

12.º CONGRESSO DA ÁGUA

**16.º ENCONTRO DE ENGENHARIA
SANITÁRIA E AMBIENTAL (ENASB)**

**XVI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL (SILUBESA)**

Que futuro queremos?

**5 a 8
de março
de 2014**

Lisboa

Centro de Congressos
de Lisboa (Jardel)

INFORMAÇÕES-INScrições

www.aprh.pt/agua/residuais2014

www.apensb.org/agua/residuais2014

APRH: 218 443 428 / APESB: 218 443 849



TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE PEIXE POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO COM DIFERENTES COAGULANTES

RAQUEL O. CRISTÓVÃO (1); CIDÁLIA M. BOTELHO (2);
RAMIRO J.E. MARTINS (3); JOSÉ M. LOUREIRO (4); RUI A.R.
BOAVENTURA (5)

(1) Doutoramento; Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal; raquel.cristovao@fe.up.pt; telefone: +351225081686; Fax: +351225081674

(2) Doutoramento; Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal; cbotelho@fe.up.pt; telefone: +351225081885; Fax: +351225081674

(3) Doutoramento; Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5301-857 Bragança, Portugal; rmartins@ipb.pt; **telefone: ; Fax:**

(4) Doutoramento; Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal; loureiro@fe.up.pt; telefone: +351225081672; Fax: +351225081674

(5) Doutoramento; Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal; bventura@fe.up.pt; telefone: +351225081683; Fax: +351225081674

RESUMO

Os principais problemas ambientais das indústrias de conservas de peixe são o elevado consumo de água e o elevado conteúdo de matéria orgânica, óleos e gorduras e sais nos seus efluentes. Cada vez mais há uma necessidade de se considerar o tratamento deste tipo de efluentes de forma a que estes cumpram os requisitos de qualidade ditados pela legislação. Assim, este trabalho tem como objectivo o estudo do tratamento primário de efluentes da indústria de conservas de peixe através de um tratamento por coagulação-floculação química. Para tal, testaram-se quatro coagulantes diferentes (um orgânico e três inorgânicos) e várias concentrações de cada um deles (100, 200 e 400 mg/L), de forma a seleccionar as melhores condições do processo. Contudo, observou-se que não existe um único coagulante óptimo, tudo depende do objectivo pretendido. Entre as condições estudadas pode-se afirmar que, se o objectivo for a maximização da remoção de óleos e gorduras, a melhor opção será a utilização de 200 mg/L de cloreto de polialumínio, atingindo remoções de 99,5%. Se o pretendido for a remoção de sólidos suspensos totais, é recomendada a utilização de 400 mg/L de cloreto de ferro, obtendo remoções de 85,8%.

Palavras-chave: Indústria de conservas de peixe, tratamento de efluentes, coagulação-floculação, optimização.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de conservas de peixe trabalham com uma elevada variedade de matérias-primas (atum, sardinha, cavala, mexilhão, etc.). O principal problema ambiental deste tipo de indústrias é o volume elevado de diferentes efluentes descarregados (Riano *et al.*, 2011). As características do efluente final dependem em grande parte do processo de produção e da contribuição relativa de cada um dos efluentes produzidos, que é variável consoante a hora do dia e a altura do ano. Estes efluentes são conhecidos por terem elevadas concentrações de contaminantes orgânicos, óleos e sais e, conseqüentemente, por exercerem um forte impacto no ambiente, tornando-se difícil de lidar com este problema de uma forma sustentável (Zufia e Aurrekoetxea, 2002; Garcia-Sanda *et al.*, 2003). Por tudo isto, há a necessidade de se considerar o tratamento deste tipo de efluentes de forma a obter uma água com os requisitos de qualidade necessários para cumprir os valores limite de emissão (VLEs) para a descarga de efluentes industriais (Decreto-Lei Nº 236/98).

