MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA MESTRADO PROFISSIONALIZANTE EM ENGENHARIA

ÊNFASE: ENGENHARIA AMBIENTAL E TECNOLOGIAS LIMPAS

TÉCNICAS APLICADAS AO TRATAMENTO E REDUÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA EMPRESA DE SANEANTES DOMISSANITÁRIOS

SILVANA DRAGO PERES QUÍMICA

Porto Alegre

2005

SILVANA DRAGO PERES

TÉCNICAS APLICADAS AO TRATAMENTO E REDUÇÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA EMPRESA DE SANEANTES DOMISSANITÁRIOS

Trabalho de Conclusão de Curso de Mestrado Profissionalizante em Engenharia, apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissionalizante com Ênfase em Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider Co-orientadora: Prof^a. Dra. Tânia Mara Pizzolato

Porto Alegre

Este trabalho de Conclusão foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em ENGENHARIA e aprovado em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Mestrado Profissionalizante em Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Orientador

Escola de Engenharia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa Dra. Tânia Mara Pizzolato

Co-Orientadora

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Carin Maria Schmitt

Coordenadora

Mestrado Profissionalizante em Engenharia

Escola de Engenharia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Tânia Hubert Ribeiro (Instituto de Química – UFRGS)

Dra. Kátia Wilberg (ULBRA)

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado (UNISC)

Dedicatória

À minha mãe e à minha avó, pelo carinho e amor a mim dispensado, e por estarem sempre presentes na minha vida, em especial à minha mãe pela incansável dedicação e apoio em todos os momentos.

Ao meu marido e ao meu filho por fazerem parte da minha vida, tornado-a mais especial a cada dia.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider, pela oportunidade, dedicação, incentivo e paciência como orientador.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dra. Tânia Mara Pizzolato, pela disposição em auxiliar.

À Alda Terres, pela sua alegria, carinho e incentivo em todos os momentos.

À amiga Cíntia Alves Neves pelas dificuldades, alegrias e conquistas compartilhadas.

À empresa que me deu a oportunidade de realizar este trabalho.

RESUMO

A empresa estudada está sediada em Porto Alegre, RS, Brasil, e fabrica produtos de limpeza. Os efluentes provêm das águas de lavagens dos tanques e misturadores de produção, recipientes utilizados na separação de matérias-primas e da lavagem do próprio piso da fábrica, onde ocorrem derramamentos de produtos. Foi implantada uma estação de tratamento de efluentes que opera por processos físico-químicos de coagulação/floculação e adsorção. Entretanto, observou-se que era ineficiente para atender aos parâmetros de qualidade de água exigidos pela legislação. Assim, o objeto deste estudo foi minimizar a geração de efluentes e aperfeiçoar a operação da estação de tratamento dos efluentes líquidos da empresa. A metodologia de trabalho consistiu na caracterização do efluente industrial; monitoramento do desempenho da estação de tratamento de efluentes, implantação de mudanças no processo produtivo para verificar a possibilidade de minimização da geração de efluentes bem como da carga poluidora, e estudo de alternativas de tratamento para melhorar a qualidade da água. Os parâmetros avaliados foram pH, DQO, DBO, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos. Os resultados demonstram que o efluente apresenta pH alcalino, uma elevada carga orgânica, é rico em nitrogênio e fósforo e possui uma alta concentração de surfactantes. Entretanto, a implantação de um sistema de produção mais limpo, através da programação prévia do processo produtivo, e aplicação de novos procedimentos durante as operações de envase, permitiu que o volume de efluentes gerados diminuísse de 8 m³/dia para 6 m³/dia. A carga de poluente na ETE baixou significativamente, resultando em maior eficiência da estação de tratamento de efluentes. Assim, foi possível atingir, exata ou aproximadamente, todos os parâmetros de emissão padrão. O estudo das alternativas de tratamento também comprovou que o tratamento físicoquímico de coagulação/floculação é mais eficiente quando seguido de um tratamento de adsorção por carvão ativado. A fotocatálise heterogênea, com aplicação de luz UV como forma de polimento ao efluente, reduz substancialmente a quantidade de matéria orgânica e surfactantes presentes no efluente. Os valores da relação DBO/DQO, para o efluente tratado, que variam de 0,29 a 0,34, demonstram a possibilidade de degradação biológica, desde que haja aclimatação ou indução dos microrganismos. Esse fato abre a possibilidade de realizar o tratamento biológico do efluente industrial, misturado ou não ao esgoto cloacal gerado na empresa.

Palavras-chave: Efluentes industriais, tratamento físico-químico, detergentes, surfactantes.

ABSTRACT

The company studied produces cleaning reagents and is located in Porto Alegre, RS, Brazil. The effluent comes from many washing operations, including equipment and ground physical-chemical treatment plant was installed. It is based on cleaning. coagulation/flocculation and activated carbon adsorption. However, the treatment operation did not reach the water quality emission standards established by the legislation. Thus, the aim of this work was to minimize the effluent generation and to improve the effluent treatment plant efficiency. The methodology consisted of characterization of the industrial effluent, evaluation of effluent treatment plant, implantation of clean technology procedures and the study of new alternatives for water quality improvement. The parameters analyzed were pH, DOO, DBO, total phosphorous, total nitrogen, oils and greases, surfactants, settable solids, and suspended solids. The results showed that the effluent presents an alkaline pH, a high organic load, is rich in nitrogen and phosphorous, and presents a high concentration of surfactants. However, the implantation of clean technology procedures, by process programming and employees training, allowed a volume reduction from 8 m³/day to 6 m³/day. The load of pollutants was significantly reduced, allowing a better performance of the effluent treatment plant. The emission treatment reached, or became very near the standard. The study of new alternatives also proved that the physical-chemical treatment of coagulation/flocculation is more efficient when followed by an activated carbon adsorption treatment. The use of the TiO₂ – photocatalysis process – reduced surfactants concentration effluent. The BOD/COD relationship, ranged from 0.29 to 0.34, showed that biological degradation is possible, provided that there is microorganism acclimatizing. This fact allows the possibility for the biological treatment of the industrial effluent to be either dumped into the general sewage generated in the company or not.

Key-words:

Industrial effluents, physical-chemical treatment, detergents, surfactants.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 OBJETIVOS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Saneantes domissanitários	20
2.2 Detergentes e tensoativos	22
2.3 Biodegradabilidade dos tensoativos	28
2.4 Técnicas de tratamento de efluentes aplicadas	29
2.4.1 Coaglação-floculação	29
2.4.2 Adsorção	32
2.4.3 Oxidação química	34
2.4.4 Processos biológicos	36
2.5 Produção mais limpa	37
2.6 Reutilização dos tensoativos	39
2.7 Considerações sobre o impacto ambiental das indústrias de detergentes	
2.8 Alguns parâmetros de qualidade de efluentes líquidos	
2.8.1 pH – Potencial de Hidrogênio	42
2.8.2 DBO – Demanda Bioquímica de Oxigêncio	
2.8.3 DQO – Demanda Química de Oxigênio	
2.8.4 Fósforo	
2.8.5 Nitrogênio	44
2.8.6 Surfactantes	44
2.8.7 Óleos e graxas	44
2.8.8 Sólidos Suspensos (SS)	45
2.8.9 Sólidos Sedimentáveis (SD)	
2.8.10 Coliformes fecais	
2.9 Legislação envolvendo uma indústria de saneantes domissanitários	46
3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EMPRESA	48
3.1 Descrição do processo produtivo	49

3.2 Descrição da estação de tratamento de efluentes	51
4 EXPERIMENTAL	55
4.1 Coleta e preservação das amostras	55
4.2 Reagentes empregados	
4.3 Monitoramento da ETE	
4.4 Estudo de alternativas para minimização e reciclagem do efluente	59
4.5 Estudo de rotas alternativas para o tratamento do efluente	59
4.5.1 Coagulação-floculação	
4.5.2 Adsorção-coagulação-floculação	
4.5. 3 Fotocatálise heterogênea	61
4.5.4 Tratamento biológico	
4.6 Análises físico-químicas e microbiológicas do efluente	61
4.7 Tratamento estatístico dos dados	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 Geração e caracterização do efluente industrial	65
5.1.1 Levantamento da quantidade de produto acabado derramado no piso	69
5.1.2 Substâncias químicas envolvidas na linha de produção	70
5.1.3 Caracterização do efluente gerado	71
5.2 Monitoramento da ETE industrial	74
5.3 Minimização da geração de efluentes no processo produtivo	88
5.4 Estudos em laboratório para melhoria da ETE	95
5.5 Considerações finais	104
CONCLUSÕES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Sal sódico de ácido palmítico: um sabão	24
Figura 2	Laurisulfato de sódio: um detergente	24
Figura 3	Alquilbenzeno sulfonado	25
Figura 4	Sulfonado de Alquilbenzeno Linear	25
Figura 5	Cloreto de aquil-dimetil-benzil-amônio	26
Figura 6	Detergente do tipo não-iônico tipo éster	26
Figura 7	Reação de sulfonação de LAB para a produção de LAS	27
Figura 8	Relação de hidrólise do Alumínio	31
Figura 9	Quadro classificação da biodegradabilidade dos despejos pela relação	
	DBO/DQO	46
Figura 10	Fluxograma do processo produtivo da empresa estudada	49
Figura 11	Lay-out da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada	52
Figura 12	Fotografia da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada	52
Figura 13	Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada	53
Figura 14	Quadro das especificações dos reagentes empregados nos tratamentos do	
	efluente	56
Figura 15	Métodos analíticos utilizados para avaliar a qualidade do efluente bruto e	
	tratado	62
Figura 16	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens de baldes	66
Figura 17	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens dos containers	66
Figura 18	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens dos pallets com	
	embalagens cheias	67

Figura 19	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens das bombonas de			
	produção			
Figura 20	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens dos pisos			
Figura 21	Fotografia da operação geradora das águas de lavagens do misturador de			
	pó			
Figura 22	Fotografia dos derramamentos provenientes do envase que se destinam ao			
	piso			
Figura 23	Fotografia do efluente gerado pela empresa de saneantes domissanitários			
Figura 24	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro pH			
Figura 25	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro DQO			
Figura 26	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro fósforo total			
Figura 27	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro nitrogênio total			
Figura 28	Monitoramento da ETE em relação ao teor de óleos e graxas			
Figura 29	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro surfactantes			
Figura 30	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis			
Figura 31	Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro sólidos suspensos			
Figura 32	Quadro resultados obtidos no controle da produção sem programação			
	prévia, primeira semana.			
Figura 33	Quadro resultados obtidos no controle da produção sem programação			
	prévia, segunda semana.			
Figura 34	Quadro resultados obtidos no controle da produção com programação			
	prévia, terceira semana.			
Figura 35	Quadro resultados obtidos no controle da produção com programação			
	prévia, quarta semana.			
Figura 36	Fotografia do efluente sendo tratado físico-quimicamente			
Figura 37	Fotografia mostrando efluente tratado físico-quimicamente por			
	coagulação-floculação			
Figura 38	Concepções de tratamento e geração de efluentes líquidos para a empresa			
	estudada			

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Remoção do ABS e do LAS por alguns processos de tratamento biológico		
Tabela 2	Escala para avaliação dos processos produtivos		
Tabela 3	Parâmetros determinados nas águas de lavagens dos principais produtos comercializados		
Tabela 4	Características do efluente equalizado gerado pela empresa no ano de 2003		
Tabela 5	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro pH sem a passagem por filtro de carvão ativado		
Tabela 6	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro pH com a passagem por filtro de carvão ativado		
Tabela 7	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro DQO sem a passagem por filtro de carvão ativado		
Tabela 8	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro DQO com a passagem por filtro de carvão ativado		
Tabela 9	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro fósforo total sem a passagem por filtro de carvão ativado		
Tabela 10	Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro fósforo total com a passagem por filtro de carvão ativado		

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro nitrogênio total sem a passagem por
filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro nitrogênio total com a passagem por
filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro óleos e graxas sem a passagem por
filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro óleos e graxas com a passagem por
filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro surfactantes sem a passagem por filtro
de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro surfactante com a passagem por filtro
de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis sem a passagem
por filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis com a passagem
por filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro sólidos suspensos sem passagem por
filtro de carvão ativado
Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de
efluentes em relação ao parâmetro sólidos suspensos com a passagem por
filtro de carvão ativado
Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto e tratado, nas semanas
sem prévia programação de produção
Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto e tratado, nas semanas
com prévia programação de produção94

Tabela 23	Carga de poluente média na estação de tratamento de efluentes	
	considerando as atividades sem programação prévia e com programação	
	prévia	95
Tabela 24	Resultados obtidos nos ensaios de coagulação-floculação; adsorção-	
	coagulação-floculação e coagulação-floculação-adsorção	97
Tabela 25	Resultados obtidos nos ensaios de coagulação-floculação seguidos por	
	adsorção por carvão ativado em pó nas quantidades crescentes de 2g/L,	
	5g/L e 10 g/L	100
Tabela 26	Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-coagulação-floculação	
	seguido de fotocatálise heterogênea com e sem aplicação de UV	101
Tabela 27	Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-coagulação-floculação	
	misturados com esgoto sanitário e inoculante bacteriano	103

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Alquilbenzeno sulfonado
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CQ	Controle de Qualidade
CAG	Carvão Ativado Granulado
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
LAB	Alquilbenzeno Linear
LAS	Alquilbezeno Sulfonado Linear
LO	Licença de Operação
MTR	Manifesto de Transportes de Resíduos
NC	Não Conformidade
N total	Nitrogênio total
NMP	Número Mais Provável
OF	Ordem de Fabricação
P total	Fósforo Total
P+L	Produção mais Limpa
PCP	Programa e Controle de Processo
SMAM	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
SISAUTO	Sistema de Automonitoramento

INTRODUÇÃO

A preocupação com os problemas ambientais decorrentes do aumento das atividades industriais e do crescimento demográfico, entre outros fatores, é cada vez maior. Uma alta concentração de poluentes está presente nas águas, no ar e no solo provocando o desequilíbrio da natureza e afetando a população mundial.

A preocupação com o crescimento da industrialização decorre da grande quantidade de poluentes que são descartados de forma irresponsável na natureza. No Brasil, com a chegada das leis ambientais, principalmente a Lei Federal 9.605 de 12 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, as indústrias começaram a repensar suas relações com o meio ambiente.

A empresa estudada é uma empresa brasileira que produz uma linha diversa de produtos para a limpeza e sanitização, classificada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como empresa de saneantes domissanitários.

Segundo a Portaria nº 58, de 12 de julho de 1995, da ANVISA, saneantes domissanitários são definidos como substâncias ou preparações destinadas à proteção, odorização, higienização, desinfecção ou desinfestação domiciliar, de ambientes coletivos e/ou públicos, para utilização por qualquer pessoa para fins domésticos ou aplicação e manipulação por pessoa para fins domésticos ou aplicação e manipulação por pessoa ou organização especializada para fins profissionais.

A empresa estudada busca atender as necessidades dos mercados institucionais e industriais em geral. Sua unidade de produção está sediada em Porto Alegre, no Rio Grande do Sul. É uma empresa de médio porte, que iniciou suas atividades em maio de 1997. Primeiramente atendeu o mercado regional e hoje já atende ao território nacional, conta com filiais de distribuição nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Pernambuco e Ceará. A produção e comercialização são destinadas a indústrias de bebidas, frigoríficos, indústrias de alimentos processados, laticínios, fazendas de leite, restaurantes, cozinhas industriais, hotéis, unidades de *fast-food*, hospitais, lavanderias comerciais, órgão públicos, clubes, escolas, bancos, postos de gasolina e retíficas de motores.

Os efluentes líquidos gerados na empresa provêm das águas de lavagem dos tanques e misturadores de produção, recipientes utilizados na separação de matérias-primas e da lavagem do piso da fábrica, onde ocorrem derramamentos de produtos no envase ou mesmo vazamentos na armazenagem da matéria-prima.

Esses efluentes, até o final do ano de 2002, eram liberados diretamente na rede de esgotos pública da cidade. À partir de 2003, para que fosse obtida a renovação da Licença de Operação, o Órgão Ambiental da cidade, no caso a SMAM (Secretaria Municipal de Meio

Ambiente), passou a exigir da empresa a existência de um tratamento para os resíduos líquidos da fábrica.

Uma estação de tratamento de efluentes (ETE), foi implantada com o objetivo básico de receber todas as águas de lavagens e sobras do processo da fábrica (efluentes líquidos) e levá-los à rede de esgotos da cidade, obedecendo alguns parâmetros especificados pelo órgão ambiental. A construção da estação baseou-se num processo de fluxo contínuo com vazão diária de 3 m³, com a realização de tratamento físico-químico e biológico. O processo baseava-se na neutralização do efluente, que apresentava uma alta alcalinidade, com ácido sulfúrico, adição de sulfato de alumínio e carvão ativado, agitação, decantação, e tratamento biológico. Entretanto, a estação nunca se mostrou eficiente devido à problemas operacionais como: subdimensionamento, falta de polímeros floculantes; para que os sólidos formados na etapa de coagulação viessem a se agregar, para a ocorrência da sedimentação e a conseqüente necessidade de um tanque decantador, que propiciasse a correta separação entre o material sólido e a parte líquida. Além disso, a elevada concentração de biocidas, utilizados na produção fabril, não possibilitava a formação de lodo no tanque destinado ao tratamento biológico.

