



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Proposta de tratamento complementar ao efluente proveniente de uma indústria de cosméticos

Autor: Arielle Medianeira Comin

Orientador: Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Co-orientadora: Msc. Marcela Andrea de Franco

Porto Alegre, julho de 2017.

Sumário

Sumário	ii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Problemática dos efluentes da indústria de cosméticos	3
2.2 Parâmetros de acompanhamento	5
2.3 Legislação	7
2.4 Tratamento de Efluentes	9
2.4.1 Tratamento Preliminar	9
2.4.2 Tratamento Primário	9
2.4.3 Tratamento Secundário	10
2.4.4 Tratamento Terciário ou Avançado	10
2.5 Ozonização	11
2.6 Adsorção por Carvão Ativado	13
3 Materiais e Métodos	17
3.1 Etapa preliminar	17
3.1.1 Caracterização do efluente coletado	17
3.1.2 Coleta e preservação do efluente	19
3.1.3 Análise de COT	20
3.2 Ozonização	20
3.3 Adsorção com carvão ativado	23
3.3.1 Avaliação da influência do pH	23
3.3.2 Avaliação da influência do tempo	24
3.3.3 Avaliação da influência da concentração do carvão	25
3.4 Percentual de remoção	25
4 Resultados	26
4.1 Definição das condições de tratamento de adsorção	26
4.1.1 Influência do pH	26
4.1.2 Influência do tempo	28
4.1.3 Influência da concentração de carvão	30
4.2 Definição do percentual de remoção	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	33
6 Referências	35

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, pela confiança e incentivo desde cedo, garantindo a mim oportunidades que eles não tiveram. Seu apoio, amor e ajuda foram fundamentais para a conclusão dessa etapa em minha vida.

Ao meu marido e melhor amigo Caio Azambuja, pela paciência, companheirismo, amor e carinho nos momentos de necessidade. Parte dessa conquista é sua, e espero compartilhar muitas vitórias ainda ao seu lado.

Aos meus amigos que, de uma forma ou outra, fizeram parte dessa caminhada. Em especial a Kalila pela amizade desde os tempos de criança, pelas palavras de amizade e pelo companheirismo inabalado de todos esses anos. A Alessandra, Carine e Gabriela, que apareceram primeiramente como simples colegas de faculdade, para se tornarem parte permanente da minha vida: obrigado por me mostrarem o real significado de amizade.

Aos colegas de barra (2010/02), pelo suporte, listas resolvidas, apoio e por todas as festas durante esses anos. Alguns tomaram rumos diferentes, outros ainda são presentes e continuam sendo parte fundamental da minha vida.

A Prof^a Dr^a Liliana Amaral Féris pela orientação, dedicação e apoio nesse trabalho, e pelas palavras de carinho durante todo o período da faculdade. Foi uma honra ser sua aluna. A co-orientadora Msc. Marcela Andrea de Franco e a todos os colegas de laboratório por todo o auxílio, tempo e apoio durante a construção desse trabalho.

Resumo

A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, assim como empresas de outros segmentos, tem obrigação de adequar as condições de seu efluente líquido aos parâmetros vigentes pela legislação para o descarte do mesmo. Além disso, o setor produtivo procura conciliar o mínimo transtorno ambiental local e viabilidade econômica do processo de tratamento instalado na planta. Neste contexto, o presente trabalho estudou a aplicação de uma proposta de tratamento ao efluente de uma indústria de cosméticos situada em Porto Alegre, como etapa posterior ao tratamento atualmente utilizado pela empresa. A empresa estudada conta com pré-tratamento (retenção de gorduras e tanque de equalização) e tratamento primário (coagulação e floculação), entretanto o valor da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) encontram-se com valores acima do limite máximo permitido. O presente estudo deu continuidade ao estudo de Silva (2016), que aplicou a ozonização como processo posterior de tratamento na tentativa de atingir os parâmetros legais de descarte desse efluente, e nesta etapa objetivou-se a aplicação da adsorção com carvão ativado, visando à adequação da DQO do efluente. Foi realizado um estudo sobre a influência do pH, do tempo de residência e da concentração de carvão ativado, utilizando o carbono orgânico total (COT) como mecanismo de acompanhamento para encontrar os parâmetros ideais para o processo. As condições ideais do processo encontradas, que foram de pH 7, tempo de residência de 30 minutos e concentração de carvão adicionada de 15 g L^{-1} resultaram em 65% de remoção da DQO do efluente somando ozonização e a adsorção por carvão ativado. O valor final de DQO encontrado ($1970 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) ainda é insuficiente para a adequação do efluente para descarte direto no sistema público de esgoto, que exige $400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Sugeriu-se então caracterização elementar do efluente e o estudo da aplicação de um processo biológico, como por exemplo, processos de lodo ativado ou as lagoas de estabilização.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Modelo esquemático das reações direta e indireta do ozônio com diversos compostos orgânicos.....	13
Figura 3.1: Etapas experimentais aplicadas no presente trabalho.....	17
Figura 3.2: Esquema de tratamento aplicado na empresa estudada e ponto de coleta....	19
Figura 3.3: Esquema ilustrativo da unidade de ozonização no LASOP.	22
Figura 3.4: Coluna de contato e frascos lavadores de gás para o processo de Ozonização.	22
Figura 3.5: Agitador de Wagner utilizado nos experimentos no LASOP.....	23
Figura 4.1: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do pH utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão. Condições: t=1h, concentração de sólidos=15gL ⁻¹ , valores de pH variando entre 2 e 8.	27
Figura 4.2: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do tempo utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão.	29
Figura 4.3: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do tempo utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão.	30

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros de lançamento de efluentes líquidos de acordo com padrões dispostos.....	8
Tabela 2.2: Fatores influenciadores no processo de adsorção.....	14
Tabela 3.1: Parâmetros do efluente bruto em uma amostra coletada no mês de dezembro de 2016.	18
Tabela 3.2: Parâmetros do efluente tratado em uma amostra coletada no mês de dezembro de 2016.....	18
Tabela 3.3: Valores percentuais de remoção da DQO e de COT nas melhores condições encontradas após a Ozonização.	21
Tabela 4.1: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado. Condições $t=1\text{h}$, concentração de sólidos= 15g L^{-1} , valores de pH variando entre 2 e 8.	26
Tabela 4.2: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do pH.	27
Tabela 4.3: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado durante 30, 60, 90 e 120 minutos. Condições: pH 7 e concentração de sólidos de 15g L^{-1}	28
Tabela 4.4: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do tempo.	29
Tabela 4.5: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado com diferentes concentrações de carvão. Condições: pH 7 e $t=30\text{min}$	30
Tabela 4.6: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do tempo.	31
Tabela 4.7: Valores da DQO do Efluente Tratado e do Efluente Final, após a aplicação da proposta de tratamento complementar, e porcentagem de remoção.	32

Lista de Abreviaturas e Siglas

CEMA – Código Estadual do Meio Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

LASOP - Laboratório de Separação e Operações Unitárias

LI – Licença de Instalação

LO – Licença de Operação

LP – Licença Prévia

POA – Processos Oxidativos Avançados

RPM – Rotações Por Minuto

1 Introdução

O termo desenvolvimento sustentável, diz respeito à preocupação em suprir as necessidades da geração atual sem prejudicar a capacidade das próximas gerações de atender suas próprias necessidades. Perante a essa nova forma de abordar o meio ambiente e os recursos naturais, o descarte de efluentes líquidos industriais se mostra uma grande problemática no mundo, pois interfere diretamente na qualidade da água, que é um recurso natural finito e de valor econômico e social incalculável.

Com o crescimento demográfico, houve um crescimento na produção dos efluentes industriais, e um dos segmentos que merece atenção é a indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, que tem apresentado um crescimento anual acima da média quando comparado a outros segmentos (ABIHPEC, 2015). Apesar dessa realidade, não existe ainda, para esse segmento, uma metodologia que descreva um tratamento específico, completo e eficaz para eliminação dos contaminantes presentes nesses efluentes.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de aplicação de um tratamento complementar ao processo já aplicado ao efluente de uma indústria de cosméticos situada na região metropolitana de Porto Alegre. A principal problemática da empresa é a impossibilidade de descarte do efluente direto no sistema de captação de esgotos público, em função dos altos valores dos parâmetros do seu efluente, que excedem os permitidos pela legislação local. O presente estudo teve por motivação a redução do parâmetro de demanda química de oxigênio (DQO), que atualmente apresenta valor 16 vezes maior do que o permitido para descarte nos corpos hídricos.

Como alternativa para adequar a DQO do efluente aos parâmetros vigentes, este estudo utilizou como base a pesquisa desenvolvida Silva (2016), a qual avaliou a eficiência da ozonização como método complementar ao tratamento da empresa para a adequação dos parâmetros do mesmo efluente em relação à legislação. Como resultado, Silva (2016) revelou que a ozonização não se mostrou eficaz por si só para atingir tais parâmetros legais. Assim, optou-se neste estudo por aplicar a ozonização como pré-tratamento do efluente coletado e utilizar a adsorção com carvão ativado como tratamento subsequente. Portanto, o objetivo desse trabalho foi adequar o valor de DQO do efluente

de uma indústria de cosméticos aos parâmetros legais através da aplicação do processo de ozonização seguido do processo de adsorção por carvão ativado.

