <sup>b</sup> de esgoto (B)		Polímero (rota heterogênea)		
		PSS band.	PSS copos	Comercial
Concentração do coagulante** (ppm)	100	100	100	100
Concentração polieletrólito (ppm)	0	1	1	1
Turbidez (NTU)	16,1	15,5	15,0	15,2
pH de coagulação	6,18	6,23	6,24	6,30

<sup>b</sup> Turbidez inicial da água do esgoto = 42,3 NTU e pH = 7,03 \*\* Cloreto férrico

## CONCLUSÃO

O emprego de duas rotas de sulfonação, homogênea e heterogênea, tornou possível produzir poliestireno sulfonado a partir de dois materiais pós-consumo: copos e bandejas de alimentos. Os materiais originais apresentam diferentes massas moleculares o que se observa também para os produtos sulfonados. Os polieletrólitos foram testados em suspensões de kaolin onde o PSS copos apresenta melhores resultados, devido ao elevado caráter iônico do polímero que favorece o mecanismo de coagulação/floculação devido a um balanço entre a adsorção de partículas carregadas e ao “abraço” destas partículas pela cadeia polimérica. Os resultados mostraram que a massa molecular, o caráter iônico e a concentração do polímero devem ser considerados para se obter condições de bom desempenho no tratamento de água.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo programa PROAP e por tornar disponível o ‘Portal de periódicos’. N. G. Corrente agradece à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Assunção, R. M. N.; Royer, B.; Oliveira, J. S.; Rodrigues-Filho, G.; Motta, L. A. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1534.
2. Bajdur, W.; Pajaczkowska, J.; Makarucha, B.; Sulkowska, A.; Sulkowski, W. W.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 299.
3. Inagaki, Y.; Kuromiya, M.; Noguchi, T.; Watanabe, H.; *Langmuir* **1999**, *15*, 4174.
4. Landim, A. S.; Maldonado, A. C. D.; Rodrigues-Filho, G.; Assunção, R. M. N.; *7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
5. Hilal, N.; Al-Abri, M.; Moran, A.; Al-Hinai, H.; *Desalination* **2008**, *220*, 85.
6. Chang, Q.; Wang, G.; *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 4636.
7. Petzold, G.; Mende, M.; Lunkwitz, K.; Schwarz, S.; Buchhammer, H.-M.; *Colloids Surf., A* **2003**, *218*, 47.
8. Kucera, F.; Jancar, J.; *Polym. Eng. Sci.* **1988**, *38*, 783.
9. Sperling, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley: New York, 1995.
10. García, R.; Gomez, C. M.; Porcar, I.; Figueruelo, J. E.; Campos, A.; *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1723.
11. Aovalik, G.; Ozkan, A.; *Polymer* **1986**, *27*, 1277.
12. Smith, B.; *Infrared Spectral Interpretation — A Systematic Approach*, CRC Press: New York, 1998.

## **Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment**

Alan Soares Landim<sup>1,2</sup>, Guimes Rodrigues Filho<sup>1\*</sup>, Raquel Maria Ferreira Sousa<sup>1</sup>, Elaine Angélica Mundim Ribeiro<sup>1</sup>, Fúlvio Rafael Bento de Souza<sup>1</sup>, Rosana Maria Nascimento de Assunção<sup>3</sup>, Júlia Graciele Vieira<sup>1</sup>, Daniel Alves Cerqueira<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Campus Uberlândia, Instituto de Química, Grupo de Reciclagem de Polímeros, Av. João Naves de Ávila, 2121, Cx. P. 593, CEP 38.400-902, Uberlândia/MG, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia, Rua Martinésia, 245, CEP 38.400-606, Uberlândia/MG, Brazil.

<sup>3</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal, Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Rua 20, 1600, CEP 38.304-402, Ituiutaba/MG, Brazil.

<sup>4</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Rua Prof. José Seabra, SN, CEP 47.805-100, Barreiras/BA, Brazil

\*corresponding author: [guimes@ufu.br](mailto:guimes@ufu.br); [guimes.rodriguesfilho@gmail.com](mailto:guimes.rodriguesfilho@gmail.com)

### **Abstract**

Hemicelluloses were extracted from corn husk and converted into cationic hemicelluloses using 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride. The degree of substitution was determined as 0.43 from results of elemental analysis. The cationic derivative was also characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and Carbon-13 magnetic nuclear resonance. The produced polymer was employed as a coagulant aid in a sewage treatment station (STS) of the municipal department of water



and sewer (Departamento Municipal de Água e Esgoto - DMAE) in Uberlândia-Minas Gerais, Brazil, using Jar test experiments. Its performance was compared to ACRIPOL C10<sup>®</sup>, a commercial cationic polyacrylamide regularly used as a coagulant at the STS. The results showed that the cationic hemicelluloses presented similar or even superior performance when compared to ACRIPOL C10<sup>®</sup>, demonstrating that the polyelectrolytes produced from recycled corn husks can replace commercial polymers in sewage treatment stations.

