



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



Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento

Autor: Bárbara Ritter da Silva

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

Co-orientadora: Msc. Bárbara Potrich Zen

Porto Alegre, dezembro de 2016.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 A Indústria de Cosméticos	2
2.2 Licenças Ambientais e Legislações	3
2.3 Efluentes Líquidos da Indústria de Cosméticos	6
2.4 Tratamento de Efluentes	7
2.4.1 <i>Tratamento Preliminar</i>	9
2.4.2 <i>Tratamento Primário</i>	9
2.4.3 <i>Tratamento Secundário</i>	11
2.4.4 <i>Tratamento Terciário</i>	12
2.4.5 <i>Processos Oxidativos Avançados</i>	13
3 Materiais e Métodos	17
3.1 Monitoramento de Parâmetros do Efluente	19
3.1.1 <i>Coleta do Efluente</i>	19
3.1.2 <i>Análise Preliminar de Parâmetros</i>	19
3.1.3 <i>Análises de monitoramento</i>	20
3.2 Tratamento Avançado do Efluente	22
3.2.1 <i>Estudo da influência do pH</i>	24
3.2.2 <i>Estudo da influência do tempo</i>	24
4 Resultados	25
4.1 Monitoramento de Parâmetros	25
4.1.1 <i>Análise Preliminar de parâmetros</i>	25
4.1.2 <i>Análises de Monitoramento</i>	26
4.2 Tratamento Avançado do Efluente	28
4.2.1 <i>Estudo da influência do pH</i>	28
4.2.2 <i>Estudo da influência do tempo</i>	29
4.3 Propostas de Tratamento	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	34
6 Referências	36
ANEXO A	40

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais e a minha irmã, pelo amor incondicional e apoio durante toda essa jornada. Por terem acreditado no meu sonho mesmo antes de mim, e confiarem que eu seria capaz. À minha família, pela compreensão aos meus momentos de ausência.

Ao Julio pelo amor e companheirismo em todos os momentos, por me cobrar sempre dedicação e empenho nos momentos em que fraquejava.

Aos meus amigos pelas risadas e alegrias que me proporcionaram durante essa trajetória, tornando o caminho mais leve.

Um agradecimento especial ao Juliano Santana Dorneles, que me auxiliou durante estágio transmitindo seus conhecimentos e me auxiliando na realização desse trabalho, muito obrigada por tudo.

Agradeço à minha co-orientadora Barbara Potrich Zen pela orientação, auxílio e compreensão durante a realização desse trabalho. Tua ajuda foi fundamental!

À minha querida Professora e orientadora Dr^a. Liliana Amaral Féris, não só pela orientação nesse trabalho, mas pela amizade. Uma pessoa que trata seus alunos com carinho e respeito, um exemplo a todos os professores.

Resumo

Buscando reduzir os danos ambientais causados pelos efluentes líquidos industriais, existem legislações que obrigam as indústrias a atuarem de acordo com as condições e parâmetros estabelecidos. A fim de avaliar a qualidade do efluente de uma indústria de cosméticos e verificar se os padrões estabelecidos em legislação estão sendo alcançados, foram desenvolvidos estudos de monitoramento dos parâmetros do efluente. Com base nos dados dos mesmos, técnicas de tratamento foram propostas como alternativas para esse segmento industrial, buscando aperfeiçoar o processo de tratamento já existente, enquadrar todos os parâmetros dentro das legislações vigentes e reduzir custos. A indústria em estudo está situada em Porto Alegre, possui uma estação de tratamento de efluentes com tratamento primário do tipo coagulação-floculação, e ainda encaminha o efluente tratado para empresas de tratamento terceirizadas. Com análises preliminares de monitoramento, verificou-se que o parâmetro demanda química de oxigênio (DQO) excedia os limites da legislação, alcançando valores até 10 vezes acima do permitido. Com base neste fato foi possível sugerir a implantação da ozonização como um tratamento terciário. A técnica foi testada em um sistema de bancada com o qual se obteve uma redução de até 50 % da demanda química de oxigênio e 10 % do carbono orgânico total (COT). Entretanto, apesar dessas reduções a DQO do efluente final continuou apresentando valores acima do limite máximo permitido. Sugeriu-se então a utilização da ozonização como tratamento complementar às etapas de tratamento primário e secundário, ou ainda a utilização de outros processos oxidativos avançados, como fenton e foto-fenton. Essas técnicas são apontadas como eficientes para a remoção de contaminantes em efluentes com elevados valores de DQO.

Palavras chave: indústria de cosméticos, parâmetros de lançamento, caracterização do efluente, demanda química de oxigênio, ozonização.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Panorama de crescimento da indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos	2
Figura 2.2: Etapas básicas do tratamento de efluentes.....	8
Figura 2.3: Representação do mecanismo de coagulação.....	10
Figura 3.1: Fluxograma simplificado do tratamento de efluentes realizado na indústria de cosméticos, fonte de estudo desse trabalho.	17
Figura 3.2: Fluxograma da metodologia empregada.	18
Figura 3.3: Digestor utilizado para análise de DQO no laboratório da empresa.	21
Figura 3.4: Esquema ilustrativo da unidade de ozonização do LASOP.	22
Figura 3.5: Ozonizador utilizado nos experimentos no LASOP.	23
Figura 3.6: Coluna de ozonização e frascos lavadores de gás.....	23
Figura 4.1: Gráfico com os resultados de DQO do efluente bruto e tratado na indústria e da amostra de efluente tratado após 60 minutos de exposição ao ozônio nos pH 3, 7 e 10.	28
Figura 4.2: Gráfico com os resultados de DQO do efluente bruto e tratado na indústria e da amostra de efluente tratado com ozonização em pH 7.....	30
Figura 4.3: Proposta de uma estação de tratamento completa para a indústria em estudo.	32

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros de lançamento de efluentes líquidos de acordo com padrões dispostos.....	5
Tabela 3.1: Parâmetros analisados pela Econsulting e métodos analíticos empregados. .	20
Tabela 4.1: Valores das análises realizadas pela Ecosulting, no efluente bruto e tratado.	25
Tabela 4.2: Valores de pH do efluente bruto e do efluente tratado na empresa.	26
Tabela 4.3: Resultados das análises de turbidez do efluente bruto e tratado.	27
Tabela 4.4: Resultados das análises de DQO no efluente bruto e efluente tratado, realizadas na empresa.	27
Tabela 4.5: Percentual de remoção de DQO com a utilização da ozonização na amostra de efluente tratado da indústria de cosméticos.	29
Tabela 4.6: Valores de percentual de remoção de DQO com a utilização da ozonização por um período de até 120 minutos, na amostra de efluente tratado da indústria de cosméticos.	30

Lista de Abreviaturas e Siglas

Ag₂SO₄ – Sulfato de Prata

Al₂(SO₄)₃ – Sulfato de Alumínio

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

FeCl₃ – Cloreto Férrico

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HgSO₄ – Sulfato de Mercúrio II

K₂Cr₂O₇ – Dicromato de Potássio

LASOP - Laboratório de Separação e Operações Unitárias

LI – Licença de Instalação

LO – Licença de Operação

LP – Licença Prévia

NaOH – Hidróxido de Sódio

O₃ – Ozonização

PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente

POA – Processos Oxidativos Avançados

1 Introdução

O crescimento de mercado obtido pela indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos no Brasil é notório, mesmo com uma economia em retração. O segmento vem obtendo crescimento anual acima da média que, segundo o painel de dados de mercado, tem como responsável uma cultura cada vez mais voltada ao cuidado com a saúde e o bem estar (ABIHPEC, 2015). Apesar do grande volume de produtos cosméticos produzidos e comercializados, essas indústrias ainda não possuem uma resolução própria que estabeleça as normas para descarte deste tipo de resíduo industrial e também não existe uma metodologia que descreva qualquer tratamento específico para este tipo de efluente gerado (BOROSKI et al., 2009).

Algumas das substâncias presentes nos efluentes da indústria de cosméticos apresentam propriedades tóxicas, irritantes e/ou corrosivas, podendo afetar o ecossistema aquático, causando proliferação de algas com possíveis processos de eutrofização. Mesmo após tratamento convencional (por processos físico-químicos e biológicos), estes efluentes são caracterizados por apresentar elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos, cor, detergentes e toxicidade (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010).

Vários tipos de processos avançados para os mais diversos tipos de efluentes têm sido investigados, mas segundo Melo (2012), poucos estudos tratam sua eficiência em indústrias de cosméticos. Assim, o presente trabalho tem por objetivo monitorar alguns parâmetros do efluente tratado de uma indústria de cosméticos de Porto Alegre, e verificar quais parâmetros não atendem aos limites estabelecidos na legislação e devem ser alterados para lançamento em corpos hídricos futuramente. Atualmente, na indústria em estudo, o efluente após tratamento primário do tipo coagulação-floculação, é enviado para empresas terceirizadas de tratamento de efluentes industriais, causando um elevado custo anual. Também serão apresentadas propostas de melhorias do processo de tratamento de efluentes adotado na empresa, visando adequar os parâmetros aos limites de emissão que constam nas legislações. Vale ressaltar que atender os limites das legislações, além de ser obrigação legal das empresas, também minimiza os custos das mesmas com tratamentos externos, além de contribuir imensamente com a preservação ambiental.

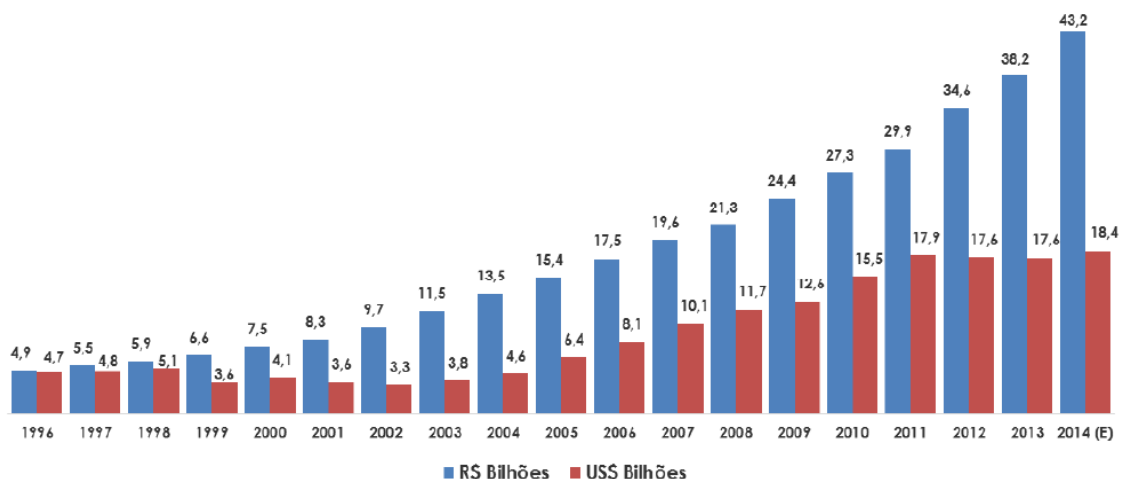
2 Revisão Bibliográfica

O capítulo a seguir visa abordar a importância do tratamento de efluentes industriais, não só para cumprimento dos deveres legais de uma empresa, como também para a preservação dos recursos hídricos existentes.

