

TRATAMENTO DE EFLUENTE LÍQUIDO DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS COM SULFATO DE ALUMÍNIO E BIOPOLÍMERO

Tatiane Marchetti

Aluna da Faculdade de Engenharia

Curso de Engenharia Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Av. Ipiranga, 6681. Partenon. Porto Alegre/RS. CEP 90.619-900.

RESUMO

Para a indústria de cosméticos a água é de extremo valor, visto sua ampla utilização tanto nos processos de produção quanto nas operações de limpeza e lavagem de equipamentos e tanques. Entretanto, o consumo excessivo e o agravamento da escassez da água tem aumentado a importância do tratamento dos efluentes líquidos, de modo que possa ser feita a substituição, em processos de menor exigência, da água potável pela tratada. Tendo em vista a não biodegradabilidade e os riscos apresentados à saúde humana, devido aos resíduos tóxicos dos coagulantes inorgânicos encontrados em águas tratadas, o presente estudo tem por objetivo avaliar a eficiência do sulfato de alumínio e do biopolímero Ecofloc 50 MX na etapa de flotação dos efluentes. Para tanto, fez-se uso de um flotor por ar dissolvido, em escala de bancada, e a eficiência dos coagulantes foi avaliada em termos de remoção de DQO, sólidos totais e turbidez. As reduções mais significativas ocorreram nos parâmetros sólidos totais e turbidez. O parâmetro DQO apresentou satisfatória porcentagem de remoção, entretanto, somente com o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) não foi possível atender as condições impostas pela legislação para um efluente tratado. O biopolímero Ecofloc 50 MX, usado sozinho ou na mistura com o sulfato de alumínio, proporcionou os melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes; cosméticos; coagulantes; flotor.

ABSTRACT

Water is extremely valuable for the cosmetics industry, in view of its wide use both in production processes and in the cleaning and washing equipment and tanks. However, excessive consumption and worsening water scarcity has increased the importance of the treatment of wastewater, so that it can be made for substitution in cases of lesser requirement of drinking water by untreated. Given the non-biodegradability and the risks posed to human health due to toxic residues of inorganic coagulants found in treated water, the present study aims to assess the efficiency of aluminum sulphate and biopolymer Ecofloc 50 MX in the flotation stage effluents. To do so, use has been made of a dissolved air flotation, bench scale, and the efficiency of coagulants was evaluated in terms of COD removal, solids and turbidity. The most significant reductions occurred in total solids and turbidity parameters. The parameter COD showed satisfactory removal percentage, however, only with the process dissolved air flotation (DAF) was not possible to meet the conditions imposed by legislation for treated effluent. The biopolymer Ecofloc 50 MX used alone or in admixture with aluminum sulphate has provided the best results.

KEYWORDS: Wastewater treatment; cosmetics; coagulants; floater.

1. INTRODUÇÃO

O setor de cosméticos tem demonstrado um crescimento bem mais vigoroso que o restante da indústria brasileira e, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o país é o sétimo produtor mundial de cosméticos (TERRA, 2013). A fabricação dos produtos demanda uma quantidade elevada de água, sendo considerada como uma das principais matérias-primas. Além de ser a base de muitos produtos, é também usada como solvente de corantes, aditivos e outros.

Uma grande quantidade de água potável é utilizada em sistemas de resfriamento, geração de vapor e, principalmente, nas operações de lavagem e sanitização de máquinas, equipamentos e utensílios. Dados da empresa Natura mostram que do total de água consumida no setor, cerca de 26% são efetivamente incorporados ao produto, resultando assim em uma grande quantidade de efluente líquido (NATURA, 2007).

Apesar do mercado emergente e da importância da água para a produção de cosméticos não são encontrados muitos estudos sobre o tratamento e reuso deste recurso nos processos. Tratar qualquer efluente industrial é fundamental para diminuir os impactos ambientais causados pelo homem, sendo a poluição hídrica um dos problemas mais críticos. Reutilizar, na medida do possível, os próprios efluentes gerados pela indústria após o tratamento adequado costuma ser atrativo, já que normalmente os custos de implantação e de operação são inferiores aos associados à captação e ao tratamento de águas de mananciais ou a compra de água oferecida por empresas de saneamento de sistemas potáveis como sistemas de água de reuso (HESPANHOL et al., 2006).

A fim de aumentar as alternativas para o tratamento de efluentes industriais tem-se introduzido a utilização de novos coagulantes naturais, principalmente de origem vegetal, chamados de biopolímeros. O objetivo deste estudo é comparar o coagulante inorgânico tradicional (sulfato de alumínio) e o coagulante à base de polímeros orgânicos Ecofloc 50 MX, visando verificar a eficiência destes produtos em uma das etapas do tratamento de efluentes da indústria de cosméticos, a flotação, utilizando um equipamento de bancada por ar dissolvido.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. EFLUENTES LÍQUIDOS DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS

A tecnologia de produção de cosméticos baseia-se em operações unitárias de homogeneização, aquecimento e ou resfriamento, sendo a produção normalmente realizada em reatores em batelada, ou seja, de forma descontínua. Apesar da relativa simplicidade dos processos, a problemática dos efluentes gerados é considerada mesmo em indústrias de pequeno porte (MELO, 2012).