**Keywords:** *cationic hemicelluloses, corn husk, flotation, sewage treatment.*

## **1. Introduction**

Due to population increase and industrialization of urban centers there is a growing demand for better effluent treatment processes in order to avoid, or at least reduce, the contamination of water bodies <sup>[1,2]</sup>. Among the alternatives for sewage treatment, the use of anaerobic reactors followed by post-treatment is widespread <sup>[3]</sup>. Chemical coagulation and coagulation followed by physical-chemical post-treatment with emphasis on dissolved air flotation (DAF) results in high efficiency on the removal of organic matter, solids in suspension and total phosphate concentration, often present in anaerobic reactor effluents.

Polyelectrolytes are among the chemicals used in the coagulation process <sup>[1,2]</sup>. Its utilization depends on what kind of effluent is being treated, for instance, a polyelectrolyte used on the treatment of domestic sewage might not work properly on treating industrial effluents, since the physicochemical characteristics of the domestic or industrial wastewater, such as pH, color, turbidity (properties that are routinely used in the sewage treatment stations as indicators of the presence of some substances, usually

colloidal, which might be removed by polymers) and predominant type of discarded substances, affect the polyelectrolyte action.

Lignocellulosic biomass can be used to produce water soluble polyelectrolytes that might present good performance on treating effluents, with the advantage of being biodegradable and aggregating value to agroindustrial waste.

Hemicelluloses are amorphous natural polymers with variable composition, for which the degree of polymerization can range from 80 to 200 (molecular weight ranging from 25 to 35 kg mol<sup>-1</sup>). Xylans are the principal component of the hemicelluloses and are composed by chains of  $\beta$ -D-xylose branched with oligosaccharides and different carbohydrates such as L-arabinose and uronic acids <sup>[4-7]</sup>.

The amorphous character and low molecular weight of hemicellulose allow a better accessibility of the polymeric chain and, consequently, lead to better reactivity when compared to other lignocellulosic compounds, such as cellulose. Also, cationic hemicellulose derivatives usually present high solubility in water, which is an important aspect of polyelectrolytes used for effluent treatment <sup>[8-10]</sup>. Considering the abundance of hemicelluloses in lignocellulosic biomass, the production and application of their derivatives are very important.

Cationic hemicellulose can be prepared by various methods <sup>[8-12]</sup>. In this paper, hemicelluloses obtained from corn husk were converted into cationic hemicelluloses by quaternization with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETA), and then used for sewage treatment at the municipal department of water and sewer (Departamento Municipal de Água e Esgoto - DMAE) in Uberlândia-Minas Gerais, Brazil. The derivative was characterized by FT-IR and Carbon-13 RMN. Also, its performance in sewage treatment was evaluated by jar-test essays in comparison to a commercial cationic polyacrylamide, ACRIPOL C10<sup>®</sup>.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Potassium hydroxide, sodium hydroxide, ethanol (98%), glacial acetic acid, hydrochloric acid, ferric chloride and dimethyl sulfoxide were purchased from Vetec. 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETA) and sodium chlorite were purchased from Sigma-Aldrich. ACRIPOL C10<sup>®</sup>, produced by Produquímica, a polyacrylamide used as a standard for comparison with cationic hemicelluloses was kindly offered by the sewage treatment station.

### 2.2. Isolation of hemicelluloses from corn husk

In order to isolate hemicelluloses, corn husk was washed with distilled water, dried at 50 °C for 24 h and stored at room temperature. Holocellulose was isolated from the lignocellulosic waste before isolating the hemicelluloses according to the procedure described by Vieira et al. (2007) <sup>[13]</sup>, as follows:

5.0 g of corn husk was mixed with 100 mL of distilled water at 75 °C. Then, 2.0 mL of acetic acid and 3.0 g of sodium chlorite were added and the system, which was kept under stirring. After every hour, the same amount of reagent was added to the system, totalizing a digestion period of 4 h. Then, the mixture was cooled to 10 °C and filtered in a fritted funnel. The fibrous residue, holocellulose, was washed with distilled water at 5 °C, presenting a whitish color at the end of the washing step. Holocellulose was dried in an oven at 105 °C for 6 h.