2.1 A Indústria de Cosméticos

O crescimento da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos nos últimos 19 anos foi elevado, o qual pode ser observado no panorama de faturamento apresentado na Figura 2.1. Segundo a ABIHPEC (2015), os fatores responsáveis pelo crescimento do setor são econômicos e culturais, já que houve uma maior inserção das classes D e E no mercado consumidor, e também pela crescente preocupação com estética por parte da população, o que impulsiona esse mercado.

Figura 2.1: Panorama de crescimento da indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos.



Fonte: ABIHPEC, 2015.

Desta forma a expansão de plantas industriais desse segmento torna cada vez maior o volume de efluentes produzidos, os quais devem ser tratados adequadamente. No Brasil, existem cerca de 2540 indústrias desse ramo, sendo que no estado do Rio Grande do Sul estão instaladas 188 unidades (ABIHPEC, 2015). Assim, com o aumento das emissões dos efluentes, faz-se necessário a aplicação e fiscalização de legislações para que ocorra o controle e consequentemente a preservação do meio ambiente.

2.2 Licenças Ambientais e Legislações

Apesar do valor imensurável dos recursos naturais para a vida do homem, o conceito de preservação ambiental é recente, comparado ao tempo de exploração desmedida. A Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), estabelecida pela lei 6.938 de 31 de agosto de 1981, tem como objetivo buscar o equilíbrio ecológico, estabelecer critérios e padrões de qualidade ambiental, e normatizar o uso e manejo de recursos naturais. Seus princípios foram reforçados em 1988, no artigo 225 da Constituição da República Federativa do Brasil (TAMBELLINI, 2012; TRENNEPOHL, 2011).

Baseadas nas prerrogativas ambientais, as leis, os decretos e as resoluções existentes que contemplam cada tipo de resíduo gerado no segmento industrial impõem às empresas a adequação a legislação pertinente. Nesse conjunto de normas que cada empresa deve seguir está baseado o licenciamento ambiental. Segundo Cavalcanti, (2009), “Licenciamento ambiental é o procedimento pelo qual o órgão ambiental competente licencia a localização, instalação, ampliação, e a operação de empreendimentos ou atividades utilizadoras de recursos naturais, considerados efetiva ou potencialmente poluidores, ou daqueles que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental, considerando as disposições legais e regulamentares e as normas técnicas aplicáveis ao caso”.

O licenciamento ambiental no Brasil é o principal instrumento preventivo da PNMA a qual visa o controle da implantação e da operação de empreendimentos e atividades potencialmente ou efetivamente poluidores com vistas à efetivação do princípio do desenvolvimento sustentável (TRENNEPOHL, 2011).

No Rio Grande do Sul, 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. Os municípios, conforme a Lei 11520/2000, do Código Estadual do Meio Ambiente (CEMA), são responsáveis pelo licenciamento ambiental das atividades de impacto local. A definição destas atividades e o regramento do processo de descentralização do licenciamento estabelecido pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA).

De acordo com a Resolução 237/1997 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA) existem três modalidades de licença ambiental, expedidas pelos órgãos ambientais para acompanhar as fases de desenvolvimento dos empreendimentos e atividades, sendo elas: Licença Prévia (LP), Licença de Instalação (LI), Licença de Operação (LO). As LP e LI precedem a execução do projeto de construção de um empreendimento. Já LO autoriza a operação do empreendimento ou atividade, após a verificação do efetivo cumprimento do que consta nas licenças anteriores. Essa deve ser solicitada após o término das obras de instalação do empreendimento, na qual, estarão estabelecidas condicionantes ambientais para a sua operação. Nessa licença, constam todos os parâmetros exigidos para o descarte de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas de acordo com o segmento industrial, porte e periculosidade.

Visando a redução dos impactos ambientais causados pelo descarte de efluentes líquidos em corpos hídricos, as resoluções do CONAMA, nº 357 de 17 de março de 2005 e o CONAMA 430 de 13 de maio de 2011, em âmbito nacional, classificam os corpos de água de acordo com a sua qualidade e seus usos, e estabelecem padrões de emissão do efluente. No Rio Grande do Sul, as resoluções do CONSEMA 128/2006 e CONSEMA 129/2006 determinam os padrões de emissão de efluentes líquidos para lançamento em águas superficiais. Na Tabela 2.1 são apresentados os parâmetros de lançamento mais abrangentes dessas legislações.

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

Parâmetros	Limite
DQO*	400 mg O ₂ L ⁻¹
DBO5*	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	≤ 10mg L ⁻¹
Óleos e Graxas Vegetal ou Animal	≤ 30mg L ⁻¹
pH	Entre 6,0 e 9,0
Sólidos Suspensos*	180 mg L ⁻¹
Sólidos Sedimentáveis	≤1,0mL/L em teste de 1h em cone Imhoff
Sólidos Totais	500 mg L ⁻¹
Temperatura	< 40°C
Turbidez**	100 NTU

Fonte: Resoluções 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.

O cumprimento dos padrões de emissão do efluente tratado estabelecidos na LO devem ser atendidos, caso contrário à empresa está sujeita às penalidades. A lei nacional de crimes ambientais, nº 9.605 de fevereiro de 1998, dispõe sobre as sanções penais e administrativas resultantes de atividades lesivas ao meio ambiente. Essas sanções visam garantir a proteção dos recursos naturais e a reparação da integridade ambiental, caso crimes sejam cometidos.

2.3 Efluentes Líquidos da Indústria de Cosméticos

A Norma Brasileira, NBR 9800/1987, define efluente líquido industrial como o descarte líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanações do processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Os efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos apresentam características diferentes, devido à utilização das mais diversas matérias-primas empregadas em uma grande variedade de produtos. De um modo geral, estes resíduos apresentam características relacionadas às concentrações elevadas de DQO e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, tais como, óleos e graxas, corantes, surfactantes, conservantes e fragrâncias (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011)

Compostos contendo óleos e graxas são resistentes à biodegradação, possuem baixa solubilidade em água o que prejudica sua decomposição em estações de tratamento de efluentes, além de impedir a transferência do oxigênio da atmosfera para o meio hídrico, trazendo problemas à vida aquática (VON SPERLING, 1996; MELO, 2012). Já os tensoativos, amplamente utilizados na indústria de cosméticos (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011) apresentam propriedades lipossolventes que os conferem efeito bactericida, prejudicando processos biológicos importantes e o bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos (PEDRO, 2008).

A matéria orgânica é medida pela concentração de carbono orgânico total (COT), pela demanda bioquímica de oxigênio e através da demanda química de oxigênio. A análise de COT mede todo o carbono passível a ser convertido a CO_2 , é uma variável importante para a qualidade da água, realizada em diversas áreas de pesquisa, tanto ambiental como industrial (BENEDETTI, 2012). Sua determinação pode indicar contaminações, presença de contaminantes biológicos e ineficiência de um sistema de tratamento de águas (BISUTTI; HILKE; RAESSLER, 2004).

A DBO_5 é considerada como a quantidade de oxigênio consumido pelos microrganismos, num período de 5 dias a $20\text{ }^\circ\text{C}$, para biodegradar a matéria orgânica. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar o conteúdo orgânico total de um

descarte (não apenas a parcela total ou parcialmente biodegradável) através de um agente químico.

De acordo com Braile e Cavalcanti (1979), podem-se utilizar os dados de biodegradabilidade dos descartes para prever alguns processos de tratamento a serem aplicados:

- Relação DQO/DBO₅ baixa (<3): a fração biodegradável é elevada; provável indicação para tratamento biológico.
- Relação DQO/DBO₅ elevada (>3): a fração inerte (não biodegradável) é elevada; se a fração não biodegradável não for importante em termos de poluição do corpo receptor, indica-se o tratamento biológico; se a fração não biodegradável for importante em termos de poluição do corpo receptor, indica-se o tratamento físico-químico.

Além disso, os efluentes líquidos podem apresentar matéria inorgânica, como nitrogênio, cálcio, magnésio, fosfatos, sulfetos e compostos amoniacais, podendo resultar em desequilíbrio do pH, precipitação de componentes menos solúveis, oscilações na concentração de oxigênio dissolvido, o que caracteriza o processo de eutrofização dos corpos d'água (GIORDANO, 2004; WILKINSON et al., 1990).

Devido às características do efluente da indústria de cosméticos, a alta carga orgânica presente e a grande variedade de matérias-primas utilizadas nos produtos, existe a necessidade de se empregar técnicas de tratamento de efluente para reduzir o impacto ambiental desse tipo de descarte ao meio ambiente e se adequar as legislações.

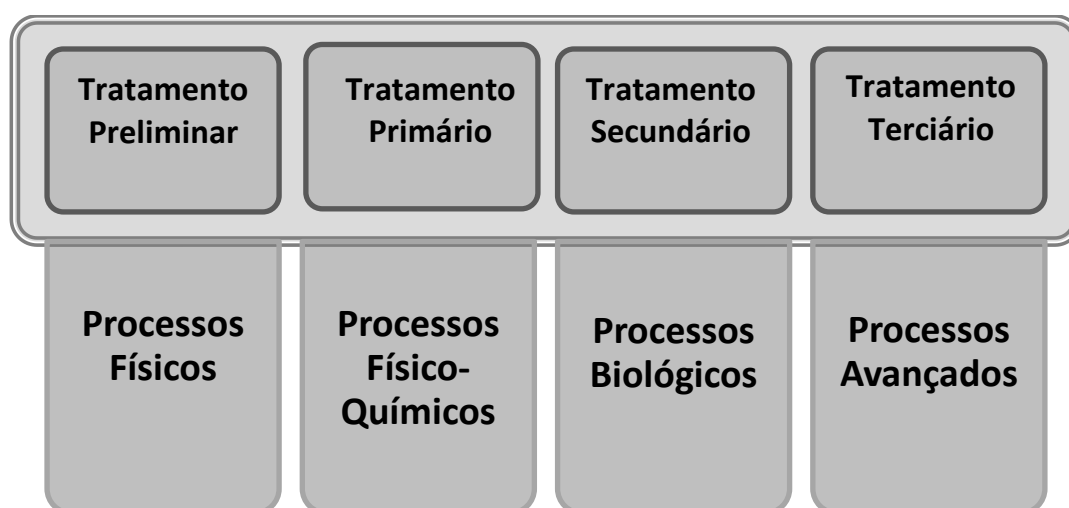
2.4 Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes deve ser utilizado para remover poluentes que podem alterar a qualidade da água do corpo receptor do descarte (LEME, 2007). É definido fundamentalmente pelos seguintes fatores: características do despejo; natureza do corpo receptor (hídrico ou sistema público de esgotos); grau de tratamento necessário para lançamento e possibilidade de reuso.

Com base nesses dados é preciso estabelecer o grau de remoção requerido em função dos padrões de emissão, e então selecionar o processo ou operação unitária mais

adequada. Basicamente, o tratamento de efluentes é dividido nas seguintes etapas: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário, conforme Figura 2.2.