O primeiro passo a ser efectuado no tratamento de efluentes com estas características é tentar remover a maior parte dos sólidos suspensos neles presentes por processos físicos ou físico-químicos, como a sedimentação, processos por membranas, destabilização química, flutuação, métodos electroquímicos, entre outros. O processo físico-químico de coagulação-floculação é um dos métodos mais utilizados para o tratamento de efluentes com elevado conteúdo de óleos e gorduras (Kulik *et al.*, 2007; Zeng *et al.*, 2007). Este método baseia-se numa destabilização química da emulsão, através do cancelamento da barreira energética que existe entre as partículas de óleo. Ao adicionar um composto químico que neutraliza as cargas eléctricas, verifica-se uma repulsão das partículas. Estas partículas destabilizadas são depois aglomeradas por coalescência ou floculação e, de seguida, são separadas por decantação, flutuação, centrifugação ou

filtração. Os três grupos químicos normalmente usados para a destabilização de partículas coloidais são: sais metálicos (Rios *et al.*, 1998), ácidos (Matsumiya *et al.*, 2011) e polielectrólitos sintéticos (Pinotti e Zaritzky, 2001). A melhor opção depende do sistema em causa.

Neste trabalho, antes do tratamento por coagulação-floculação propriamente dito, foi feita uma caracterização dos efluentes de uma indústria de conservas de peixe, com a recolha de várias amostras em diferentes alturas do ano, de forma a obter uma informação correcta não só relativamente às suas propriedades, como relativamente à sua variabilidade.

Por fim, efectuou-se então o tratamento deste tipo de efluentes por coagulação-floculação química, com diferentes coagulantes e diferentes concentrações de cada um, de forma a seleccionar as melhores condições para obter as máximas eficiências de remoção de óleos e gorduras e de sólidos suspensos totais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coagulantes

O coagulante orgânico RIPOL 070, uma solução de diester de sulfosuccinato em propano-1,2 diol com 50-100% de dioctil sulfosuccinato de sódio e 10-25% de 1,2 propanodiol, foi gentilmente fornecido pela Rivaz Química, S.A.. As soluções dos 3 coagulantes inorgânicos foram fornecidas pela Quimitécnica S.A. e foram utilizadas sem qualquer purificação adicional: cloreto de ferro (FeCl_3 , 40%, densidade= 1.44 g.cm^{-3}), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 17% Al_2O_3 , densidade= 2.7 g.cm^{-3}) e cloreto de polialumínio (PAX-18, 17% Al_2O_3 , densidade= 1.36 g.cm^{-3}).

2.2 Análise das características do efluente

O efluente foi adquirido numa indústria de conservas de peixe do norte de Portugal. Foram recolhidas várias amostras em diferentes alturas do ano, à saída do processo, depois do pré-tratamento que a empresa possui (filtração e sedimentação).

Para a análise dos sólidos suspensos totais (SST), dos sólidos suspensos voláteis (SSV), do carbono orgânico dissolvido (COD), da carência química de oxigénio (CQO), da carência bioquímica de oxigénio (CBO), dos óleos e gorduras (O&G), do fósforo total (P_{total}), do azoto total solúvel ($N_{total\ solúvel}$) e do azoto amoniacal ($N_{amoniacal}$) foram utilizados os métodos padrão para a análise de águas e efluentes (APHA, 1989). Para as medições do COD, foram injectadas amostras pré-filtradas num equipamento Shimadzu 5000A Total Organic Carbon. Os valores apresentados são a média de pelo menos 2 medidas; na maioria dos casos cada amostra é injectada 3 vezes, sendo que a validação é efectuada pelo equipamento apenas se o coeficiente de variação for inferior a 2%.

O pH foi medido com um eléctrodo selectivo (Hanna Instruments HI 1230) e um medidor de pH (Hanna Instruments HI 8424) e a condutividade a 20°C foi determinada utilizando uma sonda de condutividade (WTW TetraCon 325) e um medidor de condutividade (WTW LF538).

Os aniões foram medidos por cromatografia iónica (Dionex ICS-2100), utilizando um Dionex Ionpac com as seguintes características: coluna AS 11-HC 4 x 250 mm, supressor ASRS 300 4 mm). Os catiões foram analisados também por cromatografia iónica (Dionex DX-120), utilizando um Dionex Ionpac com as seguintes características: coluna CS12A 4 x 250 mm, supressor CSRS 300 4 mm. A eluição isocrática foi feita com uma solução de 30 mM de NaOH e 20 mM de ácido metassulfanóico a um caudal de 1,5 e 1,0 mL/min para a análise dos aniões e dos catiões, respectivamente.