Atualmente, para atender aos parâmetros vigentes para o descarte, a empresa envia seu efluente para empresas terceirizadas de tratamento de efluentes industriais, levando a um elevado custo anual. Considerando este quadro, encontrar uma alternativa de tratamento que possa ser aplicada na própria empresa proporcionará que os limites existentes pela legislação sejam atendidos com um custo consideravelmente menor, aliando então os interesses da empresa com a redução do impacto ambiental causado pelo setor produtivo.

2 Revisão Bibliográfica

O capítulo a seguir tem como objetivo apresentar o referencial teórico que serviu como base para a elaboração desse trabalho. Temas como a importância do desenvolvimento sustentável, dos parâmetros utilizados no tratamento de efluentes industriais e alternativas potenciais de tratamento utilizadas para atingir esses parâmetros são discutidas.

2.1 Problemática dos efluentes da indústria

A indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC), tratada aqui pelo termo genérico “Indústria de cosméticos”, é um segmento da indústria química cuja principal atividade é a manipulação de fórmulas para três segmentos: higiene pessoal, cosméticos e perfumaria. O setor de cosméticos, por exemplo, tem como produtos maquiagens, protetores solares, cremes, loções para peles e produtos para tratamento de cabelo, entre outros (Capanema *et al.*, 2007).

Segundo a ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos) houve um crescimento médio próximo a 11,4% desta indústria no Brasil nos últimos 20 anos (ABIHPEC, 2015). Tal fato representa uma mudança nos padrões de comportamento da sociedade. Alguns dos fatores associados a esse crescimento, segundo a associação, foram a maior participação da mulher no mercado de trabalho e o aumento da expectativa de vida, o que promove um maior consumo de produtos associados a cuidados referentes a idade e à preservação do aspecto de juventude. Ainda, uma cultura cada vez mais voltada a saúde e ao bem-estar contribuem para esta valorização do setor. Há igualmente um elevado dinamismo nesse segmento, com o propósito de atender à demanda crescente do mercado consumidor: aumento da escala de produção, aceleração do processo de desenvolvimento e lançamento de novos produtos, além do uso intenso de instrumentos de publicidade (ABIHPEC, 2015).

Anteriormente a esse quadro, em 1987, o conceito de desenvolvimento sustentável entrou em pauta com a publicação do relatório *Brundtland*, intitulado *Our Common Future* (Nosso Futuro Comum), elaborado pela WCED (*World Commission on Environmental Development*), sendo divulgado após várias discussões e reuniões com especialistas do mundo inteiro. A ideia central do relatório era enfatizar o um tipo de desenvolvimento que, além de satisfazer as necessidades atuais da população, não

comprometesse a capacidade das próximas gerações se suprir as suas próprias necessidades (Bergamaschi, 2010).

A II Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, mais conhecida como Rio-92, aconteceu no ano de 1992 e reuniu líderes governamentais do mundo inteiro. Nela, um plano de ação conhecido como Agenda 21 foi desenvolvido. A Agenda 21 foi relevante em divulgar e popularizar o conceito de desenvolvimento sustentável (Oliveira, 2008). Entre as atitudes indicadas e esperadas pela Agenda 21 em relação a esse desenvolvimento pode-se citar:

- a exigência de que as indústrias adotassem métodos de produção mais seguros e limpos e;
- a fixação de multas para as pessoas e indústrias que poluíssem as águas.

É importante observar que poluição química de natureza orgânica e inorgânica, decorrente de despejos industriais e residenciais, é um dos problemas que afetam o meio ambiente de maneira mais preocupante (Aguiar, 2002). Define-se poluição ambiental como qualquer alteração química, física ou biológica que modifique de alguma forma o ciclo biológico, interferindo na composição da flora e da fauna daquele meio. A poluição aquática interfere diretamente na qualidade da água, impossibilitando muitas vezes o consumo humano em função da mudança das suas características (Fellenberg, 1980).

A alteração da qualidade da água é causada principalmente pelo despejo de esgotos sanitários, de resíduos de atividades agrícolas e do lançamento de efluentes industriais nos corpos de água. Os lançamentos sanitários são um grande contribuinte de questão da matéria orgânica, de contaminantes biológicos e, mais atualmente, de substância químicas presentes em medicamentos usados pela população, enquanto que os efluentes industriais também contribuem com a contaminação por agentes químicos diversos.

Os centros urbanos sempre foram os principais responsáveis pela poluição e contaminação dos recursos hídricos, pois produzem grandes quantidades de efluentes líquidos. Esses efluentes, geralmente, são subdivididos devido a sua origem: efluentes domésticos e efluentes industriais (Archela *et al.*, 2003). Segundo a Norma Brasileira, NBR 9800/1987, um efluente líquido industrial é um “despejo líquido proveniente do

estabelecimento industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico”. Ainda, segundo a NRB 9800/1987, os valores limites para os parâmetros básicos na hora do descarte de um efluente industrial no coletor público de esgoto sanitário, tendo esse efluente passado por tratamento ou não, deve obedecer ao dispostos nas legislações municipal, estadual e federal em vigor.

2.2 Parâmetros de acompanhamento

Dentre todas as matérias primas utilizadas na produção de cosméticos, a água é, sem dúvida, a mais amplamente empregada, sendo parte majoritária na composição final dos produtos, além de ser usada como solvente de componentes (corantes e aditivos, por exemplo). Dados do relatório anual da Natura[®] relatam que, do total de água consumida no setor industrial, cerca de 26% é efetivamente incorporada ao produto final, restando 74% para a composição do efluente líquido que precisa ser descartado ou reaproveitado. Já relatório de 2015 da empresa indica que aproximadamente 0,49 litro de água é utilizado por unidade de produto cosmético fabricada, em média (Alves, 2009).

De forma geral, a estrutura básica de produção de cosméticos é constituída de operações unitárias de homogeneização, aquecimento e resfriamento, sendo realizada em bateladas, ou seja, de forma descontínua. Além dos usos diretamente relacionados à formulação, uma quantidade considerável de água potável ou água purificada é utilizada na limpeza e sanitização destes equipamentos de produção e de utensílios, para garantir a qualidade do produto final. Apesar da relativa simplicidade do processo de produção, a problemática de geração de efluentes líquidos existe mesmo em indústrias de pequeno porte (Alves, 2009; Melo, 2012).

A quantidade de água residual, que não foi utilizada na composição do produto final, deve ser tratada adequadamente para que atenda aos padrões de qualidade que possibilitem, por exemplo, seu lançamento nos corpos hídricos. Esse tratamento, muitas vezes, pode ser bem complexo, visto que o efluente deste segmento industrial geralmente é constituído por compostos orgânicos de difícil biodegradação e alta estabilidade. Estes mesmos compostos, que são os principais constituintes do efluente da indústria de cosméticos, são os responsáveis pela formação de espuma, que dificulta a aeração do meio e a interação entre substratos solúveis e micro-organismos que possivelmente iriam realizar a degradação da matéria orgânica (Gohary, 2010).

Outra problemática a ser levada em consideração é a variabilidade dos componentes e das concentrações dos seus constituintes. Mesmo que seja possível citar os principais, esse efluente pode variar conforme a programação da linha de produção: shampoo, sabonete, creme dental, filtro solar, entre outros (Sakkas *et al.*, 2003). As principais matérias primas e produtos auxiliares que se destacam na fabricação destes produtos e que podem ser identificados, conseqüentemente, na constituição do efluente, são os emulsificantes, ésteres de ácidos graxos, polímeros, sais quaternários de amônio, corantes, fragrâncias, solventes orgânicos, conservantes, misturas de tensoativos e óleos essenciais (ABIHPEC, 2010; Perdigón-melón *et al.*, 2010).

Característica que se torna cada vez mais comum para as águas residuais da indústria de cosméticos, em função dos tipos de componentes que aparecem na sua constituição, é a elevada concentração de demanda química de oxigênio (DQO) (Bautista, 2010). A DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. Segundo Cassini (2008, p.10) “a análise da demanda química de oxigênio tem sido usada a fim de estimar o teor de oxigênio-equivalente de um dado efluente através do uso de um agente químico que oxida a matéria orgânica presente na amostra. Quando maior o teor de oxigênio-equivalente de um dado efluente, maior é sua DQO e, conseqüentemente, maior é seu poder poluente”. Se lançado sem tratamento e com valores altos de DQO em função dos seus constituintes, o efluente pode levar a queda da reserva de oxigênio natural e ao desenvolvimento de condições sépticas naquele corpo receptor, inviabilizando a vida aquática (Galvão, 2003).

Outro parâmetro importante na hora de estudar o descarte de um efluente que possivelmente contenha uma alta carga orgânica na sua composição é a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). A DBO é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria biologicamente. A diferença entre a DQO e a DBO é que, o primeiro teste, além da matéria orgânica biodegradável, também é oxidada a matéria orgânica não biodegradável e outros componentes inorgânicos. A DBO₅, ou DBO padrão, é considerada a quantidade de oxigênio consumida pelos microorganismos para degradar a matéria orgânica num período de 5 dias a 20 °C, sendo amplamente utilizada na indústria.

De acordo com THOMAS *et al.* (1999), o carbono orgânico total (COT) é um importante parâmetro, proposto na década de 70, para determinar a poluição global orgânica através da medida de toda matéria orgânica presente em uma amostra, e funciona como alternativa à medida de DQO e da DBO. Ele fornece importantes informações sobre o monitoramento do tratamento de um efluente, pois aponta a remoção de carga de uma amostra em um curto intervalo de tempo comparado à DQO e a DBO (2 a 3 horas para DQO, 10 a 15 minutos para COT), auxiliando na hora de tomada de decisões em uma Estação de Tratamento de Efluentes (Galvão, 2003). Torna-se importante observar que a medida do carbono orgânico total é uma medida direta do carbono orgânico na amostra, e não indiretamente pela medida de consumo de oxigênio em função da demanda química, como na DQO (Von Sperling, 1996).