In order to isolate hemicelluloses, holocellulose (3.0 g) was mixed with 100 mL KOH (5%, w/w) under nitrogen atmosphere. The flask was sealed and magnetically stirred for 2 h. The mixture was filtered in a fritted funnel and the residue was washed with 50 mL KOH (5%, w/w) and with 100 mL distilled water. A solution containing

ethanol and acetic acid (1/1, v/v) was added to the filtrate in order to precipitate hemicelluloses. The precipitate was filtered in a fritted funnel and dried in an oven at 50 °C for 2 h.

### *2.3. Preparation and characterization of cationic hemicelluloses*

The cationic hemicelluloses were produced according to the procedure described by Ren et al. (2008) <sup>[9]</sup>, as follows:

Hemicelluloses (0.5 g) and distilled water (5 mL) were stirred for 30 min at 60 °C; NaOH (0.7 g) was added to the system, which was stirred for 20 min; ETA (3.46 g) was added to the system, which was stirred for 30 min; NaOH (1.1 g) was added to the system, which was stirred for 5 h at 60 °C. The mixture was cooled in ice bath and neutralized with HCl solution. The cationic hemicelluloses were precipitated with ethanol 98 % and collected in a fritted funnel.

### *2.4. Fourier transform infrared (FTIR) and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (<sup>13</sup>C NMR)*

FTIR spectra were recorded in a Shimadzu IRPrestige-21 equipment (Kyoto, Japan). The samples were pressed into KBr pellets and the spectra were obtained using twenty scans at 4 cm<sup>-1</sup> resolution, from 4400 to 400 cm<sup>-1</sup>.

<sup>13</sup>C solid state NMR spectra were measured in a Bruker DRX400/Avance, using cross polarization/magic angle spinning (CP/MAS) with high-power dipolar decoupling. The experiments were carried out at 300 K using 4 mm probes, 5000 scans and relaxation time of 4 s.

## 2.5. Degree of substitution

Elemental analysis was carried out in a Perkin Elmer equipment, model 2400 CHN Elemental Analyzer. The DS was then calculated using equation 1, according to Schwikal et al. (2006) <sup>[14]</sup>, in which %C and %N refers to the percentage carbon and nitrogen in each material, respectively.

$$DS = \frac{60 \times \%N}{14 \times \%C - 72 \times \%N} \quad (1)$$

## 2.6. Jar-test experiment

The tests with the polymers were carried out in a STS of DMAE in Uberlândia-MG (STS Uberabinha) from January to June 2010, as follows:

For each test, the effluent (50 L) was collected after passing by the upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB). The samples presented a dark aspect, which is characteristic of effluents containing oxidized organic matter, as usual in anaerobic sewage treatment.

The initial effluent was characterized according to its apparent color, turbidity and pH. Apparent color was measured in a DR 2800 (HACH<sup>®</sup>) spectrophotometer (U95 %: ± 5 Uc; K: 1.96 - uncertainty related to the color essay). Turbidity was measured in a HI98703 (HANNA<sup>®</sup>) turbidimeter (U95%: ± 0.1NTU; K: 1.96). pH was measured in a DM-2 (DIGIMED<sup>®</sup>) pHmeter (U95%: ± 0.2; K: 1.96).

Coagulation tests were carried out in a FlocControl II (Policontrol) jar-test<sup>®</sup> according to guidelines of the international standard ISO/IEC 17025:2005, as follows:

Beakers of 2 L were filled with effluent and the samples were stirred at 100 rpm for 1 minute. Ferric chloride (100, 150 and 200 mg L<sup>-1</sup>) was added to each sample, and the cationic polymer was added to the beakers (5, 10, 15 and 20 mg L<sup>-1</sup>). The mixing