2.3 Testes de coagulação-floculação

Para os testes de coagulação-floculação foi utilizado um equipamento *jar-test* padrão (Jar tester JLT6, VELP Scientifica). Foram testados 4 coagulantes diferentes, 3 inorgânicos (cloreto de ferro, sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio) e um orgânico (RIPOL 070). Foram também analisadas diferentes concentrações de cada um dos coagulantes (100, 200 e 400 mg/L) ao pH do efluente bruto. Nos diferentes testes, foram colocados 300 mL de amostra de efluente em cada gobelé e foi adicionada a concentração respectiva de coagulante. O procedimento experimental consistiu numa agitação rápida a 150 rpm ($G = 435 \text{ s}^{-1}$) durante 3 minutos e, de seguida, para a formação dos flocos, o efluente foi agitado moderadamente a 20 rpm ($G = 39 \text{ s}^{-1}$) durante 15 minutos. Finalmente, procedeu-se a uma etapa de sedimentação de forma aos flocos formados se depositarem no fundo do gobelé. Os sobrenadantes obtidos foram, de seguida, caracterizados em termos de SST e O&G.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise dos efluentes de indústrias de conservas de peixe

Os efluentes das indústrias de conservas de peixe são conhecidos por terem uma composição muito variável, dependendo do tipo de peixe que está a ser processado, dos aditivos e molhos utilizados, da contribuição dos diferentes efluentes produzidos na própria indústria (efluentes de cozimento, efluentes de lavagem, etc.), etc. Assim, de forma a obter uma informação correcta sobre a variabilidade deste tipo de efluentes, foram recolhidas e analisadas várias amostras de uma indústria de conservas de peixe do norte de Portugal, durante um certo período de tempo. O Quadro 1 apresenta os resultados da caracterização e variabilidade do efluente através de valores máximos e mínimos dos vários parâmetros analisados. A partir destes resultados, foi possível verificar não só a elevada variabilidade entre amostras, mas também o

elevado conteúdo em matéria orgânica, óleos e gorduras e sais característico de efluentes de indústrias de conservas de peixe.

Quadro 1. Variação sazonal das características de um efluente de uma indústria de conservas de peixe.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	
pH	6,13	7,14	
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	4,73	24,8	
SST (mg.L ⁻¹)	324	3150	
SSV (mg.L ⁻¹)	315	2680	
COD (mg _C .L ⁻¹)	90	2342	
CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	1147	8313	
CBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	463	4569	
P _{total} (mg _P .L ⁻¹)	13	47	
N _{total solúvel} (mg _N .L ⁻¹)	21	471	
N _{amoniacal} (mgNH ₃ .L ⁻¹)	3	1059	
Óleos e gorduras (mg.L ⁻¹)	156	2808	
Aniões	F ⁻ (mg.L ⁻¹)	7	60
	Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	174	5047
	NO ²⁻ (mg.L ⁻¹)	3	355
	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	< LD*	91
	Br ⁻ (mg.L ⁻¹)	< LD	214
	NO ³⁻ (mg.L ⁻¹)	< LD	< LD
	PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	< LD	9
	Li ⁺ (mg.L ⁻¹)	0	1
Catiões	Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	86	2120
	NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	24	217
	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	5	159
	Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	7	40
	Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	60	221

*LD: Limite de detecção

3.2 Avaliação do tratamento por coagulação/floculação

Sabe-se que o tipo de coagulante e a concentração necessária para o tratamento de efluentes por coagulação/floculação depende das características do efluente (Eckenfelder, 2000).

Assim, depois de efectuada a caracterização, o efluente foi submetido a testes de coagulação-floculação com 4 coagulantes diferentes: cloreto de ferro, sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio e RIPOL 070. Foram também analisadas diferentes concentrações de cada um dos coagulantes (100, 200 e 400 mg/L) ao pH do efluente bruto. Uma vez que o composto orgânico RIPOL 070 é um coagulante normalmente utilizado na indústria do processamento de peixe, começou-se por testar este composto de forma a verificar quais as máximas remoções de SST e O&G possíveis de atingir. Ao analisar os resultados presentes no Quadro 1, verificou-se que aumentando a concentração de RIPOL 070, aumenta a degradação tanto de SST, como de O&G, atingindo remoções de 52,8% e 87,9%, respectivamente, para uma concentração de 400 mg/L, correspondendo a valores de 42 mg/L de O&G e de 120 mg/L de SST no efluente tratado.