2.3 Legislação

O CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, é o responsável pela resolução que atribui a cada órgão ambiental competente a expedição das três modalidades de licença ambiental, que funcionam como instrumento preventivo a qual visa o controle da implementação e da operação de empreendimentos e atividades potencialmente ou efetivamente poluidoras, com vista à efetivação do princípio do desenvolvimento sustentável.

A Resolução CONAMA 237/1997 estabelece os três tipos de licença ambiental que serão expedidas pelos órgãos ambientais competentes. No caso de atividades de impacto local, o CEMA, Código Estadual do Meio Ambiente, estabelecido pela Lei 11520/2000, confere a responsabilidade de licenciamento para os municípios, enquanto que a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) é a instituição responsável pela fiscalização, licenciamento, desenvolvimento de estudos e execução de projetos que assegurem a proteção do meio ambiente na esfera do Estado do Rio Grande do Sul.

A primeira licença, chamada de Licença Prévia (LP), é concedida na fase de planejamento, atestando sua viabilidade ambiental com os planos de estudos referentes à implantação das atividades que resultem em lançamento de efluentes com carga poluidora. A Licença de Instalação (LI) autoriza a instalação das obras pertinentes ao referido projeto, e a Licença de Operação (LO), segundo a resolução do CONAMA,

“autoriza a operação da atividade ou empreendimento, após a verificação do efetivo cumprimento do que consta das licenças anteriores, com as medidas de controle ambiental e condicionantes determinados para a operação”.

Após o início das suas atividades, as duas principais resoluções que visam a redução de impactos ambientais causados pelos efluentes líquidos são a CONAMA, nº 357 de 17 de março de 2005 e a CONAMA 430 de 13 de maio de 2011, que classificam os tipos de corpos de água receptores de acordo com a sua qualidade e seu uso, e estabelecem os padrões de emissão do efluente a nível nacional. Já, no âmbito estadual, as resoluções do Conselho Estadual do Meio Ambiente CONSEMA 128/2006 e CONSEMA 129/2006 determinam os padrões de descarte de efluentes líquidos para lançamento em águas superficiais. Na Tabela 2.1, são apresentados os parâmetros de lançamento mais abrangentes dessas legislações, segundo Silva (2016):

Tabela 2.1: Parâmetros de lançamento de efluentes líquidos de acordo com padrões dispostos.

Parâmetros	Limite
DQO*	400 mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅ *	180 mg O ₂ L ⁻¹
Fósforo*	4,0 mg L ⁻¹
Nitrogênio Total	20 mg L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	20 mg L ⁻¹
Óleos e Graxas Mineral	≤10 mg L ⁻¹
Óleos e Graxas vegetal ou Animal	≤ 30 mg L ⁻¹
pH	Entre 6,0 e 9,0
Sólidos suspensos*	180 mg L ⁻¹
Sólidos Sedimentáveis	≤ 1,0 mgL ⁻¹ em testes de 1h em cone Imhoff
Sólidos Totais	500 mg L ⁻¹
Temperatura	< 40 °C
Turbidez**	100 NTU

Fonte: Resolução CONSEMA 128/2006, CONAMA 357/2005, CONAMA 430/2011.

Notas:

*Limite poderá ser mais restritivo em função da vazão (m³ d⁻¹).

**Limite poderá ser mais restritivo em função da classificação do corpo de água.

2.4 Tratamento de Efluentes

A primeira etapa antes da análise de um tratamento de efluentes eficaz por uma indústria, é verificar a possibilidade de reduzir ou até mesmo evitar as perdas que são origem a esse efluente. Manutenção preventiva, cuidado nos processos de limpeza, remoção de resíduos na sua forma sólida ou semi-sólida são exemplos de medidas para reduzir a quantidade de efluente a ser tratado. Após essa possível otimização por parte da empresa, o processo de tratamento de um efluente precisa ser dimensionado e pensado para atender as legislações ambientais vigentes e/ou normas da própria empresa (Menezes, 2005).

Dependendo das condições das águas receptoras e da eficiência dos processos, o tratamento de águas residuais nos seguintes níveis ou fases, os graus de tratamento de efluentes podem ser classificados conforme apresentado a seguir.

2.4.1 Tratamento Preliminar

Remove apenas sólidos muito grosseiros, flutuantes e materiais minerais sedimentáveis através de processos puramente físicos, com o intuito de preparar o efluente bruto para as etapas subsequentes. Os processos de tratamento preliminar são os seguintes:

- grades;
- caixas de areia;
- caixas de retenção de óleo e gordura;
- peneira.

2.4.2 Tratamento Primário

Remove matéria orgânica em suspensão e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é removida parcialmente através de processos físico-químicos.

- Decantação primária ou simples;
- Precipitação química com baixa eficiência;

- Flotação;
- Neutralização.

O efluente da indústria de cosméticos é caracterizado pela grande quantidade de material inorgânico e orgânico (como essências, óleos e graxas). E, um tratamento primário muito utilizado nesse rejeito é a adição de coagulantes/floculantes. A coagulação/floculação e a coagulação/flotação consistem basicamente na adição de produtos químicos que provocam a desestabilização de partículas coloidais ou a formação de precipitado, que durante a sua formação ou deposição, arrasta também as espécies indesejadas, sendo esses “flocos” posteriormente retirados por algum processo físico.

2.4.3 Tratamento Secundário

Remove matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A DBO é removida quase que totalmente. Dependendo do sistema adotado, as eficiências de remoção são altas. Os processos de tratamento secundários são os seguintes:

- processos de lodos ativados;
- lagoas de estabilização;
- sistemas anaeróbios com alta eficiência;
- lagoas aeradas;
- filtros biológicos;
- precipitação química com alta eficiência.

2.4.4 Tratamento Terciário ou Avançado

É aplicado quando se pretende obter um efluente de alta qualidade ou a remoção de outras substâncias ainda contidas nas águas residuais. Alguns exemplos de processos de tratamento terciários são os seguintes:

- adsorção em carvão ativado;
- osmose inversa;

- eletrodialise;
- troca iônica;
- remoção de organismos patogênicos.
- processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados, sistemas que se baseiam na oxidação da matéria orgânica presente na água, junto com os outros tratamentos avançados, vem se destacando nos últimos anos no processo de tratamento de águas e sua desinfecção (Vargas, 2012). Quando se trata dos efluentes da indústria de cosméticos, alguns trabalhos, como os de Boroskiet al. (2009) e Bautista et al. (2007, 2010), atestam a eficiência dos processos oxidativos para esse efluente, sendo alcançada reduções relevantes na demanda química de oxigênio (DQO) e no carbono orgânico total (COT) (Melo, 2012).

2.5 Ozonização

Os processos oxidativos avançados (POAs) estão surgindo como importante alternativa para a destruição de um elevado número de poluentes nos efluentes industriais, servindo como substituinte ou como tratamento complementar a processos já utilizados na indústria atualmente. Os POAs são caracterizados por uma variedade de reações radicalares, que consistem em transformar os compostos orgânicos presentes em água em compostos menos perigosos à saúde humana e ao ambiente aquático, baseado principalmente na geração intermediária do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Aquino, 2012).

O ozônio pode ter propósitos relevantes no tratamento de águas, graças ao seu alto poder de oxidação ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), que faz com que a molécula reaja rapidamente com um elevado número de compostos orgânicos, além de ser capaz de desinfectar a água, sendo eficaz na eliminação de vírus e bactérias que podem causar danos à saúde humana e de animais.

O ozônio usualmente é gerado no próprio local de uso, em função da alta instabilidade da molécula. No método conhecido como descarga por efeito corona, o ar

seco ou oxigênio puro passa através de dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10.000 V), que causa a dissociação do oxigênio. A formação do ozônio surge da recombinação dos radicais livres (Zhouet *et al.*, 2002).

A oxidação com o ozônio tem sido sugerida na literatura como uma técnica promissora no tratamento de efluentes para complementar ou substituir processos de tratamento convencionais (Soares, 2006). Podemos citar como exemplos de aplicação da ozonização a remoção da coloração de efluentes da indústria têxtil (Ruppert *et al.*, 1994) e redução do valor de COT e DQO para certos limites além dos quais a oxidação biológica pode ser usada (Perkowskiet *et al.*, 1996).