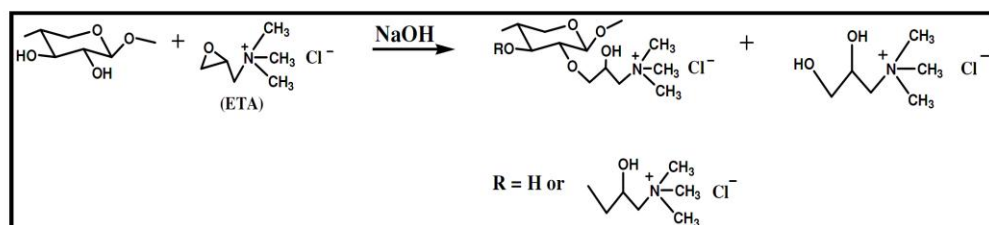


rate was reduced to 70 rpm for 2 minutes and 20 rpm for 8 minutes, after which mixing was interrupted and the effluent rested for 10 minutes. Turbidity, pH and color of the supernatant were measured. Commercial polymer ACRIPOL C10<sup>®</sup>, which is used in the routine procedures of DMAE, was used as standard polymer for comparison.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Cationic hemicelluloses

The hemicellulosic derivative presents a net positive charge due to the presence of the trimethylamonium group, which come from 2,3-epoxypropyltrimethylamonium chloride (ETA). A scheme for the production of the cationic hemicelluloses is shown in Figure 1.

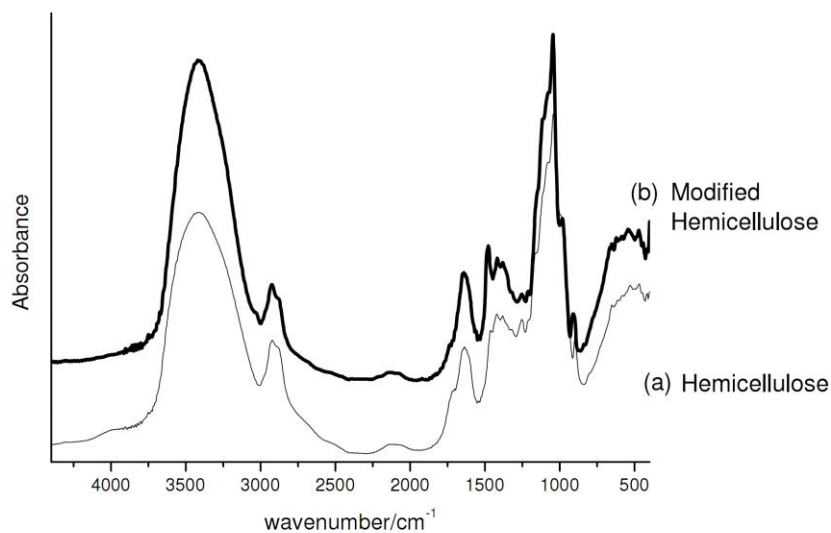


**Figure 1.** Scheme of the production of cationic hemicelluloses.

Carbon, hydrogen and nitrogen contents obtained by elemental analysis for the cationic hemicelluloses sample were 59.43 %C, 2.73 %H and 3.95 %N, respectively.

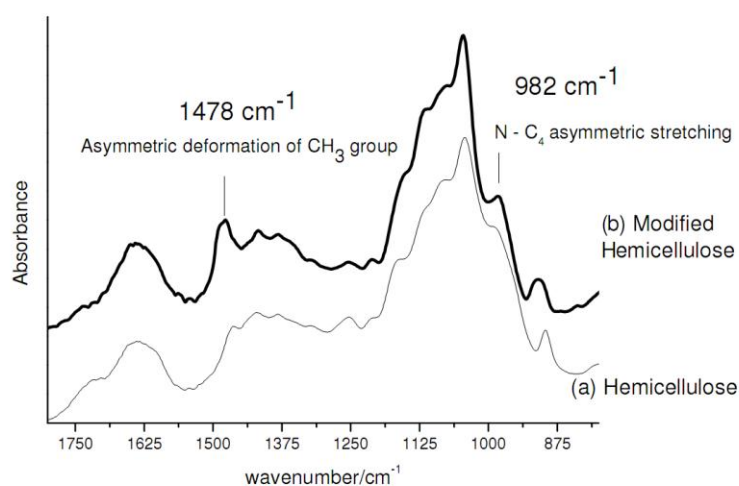
The DS of the cationic hemicelluloses calculated using equation 1 is 0.43. This value is close to the result by Ren et al. (2007) <sup>[8]</sup> who used hemicelluloses from sugarcane bagasse.

The structure of the product was confirmed by comparing the infrared spectra of hemicelluloses (Figures 2a and 3a) and modified hemicelluloses (Figures 2b and 3b).