Figura 2.2: Etapas básicas do tratamento de efluentes.



O tratamento preliminar é constituído por processos físicos e o tratamento primário é realizado através de etapas de separação físico-químicas. O tratamento secundário remove a matéria orgânica (processos biológicos, como por exemplo, lodos ativados) e é realizado antes da etapa final, que é o tratamento terciário. Nessa etapa final são realizados processos químicos (tantos quantos forem necessários) a fim de remover os poluentes que não foram eliminados nas técnicas anteriores.

Existem vários métodos que podem ser utilizados no tratamento terciário de efluentes, como a precipitação química, a incineração, a adsorção, as resinas de troca iônica, a ultrafiltração, processos oxidativos avançados, entre outras. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), são técnicas que promovem a degradação de vários compostos poluentes, incluindo os compostos orgânicos recalcitrantes (MAHMOUND & FREIRE, 2007).

2.4.1 *Tratamento Preliminar*

Tratamento preliminar ou prévio é uma etapa que pode ou não ser necessária, dependendo do tipo de efluente. Consiste basicamente em um procedimento físico, submetendo o efluente a um gradeamento e à remoção de gorduras. Trata-se efetivamente das primeiras operações unitárias em uma planta de tratamento de efluentes, e tem por objetivo preparar o efluente bruto para as etapas subsequentes.

O gradeamento ou peneiramento é utilizado na separação de sólidos grosseiros impedindo obstrução e danos às unidades, tubulações e equipamentos de jusante (CAVALCANTI, 2009). Após a remoção dos sólidos grosseiros, o efluente passa para uma caixa de retenção de gordura e óleo, que visa separar por gravidade o efluente líquido da porção densa de gordura sobrenadante, facilitando o tratamento posterior.

2.4.2 *Tratamento Primário*

O tratamento primário é aquele no qual são realizados processos físico-químicos, equalizando e neutralizando os resíduos através de adição de produtos químicos. Dentre os vários tipos de tratamentos primários, o mais utilizado na indústria de cosméticos é o de coagulação e floculação. Basicamente se tem a equalização, adição de coagulantes/floculantes e correção do pH, seguido pela separação dos flocos por sedimentação e posterior filtração (ALVES, 2009).

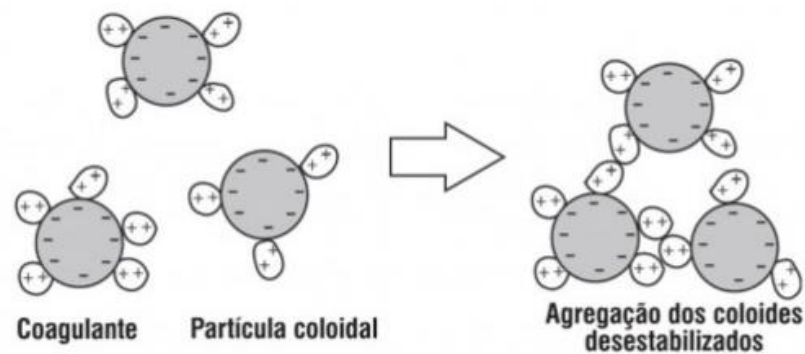
Segundo Cavalcanti (2009), “a equalização de descartes industriais descontínuos é uma etapa quase sempre necessária que antecede os processos de depuração propriamente ditos, tendo em vista garantir às fases subsequentes de tratamento, regimes de vazão e concentrações com certo grau de uniformidade”. Durante a equalização é feito o primeiro ajuste de pH, geralmente utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), dependendo do caráter ácido ou básico do efluente.

A correção de pH é uma importante etapa que precede os processos de coagulação. É necessário atingir um valor ótimo de pH para melhor formação dos flocos, e também permitir uma dosagem menor de coagulante. O pH ideal está associado a cada coagulante empregado, sendo que os mais utilizados são sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), que possui a

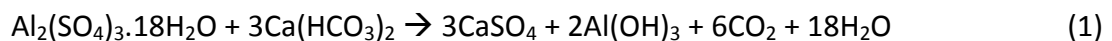
melhor faixa de pH entre 5 e 8, e o cloreto férrico (FeCl_3), em que a faixa ótima está entre 5 e 11 (CAVALCANTI, 2009; NUNES, 2004).

Após o ajuste do pH do efluente ocorre a coagulação, que é um processo que visa à remoção de substâncias coloidais, como sólidos em suspensão e/ou dissolvidos (VAZ, 2009). A coagulação anula as forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio de mecanismos de ligação e adsorção na superfície da partícula coloidal, pela adição de agentes químicos, denominados de eletrólitos (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), conforme mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Representação do mecanismo de coagulação.



Os coágulos formados são compostos de hidróxidos insolúveis, capazes de precipitar. Eles interagem entre si, formando uma rede de hidróxidos carregando consigo partículas em suspensão. A Equação 1 apresenta a reação de adição de sulfato de alumínio em água na presença de bicarbonato de cálcio devido à alcalinidade natural da água.



Também são utilizados na coagulação de poluentes os polieletrólitos denominados de auxiliares de agregação, que são responsáveis por realizar a formação de flocos com maior eficiência (NUNES, 2004). Eles são constituídos de cadeias longas com regiões carregadas negativamente ou positivamente (VAZ, 2009).

A floculação é a aglomeração das partículas por meio do transporte de fluido, formando partículas maiores para que possam sedimentar. Assim, após a floculação é necessário realizar a sedimentação, a fim de maximizar a separação sólido-líquido, clarificando o sobrenadante tratado. O princípio da sedimentação é a separação

gravitacional de partículas cuja densidade é superior à da água (METCALF, 2003). O efluente ficará em repouso até que haja a desagregação das fases líquida e sólida.

Na sequência da separação das fases, a porção clarificada passa por uma filtração e o lodo sedimentado deve ser encaminhado para tanque de armazenamento de lodo. O processo de filtração do clarificado consiste na passagem do efluente através de leito de material granular para a remoção de sólidos (MANCUSO; DOS SANTOS, 2003), geralmente realizada em filtros de areia. Já o lodo pode ser desidratado em um filtro prensa, e encaminhado para a destinação correta (incineração ou aterro), conforme classificação da NBR 10.004/2004.

Essa é a última etapa do tratamento primário e alguns efluentes já atingem os padrões de qualidade necessários para que possam ser descartados ou reutilizados. No entanto, em geral, o efluente ainda precisa passar por um tratamento secundário (biológico) e um polimento final (tratamento terciário).

2.4.3 *Tratamento Secundário*

No tratamento secundário, também chamado de tratamento biológico, o efluente que já passou pelo tratamento primário, passa então por uma etapa bioquímica. Nesta etapa o efluente sofre a ação de microrganismos que consomem a matéria orgânica.

Para Cavalcanti (2009) os principais objetivos do tratamento biológico são:

- Remoção do conteúdo orgânico dos descartes, especialmente a matéria orgânica carbonácea, usualmente medida em termos de DQO, DBO e COT;
- Remoção de nutrientes, tais como oxigênio e fósforo;
- Redução parcial ou total de determinados compostos orgânicos de natureza tóxica (poluentes prioritários) ou persistentes.

O processo de tratamento biológico pode se desenvolver de várias maneiras, todas derivadas de processos que ocorrem naturalmente no ambiente, os quais são acelerados nos processos de tratamento de efluentes. Basicamente, o processo biológico está subdividido em: processos aeróbicos (disponibilidade de oxigênio livre); processos

anóxicos (carência de oxigênio livre); processos anaeróbicos (ausência total de oxigênio livre); combinação entre os processos.

Os procedimentos mais conhecidos nesta etapa são os processos de lagoas de estabilização, lodo ativado, sistemas anaeróbios com alta eficiência de remoção do carbono orgânico, filtros biológicos, lagoas aeradas e precipitação química (NUNES, 2008).

2.4.4 *Tratamento Terciário*

Tratamento terciário são métodos químicos nos quais a remoção ou conversão de contaminantes ocorre pela adição de reagentes ou devido a reações químicas de precipitação, adsorção e oxidação química. Como o efluente da indústria cosmética possui elevada carga orgânica é necessário introduzir essa etapa adicional no tratamento, para eliminação desses compostos.

Nos tratamentos terciários que contemplam transferência de fase, os poluentes são transferidos de uma fase para outra, sem que seja degradado. Podem ser apontados como exemplos, os processos de adsorção, separação por membrana, flotação a ar dissolvido (FAD) e a osmose reversa (FREIRE et al., 2000). Estes processos oferecem desvantagens, como no caso da adsorção, onde o seu caráter não destrutivo implica na necessidade de procedimentos auxiliares, orientados ao tratamento ou à disposição das fases sólida em que os poluentes se encontram concentrados (VERLICCHI et al., 2015; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Por outro lado, os processos oxidativos avançados são métodos químicos que se baseiam na utilização de oxidantes para a mineralização dos poluentes, possibilitando destruir efetivamente os poluentes orgânicos e não simplesmente transferi-los de fase. Neste sentido, os POA vêm ganhando atenção no tratamento de água e efluentes (VERLICCHI et al., 2015).

Pesquisas referentes à tratabilidade de efluentes líquidos industriais de cosméticos, como as realizadas por Boroski et al. (2009) e Bautista et al. (2007), concluíram que o tratamento terciário, baseados nos POA, é viável para esse tipo de efluente, alcançando reduções significativas no carbono orgânico total (COT) e na demanda química de

oxigênio (DQO), utilizando como técnica de tratamento primário a coagulação química, seguida de precipitação ou flotação a ar dissolvido (FAD), obtendo remoção de aproximadamente 75% de DQO com ambos os métodos.

2.4.4.1 Processos Oxidativos Avançados

O tratamento terciário compreende as técnicas avançadas e entre elas estão os POA, processos oxidativos avançados (SANTOS et al., 2013). Sabe-se que compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos sistemas de tratamento convencionais, e o efeito do lançamento do efluente tratado dessa forma aos corpos hídricos é nocivo (ALMEIDA et al., 2004).

Os POA são definidos como os processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (VERLICCHI et al., 2015). Eles ainda apresentam outras vantagens como: transformar o contaminante quimicamente; alcançar a mineralização completa (destruição) do contaminante; tratar contaminantes em baixíssimas concentrações (ppb); em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos, como por exemplo, a incineração (FREIRE et al., 2000).

Como desvantagens dos POAs pode-se citar: possibilidade de formação de subprodutos de reação; conforme o caso, os custos podem ser elevados quando comparado aos processos biológicos, por exemplo; necessidade de mão de obra qualificada (CAVALCANTI, 2009; MAHAMOUD & FREIRE, 2007).

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. O ozônio e os outros POA, tais como O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/TiO_2 , fenton, foto-fenton, têm servido como alternativa para o tratamento de tais compostos, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (POLEZI, 2003; FREIRE et al., 2000; MASTEN & DAVIES, 1994).