Sendo assim, após a comprovada falta de eficiência desta estação, no ano de 2004, montou-se uma nova estação de tratamento de efluentes líquidos. Este projeto foi baseado em processos de coagulação-floculação com polisulfato de alumínio e polímero floculante, seguidos de uma etapa de adsorção em carvão ativado granulado, que são detalhados no presente trabalho. Entretanto, esta nova ETE necessitou de ajustes como a determinação da dosagem correta dos reagentes utilizados, do tempo de sedimentação necessário e de um acompanhamento do processo para verificar a real eficiência do tratamento.

As águas residuais desta empresa, hoje, apresentam um volume médio de 8m³/dia, nos quais contêm uma diversidade de compostos como tensoativos, alcalinizantes, ácidos, complexantes, emulsificantes, solventes, alvejantes, corantes e outros poluentes presentes no piso da fábrica.

Este trabalho apresenta a caracterização do efluente gerado pela empresa, estudos realizados em laboratório de alternativas de tratamento físico-químico e biológico do efluente e aplicação em planta industrial de técnicas visando minimizar a quantidade e a carga do efluente gerado, levando a uma produção mais limpa com maior facilidade de tratamento.

1 OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo é minimizar a geração de efluentes e aperfeiçoar a operação da estação de tratamento dos efluentes líquidos de uma empresa química que produz saneantes domissanitários.

Os objetivos específicos são:

- caracterizar o efluente industrial;
- monitorar a eficiência da estação de tratamento de efluentes de acordo com os padrões de emissão exigidos pelo órgão ambiental, nesse caso, a SMAM;
- implantar mudanças no processo produtivo para verificar a possibilidade de minimização da geração de efluentes bem como da carga poluidora;
- estudar alternativas de tratamento para melhorar a eficiência da estação de tratamento de efluentes implantada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para dar um suporte informativo e teórico ao presente trabalho, a revisão bibliográfica traz informações sobre:

- a) saneantes domissanitários,
- b) tensoativos em geral,
- as características das águas residuais geradas pelas empresas do ramo e alternativas de tratamento para seus efluentes líquidos,
- d) fundamentos do processo de coagulação-floculação, adsorção e da fotocatálise heterogênea.

2.1 Saneantes domissanitários

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão do Ministério da Saúde que faz as regras para a fabricação e comércio de saneantes e fiscaliza as empresas, a fim de que estas obedeçam a normas legais e técnicas e obtenham autorização do Ministério da Saúde para cada produto saneante colocado à venda. Os saneantes são assim classificados (ANVISA, 2005):

- Produtos para limpeza geral e afins:
 - a) Alvejantes/Branqueadores;
 - b) Desincrustantes;
 - c) Detergentes;
 - d) Finalizadores (amaciantes, lustradores, ceras para piso, facilitadores de passagem de roupas, polidores, engomadores de roupas).

•	Limpadores:
	e) Neutralizadores de odores;
	f) Removedores;
	g) Sabões;
	h) Saponáceos.
•	Produtos fortemente ácidos (pH menor ou igual 2) e fortemente alcalinos (pH
	maior ou igual a 11,5):
	i) Desincrustante ácido;
	j) Desincrustante alcalino.
•	Produtos com ação antimicrobiana:
	k) Desinfetante;
	l) Desodorizante de superfícies e ambientes;
	m) Esterilizante;
	n) Fungicida;
	o) Algicida;
	p) Potabilizador de água;
	q) Água sanitária.
•	Produtos desinfestantes:
	r) Inseticidas;
	s) Jardinagem amadora;
	t) Moluscicidas;
	u) Raticidas;
	v) Repelentes.

Produtos biológicos (a base de microrganismos):

Produtos à base de microrganismos viáveis que têm a propriedade de degradar a matéria orgânica e reduzir odores provenientes de sistemas sépticos, tubulações sanitárias e outros sistemas semelhantes.

2.2 Detergentes e tensoativos

Agentes de limpeza de diversas origens vêm sendo utilizados pelo homem ao longo dos tempos. Na composição da maioria destes agentes de limpeza são empregadas substâncias como tensoativos, também chamados surfactantes, que apresentam características de diminuir a tensão superficial da água (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Ao diminuir a tensão superficial da água, os tensoativos fornecem poder de limpeza às superficies (ex. roupas, louças). Os tensoativos também promovem a formação de agregados iônicos em solução e emulsionam óleos, mantendo-os dispersos e suspensos de modo a não precipitarem.

O tensoativo típico é uma molécula anfifilica, ou seja, na sua estrutura existem duas zonas distintas: uma hidrofilica (extremidade polar de carboxilato que interage fortemente com as moléculas de água), e outra hidrofóbica (cadeia apolar de hidrocarboneto que interage fracamente com as moléculas de água) (BRAILE e CAVALCANTE, 1993; SOLOMONS, 1996).

Uma das características principais dos tensoativos é a sua concentração micelar crítica (C.M.C.) A partir deste valor de concentração as moléculas de tensoativo passam a existir em solução sob a forma de agregados moleculares denominados micelas. Atingido a

C.M.C., a tensão superficial da solução deixa de diminuir, permanecendo constante (FILIPE, 1996).

Dentre os agentes mais utilizados, estão os sabões e detergentes, sendo os sabões compostos por sais de ácidos graxos de cadeia longa. Uma desvantagem dos sabões, enquanto agentes de limpeza, é que formam sais insolúveis com cátions divalentes, como o Ca ²⁺ e Mg²⁺, comumente presente em águas duras. A precipitação dos sabões com estes íons dificulta o processo de formação de espumas e compromete o processo de limpeza. Durante cerca de 2000 anos os processo de fabricação de sabão permaneceram inalterados. Com o crescente desenvolvimento industrial, e criação de diversos novos tipos de materiais, observou-se uma mudança gradual de comportamento e hábitos de limpeza, fazendo com que os sabões cedessem espaço para os seus modernos competidores, os detergentes sintéticos, cujo desenvolvimento começou a partir da Segunda Guerra Mundial (BAIRD, 1995).

Os detergentes são compostos de cadeias carbônicas longas, em cuja extremidade há um grupo de caráter catiônico, aniônico, anfotérico ou não iônico. Esse grupo apresenta caráter hidrofílico, enquanto que a cadeia carbônica apresenta um caráter hidrofóbico, repelindo a água e interagindo com substâncias apolares. Devido a essa característica anfifilica, os detergentes conseguem remover impurezas que a água sozinha não é capaz (SOLOMONS, 1996).

A classificação dos detergentes é em geral feita de acordo com a natureza do seu grupo hidrofílico. Três tipos gerais de detergentes são conhecidos: aniônico, catiônico e não-iônico (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os aniônicos são aqueles em que o radical orgânico tem carga negativa. Deste grupo fazem parte os sabões comuns (sais sódicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa) e produtos sintéticos semelhantes aos sabões, sendo que nestes últimos o grupo carboxila é substituído por um grupo sulfato ou sulfônico. Exemplificando:

Figura 1 - Sal sódico do ácido palmítico: um sabão

Figura 2 - Laurilsulfato de sódio: um detergente sintético

Os álcoois sulfatados foram os primeiros agentes tensoativos empregados comercialmente e, ainda hoje, são usados em algumas formulações em combinação com outros detergentes. Posteriormente, a indústria passou a utilizar produtos à base de alquilbenzeno sulfonados (ABS) que possuem o grupo alquila bastante ramificado. Na atualidade o ABS tem sido substituído pelo LAS (Sulfonado de Alquilbenzeno Linear), em função da sua taxa insuficiente de biodegradabilidade.

LAS

Exemplos:

Figura 3 – Alquilbenzeno sulfonado

Figura 4 – Sulfonado de Alquilbenzeno Linear

Os catiônicos são aqueles em que o radical orgânico possui carga positiva. Todos eles são sais quaternários de amônia. Um exemplo é o cloreto de alquil—dimetil-benzil-amônio. É interessante assinalar que os detergentes catiônicos são dotados de poder bactericida, tendo larga aplicação como desinfetantes.

Exemplo:

Figura 5 - Cloreto de alquil-dimetil-benzil-amônio

Os não-iônicos são os que não se ionizam na água. Para que se tornem solúveis, necessitam da presença, em suas molécula, de polímeros de óxido de etileno. Os detergentes não-iônicos constituem, provavelmente, cerca de 10% do volume de agentes tensoativos. Muitas vezes são usados como adjuvantes, nos detergentes comerciais. A receptividade desse tipo de detergente por parte do público não tem sido boa, porque os produtos à base de detergentes não-iônicos, praticamente não espumam e as pessoas, erroneamente, estão acostumadas a associar a quantidade de espuma formada com o poder de limpeza.

Exemplos:

$$R-C-O-[C_2 H_4 O]_X H$$

Figura 6 - Detergente do tipo não-iônico tipo éster

Segundo Cunha e Lobato (2000), o alquilbenzeno sulfonado linear é o tensoativo aniônico utilizado em maior quantidade na formulação de qualquer detergente, em todo o mundo. Apresentando um processo de produção econômico, revelam-se muito eficientes, em que o material de base provém da indústria de petróleo. O alquil aril condensado mais importante corresponde ao dodecilbenzeno. Este é sulfonado a ácido dodecilbenzeno sulfônico que, por sua vez, é usado como matriz base do detergente, onde é neutralizado com uma base (hidróxido de sódio, monoetanolamina, trietanolamina, hidróxido de potássio, etc.).

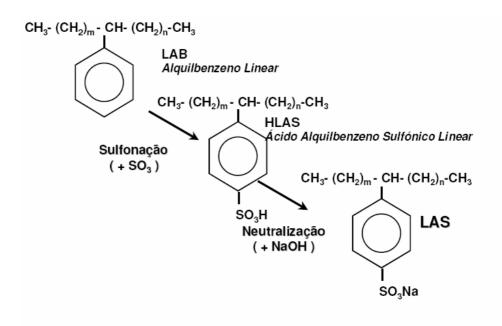


Figura 7 – Reação de sulfonação de LAB para a produção de LAS Fonte: Cunha e Lobato, 2000, p. 27.

Na Figura 7 observa-se a sulfonação do LAB, processo químico pelo qual o grupo ácido sulfônico (-SO3H) é introduzido no composto orgânico, dando origem ao ácido linear alquilbenzeno sulfônico, que neutralizado por uma base dá origem ao alquilbenzeno sulfonado linear.

2.3 Biodegradabilidade dos tensoativos

Considera-se que o fator mais importante na avaliação toxicológica dos diferentes tensoativos é a diferença de biodegradabilidade entre eles. Entende-se por biodegradação a ruptura molecular de um substrato orgânico, resultante da ação enzimática de microrganismos vivos que usam este substrato como alimento. A biodegradação primária implica um grau de biodegradação do substrato que permita a perda das propriedades características da molécula intacta. No caso dos tensoativos, esta é a medida quando da perda da sua capacidade de agente espumante ou como redutor da tensão superficial. A biodegradabilidade avançada alcança-se quando a molécula de substrato se divide em segmentos menores. A biodegradação final ou última, é a que, através de uma seqüência de ataques enzimáticos, reduz o substrato à estrutura mais simples possível. Nos sistemas aeróbios geram-se CO₂, H₂O e sais minerais de outros elementos presentes. Nos sistemas anaeróbios gera-se também CH₄ (CEPIS *et al.*, 1998).

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), estudos intensivos da biodegradabilidade do sulfonado de alquilbenzila (ABS), vieram comprovar que estes ofereciam grande resistência à degradação biológica. Essa resistência deve-se ao fato que somente poucos microrganismos são capazes de romperem ligações de átomos de carbono quaternário, e qualquer cadeia ramificada de alquila possui átomos de carbono terciário e/ou quaternário. Assim, frações consideráveis do detergente atravessavam incólumes as estações de tratamento de esgoto, persistindo, por longos períodos, nas águas receptoras. A opinião pública fez com que os industriais, em meados de 1965, substituíssem o ABS (sulfonados de alquilbenzila) pelo LAS (alquilbenzeno sulfonado lineares), mais suscetível à degradação biológica.

Tabela 1

Remoção do ABS e do LAS por alguns processos de tratamento biológico

	Percentagem média de remoção	
Processo	ABS	LAS
Sedimentação primária	2 - 3	2 - 3
Lagoa de estabilização aeróbia	15	56,2
Lagoa de estabilização facultativa	30	93,1
Filtros biológicos (Standard)	35	84,7
Lodo ativado	45 - 50	90

Fonte: Braile e Cavalcanti, 1993.

Na Tabela 1, verifica-se a vantagem do LAS sobre o ABS quanto a biodegradabilidade. A percentagem média de remoção do LAS superior ao do ABS, em todos os processos, indicando a maior facilidade do LAS frente a decomposição por microrganismos.

2.4 Técnicas de tratamento de efluentes aplicadas

Os tensoativos não podem ser considerados isoladamente, pois não são os únicos poluentes de um efluente da indústria de produção de detergentes. Vários processos podem ser aplicados para a remoção de tensoativos, incluindo o processo físico-químico de coagulação/floculação, adsorção, processos oxidativos avançados e processos biológicos.

2.4.1 Coagulação-floculação

Para diminuir o nível de poluentes, este tratamento deve ser efetuado antes do tratamento biológico. A maior parte dos estudos realizados nesta área enfoca essencialmente técnicas de coagulação-floculação usando sais de ferro ou alumínio e polieletrólitos. No final da fase de tratamento físico-químico, poder-se-á atingir uma remoção de cerca de 80 a 90%

dos poluentes, sólidos suspensos, DQO e DBO5, óleos e graxas e tensoativos aniônicos (CECEN, 1992).

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos que fazem com que as partículas coloidais sejam agregadas, provocando a aglomeração das impurezas suspensas, facilitando a sua remoção (BRATBY, 1980).

Segundo Ravina (1993), a coagulação e floculação são sensíveis a diversas variáveis. Por exemplo, a natureza da substância produtora da turbidez e da cor, tipo e dosagem do coagulante, pH da água, tipo e concentração de componentes solúveis, temperatura, entre outros. Os termos coagulação e floculação devem ser distinguidos:

- a) Coagulação: Corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, devido à compressão ou redução da dupla camada elétrica. Aplica-se também este termo à desestabilização pela adição de eletrólitos hidrolisáveis, tais como Fe³⁺ ou Al³⁺.
- b) Floculação: agregação das partículas coloidais através do uso de polímeros orgânicos de alto peso molecular. Em muitos casos esta etapa é realizada após a coagulação para proporcionar agregados ainda maiores aos obtidos na coagulação.

Das diversas variáveis que podem ser controladas, o ajuste do pH é o mais importante. Geralmente, o tipo de coagulante e auxiliares de coagulação a serem usados são definidos em laboratório, considerando a qualidade final da água e particularidades de cada situação. Evidentemente, as dosagens dessas substâncias podem ser reguladas para atender às

mudanças na qualidade da água bruta. Também a floculação mecânica pode ser ajustada variando-se a velocidade das pás dos agitadores (BRATBY, 1980).

Os testes de coagulação-floculação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento de efluentes. A interpretação dos resultados envolve observações visuais e químicas do efluente tratado (BRATBY, 1980).

O sulfato de alumínio, Al₂(SO₄)₃, é o reagente mais utilizado entre os coagulantes. Entretanto, os sais de ferro como cloreto férrico, FeCl₃, e o sulfato férrico, Fe₂(SO₄)₃, também são bastante empregados. A hidrólise do íon de alumínio em solução é complexa. A coagulação com alumínio é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 5,5 a 8,0. As reações de hidrólise do alumínio são (BRATBY, 1980):

Al
$$^{3+}$$
 + H₂O \leftrightarrow Al(OH) $^{2+}$ + H⁺

Al(OH) $^{2+}$ + H₂O \leftrightarrow Al(OH) $_2$ + H +

Al (OH) $^+$ + H₂O \leftrightarrow Al(OH) $_3$ + H +

Al(OH) $_3$ + H₂O \leftrightarrow Al(OH) $_4$ + H +

Figura 8 – Reações de hidrólise do Alumínio

A adição de sais de alumínio diminui significativamente o pH do meio, necessitando um posterior ajuste até atingir o valor de pH desejado. Os agentes reguladores de pH mais empregados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

Polímeros floculantes também são utilizados nestes processos. Geralmente, são macromoléculas orgânicas de cadeias longas que contém, ou não, grupos ionizados. São

classificados de acordo com a natureza química em naturais ou sintéticos. Podem ser catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa), não iônicos (sem carga) ou anfotéricos (carga positiva e negativa) (BRATBY, 1980).

Mesmo sendo as partículas geralmente carregadas negativamente, em alguns casos, polímeros aniônicos são eficientes para flocular partículas negativas, apesar da carga de mesmo sinal. A maioria dos floculantes aniônicos sintéticos são poliacrilamidas que se hidrolisam convertendo os grupos amida em grupos de ácido acrílico que, em pH neutro, são ionizados formando grupos carboxilados durante a fabricação (GREGORY, 1993).

Após a coagulação/floculação é necessária a separação das partículas agregadas do meio líquido. A sedimentação, ou decantação, é o processo de separação sólido-líquido geralmente empregado nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

A flotação, principalmente a flotação por ar dissolvido (FAD), é uma alternativa para a operação de separação sólido-líquido, com a vantagem de apresentar maior taxa de aplicação superficial, maior eficiência do processo, ocupar menor área útil e proporcionar a geração de um lodo mais adensado (RUBIO *et al.*, 2002).

2.4.2 Adsorção

Adsorção é um processo de separação baseado na adesão de uma partícula presente em uma fase em outra. Vários materiais adsorventes encontram-se disponíveis no mercado para fins de tratamento de efluentes, incluindo carvão ativado (o mais largamente

empregado), resinas de troca iônica, minerais industriais, biomassas alternativas, entre outros (WEBER, 1972).