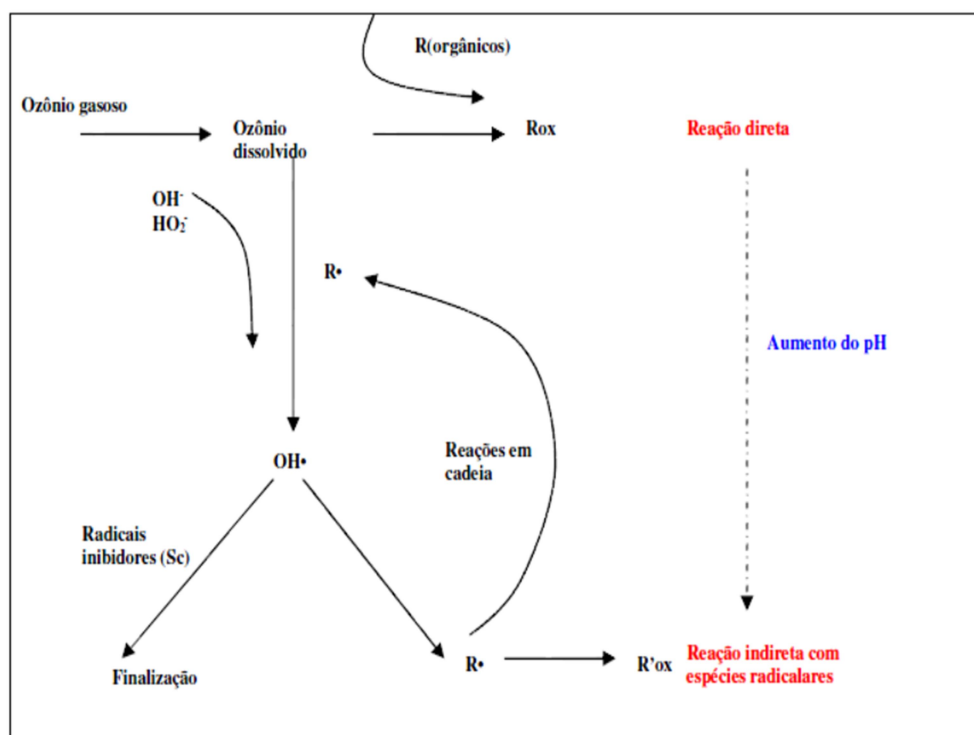
O método mais comum de aplicação em fase líquida do gás ozônio é através da injeção por um difusor, que, em nível de estudo, geralmente é realizado em colunas ou tanques agitados. Como o ozônio não é totalmente transferido para o líquido, a corrente de saída de gás desse tanque/coluna precisa ser tratada, em função da toxicidade desse gás. Podemos citar como formas de eliminação desse resquício de ozônio da corrente gasosa a redução química, com a utilização de bissulfito, o tratamento térmico, pois o ozônio é destruído a temperaturas superiores de 300 °C, e a destruição catalítica, através da decomposição do ozônio para oxigênio com a utilização de compostos auxiliares (carvão ativado, metais de transição, etc.) (Soares, 2006).

A solubilidade do ozônio gás em água é limitada, o que faz com que a eficiência da transferência gás-água seja um fator importante para o processo, pois afeta diretamente a eficiência do processo como um todo. Para minimizar essa problemática, podemos aplicar algumas modificações no processo, como a diminuição do tamanho da bolha de gás injetada no líquido pelo difusor, ou aumentando o tempo de contato entre o gás e o efluente, por exemplo. Outros fatores importantes a serem levados em conta são a temperatura e a pressão do sistema, bem como a presença de cátions de metais pesados e óxidos metálicos (Gogate *et al.*, 2004).

O ozônio pode reagir diretamente com os compostos orgânicos, oxidando-os, ou indiretamente, através dos radicais hidroxila originados da decomposição do ozônio na água, conforme a Figura 2.1. Na primeira opção, o ozônio molecular dissolvido (O_3) reage atacando especificamente ligações duplas do tipo C=C, C=N, C=N e N=N e grupos

funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃), além de átomos que apresentam carga negativa (N, P, O e S). Já os radicais hidroxila não são seletivos, e apresentam um poder de oxidação de 2,80 V, o segundo maior potencial entre os compostos oxidantes utilizados atualmente (Aquino, 2012).

Figura 2.1: Modelo esquemático das reações direta e indireta do ozônio com diversos compostos orgânicos.



Fonte: Medeiros, 2004.

2.6 Adsorção por Carvão Ativado

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa a partir da adesão de substâncias presentes na fase líquida ou gasosa (adsorvato) em uma fase sólida (adsorvente). Através do contato sólido/líquido ou sólido/gás, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial em função de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, causando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente (Oliveira, 2013). O parâmetro mais importante nesse fenômeno é a área superficial do adsorvente, pois quanto maior é a área disponível, maior vai ser a quantidade de forças não balanceadas para que ocorra o processo de adsorção (Ramalho, 1977).

A interação na interface do adsorvente ocorre através de forças intermoleculares, que podem ser físicas ou químicas. A adsorção física, que é a mais comum, ocorre através de forças de van der Waals ou forças eletrostáticas, como a de polarização e dipolo. Já na adsorção química, também chamada de quimiossorção, o adsorvato interage com o adsorvente através da formação de ligações químicas (Oliveira. 2013).

O fenômeno de adsorção é influenciado diretamente pelo adsorvente, pelo adsorvato e também pela solução em que o adsorvato se encontra, que geralmente é composta majoritariamente de água. Na Tabela 2.2, vemos os principais fatores associados a cada um, segundo MASEL (1996).

Tabela 2.2: Fatores influenciadores no processo de adsorção.

Adsorvato	Massa molar, solubilidade e tamanho da partícula
Adsorvente	Estrutura do poro e área específica disponível
Solução	Temperatura e concentração inicial

A capacidade de adsorção de um sólido, que é basicamente a capacidade que ele tem de remover poluentes do efluente que está sendo tratado, depende da área específica do sólido. Essa área específica depende dos poros contidos no material adsorvente, da sua distribuição e do seu volume e, portanto, a porosidade acaba sendo uma das características para mensurar e analisar a eficiência de um sólido adsorvente.

A IUPAC (1985) classifica o poro segundo a sua forma e o seu diâmetro. A estrutura segundo a sua forma se divide em poros abertos, poros fechados e poros de transporte. Se o poro se comunica com a superfície externa, ele é considerado um poro aberto, da mesma forma que um poro isolado, que não tem comunicação, é um poro fechado. Os poros de transporte podem interligar poros ou simplesmente atravessar a partícula (Gregg e Sing, 1982). Dependendo do seu diâmetro, os poros podem ser divididos em três grupos.

- Macroporos: diâmetro maior que 50 nm;
- Mesoporos: diâmetro entre 50 nm e 2nm;

- Microporos: diâmetro menor que 2nm.

Os constituintes do adsorvido podem incluir moléculas, tanto naturais quanto sintéticas, ou partículas, como vírus, bactérias, etc, e diversas substâncias sólidas podem ser utilizadas como adsorventes. Quando se trata do tratamento de efluentes, resinas sintéticas e zeólitas são exemplos de materiais utilizados como fase sólida, porém o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em sistemas para melhoria da qualidade da água (Summers *et al.*, 2011).

O carvão ativado é um material produzido a partir da queima controlada de material carbonáceo (substância rica em carbono), que sofre posteriormente processo de ativação para aumentar sua área específica (500 a 1500 m²/g) e aumentar sua afinidade com compostos orgânicos (Bergamaschi, 2009). O processo de ativação pode ser químico, através da impregnação do carvão com substâncias químicas antes da carbonização, ou pode ser físico, através da passagem de um gás oxidante que reage com o carbono dando origem ao dióxido de carbono, que se difunde e forma novos poros na superfície do carvão, além de aumentar os já existentes (Di Bernardo, 2005).

O carvão é utilizado tanto na forma de pó (CAP), como granular (CAG). O CAG usualmente possui grãos com tamanho mínimo de 0,42 mm e máximo de 2,4 mm. As propriedades específicas do carvão dependem do material de origem, mas todos apresentam três tipos de poros onde o processo de adsorção ocorre: micro, meso e macroporos.

A superfície do carvão geralmente é apolar, o que origina uma afinidade desse adsorvente por compostos orgânicos. Por esse motivo, o carvão ativado é utilizado principalmente na adsorção de compostos orgânicos, tanto no tratamento de efluente como em outros processos, como os de purificação do ar, sistemas de recuperação de solventes e clarificação do açúcar (Ruthven, 1984). Algumas modificações no carvão também são possíveis para torná-lo mais propício à adsorção de ânions, já que sua superfície geralmente está carregada negativamente, e apresenta um amplo espectro de pH (Féris *et al.*, 2005).

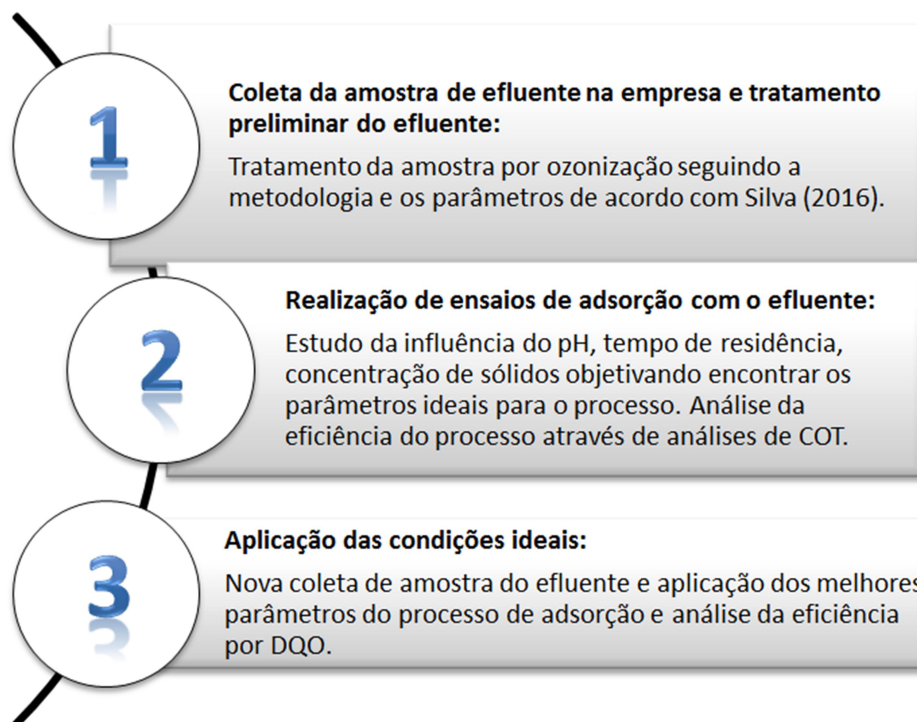
De uma maneira geral, o carvão ativado vem se mostrando um adsorvente eficaz na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos da água, em função de já sua citada elevada área específica, da sua capacidade de distribuir uma vasta gama de produtos

químicos na sua superfície hidrofóbica e da sua porosidade. Além disso, existe a possibilidade de regeneração desse carvão após a sua saturação. Vários trabalhos apresentam e desenvolvem métodos de tratamento para posterior reutilização desse sólido, como a regeneração através de solventes e a regeneração térmica (Zanella, 2012).