O ozônio, por ser um oxidante enérgico, amplamente empregado em processos de degradação de compostos orgânicos (FREIRE et al., 2000) vem se destacando. No entanto, apesar da extensa aplicação dos diversos tipos de processos oxidativos avançados para os

mais diversos tipos de efluentes, poucos estudos tratam de sua eficiência em indústrias de cosméticos (MELO, 2012).

Ozonização

A ozonização é o POA mais estudado devido à obtenção de altas eficiências de remoção de contaminantes, apresenta alto rendimento quando aplicado em estações de tratamento de efluentes (HOMEM & SANTOS, 2011; ESPLUGAS et al., 2007).

O ozônio (O_3) é um gás instável à temperatura ambiente, constituindo-se de uma forma aleotrópica do oxigênio, é facilmente absorvido pela água (MAHAMOUD & FREIRE, 2007). A geração do ozônio pode ocorrer através de descarga elétrica, eletrólise ou radiação química, sendo que a descarga elétrica é a técnica mais difundida por ser a única viável em larga escala, devido ao fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA et al., 2004).

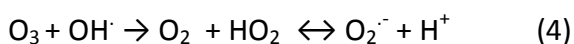
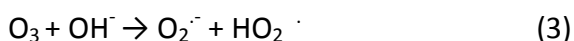
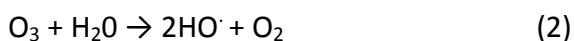
Pelo método da descarga elétrica (também conhecido por efeito corona), o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (ALMEIDA et al., 2004). O oxigênio de passagem recebe a descarga elétrica e dissocia-se em oxigênio atômico que por sua vez liga-se à outra molécula de oxigênio molecular de passagem, formando-se então, o ozônio.

A eficiência da ozonização depende do tempo de contato do ozônio com o efluente (contato líquido-gás), devida à transferência de massa do ozônio na fase gasosa para o efluente. Logo, é necessário o uso de difusores capazes de desenvolverem microbolhas de ozônio que aumentem a área interfacial para a transferência de massa.

Hassemer e Sens (2002), mostraram que os principais parâmetros a serem observados no processo de ozonização são o pH, a temperatura, o tipo de contaminante e a complexidade da matriz. Em meio ácido tem-se maiores concentrações de ozônio solubilizado na fase líquida do que em condições básicas. Já com maiores temperaturas a solubilidade e estabilidade do ozônio em água são reduzidas, porém a sua taxa de desinfecção e oxidação se mantém estáveis (LANGLAIS et al., 1991). A composição do

efluente é o fator determinante para a eficiência do referido processo, independentemente da via de oxidação utilizada (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio pode reagir de maneira direta ou indireta. Na forma direta apresenta cinética lenta, ocorrendo normalmente em meio ácido e não há oxidação completa dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O. Na forma indireta, a cinética da reação é rápida, utiliza-se meio alcalino, e há a oxidação completa dos compostos orgânicos (SOARES; INTO, 2006). Ambas as formas apresentam bons resultados na desinfecção de águas para consumo humano e na degradação de uma série de compostos presentes em águas naturais e/ou efluentes (SOARES; INTO, 2006). As equações 2-6 apresentam as etapas da reação indireta (MASSCHELEIN, 1992).



No tratamento de águas residuárias é extenso o rol de aplicações do ozônio, destacando-se: auxiliar na microfloculação; oxidação de complexos com EDTA; oxidação de compostos orgânicos por quebra de cadeia; oxidação de metais complexados, cianetos, nitritos e sulfetos; redução de COT, DBO e DQO; redução de trihalometanos; eliminação de traços de substâncias persistentes; remoção de cor, sabor e odor; como pré-tratamento para osmose reversa; como forma de controle de corrosão, dentre outros (VERLICCHI et al., 2015; LEONG, KUO & TANG, 2008).

Dentre as muitas aplicações descritas, destaca-se o estudo do tratamento de efluentes industriais de cinco segmentos importantes como papel e celulose (FREIRE et al., 2000), têxtil (ALMEIDA et al., 2004; HASSEMER & SENS, 2002; de MELO FILHO, 1997), alimentício (ALMEIDA et al., 2004), farmacêutico (DANTAS et al., 2008; ROSAL et al., 2008; BELTRÁN et al., 2009) e pesticidas (ALMEIDA et al., 2004), onde o processo de ozonização

apresenta-se eficiente, principalmente, na descoloração, remoção de compostos refratários e no aumento da biodegradabilidade.

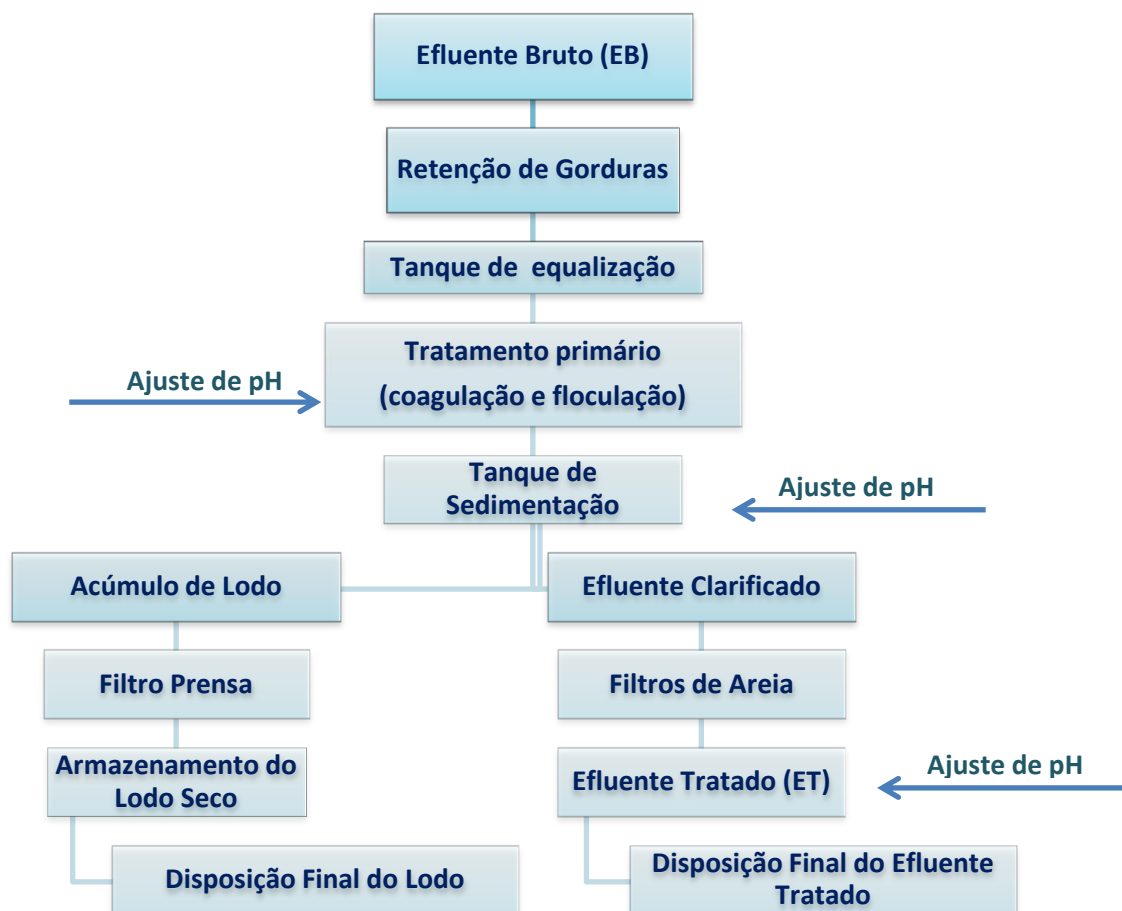
Contudo, o grande desafio da ozonização é atingir maiores taxas de mineralização, obtendo-se alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente, com maior redução da DQO e do COT. Com este propósito, a ozonização catalítica e a combinação do ozônio com processos biológicos, são apresentadas como a tendência atual na aplicação de ozônio na remediação de efluentes (ALMEIDA et al., 2004; MAHAMOUD & FREIRE, 2007).

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho, foram estudados alguns parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos situada em Porto Alegre. A indústria apresenta médio porte, possui atualmente 130 funcionários e detém um portfólio de produtos bastante amplo, com mais de 100 itens. O volume de produção é sazonal, definido de acordo com o período do ano e o perfil de consumo.

A indústria em estudo possui uma estação de tratamento que engloba etapas de tratamento preliminar e primário por coagulação e floculação. A estação de tratamento de efluentes possui capacidade de tratamento de $10 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, e o seu volume de tratamento está condicionado ao volume de produção da indústria. O fluxograma do tratamento realizado na indústria pode ser observado na Figura 3.1.

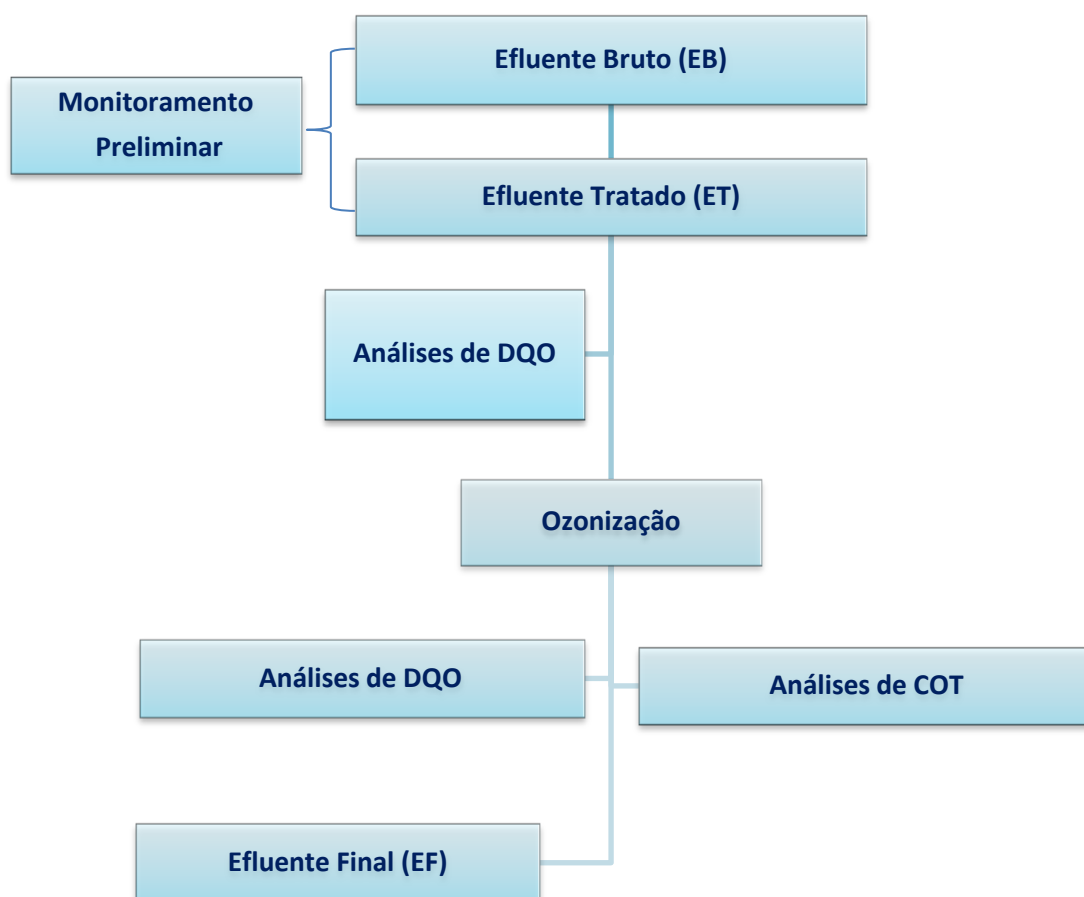
Figura 3.1: Fluxograma simplificado do tratamento de efluentes realizado na indústria de cosméticos, fonte de estudo desse trabalho.