O carvão ativado, ou carbono ativado, é uma forma amorfa de carbono especificamente tratada para aumentar significativamente as suas propriedades de adsorção. O carvão ativado pode ser fabricado a partir de um grande número de matérias-primas que incluem madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, e outros. As partículas de carvão são altamente porosas, sendo constituídas por macroporos de diâmetros entre 500 a 2000 Å, poros de tamanho intermediário ou mesoporos de diâmetros entre 100 a 500 Å e microporos com diâmetro entre 10 a 100 Å. O carvão ativado é fornecido em duas formas físicas, pulverizado ou granulado (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

A técnica do carvão ativado é muito utilizada para a remoção de poluentes de correntes líquidas ou gasosas, sendo geralmente empregadas na remoção de compostos orgânicos em uma etapa de remediação após o tratamento biológico. O processo é considerado não específico. Algumas das classes orgânicas que são absorvidas por carvão ativado são: solventes aromáticos, aromáticos polinucleares, aromáticos clorados, compostos fenólicos, aminas alifáticas, aminas aromáticas, surfactantes, corantes orgânicos, combustíveis, solventes clorados, ácidos alifáticos e aromáticos, entre outros (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

O processo de adsorção é distinto quando aplicado o carvão ativado na forma de pó ou granulada. O carvão ativado granulado é comumente aplicado em reatores de recheio completo ou reatores de leito fluidizado. Os carvões ativados granulados são somente eficientes para solutos com baixo peso molecular, capazes de penetrar nos poros, perdendo

grandemente a sua capacidade de adsorção para solutos maiores. Os carvões ativados em pó são aplicados através de sua dispersão no efluente, necessitando de uma etapa posterior de separação sólido-líquido (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Muitas vezes, quando existe um tratamento preliminar por coagulação-floculação, o emprego da técnica heteroagregação pode acumular em uma etapa só de separação sólido-líquido, os processos de adsorção-coagulação-floculação. A heteroagregação corresponde ao uso de agente coagulante juntamente com uma outra substância suspensa no meio aquoso, a fim de conciliar em uma única etapa, as funções de remoção de sólidos suspensos com a adsorção de substâncias solúveis (RAVINA, 1993).

2.4.3 Oxidação química

Recentemente, os chamados processos oxidativos avançados têm atraído interesse devido a sua eficiência em oxidar compostos orgânicos complexos a moléculas simples, mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo resultando na total mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono e água. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila (HO·), espécie altamente oxidante e não seletiva, capaz de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos. Entre os processos oxidativos avançados, destacam-se se a fotólise de peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UV), ozonização (O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV), a fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV) e o processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV) (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998).

O processo de oxidação química tem por objetivo transformar compostos orgânicos em estruturas mais simples, sendo eles biodegradáveis ou não. A sua aplicabilidade depende do tipo de efluente a tratar, sendo recomendado o seu uso em combinação com outro processo

(físico-químico e/ou biológico). Os processos de oxidação química incluem, dentre outros, o uso de cloro, água oxigenada, ozônio para a geração do radical hidroxila. O principal inconveniente é o elevado custo operacional (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

Em países desenvolvidos é utilizada a ação combinada de ozônio com carvão ativado para tratamento final, principalmente quando se deseja reutilizar as águas do processo. Porém, não se pode adaptar como único tratamento para um efluente de indústria. A grande desvantagem deste tipo de tecnologia está relacionada, não só ao custo, mas também a regeneração do adsorvente (CEPIS *et al.*, 1998).

A fotocatálise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor, geralmente dióxido de titânio (TiO₂), por radiação UV próxima (artificial ou solar). Uma vez ativado, o semicondutor apresenta sítios oxidantes capazes de gerar radicais hidroxila para promover a oxidação da matéria orgânica, bem como sítios redutores, capazes de reduzir íons metálicos presentes em solução que são depositados na superfície do TiO₂, eliminando-os da solução. Esta característica do TiO₂, de atuar tanto como oxidante quanto como redutor diferencia a fotocatálise heterogênea de outros processos, onde somente a oxidação da matéria orgânica é possível. Outro aspecto interessante da fotocatálise heterogênea é a possibilidade de ativar o TiO₂ com luz solar, uma vez que este absorve radiação até comprimentos de onda de 380 nm, reduzindo os custos do processo (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998).

O TiO₂, por ser insolúvel em água, pode ser utilizada na forma de suspensão, disperso no efluente a ser tratado, bem como imobilizado em um suporte adequado. A forma imobilizada é mais vantajosa em relação à suspensão por evitar o processo de separação para recuperar o semicondutor. Esta recuperação muitas vezes não é uma etapa simples,

considerando o diâmetro reduzido das partículas de TiO₂ (~100nm). Entre as classes de compostos orgânicos passíveis de degradação por fotocatálise heterogênea, pode-se citar hidrocarbonetos, organoclorados, álcoois, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como H₂S e HCN também são passíveis de oxidação tanto na fase aquosa como gasosa (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998).

2.4.4 Processos biológicos

Os processos biológicos dividem-se em aeróbios e anaeróbios. Nos processos aeróbios a estabilização dos despejos é realizada por microrganismos aeróbios e facultativos. Nos processos anaeróbios os microrganismos atuantes são os facultativos e os anaeróbios.

Os processos aeróbios podem ser: lodos ativados, filtro biológico e lagoa de estabilização aeróbia. No processo de lodos ativados, onde as bactérias são os mais importantes microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica afluente, o despejo é estabilizado biologicamente em um tanque de aeração sob condições aeróbias conseguidas pelo uso de equipamentos de aeração mecanizada ou ar difuso. A massa biológica resultante é separada do líquido em um tanque de decantação. Uma parte dos sólidos biológicos sedimentados é continuamente recirculada e a massa remanescente é disposta (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Ainda de acordo com Braile e Cavalcanti (1993), a maneira biológica de eliminar ou diminuir um detergente sintético de um despejo, não é a mais fácil, mas é viável industrialmente, sabe-se que muitos microrganismos são capazes de utilizar alguns detergentes como fonte de carbono e fósforo. Essa capacidade pode ser aumentada através do

contínuo oferecimento do mesmo como substrato mais abundante. Os parâmetros de controle devem ser rigidamente seguidos, do contrário o sistema não chega a funcionar. Os detergentes sintéticos podem ser eliminados ou diminuídos em um despejo.

2.5 Produção mais limpa

Atualmente, muitas das ações realizadas dentro de empresas não se restrigem ao tratamento de resíduos, conhecidas como de "final de tubo", mas a mudança dentro do processo produtivo. A expressão "tecnologias limpas" hoje, preferencialmente, empregada como "produção mais limpa" é também conhecida pela abreviatura P+L. Foi criada como proposta pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em 1989, e visa nomear o conjunto de medidas que tornam o processo produtivo mais racional, com uso inteligente e econômico de utilidades e matérias-primas e principalmente com mínima ou, se possível, nenhuma geração de poluentes. De acordo com o texto original, a proposta sugere a "aplicação contínua de uma estratégia ambiental integrada e preventiva a processos, produtos e serviços, com a finalidade de aumentar a eficiência e reduzir os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente" (FURTADO, 2002).

Segundo Nascimento *et al.* (2002), as ações de produção mais limpas priorizam as ações de minimização de resíduos e emissões, executam a redução na fonte com medidas como modificação do produto ou no processo, pela aplicação de boas práticas operacionais, substituição de matérias-primas e modificações tecnológicas. Estas medidas são as mais desejadas do ponto de vista da produção mais limpa, pois otimizam a utilização de recursos naturais e induzem a empresa a buscar inovação tecnológica. Quando essas medidas não puderem ser adotadas, procura-se a reutilização dos resíduos gerados dentro do próprio

processo. Como última alternativa são propostas medidas de reciclagem externa ou reaproveitamento em ciclos biogênicos (exemplo da compostagem).

A "produção mais limpa" enfatiza a mudança na forma de pensar as questões ambientais e induz a empresa a encontrar soluções que substituam os tratamentos convencionais de "fim de tubo" por otimização nos processos produtivos. Estas otimizações podem ocorrer por diferentes formas de intervenção no processo produtivo, que incluem aspectos gerenciais e tecnológicos. Podem ir desde melhoria de procedimentos de operação e manutenção (boas práticas operacionais) até modificações nos processos, produtos e inovações tecnológicas (MARINHO, KIPERSTOK, 2001).

Vantagens da Produção mais Limpa (Nascimento et al., 2002):

- a) redução de custos de produção e aumento de eficiência e competitividade.
- b) redução das infrações aos padrões ambientais previstos na legislação.
- c) diminuição dos riscos de acidentes ambientais.
- d) melhoria das condições de saúde e de segurança do trabalhador.
- e) melhoria da imagem da empresa junto a consumidores, fornecedores e poder público.
- f) ampliação da perspectivas de mercado interno e externo.
- g) acesso facilitado a linhas de financiamento.
- h) melhor relacionamento com os órgãos ambientais, com a mídia e com a comunidade.

Ao implantar um Programa de P+L, ao longo do tempo, espera-se redução nos custos, oriunda dos ganhos com a diminuição do consumo de matérias-primas e energia e com

a minimização da geração dos resíduos na fonte, ou seja, ocorre um aumento da produtividade dos recursos, gerando benefícios ambientais e conseqüentemente vantagens econômicas (NASCIMENTO *et al.*, 2002).

2.6 Reutilização dos tensoativos

Esta temática é de importância vital para o funcionamento da indústria de produção de detergentes devido aos impactos (positivos) ambientais e econômicos. É importante remover e desejável recuperar e reutilizar os ingredientes ativos de um efluente líquido. Recuperar e reciclar não somente reduz e elimina as descargas de água contaminada como também reduz os custos totais dos processos industriais.

Um dos processos que vem sendo estudado para se atingir eficientemente a reutilização é a ultrafiltração. É importante referir que esta tecnologia permite concentrar o tensoativo para assim poder removê-lo. Porém, esta técnica não tem sido eficiente para todos os tipos de tensoativos (DAHANAYAKE, 1998; DERIAN *et al.*, 1999).

Outro processo é a reincorporação das águas de lavagem dos tanques de produção de detergentes (que contenham tensoativos). A reutilização das águas de lavagem com tensoativos permite a diminuição da carga de poluentes no efluente. A reutilização só é possível desde que haja compatibilidade entre produções consecutivas ao nível da sensibilidade ao padrão de cor, especificidade de fórmula e não haja problemas na estabilidade da mistura. Ao proceder a lavagem dos tanques de produção de detergentes, os efluentes são encaminhados para reservatórios onde permanecem até serem reincorporados (CUNHA e LOBATO, 2000).

2.7 Considerações sobre o impacto ambiental das indústrias de detergentes

O setor dos detergentes, apesar de não corresponder ao de maior carga de poluente nos seus efluentes, apresenta valores muito variáveis o que provoca a existência de diferentes abordagens relativamente ao tratamento dos seus efluentes. Os valores são variáveis porque o efluente depende da matriz onde o detergente é produzido, ou seja, depende da função a que está destinado (CUNHA e LOBATO, 2000).

É importante referir que, normalmente, é imputada a culpa da descarga de altos teores de tensoativos por parte das indústrias, mas tal afirmativa deve ser acompanhada da análise da quantidade descarregada pelos utilizadores dos detergentes, ou seja o consumidor final. Este fato torna-se ainda mais importante devido ao crescimento acelerado do consumo de detergentes. Como o alquilbenzeno sulfonado linear é o tensoativo mais consumido (principalmente em detergentes para a roupa), existe um risco potencial de que o consumidor final torne-se um importante agente de descargas deste poluente (CUNHA e LOBATO, 2000).

O aumento de produção de detergentes nos últimos anos, apesar de algumas oscilações, situa-se a 30%. Esta evolução econômica poderia traduzir-se num maior impacto ambiental, se o processo de produção decorresse da mesma forma. Na realidade o processo produtivo de detergentes tem sofrido modificações, convergindo em formulações concentradas e tecnologias mais limpas (ex. produção de líquidos e géis). Além disso, o mercado de detergentes é dominado pelas grandes marcas, pertencentes a multinacionais, as quais subscrevem Código de Boas Práticas de Fabricação (CUNHA e LOBATO, 2000).

Os principais efeitos considerados prejudiciais no uso indiscriminado de tensoativos podem ser sintetizados da seguinte forma (CEPIS *et al.*, 1998):

- a) Formação de espumas que inibem ou paralisam os processo de depuração natural (ou artificial), concentram as impurezas e podem disseminar as bactérias ou os vírus. Uma concentração de tensoativos aniônicos de 0,3 ppm é suficiente para produzir uma espuma estável;
- diminuição da absorção de oxigênio da atmosfera e da sua dissolução, mesmo que na ausência de espuma, por aparecimento de uma película isolante que se forma na superfície da água;
- perturbação do transporte de oxigênio através das membranas dos organismos aquáticos;
- d) sabor de sabão que se detecta para concentrações superiores ao de formação de espuma;
- e) aumento do conteúdo de fosfatos no meio aquático resultante dos polifosfatos que se utilizam em combinação com os tensoativos, o que favorece a eutrofização dos lagos e o desenvolvimento acelerado de organismos planctônicos nos rios;
- f) aumento progressivo do conteúdo de boro nas águas superficiais e profundas, resultante das grandes quantidades de perborato sódico utilizado em determinados tensoativos.

2.8 Alguns parâmetros de qualidade de efluentes líquidos

Alguns conceitos e métodos de análises de parâmetros empregados para avaliar a qualidade de efluentes líquidos lançados por empresas de produção de detergentes serão abaixo descritos (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; VON SPERLING, 1996).

2.8.1 pH – Potencial de Hidrogênio

Expressa a concentração de íons de hidrogênio de uma solução em termos de seu log negativo: $pH = -\log H^+$ ou $pH = \log 1/H^+$

A concentração hidrogeniônica é um importante parâmetro de qualidade e despejos industriais. A faixa de concentração adequada para a existência de vida é muito estreita e crítica. Os despejos com concentração inadequada do íon hidrogênio são difíceis de se tratar por métodos biológicos. Em água pura existe uma quantidade, embora pequena, de íons de H⁺ e OH ⁻ em equilíbrio com as moléculas de água. Estes íons são formados pela dissociação da água. A água pura a 25° C contém concentração idêntica de 10⁻⁷ M de íons de H⁺ e OH ⁻, quando isto ocorre numa solução, ela é considerada neutra , e seu pH = 7. Quando um ácido é adicionado à água, a concentração de íon hidrogênio aumenta, resultando em um pH menor. Ao contrário, quando uma substância alcalina é adicionada, os íons OH se unem aos íons H⁺ livres, diminuindo a concentração do íon hidrogênio, causando um pH menor. A determinação de pH é um dos testes mais importantes utilizados para caracterização química das águas, pois é útil indicador da existência de desequilíbrio químico na água, o que é então diagnosticado quantitativamente por métodos eletrométricos (potenciômetro).

2.8.2 DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

É a forma mais utilizada para se medir a quantidade de matéria orgânica presente. Esta determinação padronizada pelos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, mede a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente numa amostra, após um dado tempo (tomado para efeito de comparação em 5 dias) e a uma dada temperatura (20° C, para efeito de comparação). A quantidade de matéria orgânica presente, indicada pela determinação da DBO, é importante

para se conhecer o grau de poluição de uma área residuária, para se dimensionar as estações de tratamento de esgotos e medir sua eficiência. Quanto maior o grau de poluição orgânica, maior a DBO do corpo d'água; paralelamente, à medida que ocorre estabilização da matéria orgânica, decresce a DBO.

2.8.3 DQO – Demanda Química de Oxigênio

O teste de DQO é muito empregado como meio de medir o grau de poluição de despejos domésticos e industriais. Permite avaliar o efluente em termos de quantidade total de oxigênio requerido para a oxidação completa (até CO₂ e H₂O) de toda matéria (biodegradável, pouco biodegradável e não biodegradável). Como resultado, os valores de DQO são maiores ou no máximo iguais aos de DBO e podem ser muito maiores quando quantidades significativas de materiais orgânicos estão presentes. Desta forma a diferença entre DBO e DQO constitui uma indicação das matérias orgânicas pouco ou não biodegradáveis. O teste de DQO é baseado no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados por ação de agentes oxidantes fortes sob condições ácidas.

2.8.4 Fósforo

Os fosfatos, especialmente os ortofosfatos, são as formas de fósforo mais comumente encontradas nas águas naturais, sendo a forma mais oxidada. O fósforo não apresenta problemas de ordem sanitária nas águas de abastecimento. É um elemento indispensável para o crescimento de algas e, quando em elevadas concentrações nos corpos d'água, pode conduzir um crescimento exagerado desses organismos (eutrofização). O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica.

2.8.5 Nitrogênio

As formas comuns do nitrogênio são: nitrogênio orgânico, amônia (NH₃⁺), nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). Matéria orgânica nitrogenada, como a proteína, é essencial para os sistemas vivos. Despejos industriais são freqüentemente analisados em relação à nitrogênio e fósforo, para assegurar a existência da quantidade suficiente de nutrientes para o tratamento biológico. Nitrogênio inorgânico, principalmente na forma de amônia e nitrato, é usado pelas plantas verdes na fotossíntese. Já que o nitrogênio nas águas naturais é limitado, a poluição por despejos nitrogenados pode promover o desenvolvimento de algas, causando uma coloração esverdeada na água. Amônia também é considerada um sério poluente das águas devido ao seu efeito tóxico nos peixes. A análise do nitrogênio, que inclui o orgânico e amoniacal, é realizada pelo método de Kjeldahl.