3 Materiais e Métodos

O presente trabalho foi dividido em três etapas experimentais, apresentados na Figura 3.1.

Figura 3.1: Etapas experimentais aplicadas no presente trabalho



3.1 Etapa preliminar

3.1.1 Caracterização do efluente coletado

A indústria de cosméticos estudada faz um acompanhamento dos parâmetros do efluente bruto e do efluente tratado na empresa. No presente estudo é chamado de Efluente Tratado o resíduo líquido que passou pelo processo de tratamento da própria empresa, e de Efluente Bruto aquele que ainda não passou por nenhum tipo tratamento. O efluente coletado e tratado experimentalmente neste estudo é chamado Efluente Final.

Em relação ao acompanhamento do efluente, a empresa terceiriza parte dos ensaios necessários para a avaliação das condições do rejeito líquido. Uma vez por mês, uma amostra é enviada para uma empresa parceira, que determina todos os parâmetros relevantes, tanto do efluente bruto quanto do efluente tratado. Estas informações encontram-se nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Parâmetros do efluente bruto em uma amostra coletada no mês de dezembro de 2016.

Parâmetros	Unidade	Resultado
Cloretos	mg L ⁻¹	5,95
Cor verdadeira	Hazen	10
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO5)	mg O ₂ L ⁻¹	3150
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ L ⁻¹	9825
Fósforo total	mg L ⁻¹	14,27
Nitrogênio total Kjeldhal	mg L ⁻¹	24,0
pH	-	7,08
Sólidos sedimentáveis	mg L ⁻¹	60
Sólidos suspensos	mg L ⁻¹	1310
Teor de alumínio	mg L ⁻¹	85,6
Teor de zinco	mg L ⁻¹	0,538
Turbidez	NTU	936
Óleos e graxas totais	mg L ⁻¹	529
Subs. tenso-ativas reag. azul de metileno	mg L ⁻¹	29,1

Tabela 3.2: Parâmetros do efluente tratado em uma amostra coletada no mês de dezembro de 2016.

Parâmetros	Unidade	Resultado
Cloretos	mg L ⁻¹	342,5
Cor verdadeira	Hazen	40
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO5)	mg O ₂ L ⁻¹	2275
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ L ⁻¹	6710
Fósforo total	mg L ⁻¹	0,354
Nitrogênio total Kjeldhal	mg L ⁻¹	16,8

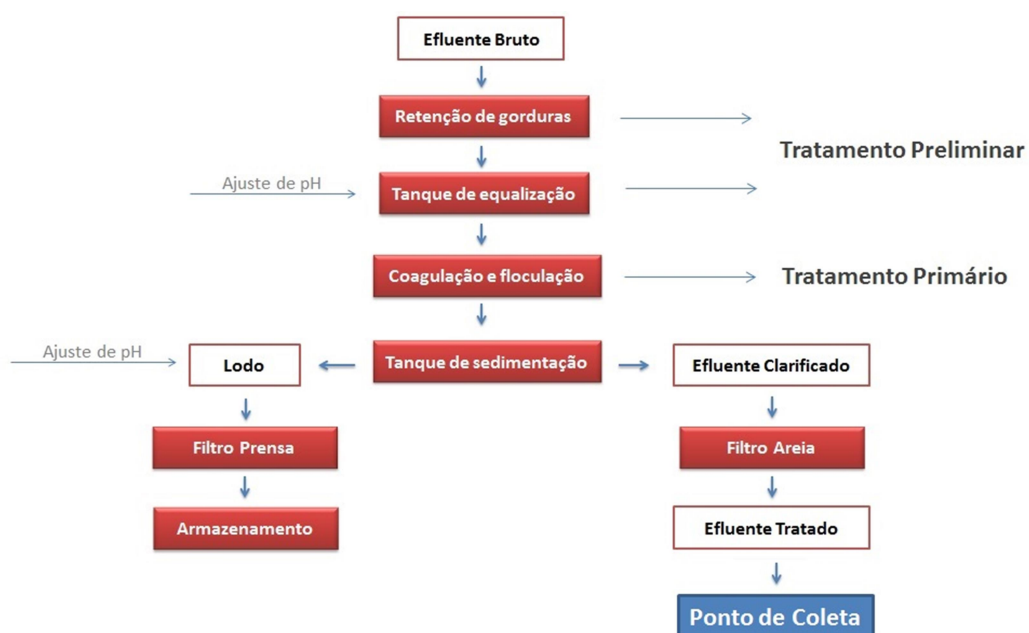
pH	-	7,38
Sólidos sedimentáveis	mg L ⁻¹	< 0,1
Sólidos suspensos	mg L ⁻¹	< 11
Teor de alumínio	mg L ⁻¹	3,666
Teor de zinco	mg L ⁻¹	0,180
Turbidez	NTU	34,7
Óleos e graxas totais	mg L ⁻¹	11
Subs. tenso-ativas reagem	mg L ⁻¹	2,37
azul de metileno		

3.1.2 Coleta e preservação do efluente

A coleta da primeira amostra utilizada neste estudo ocorreu em 19/12/2016 no Tanque de Efluente Tratado da empresa. Esse tanque tem capacidade de aproximadamente 15m³ de armazenamento, e recebe o efluente depois de todas as etapas de tratamento da própria empresa.

A Figura 3.2 mostra o tratamento de efluentes da empresa e o ponto de coleta.

Figura 3.2: Esquema de tratamento aplicado na empresa estudada e ponto de coleta.



É importante ressaltar que o simples contato do efluente com um novo reservatório de transporte modifica as condições de temperatura e pressão, o que pode acarretar na perda ou contaminação dos constituintes a serem analisados na amostra. Podendo ainda ser mais relevante, o tempo entre a coleta e a quantificação dos parâmetros pode levar a degradação dos constituintes da amostra, sendo um fator a ser levado em consideração.

A amostra foi coletada em um galão de 10 litros de polietileno, e o transporte dos 10 litros do efluente foi feito de carro até o Laboratório de Separação e Operações Unitárias, LASOP (UFRGS).

Visando a máxima preservação do efluente durante o período de análise, a amostra de 10 litros foi acidificada até pH 2 com ácido clorídrico (HCl) concentrado na sua chegada, e guardada em geladeira logo após, buscando que ela ficasse o mínimo de tempo possível em temperatura ambiente. Nenhum outro tipo de substância química foi adicionada, pois a variabilidade de constituintes do efluente de uma indústria de cosméticos torna qualquer tipo de análise de uma possível interação entre substâncias bastante complexa. Portanto, visando manter a amostra o mais perto possível da sua constituição original, a preservação foi feita somente com o ajuste do pH e refrigeração.

3.1.3 Análise de COT

O carbono orgânico total (COT) é um parâmetro importante na hora de determinar a poluição global orgânica de um efluente/amostra, e funciona como alternativa à medida de DQO e DBO₅. Na primeira etapa do trabalho a análise de COT foi utilizada como parâmetro de acompanhamento durante o tratamento complementar proposto. As análises de COT foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS em um analisador de carbono orgânico total de líquidos e sólidos SSM-500A, da marca Shimadzu.

3.2 Ozonização

A ozonização foi escolhida como etapa de pré-tratamento da amostra coletada, visando à retirada de parte da carga orgânica responsável pelos altos valores de COT e DQO no efluente. Como citado anteriormente, Silva (2016) realizou um estudo da eficiência desse processo, analisando a influência do pH e do tempo de processo.

Portanto, as condições ótimas avaliadas para a aplicação de ozonização foram as utilizadas nesse pré-tratamento. As condições onde os melhores resultados de remoção (%) da DQO e de COT foram obtidos são mostradas na Tabela 3.3.

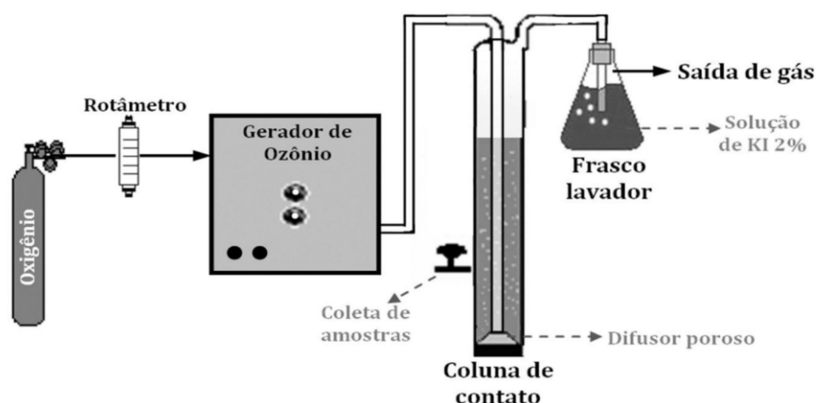
Tabela 3.3: Valores percentuais de remoção da DQO e de COT nas melhores condições encontradas após a ozonização no trabalho de Silva (2016).

pH	Tempo (min)	Remoção de DQO (%)	Remoção de COT (%)
7	60	40	5,8
7	90	46	9,1
7	120	50	10,5

A avaliação de tempo só foi realizada em pH 7, pois em testes anteriores de Silva (2016) esse pH se mostrou o mais efetivo para o processo de Ozonização. Levando-se em conta o custo que essa operação teria para a empresa, principalmente em função do valor do oxigênio, o tempo de 90 min foi escolhido como o de maior custo x benefício, pois uma adição de 30 minutos de processo (de 90 para 120 minutos) não representou um aumento expressivo da porcentagem de remoção da DQO e do COT.