Quadro 1. Eficiências de remoção de SST e O&G obtidas após adição de diferentes concentrações de RIPOL 070 a um efluente de conservas de peixe.

Concentração de RIPOL 070 (mg/L)	Eficiências de Remoção (%)	
	SST	O&G
100	31,5	85,8
200	34,6	87,1
400	52,8	87,9

No entanto, os sais inorgânicos são compostos muito utilizados em processos de tratamento de efluentes por coagulação/floculação, pelo que se decidiu testar também estes compostos, utilizando as mesmas concentrações seleccionadas para o RIPOL 070, de forma a ser possível fazer uma comparação mais directa entre os resultados obtidos com os diferentes compostos. Assim, após efectuar os ensaios com os sais inorgânicos seleccionados (cloreto de ferro, sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio), verificou-se uma diferença

significativa entre estes coagulantes e o coagulante orgânico em estudo. Como se pode verificar pelos Quadros 1 e 2, as remoções de O&G e de SST máximas atingidas com o composto RIPOL 070 são inferiores às remoções mínimas verificadas com os sais inorgânicos (98,4% de O&G e 62,6% de SST com 100 mg/L de cloreto de ferro).

Quadro 2. Eficiências de remoção de SST e O&G de um efluente de uma indústria de conservas de peixe com diferentes concentrações de coagulantes inorgânicos.

Coagulante	Remoção de O&G (%)			Remoção de SST (%)		
	Concentração de coagulante (mg/L)			Concentração de coagulante (mg/L)		
	100	200	400	100	200	400
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	98,8	99,4	99,0	66,5	66,5	76,4
FeCl ₃	98,4	99,2	99,2	62,6	72,4	85,8
PAX-18	99,1	99,5	98,9	76,4	80,3	68,5

Como se pode observar no Quadro 2, no tratamento do efluente com os sais inorgânicos, em geral, as eficiências de remoção aumentam com o aumento da concentração de coagulante, excepto com o cloreto de polialumínio, com o qual se apurou que a concentração óptima seria a de 200 mg/L, conseguindo remoções de 99,5 e 80,3% de O&G e SST, respectivamente. Dos 3 coagulantes inorgânicos estudados, o sulfato de alumínio mostrou ser a opção que, na sua condição óptima, leva a menores remoções de SST (76,4%) no tratamento químico de efluentes de indústrias de conservas de peixe. Relativamente à remoção de O&G, este coagulante consegue atingir boas remoções (99,4%) com uma concentração de 200 mg/L. No entanto, a esta concentração, a remoção de SST ainda é inferior (66,5%) ao valor obtido com uma concentração de 400 mg/L. Analisando também os resultados obtidos com os coagulantes cloreto de ferro e cloreto de polialumínio, verificou-se, no entanto, que não existe um único coagulante óptimo para o tratamento químico destes

efluentes. Tudo depende do que é pretendido remover no momento. Quando o objectivo é maximizar a remoção de O&G, é recomendada a utilização de 200 mg/L de cloreto de polialumínio, atingindo valores de 5.5 mg/L no efluente tratado, o que corresponde a uma remoção de 99,5%. No entanto, se o pretendido é o tratamento do efluente relativamente aos SST, a melhor opção será a utilização de 400 mg/L de cloreto de ferro, obtendo valores de O&G no efluente tratado de 36 mg/L, correspondendo a uma remoção de 85,8%.

Resultados de outros autores mostram também que a escolha do coagulante e a respectiva concentração óptima depende das propriedades do efluente a ser tratado e do objectivo pretendido. [Ginos et al. \(2006\)](#) estudaram o tratamento de dois efluentes de fábricas de azeite por coagulação/floculação, onde verificaram que acoplando lima e sulfato de ferro (na gama das g/L) com um polielectrónico catiónico (na gama dos 200-300 mg/L) atingem uma remoção de SST considerável, enquanto que a diminuição da CQO variou apenas entre 10 a 40%, dependendo dos materiais e do efluente em questão. [Aber et al. \(2010\)](#) testaram o efeito de vários tipos e dosagens de coagulantes no tratamento de efluentes de curtume por coagulação-floculação, verificando também que as condições óptimas dependiam do tratamento pretendido. Para a eliminação da CQO concluíram que o melhor coagulante seria o cloreto de ferro, numa concentração de 800 ppm, no entanto para a remoção dos sólidos totais dissolvidos a sua concentração já deveria ser aumentada para 1600 ppm. No caso da remoção da turvação do efluente, a melhor opção seria a utilização de 800 ppm de cloreto de polialumínio.