Todo efluente líquido e resíduo sólido resultante do tratamento de efluentes da indústria é enviado para empresas contratadas, especializadas na disposição e no tratamento de efluentes industriais. No ano de 2015, foram encaminhados para tratamento externo 216 m³ desse efluente líquido, o que resultou em um custo de aproximadamente de R\$ 155.000,00 para a empresa.

As etapas de estudo deste trabalho, podem ser resumidas de acordo com o fluxograma da Figura 3.2.

Figura 3.2: Fluxograma da metodologia empregada.



3.1 Monitoramento de Parâmetros do Efluente

3.1.1 Coleta do Efluente

Amostras do efluente bruto e tratado da indústria de cosméticos foram coletadas entre os meses de julho e outubro de 2016, para avaliar experimentalmente a adequação aos padrões exigidos na legislação. Os pontos de coleta de efluente foram os seguintes:

- Tanque de Efluente Bruto: com capacidade para 25 m³ de armazenamento, recebe diariamente todo o volume de efluente líquido gerado no processo. Nessa etapa o efluente ainda não passou por nenhum tipo de tratamento;
- Tanque de Efluente Tratado: com capacidade de 15 m³ de armazenamento, recebe o efluente após todas as etapas de tratamento da indústria.

Após a coleta, as amostras que não seriam analisadas no mesmo dia eram acidificadas em pH aproximadamente igual a 2, e preservadas sob refrigeração a fim de garantir a conservação adequada.

3.1.2 Análise Preliminar de Parâmetros

Em um primeiro momento, uma amostra do efluente bruto e do efluente tratado da empresa foi enviada para análise externa (nos dias 12 e 14/07/2016, respectivamente), a fim de avaliar se os parâmetros do efluente apresentados na Tabela 3.1 atendiam aos padrões estabelecidos pelas resoluções do CONSEMA 128/2006 e CONAMA 357/2005. A coleta e análise foram realizadas pela Econsulting, Laboratório de Gestão Ambiental e Higiene Ocupacional, cadastrado pela FEPAM.

Os parâmetros analisados e os métodos analíticos empregados seguiram os padrões do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), e também da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 14339/99, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros analisados pela Econsulting e métodos analíticos empregados.

Parâmetros	Método Analítico
Cloretos	SM 4500 (B)
Cor verdadeira	SM 2120 (B)
DBO ₅	SM 5210 (B)
DQO	SM 5220 (B)
Fósforo Total	SM 4550 (B) (E)
Nitrogênio Total Kjeldhal	SM 4500 (B) (C)
Óleos e Graxas Total	SM 5520 (D) (F)
pH	NBR 14339
Sólidos Sedimentáveis	SM 2540 (F)
Sólidos Suspensos	SM 2540 (D) (E)
Surfactantes	SM 5540 (C)
Turbidez	SM 2130 (B)

Após essa análise, foi possível verificar quais os parâmetros estavam dentro do limite esperado e quais deveriam ser alterados para melhoria do tratamento do efluente.

3.1.3 Análises de monitoramento

Alguns parâmetros do efluente bruto e tratado (DQO, pH e turbidez) passaram a ser monitorados e foram quantificados através de análises realizadas no laboratório da empresa. Como a operação da ETE está condicionada ao volume de produção da indústria, a periodicidade das análises também estava sujeita esse fator.

Para análise da DQO utilizou-se o método titulométrico com refluxo aberto, por ser aplicável a uma maior variedade de resíduos, uma vez que o efluente da empresa possui composição bastante variável. O método é baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), e consiste em uma reação de oxidação por quantidade conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio

fortemente ácido, utilizando-se o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), na presença de catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4), e inibidor de cloretos, sulfato de mercúrio II ($HgSO_4$). O método de análise encontra-se no ANEXO A.

A Figura 3.3 abaixo mostra o equipamento utilizado para a análise de DQO no laboratório da empresa em questão.

Figura 3.3: Digestor utilizado para análise de DQO no laboratório da empresa.



Todos os valores de DQO obtidos para o efluente bruto e tratado foram comparados a fim de se obter a eficiência do tratamento de efluentes realizado na empresa.

As leituras de pH foram feitas pelo método potenciométrico, utilizando um eletrodo de vidro, no pHmetro da marca MS Tecnonon, modelo mPA-210. Para uma leitura confiável, o equipamento era calibrado anualmente por empresa credenciada pelo INMETRO, e o eletrodo era calibrado com soluções tampão sempre antes do uso. Além disso, a alíquota da amostra era homogeneizada antes da leitura do pH.

As análises de turbidez das amostras foram realizadas no turbidímetro digital de bancada (MS Tecnonon Instrumentação Científica, modelo TB 1000), com leitura de 0 a 1000 NTU e precisão de 2 %. O turbidímetro é um aparelho que mensura, em unidades nefelométricas (NTU), o valor comparativo do espalhamento de um feixe de luz ao passar

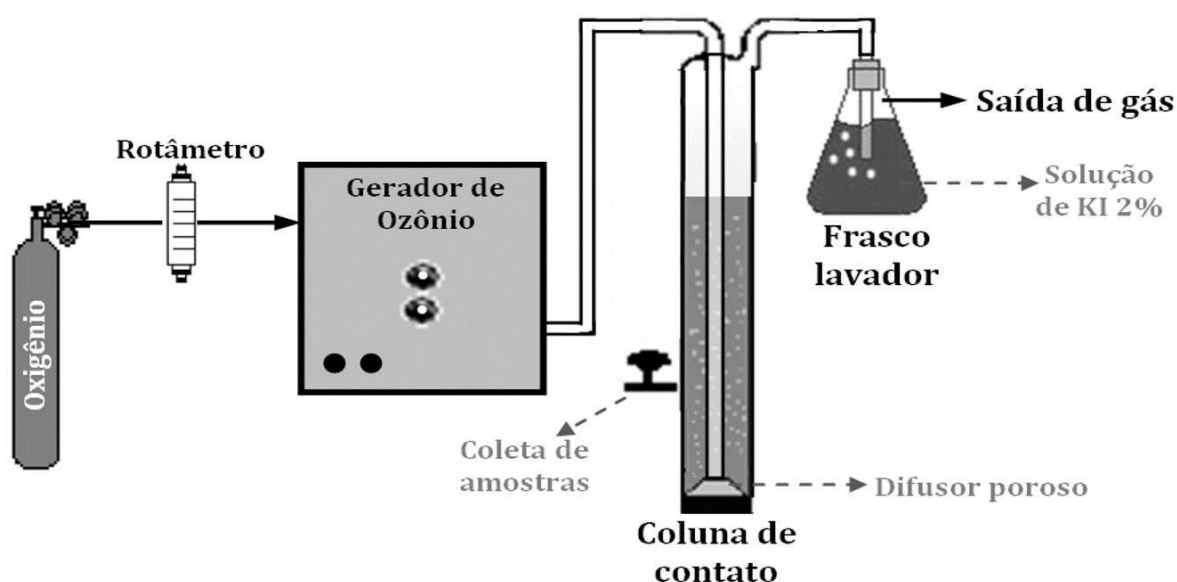
pela amostra, com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão (CHAGAS, 2015).

3.2 Tratamento Avançado do Efluente

Após o monitoramento dos parâmetros do efluente foi necessário estabelecer uma nova estratégia de tratamento para o efluente da empresa, buscando adequá-lo à legislação. Optou-se por testar a eficiência da técnica de ozonização no efluente tratado (ET), utilizando o sistema de tratamento por ozonização instalada no Laboratório de Separação e Operações Unitárias, LASOP (UFRGS).

Essa unidade é constituída por um gerador de ozônio, coluna de contato de ozônio/líquido com difusor poroso, reator UV, rotâmetro e cilindro de gás oxigênio, conforme apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Esquema ilustrativo da unidade de ozonização do LASOP.



O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro pelo método da descarga elétrica, utilizando-se um ozonizador marca *Ozonium Systems*, como apresentado pela Figura 3.5.

Figura 3.5: Ozonizador utilizado nos experimentos no LASOP.

As condições dos ensaios foram as seguintes: temperatura ambiente; ajuste da chave seletora de tensão em 80 % (para ajuste da dosagem de ozônio na coluna); vazão de ozônio de 1 L min^{-1} .

Para eliminar qualquer ozônio residual da corrente de saída, existem frascos lavadores contendo solução de iodeto de potássio 2 % (Figura 3.6), de acordo com o mencionado no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Figura 3.6: Coluna de ozonização e frascos lavadores de gás.

3.2.1 *Estudo da influência do pH*

Os ensaios de ozonização para estudo da influência do pH foram realizados com uma amostra do efluente tratado coletada no dia 21/10/16. Foram utilizadas 3 amostras, cada uma com aproximadamente 1 L, com ajuste de pH nos valores de 3, 7 e 11. As amostras permaneceram por um período de 60 minutos na coluna de ozonização. Foram retiradas alíquotas das amostras, cerca de 50 mL, no início (tempo zero) e no final do processo (60 minutos). Os valores de DQO das alíquotas foram quantificados e posteriormente foi realizada comparação dos resultados.

3.2.2 *Estudo da influência do tempo*

Uma nova amostra do efluente tratado foi coletada no dia 26/10/2016, e encaminhada para o LASOP para aplicação de ozonização. O ensaio foi realizado em pH 7 (pH natural do efluente tratado), com coletas de alíquotas de efluente (aproximadamente 100 mL) antes de iniciar o tratamento e nos tempos de 60 min, 90 min e 120 min. Ao final da ozonização, as alíquotas de amostra passaram por análise de DQO (método titulométrico) e de carbono orgânico total (COT). As análises de COT foram realizadas pelos técnicos da central analítica nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química, DEQUI/UFRGS, em um analisador de carbono marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH. Com base nos resultados de COT, foi possível calcular a eficiência de mineralização que é a quantidade de carbono ligado a um composto orgânico e é medido através da diferença entre o carbono total existente na amostra e o carbono inorgânico (BELTRÁN, et al., 2010). Os resultados são expressos em mg C L⁻¹.

Com base nas análises realizadas, pode-se avaliar a eficiência da ozonização no efluente da indústria de cosméticos e verificar a necessidade de tratamentos adicionais ao processo.