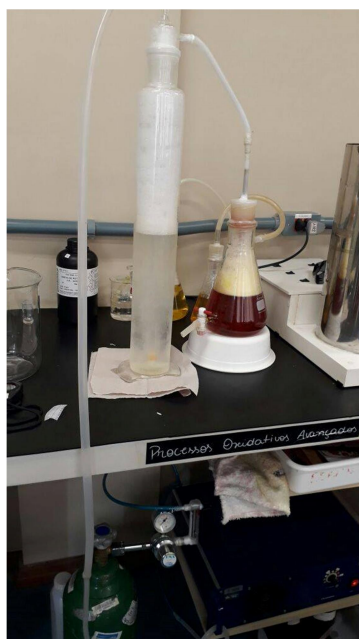
O pH da amostra precisou ser ajustado novamente, visto que o efluente foi armazenado em pH 2 para sua conservação. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) concentrado até o pH 7, antes do início do processo.

O sistema utilizado para a aplicação do tratamento de ozonização nas condições estabelecidas pode ser encontrado no Laboratório de Separação e Operações Unitárias, LASOP (UFRGS). Essa unidade é composta por cilindro de oxigênio (O₂), rotâmetro, gerador de ozônio e uma coluna de contato de ozônio/líquido com um difusor poroso, além de ter acoplado à coluna um sistema de tratamento do ozônio residual, através de uma solução de iodeto de potássio (KI) 2%, como indicado no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Um esquema pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3: Esquema ilustrativo da unidade de ozonização no LASOP.

Fonte: Souza (2016).

O gerador utiliza o oxigênio puro como matéria prima para geração de ozônio, através do método de descarga por efeito corona. O ozonizador utilizado nesse trabalho foi o da marca Ozonium Systems, em temperatura ambiente. No ajuste de dosagem de ozônio para a coluna, a chave seletora de tensão foi ajustada para 80%, e a vazão do gás para a coluna foi ajustada em 1 L min^{-1} . O sistema real de aplicação da ozonização pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.4: Coluna de contato e frascos lavadores de gás para o processo de Ozonização.

3.3 Adsorção com carvão ativado

A adsorção em carvão ativado foi realizada na etapa seguinte em continuidade ao processo de Ozonização, com a mesma amostra de efluente, que foi acidificada a pH 2 e acondicionada na geladeira do laboratório com o intuito de preservar ao máximo a sua constituição enquanto a próxima etapa não era realizada.

Para os ensaios de bancada, foi empregado como sólido adsorvente carvão ativado comercial granulado da marca Dinâmica, com granulometria entre 16 e 24 mesh. O sistema de agitação, visando o maior contato possível das moléculas do efluente com a superfície do carvão ativado, foi feito através de um agitador de Wagner (modelo MA160, marca MARCONI), segundo a Figura 3.5, a 80 rpm (rotações por minuto). Frascos Schott de 250 mL foram utilizados com 100 mL de efluente, sendo que os testes foram feitos analisando a eficiência em função da massa adicionada de carvão, do tempo de agitação e o pH do efluente. Todos os testes foram feitos em duplicata, para minimizar possíveis erros durante o procedimento.

Figura 3.5: Agitador de Wagner utilizado nos experimentos no LASOP.



3.3.1 Avaliação da influência do pH

A primeira avaliação feita foi a verificação da influência do pH no processo de adsorção com carvão ativado. Para isso, no dia 26/01/2017, uma amostra de

aproximadamente 800 mL foi retirada do galão de estocagem, onde o efluente foi guardado depois da ozonização, para correção do pH. Foram separadas alíquotas de 100 mL de efluente em Frascos de Shott, e 2 amostras seguiram com pH 2, sendo que outras duas foram corrigidas para pH 4, duas para pH 6 e as últimas duas alcalinizadas para pH 8. As amostras permaneceram 1 hora em agitador de Wagner, e 1,5 grama de carvão ativado foi utilizado para cada alíquota, representando uma concentração de 15 gramas de carvão por litro de efluente.

Os valores de COT das amostras foram quantificados posteriormente na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química. Para comparar os resultados, e definir o pH onde se realizou a maior remoção de carga orgânica no efluente, os valores quantificados foram normalizados pela divisão pelo maior valor de COT encontrado, possibilitando uma análise estatística desses valores.

Foi aplicado uma análise de dados no programa Excel (versão 2013) nos dados de COT normalizados, para concluir se existem diferenças significativas entre as reduções desses valores em função do pH do efluente. A análise escolhida foi “Anova – Fator Único”, que revela se há uma diferença significativa para os diferentes valores de pH com 95% de confiança. Essa análise consiste em um teste de hipóteses, sendo:

- H0: Não há diferença significativa no percentual de remoção entre os pHs analisados;
- H1: Há diferença significativa no percentual de remoção entre pelo menos dois valores de pH.

3.3.2 Avaliação da influência do tempo

Uma nova avaliação foi realizada, dessa vez para observar a influência do tempo no processo de adsorção. Cerca de 800 mL foram separados da amostra original, no dia 31/12/2016, e divididos novamente em 8 alíquotas de 100 mL cada. Dessa vez, todas as amostras foram corrigidas para pH 7, e 1,5 g de carvão foi adicionado a cada frasco. Os testes foram realizados com tempo de agitação de 30, 60, 90 e 120 min. Os testes foram conduzidos em duplicata.

Novamente, os valores de COT das amostras foram quantificados para comparação dos resultados. Após a normalização dos resultados, o mesmo teste estatístico foi

aplicado para concluir se existem diferenças significativas entre as reduções desses valores em função do tempo de aplicação da adsorção em carvão ativado.

3.3.3 Avaliação da influência da concentração do carvão

Nesse teste, foi avaliada a influência da concentração de carvão ativado no valor da carga orgânica total no efluente. Nessa etapa, foram realizados testes com concentrações de 5, 10 e 20 g L⁻¹, visto que os testes anteriores foram feitos a 15 g L⁻¹. O método utilizado nesse teste foi parecido com o de etapas anteriores, com a separação de alíquotas de 100 mL em Frascos de Shott, adequação do pH para 7 e tempo de agitação de 30 min, com a adição de 0,5, 1 ou 2 gramas de carvão em cada amostra.

As análises foram feitas em duplicata e posteriormente os valores de COT das amostras foram determinados. Os resultados foram normalizados e o mesmo teste estatístico citado anteriormente foi aplicado no programa Excel para avaliar os resultados encontrados.

3.4 Avaliação da remoção de DQO

Após a primeira parte do trabalho, uma segunda amostra foi coletada na empresa, para a aplicação do ponto ótimo de operação. O ponto ótimo de operação foi definido como:

- efluente em pH 7 e 90 minutos de aplicação da Ozonização, como definido no trabalho de Silva (2016);
- ponto onde ocorreu a maior redução de COT da amostra, durante a adsorção em carvão ativado, considerando a aplicação em diferentes valores de pH do efluente, o tempo de aplicação da adsorção e a concentração de carvão adicionada.

O objetivo da aplicação do tratamento em uma segunda amostra foi a eliminação de qualquer fator que pudesse interferir na porcentagem de redução da DQO, aplicando todas as etapas do tratamento, nas condições ótimas estabelecidas, no mesmo dia. A coleta da amostra do efluente foi feita no dia 20/06/2017, a aplicação da ozonização foi feita na parte da manhã, e a adsorção em carvão ativado foi realizada no começo de tarde. Após isso, as amostras foram levadas no mesmo dia para o laboratório de qualidade da empresa, para a análise de novo valor de DQO do efluente.

4 Resultados

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a aplicação da proposta de tratamento complementar ao efluente da indústria de cosméticos estudada. Em uma primeira etapa, são apresentados os resultados do estudo da influência do pH, do tempo de residência e da concentração de carvão ativado na remoção da carga orgânica no processo de adsorção aplicado após ozonização. A eficiência foi verificada através da análise comparativa dos valores de COT das amostras. Em uma segunda etapa uma nova amostra do efluente foi coletada na empresa, onde nela foi aplicada, no mesmo dia, o processo de ozonização e de adsorção, utilizando as condições ótimas de pH, tempo e concentração de sólido encontradas nos experimentos da primeira etapa. Nessa nova amostra, foi avaliada a remoção da DQO.

4.1 Definição das condições de tratamento de adsorção

4.1.1 Influência do pH

Os resultados dos valores de COT obtidos após o estudo da influência do pH durante a adsorção por carvão ativado podem ser observados na Tabela 4.1.