2.8.6 Surfactantes

São grandes moléculas orgânicas ligeiramente solúveis em água, que causam espumas nos esgotos. São principalmente os detergentes domésticos ou industriais e, dependendo de sua composição, não são biodegradáveis. Caracterizam-se por ocupar uma interface água/ar e carregar partículas suspensas nos esgotos, impedindo-as de participar do processo de coagulação-floculação. O método de análise pode ser Espectrofometria do Azul de metileno.

2.8.7 Óleos e graxas

Os óleos e graxas são traço característico de esgotos domésticos e industriais caracterizando-se como substâncias flotantes de fácil dispersão nas águas. Os óleos e graxas vegetais ou animais estão sempre presente no esgoto doméstico proveniente do uso da manteiga, óleos vegetais, da carne em cozinhas. Os óleos e graxas minerais são provenientes

de oficinas, postos de lubrificação e lavagem de veículos (geralmente dispostos em redes de esgoto pluvial por falta de sistema de separação e coleta ou por ineficiência deste) ou de processos industriais, bem como das próprias pistas de rolamento ou estacionamento de veículos. A análise geralmente é realizada por extração em hexano ou éter de petróleo em Sohxlet.

2.8.8 Sólidos Suspensos (SS)

Corresponde à fração de sólidos que fica retida em filtro padrão. Consiste no material suspenso orgânico, inorgânico e coloidal não dissolvido. O método de análise é gravimétrico.

2.8.9 Sólidos Sedimentáveis (SD)

É a quantidade de material que sedimenta ou flutua no efluente. A determinação é feita através da leitura do volume de sólidos que sedimentaram quando um litro de efluente é deixado em repouso por uma hora no Cone de Imhoff.

2.8.10 Coliformes fecais

As bactérias coliformes são típicas do intestino humano ocorrendo em grande quantidade, e de outros animais e por isso são adotadas como referência para indicar a poluição. Sozinhas, essas bactérias não transmitem doenças, mas geralmente estão acompanhadas de outros organismos responsáveis pela transmissão de doenças de veiculação hídrica. A medida dos coliformes é dada por uma estimativa estatística de sua concentração, conhecida como número mais provável de coliformes (NMP/100mL), determinado em laboratório através da contagem de bactérias presentes em uma amostra.

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), um dos métodos que existe para se determinar a biodegradação de um detergente, consiste em se utilizar a relação DBO/DQO do detergente em estudo, com microrganismos do despejo onde existe o detergente. Este estudo consiste em avaliar, através do conhecimento da relação DBO/DQO, a biodegradabilidade dos despejos, classificando-os em três grupos, conforme ilustrado no quando abaixo.

Relação DBO/DQO	Classificação	
≥ 0,6:	Há degradação, sem aclimatação ou indução dos microrganismos;	
≥ 0,2 :	Há degradação, com aclimatação ou indução dos microrganismos;	
≈ 0,0 :	Não é possível a degradação biológica, mas há possibilidade de aumentar a biodegradabilidade com aclimatação ou indução de	
	microrganismos.	

Figura 9 — Quadro classificação da biodegradabilidade dos despejos, pela relação DBO/DQO

2.9 Legislação envolvendo uma indústria de saneantes domissanitários

De acordo com o órgão regulamentador deste tipo de indústria, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a legislação estabelece regulamento técnico somente para os tensoativos aniônicos. A Portaria nº 393, de 15 de maio de 1998, trata da metodologia a ser utilizada na análise de biodegradabilidade dos tensoativos; e a Portaria 874, de 05 de novembro de 1998, trata da obrigatoriedade de que todos os saneantes contendo tensoativos aniônicos sejam biodegradáveis (ANVISA, 2005).

Quanto aos efluentes líquidos, a empresa em estudo, com Licença de Operação nº 292/04, pertence ao sistema de automonitoramento dos efluentes líquidos industriais – SISAUTO, devendo ser apresentado trimestralmente, análises dos efluente líquidos tratados

dos parâmetros a seguir citados: pH, DQO, Fósforo total, Nitrogênio total, Óleos e graxas, surfactantes, sólidos suspensos e sólidos sedimentáveis. Quanto aos resíduos sólidos, a empresa deverá manter pelo período de três anos as notas fiscais de destino final dos resíduos sólidos, bem como o Manifesto de Transporte de Resíduos – MTR, conforme Decreto Estadual nº 38.356, de 01/04/98.

3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EMPRESA

É uma empresa de médio porte, situada na zona urbana da cidade de Porto Alegre em uma área de 2000 m². Atua no mercado há oito anos e emprega diretamente 40 pessoas. Fabrica uma média de 400 toneladas/mês de produtos líquidos e em pó, destinados as mais diversas áreas comerciais, institucionais e industriais, com regime de funcionamento de 8,58 horas/dia, 22 dias/mês e 12 meses ao ano. Utiliza como fonte de abastecimento de água a rede pública municipal sendo gerados no processo produtivo uma média de 8 m³/dia de efluentes líquidos.

Os efluentes líquidos sanitários e da copa são destinados à rede pública e os do processo produtivo são tratados por batelada. Esses últimos são provenientes das águas de lavagem dos tanques e misturadores de produção, recipientes utilizados na separação de matérias-primas e da lavagem do piso da fábrica onde ocorrem derramamentos de produtos no envase ou mesmo vazamentos nas armazenagens e manuseio das matérias-primas.

Os resíduos sólidos gerados na fábrica são armazenados em tambores ou bombonas plásticas em área coberta e ventilada e, posteriormente, são enviados para um aterro de resíduos industriais. As embalagens são coletadas por empresas credenciadas e os resíduos de papel, plástico e papelão são coletados pela prefeitura municipal.

Um fluxograma das atividade do processo produtivo da empresa é apresentado na Figura 10.

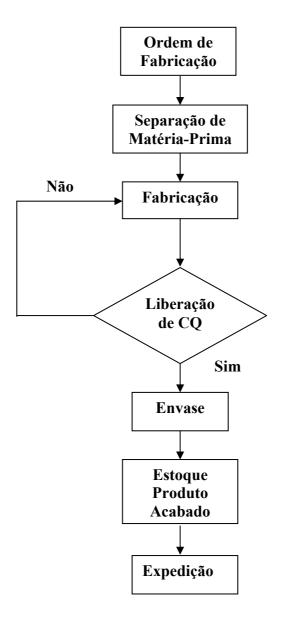


Figura 10 – Fluxograma do processo produtivo da empresa

3.1 Descrição do processo produtivo

A emissão da Ordem de Fabricação (OF) se dá conforme a demanda de cada produto, determinando a quantidade a ser produzida. As OFs emitidas pelo Setor PCP (Programa e Controle de Processo) são fornecidas diariamente ao supervisor de produção, que as classifica e as repassa ao operador responsável pela separação de matérias-primas.

Na separação, os insumos são pesados em recipientes previamente lavados e identificados. Na OF é anotada a massa real que consta na balança que nem sempre é tão precisa quanto o nominal. Cada OF ocupa um pallet devidamente identificado com o nome do produto e o número e é encaminhada à área de processamento.

Na área de processamento, o operador recebe a liberação do supervisor para que seja efetuada a produção da OF. Em seguida, o operador recebe do CQ o procedimento de produção. Com a OF, juntamente com seu respectivo procedimento, o operador confere visualmente se todas as matérias-primas estão em acordo com o documento. Caso esteja tudo em conformidade, é iniciado o processamento, caso contrário, o pallet retorna ao setor de separação. O processamento é realizado levando em consideração o procedimento com seus determinados tempos de agitação, repouso e ordens de mistura. As essências e os corantes são requisitados pelo operador do processamento ao CQ. Ao término da mistura, é levada ao CQ para análise, uma amostra do produto final em recipiente previamente determinado e identificado, ficando o produto no aguardo de liberação.

No CQ são realizadas todas as análises pertinentes ao produto em fabricação, conforme os métodos analíticos. Estando o produto dentro dos padrões especificados, o produto é liberado na OF, para envase, recebendo uma etiqueta verde. Caso o produto apresente uma ou mais não-conformidades, receberá uma etiqueta vermelha e ficará na área de quarentena esperando pelo reprocessamento, ficando o documento de OF retido no CQ.

No setor de envase, é conferido no documento de OF a massa nominal, o tipo, a quantidade e tamanho da embalagem, sendo a massa conferida por balança calibrada. As

embalagens são cheias, lacradas manualmente e dispostas em um pallet identificado com nome do produto e número, recebendo a ordem de liberação pelo setor na OF.

Na rotulagem é recebido o pallet do produto, que será confrontado com os rótulos auto-adesivos já impressos, para serem colados nas respectivas embalagens. Este mesmo pallet é encaminhado para área de estocagem em local pré-determinado. No estoque é utilizado o sistema primeiro a entrar, primeiro a sair, a fim de respeitar as datas de validade. Obedecendo todas as etapas o produto estará aprovado para comercialização.

3.2 Descrição da Estação de Tratamento de Efluentes

A primeira ETE instalada na empresa estudada no ano de 2003 e desativada em 2004, por não atingir os objetivos propostos, havia sido projetada pela empresa Terra Consultoria Ambiental Ltda. A atual estação de tratamento de efluentes, cujo *lay out* é apresentado na Figura 11, foi projetada pela profissional Karina Oliveira Piscitelli e, em função da falta de disponibilidade de espaço físico, está instalada no interior do prédio da fábrica, próximo à área de produção, conforme mostra a Figura 12.

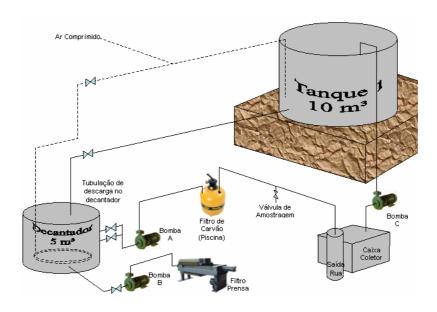


Figura 11 – Lay-out da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada



Figura 12 - Fotografia da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada

Na estação de tratamento, o efluente passa por diversas etapas, conforme fluxograma da Figura 13, sendo elas: caixa coletora, tanque de acúmulo, decantador, filtro de carvão ativado e filtro prensa.

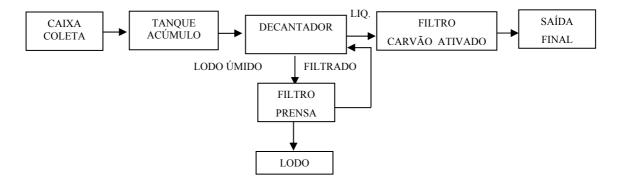


Figura 13 – Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da empresa estudada

Um detalhamento das diferentes operações está descrito a seguir:

- 1) Caixa coletora: Todos os despejos gerados no piso processo fabril incluindo a lavagem do piso são encaminhados à caixa coletora. A caixa, construída de concreto, está localizada no nível do piso com capacidade de 0,5 m³. Desta caixa o efluente é enviado por bombeamento até o tanque de acúmulo.
- 2) Tanque de acúmulo: É um tanque de polietileno com volume útil de 10 m³. Possui sistema de agitação com ar comprimido.
- 3) Decantador: O tratamento primário é composto por um decantador com volume útil de 5 m³. O tratamento primário é realizado por bateladas. É realizado o tratamento de no mínimo uma batelada por dia a fim de atender a necessidade imposta pelo volume útil do tanque de acúmulo. Os reagentes empregados são o polissulfato de alumínio e polímero floculante. Após a completa decantação a parte superior composta pelo efluente clarificado é liberada pela saída lateral do decantador para o filtro de carvão ativado.
- 4) Filtro de carvão ativado: O filtro de carvão ativado é preenchido com carvão vegetal granulado e serve como auxiliar na retirada de algum material particulado

- e redução na DQO (Demanda Química de Oxigênio). Do filtro de carvão ativado o efluente segue para a rede pública.
- 5) Filtro prensa: O lodo formado no decantador através do tratamento primário é bombeado diretamente para o filtro prensa. As placas formadas pelo lodo após a secagem são armazenadas em embalagens plásticas de capacidade de 200 L para posterior disposição em aterro sanitário. O líquido filtrado desta etapa retorna ao tanque de acúmulo.

O processo de tratamento consiste em:

- a) verificação do pH da solução, sob agitação;
- b) adição de ácido sulfúrico até um pH próximo de 7;
- c) adição do polissulfato de alumínio até pH 4;
- d) agitação por 5 minutos;
- e) adição de solução do produto Aquafil HCA até pH 8;
- f) agitação por 10 minutos;
- g) adição de polímero aniônico de alto peso molecular;
- h) agitação por 2 minutos;
- i) finalização do sistema de agitação e decantação dos sólidos (tempo estimado máximo 4h);
- j) passagem do efluente pelo filtro de carvão ativado.

4 EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a descrição dos procedimentos empregados na coleta de amostras, nos estudos realizados relativos ao monitoramento da estação de tratamento de efluentes industriais, técnicas empregadas para a minimização dos efluentes gerados, estudos em laboratório para melhorias da estação de tratamento de efluentes e métodos analíticos empregados.

4.1 Coleta e preservação das amostras

A coleta de amostras foi realizada nos seguintes locais:

- a) monitoramento da ETE amostras coletadas no tanque de acúmulo da ETE e
 no fluxo de saída da ETE;
- b) minimização da geração de efluentes nas águas de lavagens de tanques empregadas na produção;
- c) estudos em laboratório no tanque de acúmulo da ETE.

As amostras a serem analisadas foram guardadas em frascos de polietileno e armazenadas a 4°C por um período não superior a 48 horas. O período de coletas aconteceu de junho de 2004 a outubro de 2005.

4.2 Reagentes empregados

Todos os reagentes empregados no tratamento do efluente industrial, tanto em escala de bancada quanto industrial, apresentavam qualidade comercial. As especificações, de acordo com os fabricantes, estão descritas na Figura 14. Todos os reagentes empregados nas análises dos efluentes foram supridos pelo laboratório terceirizado, Ecosulting Projetos e

Consultoria Ambiental Sociedade Simples Ltda, cadastrado pela FEPAM (Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente) sob nº 16/2005 – DL.

Reagente	Especificações	
Ácido Sulfúrico Aplicação: Baixa o valor de pH do	Concentração: Mínimo 98 % Aparência: Líquido viscoso límpido	
efluente	incolor	
Fornecedor: Buschle & lepper S/A	Densidade: 1,80 g/mL	
Procedência: Bunge Fertilizantes		
Anti-espumante SALO 50	Composição: Óleos vegetais e	
Aplicação: Utilizado para a quebra de	veículo	
espuma.	Aparência: Líquido gelatinoso, de	
Fornecedor: Klintex Insumos	cor branca e inodoro.	
Industriais Ltda.		
Polissulfato de Alumínio	Composição: Mistura de sais de	
Aplicação: Coagulante	alumínio e poliacrilamidas catiônicas	
Fornecedor: Klintex Insumos	de baixo peso molecular	
Industriais Ltda.	Aparência: Líquido límpido	
Sulfato de Alumínio	Composição: Sulfato de alumínio	
Aplicação: Coagulante	isento de ferro em pó	
Fornecedor: Buschle & Lepper S/A	Aparência: Pó branco	
	Concentração de Alumínio Total	
	(Al ₂ O ₃): Min. 16,0%	
Aquafil HCA	Composição: Mistura de sais de	
Aplicação: Corretor de pH/Clarificante	cálcio e adsorventes de matéria-	
Forncedor: Klintex Insumos Industriais	orgânica	
Ltda.	Aparência: Pó fino branco	
	acinzentado	
	Teor de Ca(OH) ₂ : Min. 90,02%	

Reagente	Especificações	
Aquafil 60 AP Aplicação: Floculante Fornecedor: Klintex Insumos Industriais Ltda.	Composição: Poliacrilamidas aniônicas Aparência: Líquido gelatinoso, incolor e inodoro.	
Aquafil C ₃ pó – Carvão ativado Aplicação: Adsorvente Fornecedor: Klintex Insumos Industriais Ltda.	Matéria-prima: Babaçu Aparência: pó ou granulado Densidade: 0,5 g/cm ³	

Figura 14 – Quadro das especificações dos reagentes empregados nos tratamentos do efluente

4.3 Monitoramento da ETE

A avaliação do desempenho da estação de tratamento de efluentes instalada em 2004 foi realizada através da comparação dos parâmetros analisados no efluente bruto e no efluente tratado durante mais de um ano de operação com relação aos seguintes parâmetros de qualidade da água: pH, DQO (Demanda Química de Oxigênio), P total (fósforo total), N total (nitrogênio total), surfactantes, óleos e graxas, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos. O parâmetro DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio) foi analisado para possibilitar a medida da relação entre DQO/DBO e avaliação o nível de biodegradabilidade do efluente tratado, a fim se ter dados para uma futura, ou não, instalação de um processo biológico.

O critério de qualidade foi o mesmo exigido pelo órgão ambiental, Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMAM), que segundo Licença de Operação (L.O.) número 292/04 estabelece:

- a) pH entre 6,0 e 8,5;
- b) DQO (Demanda Química de Oxigênio) até 450 mg/L;

- c) Fósforo total até 1 mg/L;
- d) Nitrogênio total até 10 mg/L;
- e) surfactantes até 2 mg/L;
- f) óleos e graxas até 10 mg/L;
- g) sólidos sedimentáveis até 1 mL/L.
- h) sólidos suspensos até 200 mg/L;

O acompanhamento do processo industrial consistiu em 12 amostras com etapas de coagulação-floculação-adsorção (CAG) do efluente, e em 12 amostras com etapas de adsorção(CAP)-coagulação-floculação-adsorção(CAG). Os dados foram tratados estatisticamente através da obtenção da média, desvio padrão e estudo da capacidade do processo, conforme detalhado no item 4.7.