4 Resultados

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no monitoramento de parâmetros e no tratamento por ozonização realizados no efluente da indústria de cosméticos estudada. Primeiramente são abordados os valores das análises preliminares, e na sequência serão apresentados os dados de monitoramento do efluente, bem como os resultados obtidos no tratamento por ozonização. Propostas de melhorias no processo de tratamento de efluentes são sugeridas, visando sua adequação às legislações ambientais.

4.1 Monitoramento de Parâmetros

4.1.1 Análise Preliminar de parâmetros

De acordo com a Tabela 4.1, que apresenta os dados das análises realizadas no efluente da indústria de cosméticos fornecido pela Ecosulting à indústria, 11 parâmetros foram comparados com os limites padrões estabelecidos na legislação.

Tabela 4.1: Valores das análises realizadas pela Ecosulting, no efluente bruto e tratado.

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Limite ($Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$)
DBO (mg L^{-1})	1730	1070	180
DQO (mg L^{-1})	4680	2840	<400
Fósforo Total (mg L^{-1})	3,83	0,35	4
Nitrogênio Total Kjeldhal (mg L^{-1})	< 5	< 5	20
pH	6,24	7,5	6,0 - 9,0
Sólidos Sedimentáveis (mg L^{-1})	< 0,1	< 0,1	$\leq 1,0$ (1h em cone Imhoff)
Sólidos Suspensos (mg L^{-1})	200	32	180
Teor de Alumínio (mg L^{-1})	3,44	0,311	10
Teor de Zinco (mg L^{-1})	12	0,323	2
Turbidez (NTU)	1000	22,7	100
Óleos e Graxas Total (mg L^{-1})	40,5	< 10	70

* Nota: Limites de lançamento do efluente tratado conforme legislações CONSEMA 128/2006 e CONAMA 357/2005.

Analisando os valores acima, constatou-se que os maiores problemas do tratamento de efluentes empregado na empresa era a alta concentração de matéria total ou parcialmente biodegradável, uma vez que os valores de DBO₅ e DQO estavam muito

acima do limite de lançamento, estabelecidos pela CONSEMA 128/2006 e pela CONAMA 357/2005.

Como o efluente tratado apresentou uma relação DQO/DBO de 2,65, ou seja, menor que 3, há indícios que a fração biodegradável é elevada, e é indicado o tratamento biológico, como por exemplo, os processos de lodo ativado ou as lagoas de estabilização.

4.1.2 Análises de Monitoramento

Após avaliar os resultados das análises externas, passaram a ser realizadas análises de pH, turbidez e DQO no laboratório da empresa, buscando identificar quais são os melhores tratamentos para o efluente da empresa

Após o tratamento realizado pela empresa, as análises de pH foram bastante satisfatórias, mantendo-se dentro da faixa desejada de 6,0 a 9,0 requerida para emissão do efluente em corpo hídrico (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Valores de pH do efluente bruto e do efluente tratado na empresa.

Amostra	pH Efluente Bruto	pH Efluente Tratado
1	6,21	7,50
2	5,62	7,38
3	5,76	6,67
4	5,64	7,56
5	5,51	6,98

* Nota: O limite de pH para o efluente tratado é entre 6,0 – 9,0, de acordo com a legislação.

A turbidez do efluente bruto era alta, devido principalmente aos óleos e emulsificantes presentes na composição de hidratantes corporais e filtros solar, bastante produzida nessa época do ano. Porém, o tratamento de efluentes mostrou resultados satisfatórios na redução desse parâmetro, conforme se pode observar na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados das análises de turbidez do efluente bruto e tratado.

Amostra	Turbidez Efluente Bruto (NTU)	Turbidez Efluente Tratado (NTU)
1	470	7,85
2	483	0,96
3	440	1,63
4	520	3,69
5	458	5,62

* Nota: O limite de turbidez para o efluente tratado é 100 NTU, de acordo com a legislação.

Foram então realizadas análises de DQO do efluente bruto e tratado, a fim de avaliar a eficiência do processo de tratamento implantado pela empresa, em que se obtiveram os valores apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados das análises de DQO no efluente bruto e efluente tratado, realizadas na empresa.

Análise	DQO Bruto (mg O ₂ L ⁻¹)	DQO Tratado (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção (%)
1	4123	2098	49
2	5368	3025	44
3	3292	2560	22
4	6407	4174	35
5	3600	1317	63

* Nota: O limite de DQO para o efluente tratado é 400 mg O₂ L⁻¹, de acordo com a legislação.

Como esperado, os valores de DQO mostraram-se bastante elevados e irregulares, mesmo algumas coletas de amostras sendo de bateladas de tratamento sequenciais, há bastante variação nos valores das análises. Os valores de DQO do efluente tratado estavam muito acima do limite de 400 mg O₂ L⁻¹ para lançamento em corpos hídricos. A eficiência de remoção de matéria total ou parcialmente biodegradável alcançou um valor máximo de 63 %, e a média de remoção de DQO do tratamento foi de 43 %.

Esses resultados mostram que o tratamento com coagulação e floculação não é suficiente. Outras técnicas de tratamento devem ser implantadas adicionalmente na estação, no entanto, é importante que estudos sejam realizados para identificar os processos que podem alcançar melhores eficiências aliadas a viabilidade econômica.

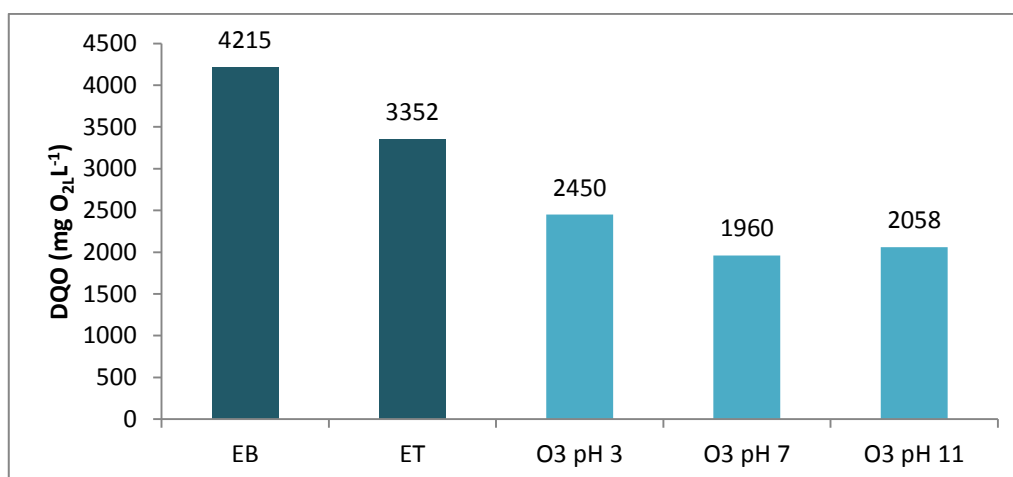
4.2 Tratamento Avançado do Efluente

Com base nas análises de monitoramento e identificação de alta concentração de DQO, foram realizados ensaios de tratamento com o processo de ozonização com o objetivo de verificar a eficiência da técnica no tratamento desse efluente.

4.2.1 Estudo da influência do pH

Os resultados dos estudos da influência do pH no tratamento por ozônio através da análise de DQO podem ser observados na Figura 4.1.

Figura 4.1: Gráfico com os resultados de DQO do efluente bruto e tratado na indústria e da amostra de efluente tratado após 60 minutos de exposição ao ozônio nos pH 3, 7 e 10.



Verificou-se que as remoções foram de 37 %, 41 % e 27 %, para os ensaios de ozonização realizados em pH 3, 7 e 11 respectivamente (Tabela 4.5). Pode-se observar também que a eficiência da remoção de DQO pelo tratamento de coagulação-floculação realizado na indústria correspondeu a uma remoção de 26 % para essa batelada de tratamento, o que está abaixo da média de remoção das análises apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Percentual de remoção de DQO com a utilização da ozonização na amostra de efluente tratado da indústria de cosméticos.

Amostra	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção (%)
O ₃ pH 3	2058	37
O ₃ pH 7	1960	41
O ₃ pH 11	2450	27

Era esperado que os melhores resultados fossem encontrados em pH 11, uma vez que em condições alcalinas predomina a decomposição do ozônio em radicais hidroxila (método indireto) que são agentes oxidantes menos seletivos que o ozônio molecular, capazes de degradar uma ampla faixa de compostos (MAHMOUD & FREIRE, 2007a). No entanto, os resultados mostraram que o pH 7 teve o maior percentual de remoção de DQO. Isso se justifica, pois em pH neutro o mecanismo direto e o mecanismo indireto de produção do ozônio podem estar atuando simultaneamente (JIN; PELDSZUS; HUCK, 2012).

Felipe e Cavalcanti (2000) estudaram dois métodos de tratamento, ozonização e O₃/UV, para efluentes da indústria têxtil visando à remoção de cor e matéria orgânica em pH 3, 7 e 11. Para remoção de cor o melhor resultado foi com a ozonização em pH 3, já a remoção de COT foi mais eficiente para o sistema O₃/UV em pH 7, com uma redução de COT de 43 %, indicando que possivelmente a oxidação ocorreu via ozônio molecular (reação direta) e também via radical hidroxila (método indireto).

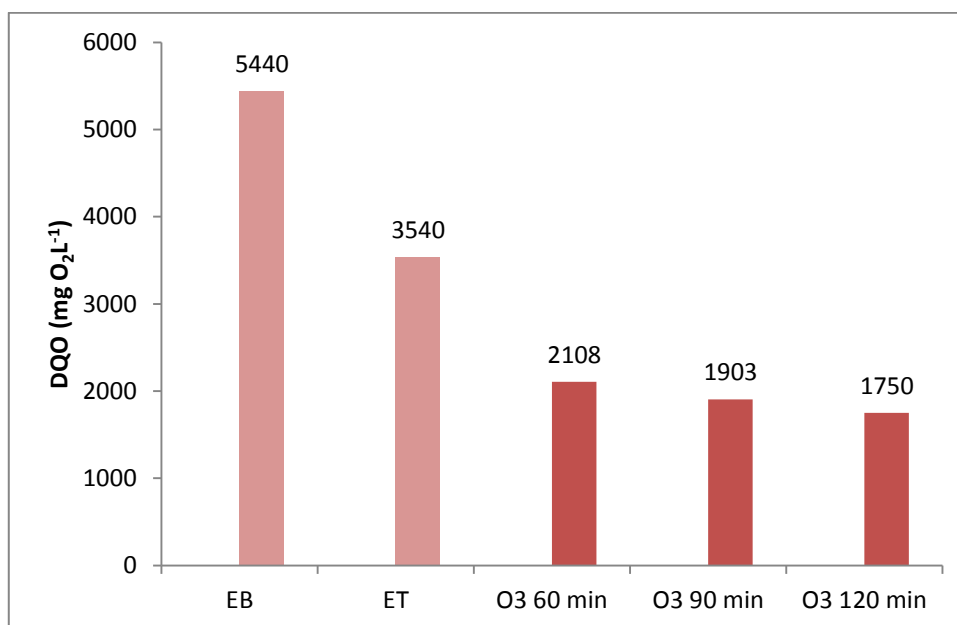
Souza e Féris (2015) utilizaram as técnicas de ozonização e O₃/UV para avaliar a degradação da cafeína, obtendo redução de 95% de remoção em pH 11, mostrando que em meio alcalino a oxidação que ocorre pelo radical hidroxila, através do método indireto, é muito eficiente.