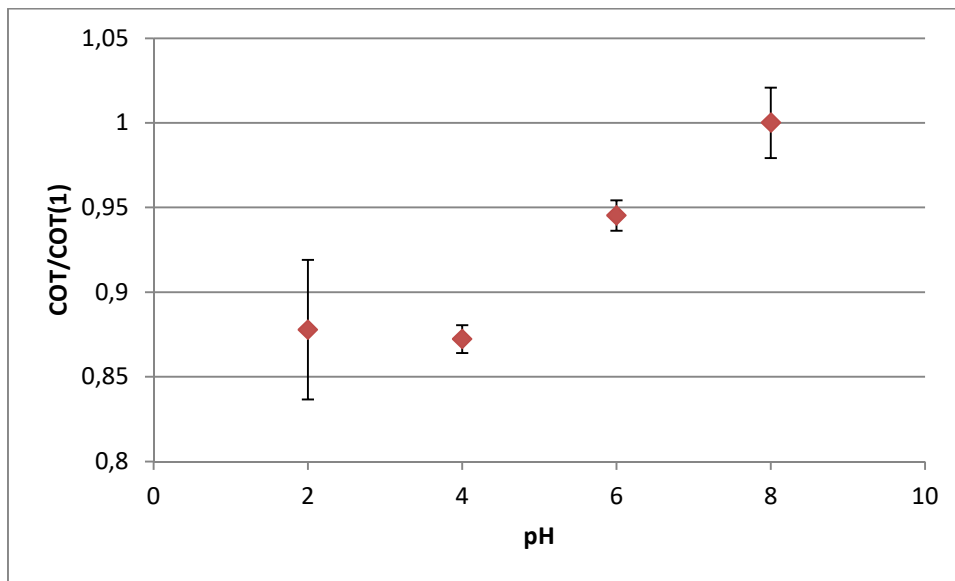
Tabela 4.1: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado. Condições $t=1\text{h}$, concentração de carvão= 15g L^{-1} .

pH	COT (mg L^{-1})	Desvio Padrão
2	381,5	18,17
4	378,7	3,60
6	410,3	3,95
8	434,1	9,19

Os dados apresentados mostram que pode existir uma diferença significativa entre os valores finais de COT obtidos nos diferentes experimentos. Desta forma, os resultados foram normalizados, dividindo-os pelo maior valor de COT encontrado nas amostras. Para

o estudo da influência do pH na adsorção por carvão ativado, o maior resultado de COT encontrado foi 434,1 mgL⁻¹, o qual a partir de agora será chamado de COT (1). Na Figura 4.1 podemos observar os valores normalizados da média do COT a cada pH estudado.

Figura 4.1: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do pH utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão. Condições: t=1h, concentração de sólidos=15g L⁻¹, valores de pH variando entre 2 e 8.



Foi realizada análise de dados no programa Excel (versão 2013) em cima dos dados de COT normalizados, para concluir se existem diferenças significativas entre as reduções desses valores em função do pH do efluente. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 4.2

Tabela 4.2: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do pH.

<i>Fonte da variação</i>	F	F crítico
Entre grupos	12,50628	6,591382

Como o valor de $F > F$ crítico, aceita-se a hipótese H1, a qual indica que a remoção da carga orgânica, em termos de COT, foi afetada de forma significativa pela variação do pH, sendo que a linha de tendência mostra que as maiores remoções acontecem em valores de pH ácido (<7).

É importante observar que no processo de ozonização, em condições alcalinas, predomina o método indireto de oxidação através dos radicais hidroxila, que são agentes oxidantes menos seletivos que o ozônio molecular, capazes de degradar uma ampla faixa de compostos (MAHMOUD & FREIRE, 2007a). Entretanto, a menor eficiência em pH ácido indica que o ozônio molecular está sendo o agente oxidante responsável pela degradação dos componentes do efluente, mesmo tendo uma maior seletividade em relação a eles.

O presente estudo analisa o caso de uma proposta de tratamento de um efluente real. A Tabela 4.1 indica que menores resultados de COT são encontrados em pH ácido. Entretanto, pensando na aplicação industrial, seria economicamente inviável a acidificação do volume total de efluente gerado pela empresa diariamente. Assim, definiu-se que o valor de pH utilizado na proposta de tratamento será o 7, que é aproximadamente o valor em que o efluente sai do tratamento de coagulação e floculação, como apresentado na Tabela 3.2 do capítulo anterior.

4.1.2 Influência do tempo

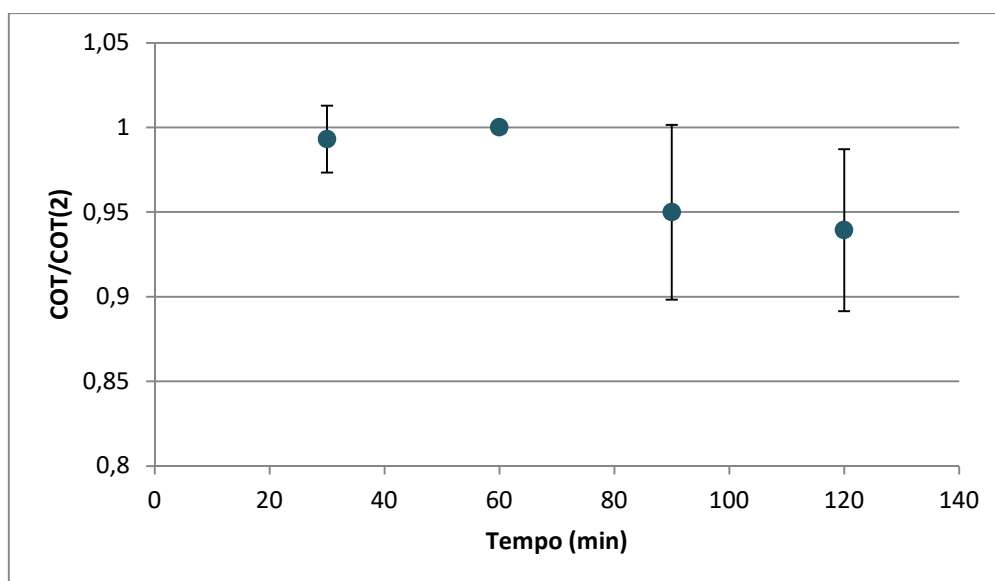
Os resultados dos valores de COT obtidos após o estudo da influência do tempo durante a adsorção por carvão ativado podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado durante 30, 60, 90 e 120 minutos. Condições: pH 7 e concentração de sólidos de 15 g L^{-1} .

Tempo (min)	COT (mg L^{-1})	Desvio Padrão
30	558,7	11,17
60	562,6	0
90	534,4	29,27
120	528,45	27,08

No caso da aplicação de adsorção em carvão ativado com variação do tempo, o maior resultado de COT encontrado foi 562,6, que a partir de agora será chamado de COT (2). Na Figura 4.2, é possível observar os valores normalizados da média do COT para cada tempo de aplicação do processo de adsorção.

Figura 4.2: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do tempo utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão.



A mesma análise de dados aplicada no estudo da influência do pH foi usada para o conjunto de valores de COT encontrados para a variação do tempo de aplicação da adsorção em carvão ativado no efluente. Na Tabela 4.4 podem-se verificar os resultados encontrados para o conjunto de dados da Tabela 4.3.

Tabela 4.4: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do tempo.

Fonte da variação	F	F crítico
Entre grupos	1,36	6,59

Nesse caso, $F < F$ crítico, então se pode aceitar a hipótese H_0 : Não há diferença significativa no percentual de remoção entre os tempos de aplicação analisados. Foi adotado o tempo de 30 minutos para os próximos ensaios.

4.1.3 Influência da concentração de carvão

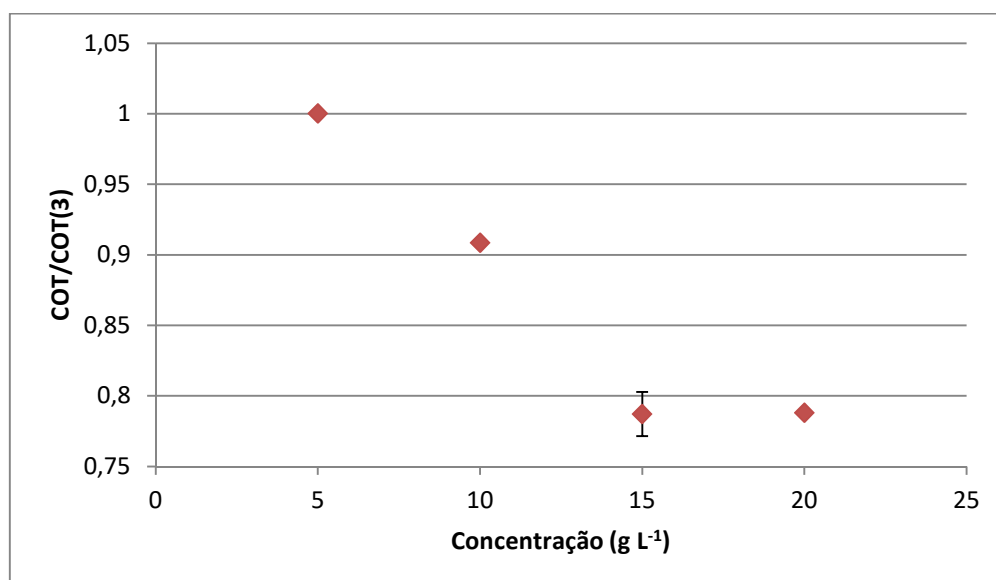
Os resultados dos valores de COT obtidos podem ser observados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados do valor de COT, em mg L^{-1} , após aplicação da adsorção por carvão ativado com diferentes concentrações de carvão. Condições: pH 7 e $t=30\text{min}$.