As etapas seguidas durante a operação do processo de tratamento foram:

- a) verificação do pH da solução, sob agitação;
- b) adição de ácido sulfúrico até um pH próximo de 7;
- c) adição do polissulfato de alumínio até pH 4 (dosagem ≈ 20 g/L);
- d) agitação por 5 minutos;
- e) adição de solução do produto Aquafil HCA até pH 8 (dosagem $\approx 0.5 \text{g/L}$);
- f) agitação por 10 minutos;
- g) adição de polímero aniônico de alto peso molecular (dosagem ≈ 0.4 g/L);
- h) agitação por 2 minutos;
- finalização do sistema de agitação, decantação dos sólidos (tempo estimado máximo 4 horas).

4.4 Estudo de alternativas para a minimização e reciclagem do efluente

A avaliação de alternativas para a minimização da vazão de efluentes e redução da carga poluidora foi estudada considerando-se que todo efluente bruto gerado é proveniente das seguintes operações:

- a) de águas de lavagens dos tanques, containers, bombonas, baldes e misturador
 de pó, envolvidos na fabricação dos produtos;
- b) de águas de lavagens das embalagens cheias;
- c) dos produtos derramados no piso;
- d) de águas de lavagem do piso.

Também se considerou que um melhor gerenciamento do fluxo produtivo minimiza a geração de efluentes de uma empresa. O estudo foi realizado através do monitoramento de todos os efluentes gerados durante o mês de setembro do presente ano, considerando duas semanas para o processo produtivo convencional da empresa e duas semanas para o processo produtivo planejado, de modo a minimizar o número de lavagens nos tanques de produção dos agentes domissanitários. O balanço foi executado por tarefa, ou seja, foram medidas as gerações de efluentes em cada tarefa executada rotineiramente durante a produção fabril e coletadas amostras em algumas etapas do processo.

4.5 Estudo de rotas alternativas para o tratamento do efluente

Estes estudos foram conduzidos em laboratório, em um aparelho de Teste de Jarros modelo Turbofloc-Junior acompanhado de um pHmetro de bancada Digimed. As seguintes situações foram avaliadas:

a) tratamento por coagulação-floculação;

- b) tratamento por adsorção-coagulação-floculação;
- tratamento por adsorção-coagulação-floculação seguido de fotocatálise heterogênea;
- d) tratamento por adsorção-coagulação-floculação seguido de tratamento biológico.

São apresentadas, a seguir, as sequências de tratamento usadas e detalhes sobre como foram realizadas:

4.5.1 Coagulação-floculação

Adição de polissulfato de alumínio, ajuste do pH para 7,0 com ácido sulfúrico, agitação a 60 rpm por 2 minutos, adição do polímero floculante aniônico, agitação a 20 rpm por 2 minutos, repouso por 10 minutos para sedimentação dos flocos, filtração do efluente para a remoção dos flocos com auxílio de funil de vidro e papel de filtro.

4.5.2 Adsorção-coagulação-floculação

Adição de carvão ativado, agitação por 30 minutos, adição de polissulfato de alumínio, ajuste do pH para 7,0 com ácido sulfúrico, agitação a 60 rpm por 2 minutos, adição do polímero floculante aniônico, agitação a 20 rpm por 2 minutos, repouso por 10 minutos para sedimentação dos flocos, filtração do efluente para a remoção dos flocos com auxílio de funil de vidro e papel de filtro.

4.5.3 Fotocatálise heterogênea

O ensaio de fotocatálise heterogênea foi efetuado de forma a dar um polimento ao efluente tratado por adsorção-coagulação-floculação. Foram realizados em um reator de foto-oxidação. Um litro do efluente tratado sob as melhores condições verificadas previamente em laboratório foi colocado no reator de foto-oxidação e adicionado uma quantidade de 0,5g do catalisador TiO₂. Duas condições foram investigadas. A primeira condição foi pela exposição à radiação ultravioleta artificial durante 30 minutos sob agitação magnética. A segunda condição foi pela exposição à radiação solar durante 4 horas, também sob agitação magnética.

4.5.4 Tratamento biológico

O tratamento biológico foi realizado de forma a simular a mistura do efluente tratado pelo processo de adsorção-coagulação-floculação com o esgoto cloacal da empresa estudada. Assim, uma proporção de efluente industrial foi misturada com esgoto cloacal na proporção de geração 8:1,54 (8000 L do efluente industrial gerado por dia por 1540 litros de esgoto cloacal, calculado considerando 22 funcionários e uma taxa de geração de esgotos de 70 L/Hab.dia - ABNT, 1987), de forma a gerar 3 litros de amostra. A essa mistura foi adicionado 100 mL de lodo fresco obtido na ETE da empresa Menphis S.A. Industrial. O sistema foi aerado por 2 dias e o lodo foi deixado sedimentar por mais 1 dia. O sobrenadante foi coletado e encaminhado para análise química.

4.6 Análises físico-químicas e microbiológicas do efluente

As análises realizadas para caracterizar o efluente bruto e tratado, foram: pH, DQO, DBO₅, Fósforo total, Nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, coliformes termotolerantes e totais (quando solicitado). Todas foram realizadas em laboratório terceirizado (Consulting Projetos e Consultoria Ambiental Ltda. –

S/C.) credenciado pela FEPAM, o qual segue os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water Wastewater* (APHA, 1999) cujos métodos estão listados na Figura 15.

Parâmetro	Método utilizado	
11	Ct. 1 1M d 1 4500 P	
pH	Standard Methods 4500 – B	
Demanda química de oxigênio	Standard Methods 5220 - B	
Demanda bioquímica de oxigênio.	Standard Methods 5210 - B	
Fósforo total	Standard Methods 4500 - D	
Nitrogênio Total	Standard Methods 4500 - D	
Óleos e graxas totais	Standard Methods 5520 - D	
Surfactantes	Standard Methods 5540 - C	
Sólidos sedimentáveis	Standard Methods 2440 - F	
Sólidos suspensos	Standard Methods 2540 - D	
Coliformes termotolerantes	Standard Methods 9221 - E	
Coliformes totais	Standard Methods 9221 - B	

Figura 15 – Quadro métodos analíticos utilizados para avaliar a qualidade do efluente bruto e tratado

4.7 Tratamento estatístico dos dados

Os parâmetros estatísticos analisados foram: média, desvio padrão, intervalo de ocorrência dos valores, número de não conformidades e capacidade do processo (Cpk). Os dados obtidos foram comparados com o valor da especificação superior, estabelecida neste trabalho como o padrão de emissão exigido pela licença de operação emitida pela SMAM. Os dados estatísticos foram obtidos através do uso do "software PROCEP" desenvolvido pela CHTech Desenvolvimento de Sistemas Ltda. de Porto Alegre e disponível na página www.ppgep.ufrgs.br (RIBEIRO e TEN CATEN, 2001).

63

Após o cálculo dos parâmetros estatísticos, determinou-se a qualidade do processo com índice Cpk (RIBEIRO e TEN CATEN, 2001). O índice Cpk é determinado por:

$$Cpk \text{ sup.} = \underline{LSE - X}$$

 3σ

Onde:

Cpk. Sup = Cpk superior

X – média aritmética dos valores encontrados;

LSE – limite superior da especificação;

 σ - desvio padrão da amostra

Como no caso a característica é do tipo menor é melhor, o limite de especificação inferior (LEI), é teoricamente zero, logo a avaliação da capacidade do processo foi realizada apenas com Cpk superior.

O objetivo da aplicação deste programa é avaliar a capacidade do processo já que ele classifica o processo levando em consideração a sua estabilidade e, a partir dos resultados obtidos, priorizar ações de melhorias no processo. A relação entre capacidade, índice Cpk e o percentual estimado estatisticamente de eventos fora da especificação estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2

Escala para avaliação da capacidade dos processos produtivos

Capacidade	Cpk	% fora da especificação
Muito incapaz	0,33	32%
Incapaz	0,66	4,4%
Capaz	1,00	0,27%
Muito capaz	1,33	0,0064%
Extremamente capaz	1,67	0,0000%

Fonte: Ribeiro e Ten Caten, 2001.

Segundo os autores acima citados, a capacidade de cada parâmetro e característica do processo são estimadas a partir do percentual de amostras fora de especificações obtidas e relacionadas ao índice cpK.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização do efluente industrial e monitoramento da estação de tratamento de efluentes. Também é abordada a aplicação de técnicas para minimizar a geração das águas residuárias bem como os estudos em laboratório em busca de rotas alternativas para o tratamento do efluente.

5.1 Geração e caracterização do efluente industrial

Os efluentes gerados em uma empresa de domissanitários provêm de uma série de operações, tais como:

- a) águas de lavagem dos baldes;
- b) água de lavagem de containers;
- c) águas de lavagens dos pallets com embalagens cheias;
- d) águas de lavagens das bombonas de produção;
- e) águas de lavagens dos pisos;
- f) águas de lavagens do misturador de pó.

Todas as matérias-primas utilizadas na produção em quantidades inferiores a 100 kg, são separadas por lote de produção, armazenadas em baldes de 20 L de capacidade, para verificar a massa total de matéria-prima necessária. Nesta etapa, uma quantidade média diária de baldes são lavados, gerando as águas de lavagens dos baldes (Figura 16). O monitoramento deste descarte apresentou uma média de 16 L de água por balde lavado.

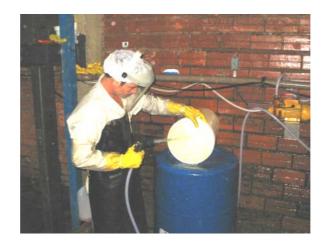


Figura 16 – Fotografía da operação geradora das águas de lavagens dos baldes.

Alguns produtos são produzidos em caixas de polietileno denominados containers que possuem capacidade de 1000 L. Muitas vezes também os tanques de produção, que possuem capacidade de 3000 L, são esgotados nesses containers, para posterior envase na embalagem final. Os containers são lavados diariamente, operação geradora das águas de lavagens dos containers (Figura 17). O monitoramento deste descarte resultou em torno de 70 L de água por container lavado.



Figura 17 – Fotografia da operação geradora das águas de lavagens dos containers.

Como o processo de envase é manual, está sujeito a derramamentos na parte externa das embalagens. Para prevenir problemas na colagem dos rótulos, ao serem cheias as embalagens com os produtos de seus respectivos lotes, essas são posicionadas sobre pallets plásticos e então encaminhadas para a lavagem. Essa operação gera as águas de lavagens das embalagens cheias (Figura 18), que totalizam em média 25 L de água por pallet lavado.



Figura 18 – Fotografía da operação geradora das águas de lavagens dos pallets com embalagens cheias.

Lotes de produtos com até 200 kg, são fabricados em bombonas de polietileno adaptadas, com válvula para a saída de produto na parte inferior e superfície superior cortada. Essas bombonas, uma vez utilizadas são lavadas, operação geradora das águas de lavagens das bombonas de produção (Figura 19), totalizando em média 54 L de água por bombona lavada.



Figura 19 – Fotografia da operação geradora das águas de lavagens das bombonas de produção

No piso da fábrica, nas áreas de produção, envase e armazenamento de matériasprimas, ocorrem derramamentos. Esse piso é lavado, uma vez por semana, com jato de água através de mangueiras para que sejam atingidos todos os pontos necessários. Esta operação gera as águas de lavagens dos pisos (Figura 20), que totalizam em média 2000 L de água por lavagem.



Figura 20 – Fotografía da operação geradora das águas de lavagens dos pisos

Os produtos em pó são fabricados através do processo de mistura, isso é feito em um misturador de inox com capacidade para produção de 300 kg. O misturador de pó é lavado até 3 vezes ao dia, totalizando em média 120 L de água por lavagem, operação geradora das águas de lavagem do misturador de pó (Figura 21).



Figura 21 – Fotografía da operação geradora das águas de lavagens do misturador de pó

5.1.1 Levantamento da quantidade de produto acabado derramado no piso

A operação de envase é um processo manual, ou seja, as embalagens de 5 L são posicionadas sob a válvula da bombona, container ou tanque são cheios até o limite de volume estabelecido visualmente e, só depois, são destinados às balanças para serem verificadas as suas massas. Quando o produto forma espuma, para que a quantidade líquida chegue até o limite visual desejado, é deixado que a espuma escorra para fora da embalagem, isso gera um resíduo que vai para o piso (Figura 22), atinge proporções que chegam até o ralo, destinado à caixa receptora da ETE. O mesmo pode ocorrer com as embalagens de 20, 50 e 200 L, porém estas são posicionadas diretamente sobre as balanças até atingir a massa desejada. Monitorando-se para o produto mais problemático neste aspecto, obteve-se uma

média de 150 mL de produto perdido para cada embalagem de 5 L embalado. Contabilizandose a média semanal de 1440 embalagens do produto em questão, são despejados em média 216 L por semana de produto acabado na ETE.



Figura 22 – Fotografia dos derramamentos provenientes do envase que se destinam ao piso

Além disso, não há contabilização de índices de produção, sendo assim, quando uma embalagem com matéria-prima é danificada, acontecendo vazamentos, ou mesmo quando um balde com matéria-prima sendo manipulada transborda ou vira, esta quantidade perdida de matéria-prima não é contabilizada. Se a matéria-prima for pó, este é varrido e coletado para o armazenamento de resíduos sólidos. Para o caso de líquidos, quando em pequenas quantidades, adiciona-se areia sobre o derramamento e segue os resíduos sólidos. Quando a quantidade é maior (em torno de 100 L), o material escoa pelos ralos até a ETE.

5.1.2 Substâncias químicas envolvidas na linha de produção

Na composição geral do efluente há diversos tipos de substâncias químicas, as quais são utilizadas como matérias-primas para a fabricação do produto final. O apêndice A, ao

final deste trabalho, lista uma relação das principais matérias-primas empregadas no processo produtivo.

A linha de produção da empresa estudada apresenta uma variedade de mais de cem produtos comercializados. Por questão de sistematização, estes produtos foram divididos em seis categorias:

- Produtos em pó (MP) utilizam matérias-primas sólidas como, por exemplo, carbonato de sódio, tripolifosfato de sódio e metassilicato de sódio. Estes produtos são destinados a lavagem de roupas e equipamentos;
- Limpadores (L) produtos a base de água que utilizam matérias primas como tensoativos, essências e corantes. São destinados à limpeza em geral (superfícies lisas);
- Detergentes neutros (DN) utilizam como matéria-prima tensoativo aniônico, alcalinizantes e espessantes;
- Detergentes líquidos (DL) utilizados para lavagem de roupas, em geral.
 Utilizam como matéria prima, tensoativos aniônicos, soda cáustica, umectante e branqueadores ópticos;
- 5) Removedores (R) utilizados para remover manchas de roupas. Utilizam como matéria-prima solventes e tensoativos não iônicos;
- 6) Alcalino clorados (AC) utilizados para lavagem de superfícies de inox e louças. Utilizam basicamente soda cáustica, hipoclorito de sódio e silicatos.

5.1.3 Caracterização do efluente gerado

A coleta de amostras do processo de lavagem para caracterização do sistema foi realizada em cada uma das categorias listadas no item 5.1.2, utilizando-se sempre o mesmo

método: com a válvula de drenagem do tanque fechada, lavou-se as paredes do mesmo com mangueira de água, ao totalizar 200L no interior do tanque (quantidade necessária para total lavagem do mesmo), coletou-se uma amostra pelo dreno imediatamente após a lavagem, visando a manter a homogeneidade da amostra. Os dados obtidos para os parâmetros analisados, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3

Parâmetros determinados nas águas de lavagens dos principais produtos comercializados

Parâmetros	MP	L	DN	DL	R	AC	Padrão de Emissão
рН	11,55	9,47	7,71	6,85	6,78	12,02	6,0 – 8,5
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	1880	11152	3876	9940	850	470	-
DQO (mg L ⁻¹)	5.357	31.786	11.048	28.330	2.429	1.400	< 450
P (mg L ⁻¹)	3,15	10,92	0,08	0,56	0,05	0,28	< 1,0
N (mg L ⁻¹)	103,5	15,6	32,3	14,1	13	49,0	< 10
OG (mg L ⁻¹)	32,4	37,6	< 10	21,4	< 10	28,0	< 10
Surf (mg L ⁻¹)	123,98	329,4	263,52	291,6	1,94	1,29	< 2,0
SS (mg L ⁻¹)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	< 0,1
Sed (mL L ⁻¹)	32	128	42,0	10	6	44	< 200

Como pode-se observar são bem variados os resultados obtidos para cada uma das águas de lavagens de tanques dos principais produtos produzidos, o que justifica a grande variação do efluente bruto na ETE da empresa.

O efluente gerado, normalmente, apresenta uma aparência opaca com coloração próxima a marrom, como mostra a Figura 23.



Figura 23 – Fotografia do efluente gerado pela empresa de saneantes domissanitários

As características gerais dos efluentes gerados na indústria em diferentes dias de produção estão listadas na Tabela 4. Os valores apresentados são relativos a amostras aleatórias coletadas em dias com diferentes produções. Esses dados são considerados representativos do processo e podem ser comparados com os padrões de emissão estabelecidos pelo órgão ambiental. Observa-se, que o efluente é alcalino e não atende aos padrões de emissão em relação aos parâmetros sólidos suspensos, DQO, fósforo, surfactantes, óleos e graxas e nitrogênio total.

Tabela 4

Características do efluente equalizado gerado pela empresa, no ano de 2003.