As condições óptimas encontradas neste estudo e os valores de O&G e SST atingidos no efluente mostraram que este tratamento primário por coagulação/floculação química é adequado para efluentes da indústria de conservas de peixe, originando um efluente com características apropriadas para encaminhar para um processo de tratamento secundário para a

remoção do conteúdo de matéria orgânica e posterior descarga.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o tratamento primário de efluentes da indústria de conservas de peixe por coagulação/floculação. Foram testados vários tipos de coagulantes e várias concentrações de cada um, de forma a obter as máximas eficiências de remoção de sólidos suspensos totais e de óleos e gorduras. Verificou-se, no entanto, que não existe uma só condição óptima, esta está relacionada com o principal objectivo do tratamento. Se se pretender obter a máxima remoção de óleos e gorduras de um efluente de uma indústria de conservas de peixe, deverá optar-se por fazer o tratamento químico com 200 mg/L de cloreto de polialumínio, conseguindo uma remoção de 99,5%. Se o objectivo for a eliminação dos sólidos suspensos totais presentes no efluente, a melhor escolha será a utilização de 400 mg/L de cloreto de ferro, atingindo uma remoção de 85,8%.

Este tratamento primário permite obter um efluente com características apropriadas para encaminhar para um tratamento secundário, de forma a remover o conteúdo orgânico ainda presente e, assim, cumprir os limites de descarga impostos pela legislação portuguesa.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é parcialmente financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo FEDER sob o programa COMPETE (Projecto PEst-C/eqb/LA0020/2013) e pelo projecto ValorPeixe – Valorização de subprodutos e águas residuais da indústrias de conservas de peixe, projecto em co-promoção I&DT QREN, nº 13634, financiado pelo FEDER através do POFC – Programa Operacional Factores de

Competitividade, pelos quais os autores estão agradecidos. Os autores querem também agradecer à indústria de conservas de peixe em estudo pelas amostras de efluente e à Rivaz Química (Maia, Portugal) por cederem gentilmente o coagulante orgânico RIPOL 070. A autora Raquel O. Cristóvão quer também agradecer à FCT pela sua bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/81564/2011).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aber S., Salari D., Parsa M.R. (2010). Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation-flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 162, 127-134.

APHA (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 Ed. Washington, DC., United States of America.

Eckenfelder J.W.W. (2000) *Industrial Water Pollution Control*. 3rd Ed. McGraw-Hill. Singapore.

Garcia-Sanda E., Omil F., Lema J. (2003). Clean production in fish canning industries: recovery and reuse of selected wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy* 5, 289-294.

Ginos A., Manios T., Mantzavinos D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials B* 133, 135-142.

Kulik N., Trapido M., Veressinina Y., Munter R. (2007). Treatment of surfactant stabilized oil-in-water emulsions by means of chemical oxidation and coagulation. *Environmental Technology* 28, 1345-1355.

Matsumiya K., Nakanishi K., Matsumura Y. (2011). Destabilization of protein-based emulsions by diglycerol esters of fatty acids – The importance of chain length similarity between dispersed oil molecules and fatty acid residues of the emulsifier. *Tetrahedron Letters* 25, 773-780.

Pinotti A., Zaritzky N. (2001). Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Management* 21, 535-542.

Riano B., Molinuevo B., Garcia-Gonzalez M.C. (2011). Treatment of fish processing wastewater with microalgae-containing microbiota. *Bioresource Technology* 102, 10829-10833.

Ríos G., Pazos C., Coca J. (1998). Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids Surface A* 138, 383-389.

Zeng Y., Yang C., Zhang J., Pu W. (2007) Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *Journal of Hazardous Materials* 147, 991-996.

Zufía J., Aurrekoetxea G. (2002). Integrated Processing of Fish Canning Industry Wastewater. *Journal of Aquatic Food Product Technology* 11, 303-315.