Concentração (g L^{-1})	COT (mg L^{-1})	Desvio Padrão
5	709,9	1,06
10	644,9	0
15	558,7	11,17
20	559,4	0,49

Para a normalização dos resultados, foi utilizado o maior valor encontrado de COT no conjunto de dados da Tabela 4.5, que foi 709,9, chamado a partir de agora de COT (3). Na Figura 4.3 pode-se observar os valores normalizados da média do COT para cada concentração de carvão utilizada no processo de adsorção.

Figura 4.3: Gráfico dos resultados da média do COT (normalizado) em função do tempo utilizado durante o tratamento por carvão ativado e seu desvio padrão.



Novamente, foi aplicada uma análise nos resultados para avaliar a existência de diferenças significativas entre as reduções dos valores de COT em função da concentração de carvão de efluente aplicada no efluente. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.6: Resultado da análise de dados para o conjunto de valores de COT em função do tempo.

<i>Fonte da variação</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	248,97	9,27

Os dados mostram que o valor de $F > F$ crítico, o que indica que há uma diferença significativa no percentual de remoção entre pelo menos dois valores de concentração aplicada. Então, a partir do gráfico, é possível definir que a concentração de 15 g L^{-1} é a ideal para uma maior remoção da carga orgânica no efluente.

4.2 Definição do percentual de remoção

As variáveis escolhidas nesse trabalho para a proposta de tratamento complementar foram as seguintes:

- Ozonização: pH 7 com 1 hora e 30 minutos de tratamento;
- Adsorção em carvão ativado: pH 7, 30 minutos de tratamento com concentração de 15 mg L^{-1} de carvão.

Estabelecidas as condições de tratamento, os parâmetros foram aplicados em uma nova amostra de efluente tratado recolhida na empresa. Os valores de DQO antes e após a proposta de tratamento podem ser vistos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores da DQO do Efluente Tratado e do Efluente Final, após a aplicação da proposta de tratamento complementar, e porcentagem de remoção.

	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	% de Remoção
Efluente Tratado	3030	-
Efluente Final	1970	65%

A análise dos dados mostra que, mesmo que o percentual de remoção da DQO tenha aumentado em relação à aplicação somente da ozonização (de 46 para 65%), o efluente final ainda não atingiu os padrões exigidos pela legislação (< 400 mg O₂/L). É interessante comparar o valor da DQO do efluente tratado da amostra recolhida para a última análise, conforme mostra a Tabela 4.7, é aproximadamente a metade do valor da DQO da amostra coletada em dezembro, que era de aproximadamente 6710 mg O₂/L. Segundo a empresa, essa diferença é em função de um maior fator de diluição que ocorreu no efluente nas bateladas recentes de produção.

Em trabalhos anteriores, sobre diminuição, por exemplo, do valor da DQO de efluentes provenientes da indústria de defensivos agrícolas, a eficiência da adsorção em carvão ativado girou em torno de 77,1% e também não atingiu os parâmetros vigentes na localidade em questão. O tratamento foi então indicado como um possível pré-tratamento, tornando esse efluente mais adequado ao tratamento biológico (Breia, 2006).

De acordo com Braile e Cavalcanti (1979), é possível analisar o valor da relação DQO/DBO₅ do efluente tratado para entender melhor a biodegradabilidade do descarte para prever alguns processos de tratamento a serem aplicados. Verificando os dados mostrado na Tabela 3.2 do capítulo anterior, a relação DQO/DBO₅ foi menor que 3, indicando que a fração biodegradável é elevada, o que reforça a escolha de um tratamento biológico como alternativa, como por exemplo, processos de lodo ativado ou as lagoas de estabilização.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo a aplicação de uma proposta de tratamento complementar a um efluente proveniente de uma indústria de cosméticos, para a adequação do valor da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente ao parâmetro legal vigente. Para isso, a ozonização foi utilizada como uma primeira etapa de tratamento para então, se dar seguimento com a aplicação de adsorção em carvão ativado. As condições ideais de aplicação de ozonização foram as encontradas por Silva (2016), e a eficiência da adsorção por carvão ativado foram estabelecidas com a variação de pH do efluente, do tempo de residência e da concentração de carvão ativado.

Os resultados de carbono orgânico total (COT) foram normalizados para escolha do ponto de maior remoção do carbono orgânico do efluente durante a adsorção com carvão ativado, e levando em conta que essa proposta seria para aplicação industrial real, os parâmetros escolhidos foram de pH 7 para o efluente, tempo de residência de 30 minutos e concentração de carvão de 15 mg L⁻¹. Para o pH e para a concentração de carvão foi concluído que existe uma diferença estatística ao comparar a redução do valor de COT da amostra entre os valores estudados, enquanto que para o tempo de residência essa diferença não foi relevante.

Para obter um percentual de remoção de DQO confiável, uma nova amostra do efluente foi recolhida na empresa para aplicação do ponto de maior eficiência da proposta de tratamento complementar analisada. Nessa segunda etapa, todos os experimentos foram realizados no mesmo dia e evitou-se a interferência do tempo de conservação da amostra.

Após a aplicação da ozonização, a segunda amostra foi tratada por carvão ativado. Os resultados mostraram que um percentual de remoção de 65% da demanda química de oxigênio. Mesmo apresentando uma remoção acima de 60%, esse percentual não foi suficiente para atingir os parâmetros legais de descarte, que é de 400 mg O₂ L⁻¹, indicando que é necessário a execução de novos estudos para verificar a aplicação de outras técnicas que possam melhorar a eficiência da remoção.

Uma proposta para trabalho futuro é a caracterização elementar do efluente e o estudo da aplicação de um processo biológico para o efluente da empresa, como por exemplo, processos de lodo ativado ou as lagoas de estabilização. A eficiência desse novo

processo pode ser avaliada separadamente e também aliada a ozonização e/ou a adsorção com carvão ativado, em paralelo com um estudo de viabilidade técnica e econômica para a empresa.

6 Referências

ABIHPEC, BRAZILIAN ASSOCIATION OF THE COSMETIC. Higiene Pessoal, Perfumaria e Panorama do setor, p.2, 2015.

ALVES, S. S. Conservação e Reúso de Água em Indústria de Cosméticos - Estudo de Caso da Natura Cosméticos. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, 2009.

AQUINO, S. De. Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao processo anaeróbico de vinhaça. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, 2012.

ARCHELA, E.; ARCHELA, R.; BARROS, O.; CARRARO, A.; FERNANDES, F. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. *Geografia*, v. 12, n. 1, p. 517–525, 2003.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS J. A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 128–134, 2007.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A.F.; MENÉNDEZ, N.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, v.151, p.148-152, 2010.

BERGAMASCHI, C. D. C. P. O desenvolvimento sustentável e a empresa moderna: o caso da Bunge Brasil. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

BERGAMASCHI, M. Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido de Águas de Abastecimento por Adsorção em Carvão Ativado Granular. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photo assisted treatment applied to waste water effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 448–454, 2009

CAPANEMA, L.; NOGUTI, M.; PALMEIRA, P.; VELASCO L. Panorama da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, p. 131–155, 2007.

CASSINI, A. S. Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos. Tese de Doutorado - Universidade Federal d Rio Grande do Sul, 2008.

CONAMA, Nº 237. Dispõe sobre as atividades e empreendimentos sujeitos ao licenciamento ambiental. Brasil, 1997.

CONAMA, Nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 2005.

CONAMA Nº 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes; Complementa e altera a resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasil, 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água, 2ª ed., 2005.

FELLENBERG, G.; Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental, 1ª ed., 1980.

FÉRIS, L. A.; MISRA, M.; SMITH, R. W. Removal of nitrate using modified activated carbon – part I. Brazilian Journal of Material Science and Engineering, v. 7, p. 61-69, 2005.

GALRÃO, D. Da S. Preservação De Efluentes Para Análise De Carbono Orgânico Dissolvido. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, 2003.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2ª ed., 1982.

GOHARY.F.E.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. Desalination, v.252, p.106-112, 2010.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces, 1ª ed., 1996.

MEDEIROS, D. R. Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Ozônio. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, 2008.

MELO, E. D. De. Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Viçosa, 2012.

MENEZES, J. Traamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

OLIVEIRA, J. A. P. Empresas na sociedade: sustentabilidade e responsabilidade social, 1ª ed., 2008.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GÁRCIA- CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 127– 132, 2010.

RAMALHO, R.S. *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 1ª ed., 1977.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, 1ª ed., 1984.

SAKKAS, V.A.; GIOKAS, D.L.; LAMBROPOULOU, D.A.; ALBANIS, T.A. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. *Journal of Chromatography*, v.1016, p. 211-222, 2003.

SILVA, B. Monitoramento de parâmetros físico - químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

SOARES, O. S. G. P. Tratamento Em Contínuo De Efluentes Corados Por Ozonização Catalítica. Dissertação de mestrado - Universidade do Porto , 2006.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE D. R. U.; SNOEYINK V. L. *Adsorption of organic compounds by activated carbon*, 6ª ed., 2011.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. E.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Elsevier Science*. v.50, p. 743-749, 1999.

TOZE, S. Water reuse and health risks - real vs. perceived. *Desalination* n. 186, p. 41-51, 2006.

TRENNEPOHL, T. D. *Incentivos fiscais no direito ambiental*, 4a ed., 2011.

VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSE, H. J. Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. XVIII Encontro Técnico AESABESP e XVIII Feira Nacional de Materiais e Equipamentos para Saneamento, 2007.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2a ed., p. 16-70, 1996.

ZANELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. *Advanced technologies in water and wastewater treatment*. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 1, n. 4, p. 247–264, 2002.