Parâmetro	Result	ados obtidos	s no efluente	de entrada (bruto)	Valores estabelecidos	
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra5	pela SMAM	
рН	11,7	11,9	11,5	8,8	12,6	6,0 - 8,5	
Sólidos Sed. (mL/L)	N.D	0,6	0,4	N.D.	N.D.	Até 1mg/L	
Sólidos Susp. (mg/L)	64	269	100	93	662	Até 200 mg/L	
DQO (mg/L)	1780	1040	3950	7180	7430	Até 450 mg/L	
Fósforo (mg/L)	58	22	51	62	135	Até 1 mg/L	
Surfactantes (mg/L)	19340	186	662	490	369	Até 2,0 mg/L	
Óleos e graxas (mg/L)	15	7	29	60	61	Até 10 mg/L	
Nitrog. Total (mg/L)	16	63	65	68	53	Até 10 mg/L	

N.D. - Não detectado

5.2 Monitoramento da ETE industrial

Os resultados obtidos no monitoramento da ETE, no período de julho de 2004 a setembro de 2005, para os vários parâmetros físicos e químicos são descritos a seguir:

Até a amostra de nº 12, o processo de tratamento utilizado foi coagulação-floculação. A partir da 13ª amostra, foi instalado um filtro de carvão ativado, sendo então o tratamento realizado por coagulação-floculação-adsorção.

A Figura 24 e as Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados relativos ao pH. O efluente bruto apresenta valores bastante alcalinos na maioria das amostras, porém o efluente tratado atende ao padrão de emissão de no máximo 8,5 que é um parâmetro facilmente ajustável, não

trazendo dessa forma maiores complicações para o seu controle. Os resultados obtidos para o parâmetro pH estão dentro das especificações exigidas pelo órgão ambiental para saída do efluente líquido para rede pública; tendo sido classificados pelo programa PROCEP como "efetivamente muito capaz", pois apresentam uma boa estabilidade.

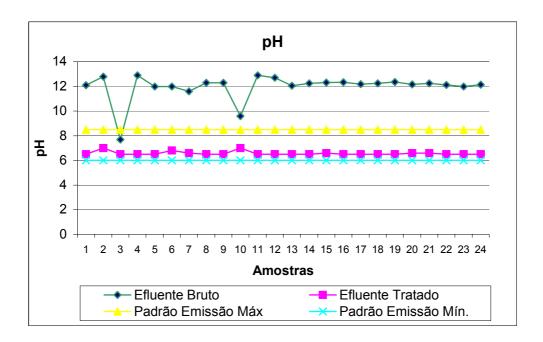


Figura 24 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro pH

Tabela 5

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro pH sem a passagem por filtro de carvão ativado.

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	6,0-8,5	11,74	1,55	7,7 – 12,9	12	-0,70	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	6,0 - 8,5	6,61	0,12	6,5 – 7,0	0	2,99	muito capaz

N.C. – não conformidades

Tabela 6

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro pH com a passagem por filtro de carvão ativado.

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	6,0-8,5	12,20	0,12	11,9-12,4	12	11,59	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	6,0 – 8,5	6,52	0,04	6,5-6,7	0	20,42	muito capaz

A Figura 25 e as Tabelas 7 e 8 apresentam os dados relativos ao monitoramento da ETE para o efluente bruto e tratado em relação ao parâmetro DQO. Os resultados demonstram que há muita variação nos valores obtidos para o efluente bruto, e conseqüentemente para o efluente tratado. Mesmo assim, ocorre uma redução significativa de carga orgânica com o tratamento físico-químico realizado. Pode-se observar que a média de DQO do efluente tratado que passou pelo filtro de carvão ativado foi um pouco menor do que a média do efluente que não passou, mostrando que esse processo reduz, mesmo que pouco, parte da carga orgânica do efluente. Entretanto, para todas as amostras, em ambas as situações analisadas, o processo apresenta não conformidades em relação ao parâmetro DQO, sendo classificado pelo programa PROCEP como "efetivamente não capaz".

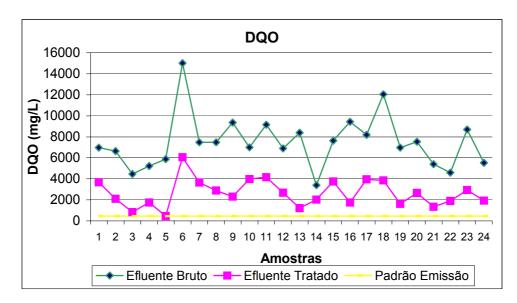


Figura 25 – Monitoramento da ETE em termos de DQO

Tabela 7

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro DQO sem a passagem por filtro de carvão ativado.

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	450 mg/L	7626,7	2591,7	4471 - 15000	12	-1,03	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	450 mg/L	2879,0	1550,9	455 - 6063	12	-0,56	não capaz

Tabela 8

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro DQO com a passagem por carvão ativado.

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	450 mg/L	7319,8	2343,1	3409 - 12045	12	-0,89	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	450 mg/L	2416,0	993,3	1215 - 3955	12	-0,58	não capaz

A Figura 26 e as Tabelas 9 e 10 apresentam o resultado do monitoramento da ETE para o efluente bruto e tratado em relação à concentração de fósforo total. Verifica-se que o tratamento físico-químico reduz bastante a concentração de fósforo, de modo a se obter até algumas amostras em conformidade com o padrão de emissão. Entretanto, pelo número não conformidades encontradas, tanto usando carvão ativado como não, o processo é classificado pelo programa PROCEP como "efetivamente não capaz".

Tabela 9

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro fósforo total sem a passagem por filtro de carvão ativado.

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificação	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	1 mg/L	121,76	72,76	15,3 - 239,4	12	- 0,74	não-capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	1mg/L	1,45	1,52	0,3 - 5,7	5	- 0,17	não capaz

N.C. – não conformidades

Tabela 10

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro fósforo total com a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificação	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	1mg/L	43,05	22,96	9,6 – 86,9	12	- 0,55	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	1mg/L	4,35	7,18	0,5 – 21,3	8	- 0,18	não capaz

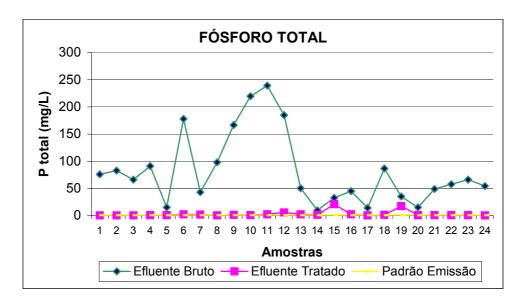


Figura 26 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro fósforo total

A Figura 27 e as Tabelas 11 e 12 apresentam o resultado do monitoramento da ETE para o efluente bruto e tratado em relação ao parâmetro nitrogênio. Os resultados demonstram que há muita variação nos resultados obtidos para o efluente bruto, como também no efluente tratado. Ocorre uma redução significativa de nitrogênio no sistema com o tratamento. Mesmo assim, o efluente, com exceção de uma da amostras analisadas, não atende ao padrão de emissão. Em relação a este parâmetro, o processo também é classificado como "efetivamente não capaz", pelo programa PROCEP.

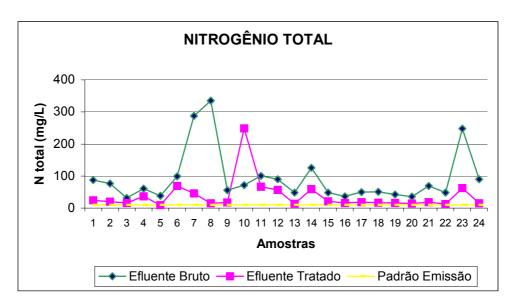


Figura 27 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro nitrogênio total

Tabela 11

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro nitrogênio total sem a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificação	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	$10~\mathrm{mg/L}$	111,20	96,61	32 - 335	12	- 0,577	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	10 mg/L	52,10	65,42	9 – 249	11	- 0,29	não capaz

Tabela 12

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro nitrogênio total com a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificação	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	10 mg/L	74,42	60,39	35,9 – 248,0	12	- 0,44	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	10 mg/L	23,38	17,44	12,4 - 62,0	12	- 0,27	não capaz

A Figura 28 e as Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos para o parâmetro óleos e graxas. O tratamento físico-químico promove uma significativa redução do teor de óleos e graxas no efluente e também no número de não conformidades. Porém, por apresentar ainda algumas coletas com teores de óleos e graxas acima do padrão de emissão, o processo é classificado como "efetivamente não capaz".

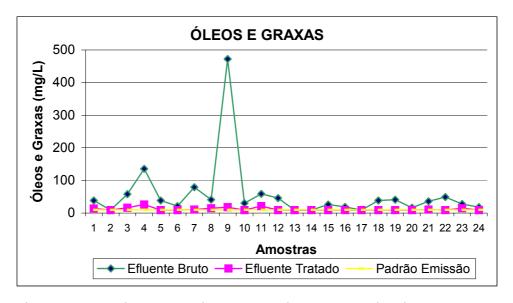


Figura 28 – Monitoramento da ETE em relação ao teor de óleos e graxas

Tabela 13

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro óleos e graxas sem a passagem por filtro de carvão ativado

Processo	Especificação	Média	Desvio	Intervalo	N.C.	Cpk	Capacidade
			Padrão	dos valores			
Efluente	10 mg/L	85,60	125,97	9 – 472	11	-0,24	Efetivamente
Bruto							não capaz
Efluente.	10 mg/L	13,83	5,70	9 – 26,4	7	-0,19	Efetivamente
Tratado							não capaz

Tabela 14

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro óleos e graxas com a passagem por carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificação	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	10mg/L	24,83	13,70	9,0 – 49,0	9	-0,40	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	10 mg/L	9,66	1,77	9,0 – 15,0	2	0,09	não capaz

N.C. – não conformidades

A Figura 29 e as Tabelas 15 e 16 apresentam os dados referentes ao parâmetro surfactantes. O tratamento realizado reduz consideravelmente a concentração de surfactantes no efluente final, apresentando poucas amostras não conformes. Mas, por apresentar essas não conformidades e demonstrando não ser totalmente estável, o processo é classificado pelo programa também como "efetivamente não capaz".

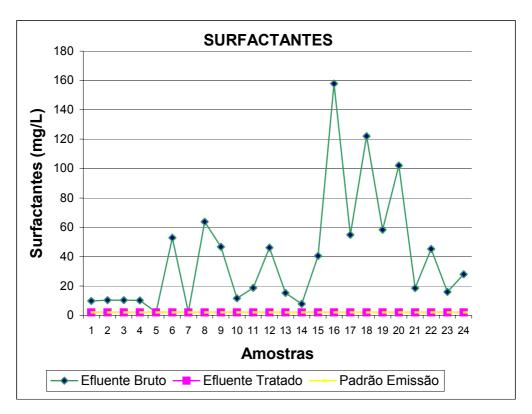


Figura 29 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro surfactantes

Tabela 15

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro surfactantes sem a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	2 mg/L	23,71	22,0	2,10 – 63,72	12	-0,35	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	2 mg/L	2,06	1,88	0,10 – 7,23	4	-0,01	não capaz

Tabela 16

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro surfactantes com a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo dos			
Processo	Especificação	Média	Padrão	valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	2 mg/L	55,52	47,67	7,79 – 157,89	12	-0,38	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	2 mg/L	1,28	0,93	0,22-2,90	2	0,27	não capaz

A Figura 30 e as Tabelas 17 e 18 apresentam os dados obtidos para o parâmetro sólidos sedimentáveis. Pode-se observar que o tratamento físico-químico sem carvão ativado reduz bastante a concentração de sólidos sedimentáveis. Por apresentar ainda amostras fora da especificação, o processo é classificado como "efetivamente não capaz". Entretanto, a passagem pelo filtro de carvão ativado reduz consideravelmente os sólidos sedimentáveis, fazendo com que todas as amostras coletadas estejam conformes e que o processo seja classificado como "efetivamente muito capaz".

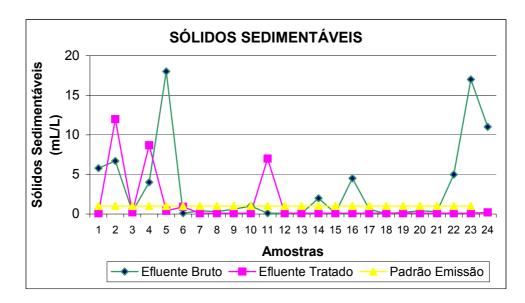


Figura 30 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis.

Tabela 17

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis sem a passagem por carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificidade	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	1 mg/L	3,12	5,25	0,1 – 18	10	-0,19	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	1 mg/L	2,48	4,22	0,1 – 12	3	-0,11	não capaz

Tabela 18

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro sólidos sedimentáveis com a passagem por carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificidade	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	1 mg/L	3,43	5,38	0,05 - 17,0	5	-0,28	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	1 mg/L	0,10	0,03	0,09-0,2	0	33,84	muito capaz

N.C. – não conformidades

A Figura 31 e as Tabelas 19 e 20 mostram o monitoramento para o parâmetro sólidos suspensos. Pode-se observar que o processo reduz consideravelmente os resultados deste, porém existem ainda não conformidades. A utilização do filtro de carvão ativado proporciona uma certa melhoria, mas mesmo assim, em ambas situações, o processo é classificado pelo programa PROCEP como "efetivamente não capaz".

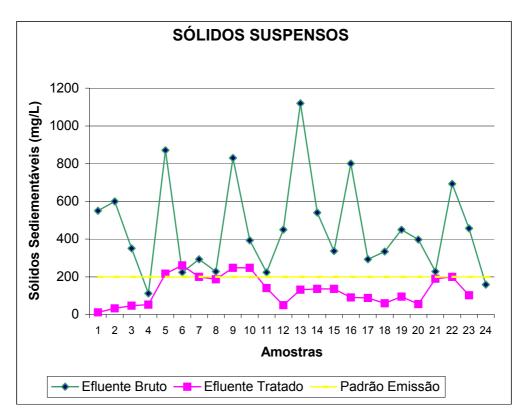


Figura 31 – Monitoramento da ETE em relação ao parâmetro sólidos suspensos

Tabela 19

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro sólidos suspensos sem a passagem por filtro de carvão ativado.

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificidade	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	200 mg/L	426,9	243,2	112 - 870	11	-0,27	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	200 mg/L	138,2	99,0	12-260	4	0,51	não capaz

Tabela 20

Avaliação estatística da capacidade do processo de tratamento de efluentes em relação ao parâmetro sólidos suspensos com a passagem por filtro de carvão ativado

			Desvio	Intervalo			
Processo	Especificidade	Média	Padrão	dos valores	N.C.	Cpk	Capacidade
Efluente							Efetivamente
Bruto	200 mg/L	483,7	271,9	159 – 1120	11	-0,37	não capaz
Efluente							Efetivamente
Tratado	200 mg/L	111,2	49,2	50 – 200	1	-0,76	não capaz

De modo geral, pode-se observar que o tratamento com a passagem pelo filtro de carvão ativado apresenta valores menores do que o tratamento sem carvão ativado em relação aos parâmetros DQO, nitrogênio, óleos e graxas, surfactantes, sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos; ou seja, todos, com exceção do fósforo. Entretanto, a real contribuição do filtro de carvão ativado fica em parte mascarada, porque a média da concentração do efluente bruto no período que em foi empregado o filtro de carvão ativado foi também menor em relação aos parâmetros DQO, nitrogênio e óleos e graxas. Pode-se, portanto somente afirmar que, o filtro de carvão ativado contribuiu na remoção de surfactantes e sólidos, tanto sedimentáveis como suspensos.

Entretanto, como a estação de tratamento de efluentes demonstrou ser deficiente para a maioria dos parâmetros analisados, buscou-se realizar melhorias no processo produtivo bem como estudar alternativas na ETE para que o efluente atendesse aos padrões de emissão.

5.3 Minimização da geração de efluentes no processo produtivo

Dentro da sistemática de produção da empresa não há programação quanto ao preparo dos diferentes produtos. A ordem de produção é aleatória e definida de acordo com a necessidade imediata. Este fato provavelmente gera quantidades de efluentes maiores do que o necessário. Assim, realizou-se fazer uma avaliação entre a geração de efluentes de acordo com a produção atual e a geração de efluentes com uma produção programada, dentro da filosofia de produção mais limpa.

No primeiro conjunto de amostragem, de duas semanas, a rotina aleatória da produção não foi alterada. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 32 e 33, a seguir.

	Produção 1ª semana							
Quantidade	Distribuição da	Lavagem dos	Geração de águas de	Volume Médio				
Produzida	utilização dos	equipamentos	lavagens	de efluente				
em kg	equipamentos			gerado:				
71760,67	20 tanques (3000L)	19 tanques	dos Tanques: 3800 L	8000 L / dia				
	8 containers (1000L)	07 containers	dos Containers: 490 L					
	18 bombonas (200L)	18 bombonas	das bombonas: 972 L					
	20 pós (300kg)	2 misturadores pós	dos baldes: 5120 L					
			dos pallets com					
			embalagens cheias:					
			19600L					
			do piso: 2000 L					

Figura 32 – Quadro resultados obtidos no controle da produção sem programação prévia, primeira semana.

Nas duas semanas, o volume médio de efluente produzido foi 8000 L/dia. A produção da primeira semana foi menor, uma vez que se trabalhou somente 4 dias, em função

de um feriado. Esses dados geram um índice de geração de efluente de 0,44 L/kg (litros de efluente por quilograma de produto) na primeira semana e de 0,38 L/kg na segunda semana.

	Produção 2ª semana							
Quantidade	Distribuição da	Lavagem dos	Geração de águas de	Volume médio				
produzida	utilização dos	equipamentos	lavagens	de efluente				
em kg	equipamentos			gerado:				
104943,8	22 tanques (3000L)	21 tanques	dos Tanques: 4200 L	8000 L / dia				
	22 containers	22 containers	dos Containers:1540 L					
	(1000L)	29 bombonas	das bombonas: 1566 L					
	29 bombonas (200L)	4 misturadores pós	dos baldes: 6400 L					
	13 pós (300kg)		dos pallets com					
			embalagens cheias:					
			24200 L					
			do piso: 2000 L					

Figura 33 – Quadro resultados obtidos no controle da produção sem programação prévia, segunda semana.