**Figure 2.** Infrared spectra of corn husk hemicellulose (a) and modified hemicellulose (b).

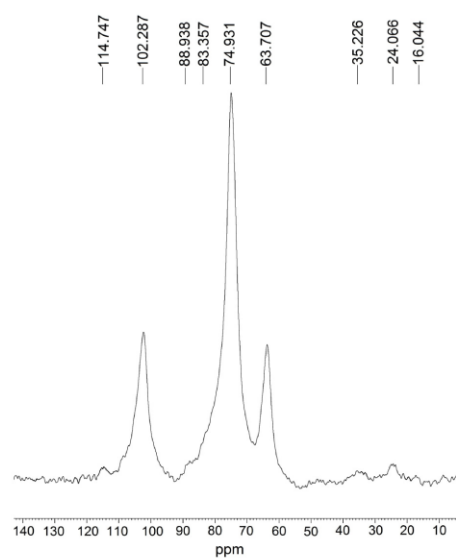
The characteristics of the spectra presented in Figure 2 are typical of lignocellulosic materials, more specifically, polysaccharides such as cellulose and hemicelluloses. The main bands observed at 3416, 2928, 1636, 1044 and 900  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the stretching of O-H bonds, the symmetrical stretching of C-H bonds, the scissoring of H-O-H bonds due to the presence of absorbed water, and the stretching of C-O bonds in ether groups and in  $\beta$ -1,4 glycosidic bonds, respectively. Bands in the region from 1480 to 1070  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the deformation of C-H bonds (1480 to 1315  $\text{cm}^{-1}$ ) and the stretching of C-O-C (1160  $\text{cm}^{-1}$ ) in sugar unities<sup>[10-12]</sup>.



**Figure 3.** Infrared spectra from 1800 to 800  $\text{cm}^{-1}$  of corn husk hemicellulose (a) and modified hemicellulose (b).

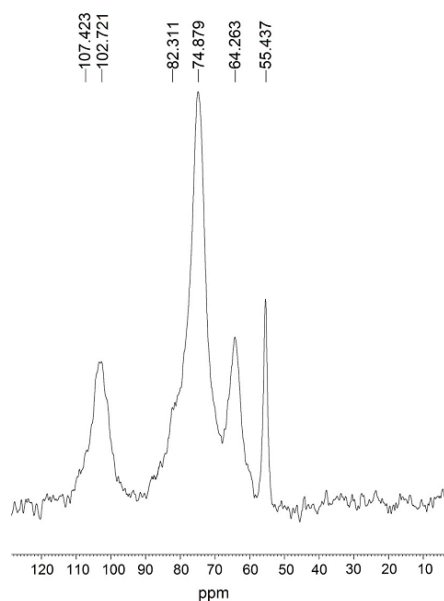
The main chemical modification of the corn husk hemicelluloses after the chemical reaction can be inferred from the region between 1800 and 800  $\text{cm}^{-1}$ , shown in Figure 3. The main differences in the FTIR spectrum are the higher relative intensity of bands in 1478  $\text{cm}^{-1}$  and 982  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the asymmetric stretching of the C-H bond in  $\text{CH}_3$  bonded to nitrogen and asymmetric stretching of the N-C<sub>4</sub> bonds, both related to the presence of  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_4\text{N}^+$  groups of the tetramethylammonium salt<sup>[10]</sup>.

$^{13}\text{C}$  NMR (CP/MAS) spectrum of natural hemicelluloses is shown in Figure 4. The chemical shifts between 63.1 ppm and 101.8 ppm are related to carbons C-1, C-4, C-3, C-2 and C-5 of the  $\beta$ -D-xylans of hemicelluloses<sup>[8]</sup>.



**Figure 4.**  $^{13}\text{C}$  solid state NMR (CP/MAS) spectrum of natural hemicelluloses.

$^{13}\text{C}$  solid state NMR (CP/MAS) spectrum of modified hemicelluloses is shown in Figure 5. This spectrum is similar to the  $^{13}\text{C}$  solid state NMR (CP/MAS) spectrum of natural hemicelluloses (Figure 4), but it is observed a chemical shift in 55.4 ppm, which is related to the carbon of quaternary groups  $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+)$  added to the hemicellulosic chains, evidencing the chemical reaction<sup>[8,11,12]</sup>.