4.2.2 Estudo da influência do tempo

Com base nos resultados obtidos, os estudos da influência do tempo foram realizados no pH natural do efluente (pH 7), porém, com maior tempo de contato na coluna de

ozonização (120 min), com objetivo de melhorar a eficiência. Os resultados de DQO obtidos para a segunda análise com ozônio são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2: Gráfico com os resultados de DQO do efluente bruto e tratado na indústria e da amostra de efluente tratado com ozonização em pH 7.



Como o aumento do tempo de ozonização observou-se remoções de 40 %, 46 % e 50 % nas alíquotas retiradas nos tempos 60, 90 e 120 minutos, respectivamente (Tabela 4.6). Conforme era esperada, pelo maior tempo de exposição ao ozônio, a remoção de DQO foi maior.

Tabela 4.6: Valores de percentual de remoção de DQO com a utilização da ozonização por um período de até 120 minutos, na amostra de efluente tratado da indústria de cosméticos.

Tempo (min)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	COT (ppm)
0	3540	-	660
60	2108	40	621,7
90	1903	46	600,1
120	1750	50	591,1

A Tabela 4.6 apresenta também as análises de carbono orgânico total (COT) realizadas nas alíquotas retiradas durante o estudo da influência do tempo nos ensaios de ozonização.

Como a análise de COT fornece uma indicação quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes, pode-se afirmar que houve uma redução de 69 ppm de matéria orgânica oxidada durante a aplicação da técnica de ozonização. Isso corresponde a 10,5 % do teor inicial de matéria orgânica presente na amostra. Acredita-se que a baixa eficiência da mineralização pode ser explicada pela presença de bicarbonatos e carbonatos (sequestradores de radicais hidroxila) que reduzem drasticamente a eficiência dos processos de oxidação pelo ozônio (FELIPE & CAVALCANTI, 2000; LEGRINI et al., 1993). Além disso, carbonatos e bicarbonatos são formas de carbono inorgânico que não são mensuradas na análise de carbono orgânico total (COT). Como na composição dos produtos fabricados na empresa existem carbonatos e bicarbonatos, por consequência, no seu efluente também haverá a presença dessas substâncias.

Avaliando a relação entre a eficiência e o custo de operação da técnica de ozonização, devido ao alto custo do oxigênio, acredita-se que a redução de DQO e COT no período de 120 min não foi tão elevada quanto o esperado. Então, sugere-se que o tempo de aplicação do ozônio de 90 min, onde obtivemos uma redução alta com menor custo de análise.

Apesar de os resultados de DQO não atingirem os padrões exigidos pela legislação ($< 400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) mesmo após o tratamento com ozonização, pela análise da literatura verificou-se que os percentuais de remoção alcançados nesse trabalho estão próximo aos encontrados por outros autores, especialmente para o parâmetro DQO. WANG et al. (2011) verificaram para efluentes têxteis, que a ozonização foi um processo efetivo na remoção de matéria orgânica, atingindo redução de DQO e COT de aproximadamente 40 % e 25 %, respectivamente.

4.3 Propostas de Tratamento

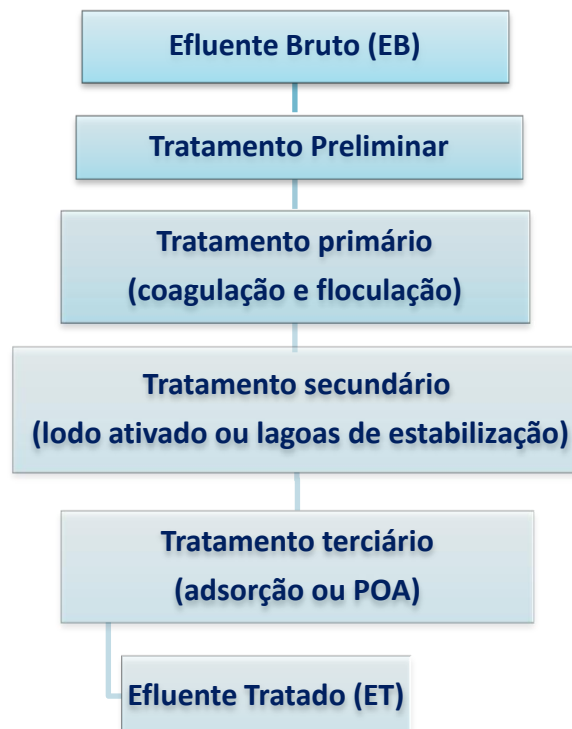
Com base em estudos e nos resultados obtidos, sugerem-se as seguintes alternativas para redução da carga orgânica do efluente da indústria em questão, com o objetivo de melhorar a eficiência no seu processo de tratamento de efluentes. Sendo elas:

- Instalação de uma caixa separadora de gorduras com maior capacidade;

- Instalação de aeração mecânica no tanque de equalização do efluente bruto, através de difusores de ar do tipo prato, promovendo uma melhor homogeneização do efluente;
- Implantação de um tratamento biológico na empresa, como por exemplo, lodo ativado, a fim de reduzir a elevada carga orgânica do efluente ao final do tratamento convencional de efluentes;
- Implantação de tratamento terciário para polimento do efluente.

No caso de matrizes aquosas, como o efluente da indústria de cosméticos, os tratamentos terciários podem e devem ser utilizados juntamente com tecnologias de tratamento primário e tratamento secundário, e abrangem técnicas como adsorção com carvão ativado, flotação por ar dissolvido (FAD), membranas, entre outras técnicas, sendo utilizados como tecnologia complementar na remoção de poluentes. A Figura 4.3 apresenta uma proposta de uma estação para o tratamento completo para o efluente da indústria de cosmético.

Figura 4.3: Proposta de uma estação de tratamento completa para a indústria em estudo.



As técnicas de adsorção são bastante atrativas uma vez que envolvem baixo custo de instalação e manutenção. A utilização do carvão ativado pulverizado como adsorvente, que além de ser muito eficiente devido a sua elevada área superficial, pode ser regenerado, ou seja, é possível descontaminar o carvão e adquirir novamente seu poder de adsorção (FERIS, 2001). O tratamento de efluentes da indústria de cosméticos já apresentou resultados proveitosos com a aplicação de flotação por ar dissolvido (FAD) posterior ao tratamento primário do tipo coagulação-floculação, reduzindo 87 % da DQO do efluente de uma indústria de cosméticos (MARCHETTI, 2014). Outras técnicas avançadas como fenton e foto-fenton, também associadas com o tratamento convencional de efluentes por coagulação, possuem bom prognóstico para tratamento do efluente da indústria de cosméticos (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010).

O tratamento de efluentes líquidos industriais usando POA tem se mostrado uma tecnologia eficiente, versátil e com custo compatível. Entretanto, cabe acrescentar que os POA não devem ser vistos como uma solução única para o tratamento de toda e qualquer matriz ambiental contaminada.

Com a série mudanças citadas anteriormente, acredita-se que a DQO do efluente bruto tende a diminuir, atingindo valores para o efluente final (EF) próximos aos desejados. Como a técnica de ozonização mostrou-se bastante eficiente, esta poderia ser utilizada como um polimento final no tratamento de efluentes da empresa. Assim, após o tratamento completo realizado, o efluente da empresa poderia apresentar valores de DQO necessários para lançamento em corpos hídricos de acordo com a legislação vigente.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho teve por objetivo monitorar e analisar amostras do efluente bruto e do efluente tratado de uma indústria de cosméticos de médio porte, situada na cidade de Porto Alegre. Com os resultados foi possível avaliar a eficiência de remoção de DQO, redução de pH e de turbidez obtida após o tratamento de efluentes realizado na empresa.

O efluente bruto (EB) apresentou níveis altos de DQO e turbidez em relação ao efluente tratado (ET). Verificou-se durante a análise preliminar de parâmetros que os valores obtidos para DQO eram bastante altos e inconstantes a cada batelada de tratamento. Assim, ficou evidenciado que a alta concentração de matéria orgânica total ou parcialmente biodegradável está diretamente relacionada à composição dos produtos fabricados. As análises de monitoramento do efluente mostraram que o tratamento efetuado na empresa não era suficiente para atingir os limites de lançamento impostos nas legislações, e também que a eficiência de remoção de DQO ao final do processo era em média de 43 %.

Através do tratamento avançado por ozonização de amostras já submetidas ao tratamento convencional da empresa, foi alcançada uma melhor eficiência em pH 7 e verificou-se um aumento na redução de DQO de até 50 % após 2h de exposição ao ozônio. A concentração de carbono orgânico total (COT) também foi reduzida em 10,5 %.

O processo de ozonização mostrou-se atraente para o tratamento desse tipo de efluente, entretanto é necessária a execução de novos estudos para verificar a possibilidade de utilização de outras técnicas que precedem o tratamento avançado, visando maior eficiência da remoção da matéria orgânica e assegurando a viabilidade econômica.

Como propostas de trabalhos futuros sugerem-se:

- Estudar diferentes condições operacionais para a etapa de coagulação/floculação buscando melhores eficiências nessa etapa de tratamento;
- Verificar a aplicação de técnicas de tratamento secundário de efluentes na estação de tratamento já existente;

-
- Realizar testes através da técnica de ozonização, buscando aumentar a eficiência de mineralização do efluente de cosméticos;
 - Investigar outros processos de tratamento terciário, em comparação à ozonização;
 - Estudar o ozônio combinado com outros agentes oxidantes para melhor degradação do efluente analisado no presente trabalho;
 - Realizar estudos de viabilidade técnica e econômica.

6 Referências

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

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ALMEIDA, E.; REGINA, M.; APARECIDA, M. Divulgação. v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ALVES, S. Conservação e reuso de água em indústria de cosméticos - Estudo de Caso da Natura Cosméticos. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

APHA, A. WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation**, 2005.

BAUTISTA, P. et al. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1, p. 128–134, 2007.

BELTRÁN, F. J. et al. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2, p. 768–776, 2009.

BELTRÁN, F. J.; AGUINACO, A.; GARCIA-ARAYA, J. F. Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1, p. 289–298, 2010.

BENEDETTI, S. Avaliação Do Teor De Carbono Orgânico Total Na Qualidade Da Água: Aplicação Na Radiofarmácia. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, 2012.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon an overview of current methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10, p. 716–726, 2004.

BOROSKI, M. et al. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 448–454, 2009.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A.; DE SANEAMENTO AMBIENTAL, C. DE T. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. Cetesb, 1979.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518–1532, 2011.

CAVALCANTI, J. E. W. DE A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. Engenho Editora Técnica Ltda, 2009.

CHAGAS, D. S. **Relação entre concentração de sólidos suspensos e turbidez da água medida com sensor de retroespalhamento óptico**. Dissertação de mestrado -

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2015.