No segundo período de amostragem, também duas semanas, realizou-se um planejamento da produção. Após um levantamento preliminar foi realizada uma sistematização da produção, avaliando a demanda semanal de cada produto. De posse desses dados, organizou-se a produção de tal forma a minimizar o número de lavagem entre as bateladas. Por exemplo, na produção de pós, produzindo-se um com coloração branca em seguida pode-se fabricar um azul, sem necessidade de lavagem do misturador.

Como resultados imediatos obteve-se uma diminuição no número de tanques, containers e bombonas utilizados para a produção. A programação semanal calculada permitiu prever as quantidades necessárias de produtos, aumentando-se as quantidades empregadas nas bateladas e reduzindo o número de bateladas. Com isso foi possível otimizar

o uso dos equipamentos, reduzindo a quantidade de tempo de processo, águas de lavagens e conseqüentemente de efluente gerado. Além disso, foi possível colocar nos tanques e containers produtos semelhantes, não necessitando dessa forma efetuar lavagens entre cada produção. Os resultados estão apresentados nas Figuras 34 e 35.

	Produção 3ª semana							
Quantidade	Distribuição da	Lavagem dos	Geração de águas de	Volume				
Produzida	utilização dos	equipamentos	lavagens	médio de				
em kg	equipamentos			efluente				
				gerado:				
95.892,20	27 tanques (3000L) 14 containers (1000L) 27 bombonas (200L) 28 pós (300kg)	18 tanques 9 containers 23 bombonas 4 misturadores pós	Dos Tanques: 3600 L Dos Containers: 630 L Das bombonas: 1242 L Dos baldes: 5120 L Dos pallets com embalagens cheias: 11400 L Do piso: 2000 L	6000 L / dia				

Figura 34 – Quadro resultados obtidos no controle da produção com programação prévia, terceira semana.

	Produção 4ª semana							
Quantidade	Distribuição da	Lavagem dos	Geração de águas de	Volume				
produzida	utilização dos	equipamentos	lavagens	médio de				
em kg	equipamentos			efluente				
				gerado:				
81.025,0	17 tanques (3000L)	12 tanques	Dos Tanques: 2400 L	6000 L / dia				
	20 containers	15 containers	Dos Containers: 1050 L					
	(1000L)	21 bombonas	Das bombonas: 1134 L					
	28 bombonas (200L)	2 misturadores pós	Dos baldes: 6400 L					
	17 pós (300kg)		Dos pallets com					
			embalagens cheias:					
			17000 L					
			Do piso: 2000 L					

Figura 35 – Quadro resultados obtidos no controle da produção com programação prévia, quarta semana.

Nas duas semanas, o volume médio de efluente produzido foi 6000 L/dia. A produção da segunda semana foi menor, uma vez que se trabalhou somente 4 dias, também em função de um feriado. Esses dados geram um índice de geração de efluente de 0,25 L/kg (litros de efluente por quilograma de produto) na primeira semana e de 0,37 L/kg na segunda semana, inferiores aos da produção não planejada.

Outra iniciativa que havia sido anteriormente adotada era o reaproveitamento das águas de lavagens dos tanques de alguns produtos específicos, como os clorados, que não formam grandes quantidades de espuma na lavagens de seus tanques, possibilitando assim o armazenamento desta água para um futuro reúso. Essa medida foi colocada em prática novamente, como se têm uma média de 4 produções de 3000 L por semana, de um produto clorado, para cada tanque lavado consome-se em média 200 L de água. Assim haveria uma

redução de 800 L de efluente destinados a ETE. No entanto, no caso da programação de produção, faz-se dois tanques em seqüência em dois dias diferentes, sendo a economia de águas de lavagens que retornam ao processo, de 400 L por semana.

Das águas de lavagem do misturador de pó, com a programação de produção, os produtos sendo fabricados em sequência de compatibilidades, há necessidade de lavagem uma única vez por dia ao contrário de três vezes que era o usual.

Quanto aos derramamentos provenientes do envase de embalagens de 5 L de produtos espumados, os operadores inicialmente foram treinados para que passassem a realizar o envase com mais cautela quando a quantidade do líquido com espuma se aproximasse do gargalo da bombona, diminuindo assim a quantidade de produto acabado lançado na ETE. Mais tarde colocou-se em prática a utilização de uma mangueira com o comprimento igual à altura do bujão de 5 L. Esta mangueira uma vez encaixada no bocal da bombona, vai até o fundo, e a embalagem passa a ser cheia de baixo para cima, diminuindo assim a formação de espuma e o conseqüente derramamento do produto no piso da fábrica.

Para os derramamentos no setor de armazenagem e separação de matérias-primas, os operadores foram treinados sobre os cuidados a serem tomados na operação que causam diminuição do desperdício e contaminação da suas área de trabalho. O ideal seria adotar como regra a medida de índices de aproveitamento das matérias-primas e materiais de trabalho, mas isso será um trabalho futuro de conscientização da própria diretoria da empresa.

As Tabelas 21 e 22 a seguir, apresentam as características do efluente gerado nas duas semanas em que produção ocorreu sem prévia programação e nas duas semanas com

planejamento da produção. Sem prévia programação (Tabela 21), na primeira semana, após o tratamento, houve o enquadramento de somente dois parâmetros, sendo eles o nitrogênio total e os sólidos sedimentáveis. Na segunda semana, após o tratamento, houve somente enquadramento dos parâmetros óleos e graxas e sólidos sedimentáveis.

Tabela 21

Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto e tratado, nas semanas sem prévia programação de produção.

Parâmetros	1ª Sen	nana	2ª Se	emana	Padrão
Físico-químicos	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente	Emissão
	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	
рН	12,27	6,5	12,15	6,5	6,0-8,5
$DBO_5(mg\ L^{-1})$	5215	1784	2615	636	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	15591	5674	9000	2167	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	24,35	3,9	2,08	1,82	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	59,6	8,7	63,1	18,9	≤ 10
$OG (mg L^{-1})$	168	28	<10	<10	≤ 10
Surf (mg L ⁻¹)	198,7	118,0	88,6	29,2	≤ 2,0
S Sed (mL L ⁻¹)	1,2	1	<0,1	<0,1	≤ 1
$SS (mg L^{-1})$	3267	380	45	250	≤ 200

Com prévia programação (Tabela 22), pode-se evidenciar resultados bem mais baixos para o efluente bruto em relação à média geral obtida na empresa. Na terceira semana, após o tratamento, houve enquadramento em relação à DBO, nitrogênio, óleos e graxas, surfactantes, sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos. Na quarta semana, o efluente atendeu a DBO, DQO, nitrogênio, óleos e graxas, surfactantes, sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos. Os parâmetros que ficaram fora, aproximam-se muito do padrão de emissão exigido pelo órgão ambiental.

Tabela 22

Parâmetros físicos e químicos do efluente bruto e tratado, nas semanas com prévia programação de produção

Parâmetros	3ª Ser	nana	4ª Se	emana	Padrão
Físico-químicos	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente	Emissão
	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	
рН	12,54	8,01	12,46	7,42	6,0-8,5
$DBO_5(mg L^{-1})$	2095	160	2640	58	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	6250	465	7524	173	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	71,22	1,53	44,19	2,7	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	92,0	7,0	94,6	4,89	≤ 10
$OG (mg L^{-1})$	39,0	<10	19,6	<10	≤ 10
Surf (mg L ⁻¹)	210,6	0,14	66,09	1,29	≤ 2,0
S Sed (mL L ⁻¹)	10	<0,1	<0,1	<0,1	≤ 200
SS (mg L ⁻¹)	256	76	67	62	≤ 1

Outro aspecto interessante é a relação DBO/DQO, para o efluente tratado, que varia de 0,29 a 0,33, que conforme Braile e Cavalcanti (1993), fica na faixa onde pode ocorrer degradação biológica, desde que haja aclimatação ou indução dos microrganismos.

A Tabela 23 apresenta um comparativo entre as quantidades de cargas poluidoras, expressas em unidade de tempo e unidade produzida, gerada pela empresa, sem programação da produção e com prévia programação da produção. Pode-se observar que, para a maioria dos parâmetros, carga de poluentes levada para a ETE foi reduzida com a programação prévia da produção. Isso permitiu uma eficiência melhor da ETE, fazendo com que a carga de poluentes lançada na rede pluvial pública fosse também bastante reduzida.

Assim, verifica-se que o potencial poluidor da empresa é bem maior quando esta opera sem uma programação prévia de produção. Evidencia-se mais uma vez, que o estabelecimento de uma rotina de programação da produção pode reduzir a carga poluidora, o que facilitaria a operação da ETE e os resultados obtidos no monitoramento desta encaminhariam-se para a especificação exigida pelo órgão.

Tabela 23

Carga de poluente média na estação de tratamento de efluentes considerando as atividades sem programação prévia e com programação prévia

	Sem progra	mação prévia	Com programação prévia		
Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Efluente Bruto	Efluente Tratado	
$DBO_5(g/dia)$	31320	9680	14205	654	
DQO (g/dia)	98364	31364	41322	1914	
P total (g/dia)	106	23	346	13	
N total (g/dia)	490	110	560	36	
OG (g/dia)	712	152	176	< 60	
Surf. (g/dia)	1149	589	830	4	
SS (g/dia)	13248	2520	969	414	
S. Sed. (mL/dia)	4,8	2	30	< 0,3	

5.4 Estudos em laboratório para melhorias da ETE

Com o objetivo de alcançar os padrões de emissão de efluentes líquidos exigidos pelo órgão ambiental, foram desenvolvidos vários estudos em laboratório que serão apresentados a seguir. Deve-se ressaltar, que estes estudos foram realizados com amostras do efluente bruto adquirido em época que a estação de tratamento de efluentes trabalhava sem prévia programação da produção.

O agente coagulante estudado para o tratamento industrial da empresa de saneantes e domissanitários foi o polissulfato de alumínio, comercializado na forma líquida, devido a este já estar sendo utilizado na ETE desde sua implantação. Estudou-se, também, como alternativa o sulfato de alumínio, comercializado na forma pó. Este apesar de apresentar resultados satisfatórios e custo reduzido, gera dificuldades na operação, pois necessita uma prévia diluição, caso contrário pode ocasionar obstrução das bombas, além de gerar uma quantidade maior de lodo, aumentando o custo com a disposição e dificultando o armazenamento deste na fábrica.

A experiência na ETE da Empresa demonstra que a dosagem mínima para que ocorra a coagulação das partículas suspensas é de 12 g/L de polissulfato de alumínio. Ainda, algumas coletas do efluente que apresenta uma carga de poluente mais elevada, exige dosagens de coagulantes mais altas (de até 22 g/L de polissulfato de alumínio). Foi adotada a concentração de 20 g L⁻¹ para ser utilizada no tratamento de efluentes nestes estudos em laboratório. O mesmo ocorreu com as dosagens do polímero aniônico. Foram avaliadas dosagens de 2 g/L, 4 g/L e 6 g/L, das quais adotou-se a concentração de 4 g/L.

As informações de literaturas indicam que para obter-se bons resultados com coagulantes como polissulfato de alumínio, o pH ideal do meio deve estar entre 5,5 e 6,5. Porém, para fins práticos adotou-se 6,5, uma vez que o efluente deve ser lançado de acordo com a licença de operação da empresa, na faixa entre 6,0 e 8,5. Devido a elevada concentração de polissulfato de alumínio utilizada, o pH do efluente fica em torno de 4, devido a isso se faz necessário a utilização de um regulador de pH, neste caso é um formulado a base de hidróxido de cálcio e carvão ativo, denominado Aquafil HCA.

Tabela 24

Resultados obtidos nos ensaios de coagulação-floculação; adsorção-coagulação-floculação e coagulação-floculação-adsorção

Parâmetros Físico-químicos	Efluente Bruto	Coagulação -floculação (1)	Adsorção- coagulação- floculação	floculação	ılação- o-adsorção 3)	Padrão Emissão
			(2)	pó	granulado	
pН	12,3	6,5	7,2	7,3	7,9	6,0 - 8,5
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	5.215	2.620	1.784	2.370	2.140	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	15.591	7.814	5.674	7.074	6.392	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	24,35	2,09	3,90	4,13	1,80	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	59,6	38,2	8,7	22,2	33,6	≤ 10
$OG (mg L^{-1})$	168	43	28	15	59	≤ 10
Surf (mg L ⁻¹)	198,0	117,7	118,0	108,1	144,7	≤ 2,0
SS (mg L ⁻¹)	3.267	414	380	120	160	≤ 0,1
S. Sed (mL L ⁻¹)	1,2	< 0,1	1	0,2	< 0,1	≤ 200

Notas:

- (1) 20 g/L de polissulfato de alumínio e 4 g/L de polímero aniônico.
- (2) 2 g/L de carvão ativado, 20 g/L de polissulfato de alumínio e 4 g/L de polímero aniônico.
- (3) 20 g/L de polissulfato de alumínio, 4 g/L de polímero aniônico e 2 g/L de carvão ativado em pó ou granulado.

A Tabela 24, acima, mostra os resultados do tratamento do efluente em três distintas situações: a) Coagulação-floculação (com polissulfato de alumínio e polímero floculante); b) Adsorção-coagulação-floculação (com carvão ativado, polissulfato de alumínio e polímero floculante); c) Coagulação-floculação-adsorção (com polisulfato de alumínio, polímero floculante e carvão ativado em pó) e (com polissulfato de alumínio, polímero floculante e carvão ativado granulado). Os parâmetros analisados foram pH, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos suspensos e sólidos sedimentáveis.

Percebe-se que, somente com o tratamento de coagulação-floculação, houve uma diminuição nos resultados de todos os parâmetros, chegando a 90% de remoção de fósforo total e 50 % a redução da DBO₅ e DQO. As Figuras 36 e 37 mostram respectivamente o efluente sendo tratado e o resultado da clarificação do efluente após o tratamento físico-químico por coagulação-floculação.



Figura 36 – Fotografia do efluente sendo tratado físico-quimicamente



Figura 37 – Fotografía mostrando efluente tratado físico-quimicamente por coagulação-floculação

Ainda, a Tabela 24 evidencia que, com o processo de tratamento por adsorção-coagulação-floculação, ou seja, com carvão ativado sendo adicionado na etapa que antecede ao tratamento físico-químico, obteve-se melhores resultados para DBO5, DQO, óleos e graxas e nitrogênio total.

Outra alternativa estudada foi o processo de coagulação-floculação-adsorção, com a adição de carvão ativado em pó e granulado após o tratamento físico-químico. Nesta seqüência de adição de reagentes, conforme resultados da Tabela 24, reduziu-se mais óleos e graxas, surfactantes e fósforo total.

Comparou-se também os dados entre o carvão ativado em pó e o carvão ativado granulado. Com o carvão em pó, obteve-se melhores resultados para DBO5, DQO e fósforo total. Já com o carvão granulado obteve-se melhores resultados para o nitrogênio total, óleos e graxas e surfactantes.

Avaliando-se os resultados obtidos, conclui-se que a adição de carvão ativado, independentemente da ordem de adição, promove melhorias na qualidade do efluente tratado. A adição de carvão em pó na etapa que antecede a coagulação-floculação facilita a operação, pois com a posterior coagulação-floculação ocorre a sua sedimentação e conseqüente retirada junto ao lodo formado. Entretanto, há de uma grande quantidade de um lodo misto, que deve ser descartado. A adição de carvão ativado em pó após a coagulação-floculação apresenta como vantagem o aproveitamento das propriedades do carvão ativado na remoção dos poluentes residuais do processo de coagulação-floculação, porém a desvantagem é a necessidade de uma etapa posterior de separação sólido-líquido. O uso do carvão ativado granulado após a coagulação-floculação, prática empregada na planta industrial, oferece a

facilidade de operação em filtros comerciais. Porém, o carvão ativado granulado apresenta menor área superficial disponível para a remoção dos poluentes, saturando antes do que o carvão ativado em pó.

A Tabela 25 mostra os resultados do tratamento do efluente através de processo físico-químico de coagulação/floculação (com polissulfato de alumínio e polímero aniônico) com posterior adsorção por carvão ativado em pó variando-se as quantidades de carvão adicionado. Os parâmetros analisados foram pH, DBO5, DQO, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis.

Tabela 25

Resultados obtidos nos ensaios coagulação/floculação, seguido de adsorção por carvão ativado em pó nas quantidades crescentes de 2 g/L, 5 g/L e 10 g/L.

Parâmetros	Efluente	Coagulação-	Coas	gulação-flocu	ılação	Padrão
Físico-químicos	Bruto	floculação (1)	Ads 2 g/L	Ads 5 g/L	Ads 10 g/L	Emissão
pН	12,2	6,6	8,1	8,3	8,8	6,0 - 8,5
$DBO_5(mg L^{-1})$	2.300	620	660	748	655	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	6.857	1.843	1.971	2.229	1.950	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	45,14	1,71	0,22	0,35	0,47	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	61,4	27,9	31,0	33,8	29,6	≤ 10
$OG (mg L^{-1})$	28	< 10	< 10	< 10	< 10	≤ 10
Surf (mg L ⁻¹)	8,21	0,07	0,08	0,10	0,06	≤ 2,0
$SS (mg L^{-1})$	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	≤ 0,1
S Sed (mL L ⁻¹)	450	48	44	210	48	≤ 200

Nota: (1) 20 g/L de polissulfato de alumínio, 4 g/L de polímero aniônico

Através dos resultados obtidos na Tabela 25, verifica-se que não houve uma redução proporcional dos resultados desejados em consideração à quantidade de carvão ativado

adicionado. Além disso, a adição de carvão ativado em pó, implementada na ETE na fase final do tratamento, traria dificuldades práticas para sua retirada, pois teria que ser realizada uma nova floculação para separação entre o carvão ativado em pó adicionado e o efluente líquido.