**Figure 5.**  $^{13}\text{C}$  solid state NMR (CP/MAS) spectrum of cationic hemicelluloses.

In addition to the FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum analysis, the increase in water solubility of the hemicellulosic derivative also indicates the incorporation of ammonium groups.

### 3.2. Jar tests

Cationic polyelectrolytes may be used as primary coagulants, but their main utilization is as a coagulant aid. Thus, cationic hemicelluloses were tested as auxiliary coagulants in the treatment of sewage effluents, according to the routine procedure adopted by the STS. In this procedure, ferric chloride (100 to 200 ppm) was used as primary coagulant, while cationic hemicelluloses were used as coagulant aid. That aimed at improving the removal of suspended solids and also increasing the size of formed flocs, thus easing the separation process. Results are shown in Table 1.

**Table 1.** Experimental results of cationic hemicellulose compared to cationic polyacrylamide.

Dose (mg L <sup>-1</sup> )		Raw Sewage Characteristics								
Polymers	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Raw Sewage 1			Raw Sewage 2			Raw Sewage 3		
		Turbidity: 205.0 NTU Color: 2177.0 uC pH: 7.2			Turbidity: 97.8 NTU Color: 1255.0 uC pH: 7.0			Turbidity: 191.0 NTU Color: 2619.0 uC pH: 7.1		
		Turbidity (NTU)	Color (uC)	pH <sub>final</sub>	Turbidity (NTU)	Color (uC)	pH <sub>final</sub>	Turbidity (NTU)	Color (uC)	pH <sub>final</sub>
-	100	29.4(±0.1)	405.0(±5)	6.5(±0.2)	58.5(±0.1)	937.0(±5)	6.7(±0.2)	-	-	-
-	150	-	-	-	10.3(±0.1)	121.0(±5)	6.2(±0.2)	36.0(±0.1)	464.3(±5)	6.5(±0.2)
-	200	-	-	-	-	-	-	18.8(±0.1)	311.0(±5)	6.3(±0.2)
<b>Polyacrylamide</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	100	25.2(±0.1)	506.0(±5)	6.5(±0.2)	51.0(±0.1)	897.0(±5)	6.7(±0.2)	-	-	-
5	150	-	-	-	10.1(±0.1)	128.0(±5)	6.1(±0.2)	35.1(±0.1)	517.0(±5)	6.4(±0.2)
10	150	-	-	-	-	-	-	25.5(±0.1)	332.0(±5)	6.5(±0.2)
10	200	-	-	-	-	-	-	18.6(±0.1)	290.5(±5)	6.3(±0.2)
<b>Cationic Hemicelluloses</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	100	25.3(±0.1)	426.0(±5)	6.5(±0.2)	51.9(±0.1)	894.0(±5)	6.6(±0.2)	-	-	-
5	150	-	-	-	8.76(±0.1)	116.0(±5)	6.1(±0.2)	33.5(±0.1)	494.0(±5)	6.4(±0.2)
10	150	-	-	-	-	-	-	25.1(±0.1)	344.0(±5)	6.5(±0.1)
10	200	-	-	-	-	-	-	11.4(±0.0)	196.5(±5)	6.3(±0.0)

According to the data shown in Table 1, the reduction in turbidity and color was more effective when using the produced cationic hemicellulose as coagulation aid. The best result was observed when using 10 mg L<sup>-1</sup> of cationic hemicellulose and 200 mg L<sup>-1</sup> of ferric chloride in effluent 3, for which the reduction in color and turbidity were respectively 37% and 39% higher than the blank, i.e., the tests using only ferric chloride. Results of cationic hemicellulose were also better than the commercial polyacrylamide when considering the reduction in color and turbidity, 32.4% and 38.7%, respectively, for the same effluent.

It was also observed that there was a higher reduction of color and turbidity in all tests with effluent 2 and 3, either by increasing the dose of primary coagulant or by increasing the dose of polymer. However, the best results were obtained when combining the use of the primary coagulant (ferric chloride) and the coagulant aid (polymer).

It is possible to observe the reduction in turbidity and color, i.e., the increase in the removal of suspended solids, when cationic hemicelluloses dose is increased, which can be observed by analyzing the performance of this polyelectrolyte for sewage 3. For the same dose of ferric chloride ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) there is a higher turbidity reduction (23%) when using  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of cationic hemicellulose than when using  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (17%). These results agree with the results in which the turbidity and color reduction can be achieved by increasing the polyelectrolyte dose. That can be advantageous since it is possible to reduce the amount of primary coagulant by increasing the cationic hemicelluloses dose, which are easily handled and biodegradable.