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. Dispões 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.

CONSEMA Nº 128. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, 2006.

CONSEMA Nº 129. Dispões sobre a definição de critérios e padrões de emissão para a toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, 2006.

DE MELO FILHO, L. C. **Efeito da Pré-Ozonização na Geração de Lodo em Processos de Coagulação-Floculação no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Tese de Doutorado — Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

DI BERNARDO & DANTAS. Métodos e Técnicas de Tratamento da Água, 2ªed., 2005.

ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

FEPAM, Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS. Disponível em www.fepam.rs.gov.br/. Acesso em Agosto de 2016.

FELIPE, L.; CAVALCANTI, N. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental II-053 - DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. n. 1, p. 1–10.

FERIS, L. A. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. Tese de Doutorado — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 1, p. 30–36, 2002.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. **Water research**, v. 46, n. 19, p. 6519–6530, 2012.

LANGAIS, F. et al. **Ozone in water treatment: application and engineering**. CRC press, 1991.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LEME, E. JOSÉ DE A. **Manual Prático de Tratamento de Águas Residuais**, 2007.

LEONG, L. Y. C.; KUO, J.; TANG, C.-C. Disinfection of Wastewater Effluent—Comparison of Alternative Technologies. **Water Intelligence Online**, v. 7, 2008.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MANCUSO, P. C. S.; DOS SANTOS, H. F. **Reúso de água**. Editora Manole Ltda, 2003.

MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - 2014.

MASSCHELEIN, W. J. Unit processes in drinking water treatment. In: **Environmental science and pollution control series**. Marcel Dekker, 1992.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 4, 1994.

MELO, E. D. DE. **Avaliação e Identificação da Toxicidade de Efluentes Líquidos de uma Indústria de Cosméticos**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Magister Scientiae . VIÇOSA MINAS GERAIS - BRASIL. 2012.

METCALF, E. Inc., wastewater engineering, treatment and reuse. **New York: McGraw-Hill**, 2003.

NUNES, J. A. **Tratamento físico/químico de águas residuárias industriais**. Editora J. Andrade, 2004.

PEDRO, R. Tensoativos-Propriedades Biológicas. **Revista Household & Cosméticos**, 2008. Disponível em: <http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc52/ricardopedro.asp>. Acesso em Setembro 2016.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A. et al. Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1, p. 127–132, 2010.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Campinas, 2003.

ROSAL, R. et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a

- biotreated municipal wastewater. **Water research**, v. 42, n. 14, p. 3719–3728, 2008.
- SANTOS, L. H. et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 461, p. 302–316, 2013.
- SOARES, O. S. G. P.; INTO. Tratamento Em Contínuo De Efluentes Corados Por Ozonização Catalítica. **Repositório Científico de Acesso Aberto de Portugal**, 2006.
- TAMBELLINI, A. T. Environmental licensing in Brazil an emerging country and power Sobre o licenciamento ambiental no Brasil, país - Potência emergente. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 17, n. 6, 2012.
- TAYLOR, P. et al. Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes : O₃ and O₃/UV Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes : O₃ and O₃ / UV. n., 2015.
- TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. DE F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.
- TOLLS, J. et al. Environmental safety aspects of personal care products—a European perspective. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2485–2489, 2009.
- TRENNEPOHL, T. D. Incentivos fiscais no direito ambiental. Ed 4, 2011.
- VAZ, L. G. DE L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado. EQ/UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil, 2009.
- VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? an overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996. v. 1
- WANG, Y. et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 1, p. 35–43, 2011.
- WILKINSON, J. B. et al. **Cosmetologia de Harry**. Ediciones Diaz de Santos, 1990.
- ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, M. R. G.; BECK, C. **Medidas mitigadoras para a indústria de fármacos comarca de Londrina-PR, Brasil: impacto ambiental do despejo de resíduos em corpos hídricos**. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production—“cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world”. São Paulo, 2011.

ANEXO A**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)****1. OBJETIVO:**

Definir o procedimento para a análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) nos efluentes da indústria.

2. ÂMBITO DE APLICAÇÃO:

Laboratório de Estação de Tratamento de Efluentes, para análise de efluentes.

3. RESPONSABILIDADES:

Farmacêutico Responsável Técnico – verificar o cumprimento deste procedimento.

Analista da Garantia de Qualidade – verificar o cumprimento deste procedimento.

Assistente Ambiental – cumprir este procedimento.

4. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA:

NA

5. DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES:**5.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA:**

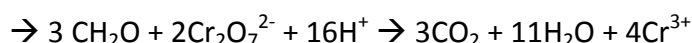
Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro para lançamento de efluentes de suma importância. O princípio dessa análise consiste na oxidação química da matéria orgânica e/ou inorgânica presentes numa amostra, passíveis de oxidação.

Será utilizado o método titulométrico com refluxo aberto, por ser aplicável a uma maior variedade de resíduos, uma vez que o efluente da empresa possui composição bastante variável. Trata-se de uma reação de oxidação por quantidade conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio fortemente ácido, utilizando-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4), na presença de catalisador (Ag_2SO_4), e inibidor de cloretos ($HgSO_4$).

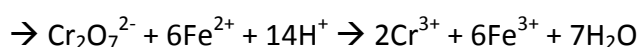
O dicromato de potássio é utilizado, pois é um forte agente oxidante, fácil de manipular e bastante aplicável. O sulfato de prata é utilizado como catalisador para tornar possível a oxidação de compostos de cadeia reta.

O excesso de dicromato não digerido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$), determinando-se assim a quantidade de oxidante consumida na reação. A quantidade de matéria orgânica oxidada é medida como equivalente de oxigênio, proporcional a quantidade de dicromato de potássio consumida.

Reação de oxidação da matéria orgânica:



Titulação do excesso de dicromato:

**5.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:**

5.2.1. Equipamentos: condensador de Friedrich, 24/40;

5.2.2. Balão de fundo chato de 250 ou 500 mL, 24/40;

- 5.2.3. Chapa aquecedora;
- 5.2.4. Balões volumétricos;
- 5.2.5. Pipetas volumétricas;
- 5.2.6. Bureta de 25 mL;
- 5.2.7. Pérolas de vidro;

5.3. REAGENTES:

5.3.1. Sulfato de Prata em Ácido Sulfúrico Concentrado: dissolver 10,13g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 1L de ácido sulfúrico concentrado. A dissolução completa do sulfato de prata leva cerca de 24h para ocorrer, por isso se deve estar sempre atento à necessidade de se fazer nova solução.

5.3.2. Solução de Dicromato de Potássio 0,25N: dissolver 12,259 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco em estufa a 150°C por 2h, em 500 mL de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1L.

5.3.3. Indicador de Ferroin: dissolver 1,485g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), juntamente com 0,695g de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 50 mL de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 100 mL.

5.3.4. Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) 0,25N: dissolver 98g de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$), em água destilada. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixar esfriar e completar o volume para 1L em balão volumétrico. Esta solução deve ser padronizada sempre que for utilizada.

5.3.5. Padronização do FAS: pipetar, com pipeta volumétrica, 5 mL de solução de dicromato de potássio 0,25N em 100 mL de água destilada, acrescentando, com agitação, 15 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar esfriar e titular com a solução de FAS preparada, utilizando o indicador de ferroin. A mudança para a cor castanha indica o final da titulação. A normalidade correta da solução de FAS é calculada por:

$$N = \frac{\text{volume (mL) } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,25}{\text{volume (mL) FAS}}$$

5.3.6. Solução de Biftalato de Potássio: de uma quantidade de biftalato de potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), seca a 110 °C por 2h, pesar 0,425g e dissolver em aproximadamente 500 mL de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1 L. Cada mL desta solução corresponde a 500mg O_2 /L. Esta solução é estável por até 3 meses quando guardada sob refrigeração.

5.3.7. Sulfato de Mercúrio (HgSO_4).

5.3.8. Ácido Sulfúrico Concentrado.

5.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Determinação da DQO de uma amostra:

5.4.1. No balão de fundo chato, coloca-se 20 mL da amostra, ou uma porção diluída. Para efluente bruto utilizar diluições de 10 e 20 vezes da amostra inicial (10 mL e 5 mL respectivamente em balão volumétrico de 100 mL), já para o efluente tratado recomenda-se diluir 5, 10 e 20 vezes (20 mL, 10 mL e 5 mL respectivamente em balão volumétrico de 100 mL). Acrescentar aproximadamente 0,4g de sulfato de mercúrio. Colocar algumas pérolas de vidro.

5.4.2. Fazer um branco, utilizando ao invés da amostra, 20 mL de água destilada.

5.4.3. Na capela, adicionar 5 mL de ácido sulfúrico-sulfato de prata para dissolução do HgSO_4 , sempre agitando o balão. Aguardar o resfriamento, para minimizar a liberação dos vapores ácidos.

5.4.4. Adicionar 10 mL de solução de dicromato de potássio, utilizando pipeta volumétrica, e em seguida colocar, cuidadosamente, mais 25 mL de ácido sulfúrico-sulfato de prata, sempre agitando o balão.

5.4.5. Colocar os balões nas chapas aquecedoras, conectando-os aos condensadores. Ajustar o aquecimento na posição 10. Após o início da fervura, baixar o aquecimento para 7. Deixar em refluxo por 2h, contadas a partir do início da fervura.

5.4.6. Depois de completo o tempo de digestão, desligue as chapas. Esperar resfriar e lavar os condensadores com água destilada. Aguardar o resfriamento dos balões até que atinjam a temperatura próxima a ambiente.

5.4.7. Retirar os balões dos condensadores e adicionar em cada um dos balões 100 mL de água destilada.

5.4.8. Com FAS já padronizado, realiza-se a titulação da amostra e do branco. Adicionar 3 gotas do indicador de Ferroni, que só deve ser colocado momentos antes da titulação. O ponto final é uma mudança de cor de azul-esverdeado para marrom-avermelhado, apesar de que o azul-esverdeado possa aparecer dentro de minutos.

5.5. PADRONIZAÇÃO DO MÉTODO:

Em algumas ocasiões a calibração de um método se faz necessário, principalmente quando se coloca em dúvida a confiabilidade dos reagentes, equipamentos envolvidos e até mesmo dos executores da análise. Assim para a análise de DQO utiliza-se uma solução de biftalato de potássio como composto padrão, a qual possui um valor de DQO igual a $500 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$.

Para tanto se utiliza o mesmo procedimento sem amostra.

5.6. CÁLCULOS:

O valor da DQO para amostra analisada é calculado da seguinte forma:

$$\text{DQO (mgO}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times C \times 8.000 \times F}{V}$$

Onde:

A = volume da solução de SFA utilizada na titulação do branco, em mL;

B = volume da solução de SFA utilizada na titulação da amostra, em mL;

C = normalidade da solução de SFA (padronizada);

F = fator de diluição da amostra;

8.000 = equivalente mg do oxigênio para 1L de água;

V (mL) = volume de amostra utilizada.

Quando não for feita diluição da amostra $F=1$ na fórmula acima.

6. REGISTROS:

NA

7. REFERÊNCIAS:

Standard Methods 5220B. EDIÇÃO 21