A Tabela 26 apresenta os resultados do tratamento do efluente através de processo físico-químico de adsorção-coagulação-floculação (com carvão granulado, polissulfato de alumínio e polímero aniônico) seguido de tratamento por fotocatálise heterogênea. Os parâmetros analisados foram pH, DBO5, DQO, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis. Não foram determinados óleos e graxas e DBO5, para o sistema com luz natural, pois a quantidade de amostra tratada era inferior à necessária para execução da análise.

Tabela 26

Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-coagulação-floculação seguido de fotocálise heterogênea com e sem aplicação de UV

Parâmetros físico-químicos	Efluente tratado por Adsorção- coagulação-floculação (1)	TiO ₂ /UV	TiO ₂ /Luz Nat	Padrão Emissão
pН	7,6	7,6	-	6,0 – 8,5
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	4.370	3.655	-	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	13.095	10.952	9.143	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	1,46	2,67	2,53	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	42,3	29,5	33,6	≤ 10
OG (mg L ⁻¹)	40	< 10	-	≤ 10
Surfactante (mg L ⁻¹)	389,9	90,3	280,8	≤ 2,0

Nota: (1) 2 g/L de carvão ativado granulado, 20 g/L de polissulfato de alumínio, 4 g/L de polímero aniônico.

Os resultados obtidos, para uma amostra do efluente bruto coletado na empresa, previamente tratada pelo processo de adorsão-coagulação-floculação e submetida a tratamento de fotocatálise heterogênea com ativação de TiO₂ por radiação UV e por luz natural, mostram que o processo é atuante na redução de DBO, DQO e surfactantes. Em especial, houve uma redução marcante na concentração de surfactantes, quando empregada radiação UV artificial.

A Tabela 27, a seguir, apresenta os resultados obtidos de um efluente industrial bruto que foi tratado por adsorção-coagulação-floculação (com carvão ativado granulado, polissulfato de alumínio e polímero floculante) e misturado com o esgoto cloacal da empresa na proporção de 8,0:1,54 mais 3,33% de lodo fresco, calculado sobre o volume total de amostra do efluente obtido. Os parâmetros analisados foram pH, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas, surfactantes, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, coliformes termotolerantes e coliformes totais.

Tabela 27

Resultados obtidos nos ensaios de adsorção-coagulação-floculação misturados com esgoto sanitário e inoculante bacteriano

Parâmetros	Efluente	Esgoto	Adsorção-coagulação-	Padrão
Físico-químicos	Bruto	Sanitário	floculação (1)	Emissão
			Tratamento Biológico	
рН	12,27	7,14	7,46	6,0-8,5
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	5215	434	780	≤ 200
DQO (mg L ⁻¹)	15591	1168	2103	≤ 450
P total (mg L ⁻¹)	24,35	15,41	1,85	≤ 1,0
N total (mg L ⁻¹)	59,6	64,5	21,8	≤ 10
OG (mg L ⁻¹)	168	25	< 10	≤ 10
Surf (mg L ⁻¹)	198,72	8,64	62,79	≤ 2,0
SS (mg L ⁻¹)	3267	450	73	≤ 0,1
S Sed (mL L ⁻¹)	1,2	6	<0,1	≤ 200
Coliformes fecais				
NMP/100mL	-	$5,0x10^7$	$1,6x10^7$	≤ 3000
Coliformes totais				
NMP/100mL	-	$5,0x10^7$	$1,6x10^7$	≤ 3000

Nota: (1) 2 g/L de carvão ativado granulado, 20 g/L de polissulfato de alumínio, 4 g/L de polímero aniônico

Verifica-se, pelos dados obtidos na Tabela 27, que os valores residuais de DQO e DBO são similares aos obtidos pelo processo físico-químico, expressos na Tabela 25, demonstrando que o tratamento biológico do efluente, mesmo misturado ao esgoto doméstico, é incerto. Esse resultado é coerente com os valores da obtidos nas relações DBO/DQO, que demonstram que o efluente pode ser tratado biologicamente, desde que as bactérias sejam aclimatadas. Outro dado importante é o alto valor das bactérias do grupo coliforme, que,

mesmo após 2 dias de aeração e 1 de sedimentação, apresentam-se ainda viáveis, mostrando que as microrganismos não morreram em contato com o efluente industrial. Deve-se ressaltar que este foi um teste preliminar, e que qualquer alternativa de implantação de tratamento biológico deve ser cuidadosamente analisada.

5.5 Considerações Finais

Durante muito tempo, o tratamento do efluente da empresa estudada foi considerado pela Empresa como sendo de dificil tratabilidade. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o enquadramento do efluente dos padrões de emissão é possível, mas esforços devem ser realizados em várias frentes, principalmente no processo produtivo.

Duas concepções são sugeridas para o destino final dos efluentes e estão apresentadas na Figura 38. Estas são:

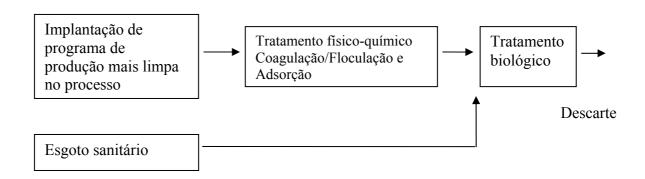
- Tratamento em conjunto do efluente industrial com o efluente sanitário;
- Tratamento em separado do efluente industrial do efluente sanitário.

Na primeira concepção, é fundamental a implantação de um sistema de gestão ambiental mais limpa no processo produtivo. O tratamento de efluentes físico-químico poderá ser o mesmo já instalado na Empresa. Entretanto, sugere-se novas investigações, como, por exemplo, um pré-tratamento com ozônio, que poderia reduzir a carga orgânica e aumentar a biodegradabilidade. O tratamento biológico também deve ser cuidadosamente investigado. Poderá ser realizado com lagoas aeradas, mas é importante incluir no projeto uma etapa desinfecção, para a eliminação das bactérias do grupo coliforme.

Na segunda concepção, vale também as mesmas recomendações para o processo produtivo e ao processo físico-químico de tratamento. Entretanto, o esgoto cloacal poderá ser

tratado em separado por um sistema de tanque séptico e filtro anaeróbio, nos termos da NBR 7229 (1987).

1^a Concepção – Mistura de Fluxos – Efluente Industrial e Esgoto Sanitário



2ª Concepção – Separação dos Fluxos – Efluente Industrial e Esgoto Sanitário

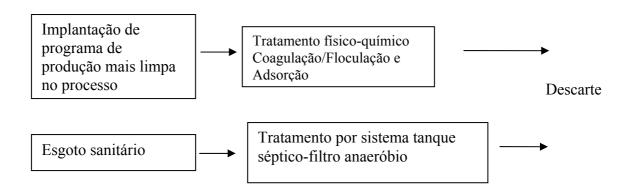


Figura 38 – Concepções de tratamento e geração de efluentes líquidos para a empresa estudada.

CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu caracterizar o efluente industrial e avaliar o desempenho da ETE. Verificou-se também, que através de procedimento simples no processo industrial, é possível minimizar a geração de efluentes. Alternativas para a complementação do tratamento de efluente também foram avaliadas. Pode-se chegar, assim, às seguintes conclusões:

- O efluente gerado na empresa de saneantes domissanitários estudada provém das operações de lavagem de baldes, containers, pallets, bombonas, pisos e tanques misturadores de pós. São gerados cerca de 8 m³/dia de um efluente com um pH alcalino, com uma elevada carga orgânica, rico em nitrogênio e fósforo e com uma alta concentração de surfactantes.
- A estação de tratamento de efluentes da Empresa operou inicialmente por um sistema de coagulação/floculação e posteriormente por coagulação/floculação seguido por uma etapa de adsorção em carvão ativado granulado. O uso do sistema do filtro de carvão ativado promoveu melhorias em alguns parâmetros de qualidade da água. Entretanto, em ambos os casos, a qualidade do efluente

final não atinge os padrões de emissão exigidos pela Secretaria do Meio Ambiente de Porto Alegre, principalmente em relação aos parâmetros DQO, P, N e surfactantes.

- A implantação de um sistema de produção mais limpa, através da programação prévia do processo produtivo, e aplicação de novos procedimentos durante as operações de envase permitiu que a geração de efluentes diminuísse de 8 m³/dia para 6 m³/dia. A carga de poluente na ETE baixou significativamente, permitindo uma melhor eficiência da estação de tratamento de efluentes. Assim, foi possível atingir, ou ficar muito próximo, dos padrões de emissão para todos os parâmetros.
- O estudo das alternativas de tratamento também comprovou que o tratamento físico-químico de coagulação/floculação é mais eficaz quando seguido de um tratamento de adsorção por carvão ativado. A fotocatálise heterogênea com aplicação de luz UV como forma de polimento ao efluente reduz substancialmente a quantidade de matéria orgânica e surfactantes presentes no efluente. Os valores da relação DBO/DQO, para o efluente tratado, que varia de 0,29 a 0,34, fica na faixa onde pode ocorrer degradação biológica, desde que haja aclimatação ou indução dos microrganismos. Esse fato abre a possibilidade de realizar o tratamento biológico do efluente industrial, misturado ou não ao esgoto cloacal gerado na empresa.

Sugere-se que a Empresa realize os estudos e implemente as ações a seguir listadas como parte de um programa de melhoria constante dos níveis de agentes poluidores em seus efluentes:

- Implantação à longo prazo de um programa de produção mais limpa na empresa; com acompanhamento dos efeitos na estação de tratamento de efluentes via controle estatístico de processo (CEP). Avaliar também os benefícios econômicos de tal prática.
- Estudar a aplicação do processo de ozonização como um pré-tratamento à unidade físico-química instalada. Avaliar a redução em termos de carga orgânica e da biodegradabilidade do efluente.
- Realização de estudos básicos para o dimensionamento de um sistema biológico de tratamento de efluentes como uma etapa complementar ao tratamento físicoquímico.
- Realização de estudos de quantificação e caracterização do lodo gerado na ETE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projetos, construção e peração de sistemas de tanques sépticos. NBR 7229.** Rio de Janeiro, 1997.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard Methods: for the Examination of Water and Wastewater. Washington, 1999.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993. p.8-11,16-17, 497-512.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. New York: Freeman and Company, 1995. 484p.

BRATBY, J. Coagulation and Flocculation: with an Emphasis on Water and Wastewater Treatment. Croydon: Upld Press, 1980.

CEÇEN, F.; Physicochemical and Biological Treatability Studies on Surfactant Wasterwater. **Water Science Technology**, v.26, n.1-2, p.377-386, 1992.

CUNHA, P.; LOBATO, N. **Problemática dos tensoativos em Portugal**. Lisboa. Relatório Final CEBQ/IST, 2000.

CEPIS, REPAMAR, GTZ. Impacto Ambiental de Produtos Químicos Auxiliares usados em la industria Têxtil Argentina, 1998. Disponíel em: http://www.cepis.org.pe/eswww/gtzproye/impacto/anexo1.html Acesso em: 20 nov. 2004.

DAHANAYAKE, M.S.; Recover and Reuse of Anionic Surfactants from Aqueous Solutions; W09837951, 1998.

DERIAN, P.J.; LACROSSE, J.; VENTURA, M.; DAHANAYAKE, M. Recovery and reuse of sugar-derived nonionic surfactants form aqueous solutions, 1999.

FILIPE, E. J. M. Quando as moléculas se auto-organizam: Micelas e outras estruturas supramoleculares. Colóquio/Ciências n. 18; Fundação Calouste Gulbenkian; p. 25-38, 1996.

FURTADO, João S. **ISO 14001 e Produção Limpa: importantes porém distintas em seus propósitos e métodos.** Disponível em: www.vanzolini.org.br>. Acesso em: 23 nov. 2004.

FURASTÉ, Pedro Augusto. **Normas Técnicas para o Trabalho de Científico**. Explicitação das Normas da ABNT. 13. ed. Porto Alegre: [s.n.], 2004.

GREGORY, J.; Water Science and Technology, 1993; 27; 1.

MARINHO, Maerbal B.; KIPERSTOK, Asher. Ecologia industrial e prevenção da poluição: uma contribuição ao debate regional. **Bahia Análise e Dados**, Salvador, v.10, n. 4, p. 271-279, mar., 2001.

NASCIMENTO, Luis Felipe; LEMOS, Ângela D. C.; MELLO, Maria C. A. **Produção mais limpa.** [Rio Grande do Sul]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2002.1 Cd-Rom.

NEMEROW, N.L.; AGARDY, F.. Strategies of Industrial and Hazardous Waste Management. Van Nostrand Reinhold – ITP; p.533-535, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. Processos Oxidativos Avançados: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.3, n.3, p.97-100, 1998.

RAVINA, L. Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Zeta-Meter Inc., 1993.

RIBEIRO, J.L.D., TEM CATEN, C.S. Controle estatístico do processo: cartas de controle para variáveis, cartas de controle para atributos, função de perda quadrática, análise de sistemas de medição. Porto Alegre: FEENG/UFRGS, 2001.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p.139-155, 2002.

SANEANTES CONCEITO/LEGISLAÇÃO/CLASSIFICAÇÃO. Disponível em:

- http://www.anvisa.gov.br/saneantes/conceito.htm
- http://www.anivsa.gov.br/saneantes/legis/especifica/registro.htm
- http://www.anvisa.gov.br/divulga/sentinelas/apostila-saneantes.doc Acesso em: 24 maio, 2005.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica 2**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996. p.409-411.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON F.; STENSEL, H.D. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. Boston: McGraw Hill, 2003. 1819 p.

VON SPERLING M. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos. Belo Horizonte: UFMG; 1996. p. 22-34, 66-70

WAITE, T. Principles of Water Quality. [s.l.] Academic Press Inc., 1984. p. 86-91.

APÊNDICE A

Relação das principais matérias-primas empregadas no processo produtivo

Nome Comercial	Nome Químico
Ácido Acético Glacial 99%	Ácido Acético Glacial
Ácido Fosfórico 85%	Ácido Fosfórico
Ácido Glucônico 50%	Ácido Glucônico
Ácido Graxo de Babaçu	Ácido Graxo de Babaçu
Ácido Nítrico 54%	Ácido Nítrico 54%
Ácido Oleíco	Ácido Oleico
Ácido Sulfônico 96%	Ácido Linear Alquilbenzeno Sulfônico
Acusol 445	Solução aquosa de ácido poliacrílico
Barrilha Leve	Carbonato de Sódio
Bicarbonato de Sódio	Bicarbonato de Sódio
Bórax decahidratado	Tetraborato decahidratado de Sódio
Butilglicol	Éter Monobutílico do Monoetilenoglicol
Cloreto de Sódio extrafino	Cloreto de Sódio
Alkolan PK 2H	Dietanolamida de ácido graxo
Dietanolamina	2,2 Dihidroxidietilamina
Etilenoglicol	1,2 - Etanodiol
Dowanol DPM	Dipropileno Glicol Monometil Éter
Etildiglicol	Éter monoetílico do dietilenoglicol
Etilglicol	Éter monoetílico do Monoetilenoglicol
Formol inibrido 37%	Aldeído fórmico
Genaminox LA	Óxido de Lauril Dimetilamina
Glicerina bi-destilada	1,2,3-Propanotriol
Gluconato de Sódio	Sódio 2,3,4,5,6, pentahidróxi-hexanoato
Amônia Quaternária	Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio
Amônia Quaternária	Cloreto de n-alquil dimetil benzil amônio Cloreto de n-alquil dimetil etil benzil amônio
Hexileno glicol	2-metil-2,4-pentanodiol
Hipoclorito de Sódio	Hipoclorito de Sódio
Iodo ressublimado	Iodo

Nome Comercial	Nome Químico
Kathon CG	5-Cloro-2metil-4-isotiazolin-3-ona
	2-Metil-4-4isotiazolin-3-ona
Peróxido de Hidrogênio 50%	Peróxido de Hidrogênio
Lauril éter sulfato de Sódio	Lauril éter sulfato de sódio
Metabissulfito de Sódio	Dissulfito de Sódio
Metassilicato de Sódio	Metassilicato de Sódio
Monoetanolamina	Monoetanolamina
Óleo de Côco	Òleo de Coco
Óleo de Pinho	Óleo de Pinho
Óleo de Soja Refinado	Óleo de Soja
Perborato de Sódio	Perborato de Sódio
Potassa Cáustica em escamas	Hidróxido de Potássio 98%
Praepagen CP	Cloreto de dialquil dimetil amônio em
	etanol
Tensoativos aniônicos	Nonilfenol etoxilado
Silicato de Sódio alcalino	Silicato de Sódio
Soda Cáustica 50%	Hidróxido de Sódio + H ₂ O
Soda Cáustica 98% Escamas	Hidróxido de Sódio
Sulfato de Sódio Anidro	Sulfato de Sódio
Tolueno Sulfonato de Sódio	Metilbenzeno sulfonato de sódio
Trietanolamina	2,2',2'' - Trihidroxi, Aminotrietanol
	etilamina
Trilon B	EDTA - Etilenodiaminotetraacetato
	tetrassódico
Tripolifosfato de Sódio	Tripolifosfato de Sódio
Triton CG110	Surfactante alquil glucosídeo
Varsol	Mistura de Hidrocarbonetos de petróleo