It was observed for effluent 2 that when the dose of coagulant rises from  $100 \text{ mg L}^{-1}$  to  $150 \text{ mg L}^{-1}$  the highest reduction in color and turbidity was obtained using the produced cationic hemicelluloses ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) as coagulation aid, indicating a better interaction between the cationic hemicelluloses and ferric chloride in doses higher than  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

The results presented in Table 1 can be resumed as follows: the performance of the cationic hemicelluloses as coagulation aid is similar or superior in most of essays to polyacrylamide, used in the routine of the STS. That can be advantageous since it is possible to reduce the amount of primary coagulant by increasing the cationic hemicelluloses dose, which are easily handled and biodegradable. Moreover, it was observed an increase in floc size and sedimentation speed in all essays in which the polymers were added.

These results demonstrate that the main observed effect is due to the cationic nature of the polymers since both materials presented similar results. Thus, their main mechanism of action might be similar, i.e., the coagulant aid acts in synergy with the

primary coagulant leading to the neutralization of negative charges on suspended particles in the colloidal system, resulting in coagulation.

#### **4. Conclusion**

After comparing the performances of two cationic polymer, ACRIPOL C10<sup>®</sup> and cationic hemicelluloses produced from corn husk, the most effective reduction of turbidity and color was observed when using 10 ppm of the cationic hemicelluloses and 200 ppm of primary coagulant, indicating that the cationic hemicelluloses from recycled corn husk could replace cationic polyacrylamide, commonly used in sewage treatment stations as coagulation and flotation aid. However, it is still necessary to perform tests in pilot scale.

#### **Acknowledgments**

The authors acknowledge to FAPEMIG grant CEX-APQ 0466-08. Ribeiro and Sousa thank FAPEMIG for their scholarships, CEX-APQ 0466-08 and CEX-APQ - 6765-07, respectively. Vieira thanks FAPEMIG, for her PhD scholarship. The authors thank CAPES for PROAP and for the access to "Portal Periódicos". The authors acknowledge to Instituto de Química of the Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU) for the resources for the elemental analysis and also to Laboratório de Ressonância Magnética Multiusuário (LAREMAR) of the Universidade Federal de Minas Gerais.

#### **References**

1. Di Bernardo, L. & Dantas, A. D. B. - *"Métodos e técnicas de tratamento de água"*, RiMa, 2<sup>a</sup> ed., v.1, São Carlos (2005).
2. Bolto, B. & Gregory, J. – *Water Res.*, 41, p.2301 (2007).



3. Satyawali, Y. & Balakrishnan, M. - J. Environ. Manage., 86, p.481 (2008).
4. Ren, J. L.; Sun, R. C.; Liu, C. F.; Chao, Z. Y. & Luo, W. - Polym. Degrad. Stab., 91, p.2579 (2006).
5. Silva, S. S., Carvalho, R. R., Fonseca, J. L. C. & Garcia, R. B. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2, p. 25 (1998).
6. Fengel, D. & Wegener, G., - "*Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.*" Walter De Gruyter Inc, Germany (1984).
7. Gáspár, M., Kálmán, G. & Réczey, K., Process Biochem., 42, p.1135 (2007).
8. Ren, J. L.; Liu, C. F.; Sun, R. C.; She, D. & Liu, J. C. - E-Polymers, 61, p.01 (2007).
9. Ren, J. L.; Peng, F.; Sun, R. C.; Liu, C. F.; Cao, Z. N.; Luo, W. & Tang, J. N. - J. Appl. Polym. Sci., 109, p.2711 (2008).
10. Ren, J. L.; Peng, F.; Sun, R. C. & Kennedy, J. F. - Carbohydr. Polym., 75, p.338 (2009).
11. Liu, Z.; Ni, Y.; Fatehi, P. & Saeed, A. - Biomass Bioenergy, 35, p.1789 (2011).
12. Bigand, B.; Pinel, C.; Perez, D. S.; Rataboul, F.; Huber, P. & Petit-Conil, M., Carbohydr. Polym., 85, p. 138 (2011).
13. Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Vieira, J. G. & Oliveira, G. S. - Carbohydr. Polym., 67, p.182 (2007).
14. Schwikal, K.; Heinze, T.; Ebringerova, A. & Petzold, K. - Macromol. Symp., 232, p.49 (2006).