As matérias-primas e produtos auxiliares variam em função do tipo de produto. Entretanto se destacam os emulsificantes, ésteres de ácidos graxos, polímeros (PEG), sais quaternários de amônio, corantes, fragrâncias, solventes orgânicos, conservantes (geralmente derivados de fenol), misturas de tensoativos e óleos essenciais (ABIHPEC, 2010; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010). Várias dessas substâncias apresentam propriedades tóxicas, irritantes ou corrosivas, sendo que os efluentes provenientes dos processos de produção apresentam normalmente elevadas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos, gorduras e óleos e demais compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade (BAUTISTA et al., 2007; EL-GOHARY et al., 2010).

A geração de efluentes líquidos nas indústrias de cosméticos depende basicamente da frequência com que ocorrem as operações de lavagem de equipamentos. Em relação à composição destes efluentes, há variações significativas entre os resultados analíticos de diferentes processos. Dentre estes, podem ser citados os seguintes poluentes e efeitos adversos associados (ABIHPEC, 2010):

- Óleos e graxas: a pequena solubilidade dos óleos e graxas na água prejudica sua degradação em estações de tratamento de efluentes por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, podem causar problemas no tratamento da água, além de impedir a transferência do oxigênio da atmosfera para o meio hídrico, trazendo problemas à vida aquática.
- Sulfetos: normalmente resultantes de processos de produção de tinturas, apresentam odor desagradável e toxicidade.
- Despejos amoniacais: são tóxicos e tendem a alcalinizar o meio líquido, necessitando de neutralização antes do lançamento no corpo receptor.
- Tensoativos: apesar de não apresentarem alta toxicidade, são resistentes à biodegradação. Suas propriedades lipossolventes lhes conferem efeito bactericida, prejudicando processos

biológicos importantes ao bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos.

- Fosfatos e Polifosfatos: podem, em altas concentrações, levar à proliferação de algas e plantas aquáticas e provocar o fenômeno da eutrofização dos corpos d'água, que causa desequilíbrio no pH do corpo aquoso, bem como grandes oscilações nas concentrações de oxigênio dissolvido, com maiores valores nos períodos de maior luminosidade, e valores eventualmente próximos de zero durante a noite.

Os produtos de cuidados pessoais ou cosméticos estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo, porém pouca atenção tem sido dada à determinação do risco potencial da sua liberação em ambientes aquáticos (BRAUSCH; RAND, 2011). A problemática dos despejos industriais e o interesse no reaproveitamento e reuso do efluente tratado para suprir a necessidade de água em alguns processos industriais, faz aumentar o surgimento de novas alternativas tecnológicas para o tratamento dos efluentes.

2.2. TRATAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS DE INDÚSTRIAS DE COSMÉTICOS

Segundo Giordano (2004), os sistemas de tratamento de efluentes objetivam primordialmente atender à legislação ambiental e em alguns casos ao reuso de águas. Para a definição do processo de tratamento dos efluentes industriais são testadas e utilizadas diversas operações unitárias. Os processos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos em função da natureza dos poluentes e ou das operações unitárias utilizadas.

Para a indústria de cosméticos, onde seus efluentes contém grandes quantidades de material inorgânico (corantes, componentes inorgânicos) e orgânico (essências, óleos e graxas), é comum um tratamento físico-químico para retirada desses compostos. Basicamente tem-se a adição de coagulantes/floculantes e correção de pH, seguido de separação dos flocos por decantação e posterior filtração. Após isso, o efluente industrial se junta ao efluente sanitário e passam por um tratamento biológico, sendo os mais utilizados os sistemas anaeróbios ou aeróbios (ALVES, 2009).

De acordo com Melo (2012), vários autores mencionam que a redução da carga orgânica por processos biológicos convencionais não é uma opção viável, devido às baixas

relações de DBO/DQO normalmente observadas. Além disso, a presença de surfactantes, óleos e graxas nesses efluentes aumenta a formação de organismos filamentosos e de espuma nos tanques de aeração de sistemas de lodos ativados. Essas substâncias podem ainda ser adsorvidas na superfície do lodo, o que pode limitar a transferência de substratos solúveis e de oxigênio para a biomassa.

A maior restrição das leis ambientais e o crescente empenho da indústria de cosméticos no reaproveitamento e reuso do seu efluente tratado fazem surgir novos estudos em tecnologias como os processos oxidativos avançados pesquisados por Boroski et al. (2009) e Bautista et al. (2007, 2010), os quais alcançaram reduções significativas de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio. Visando reduzir os elevados custos dos processos oxidativos, El-Gohary et al. (2010) sugeriram sistemas de pré-tratamento para os efluentes da indústria de cosméticos baseados em coagulação química seguida de precipitação ou de flotação por ar dissolvido.

2.3. FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

A flotação é um processo para a separação de sólidos ou de líquidos de baixa densidade de partículas a partir de uma fase líquida, onde a separação é provocada pela introdução de bolhas de gás nessa fase (RAMALHO, 1977). Segundo Bennett (1988) e Waelkens (2010), o processo de flotação convencional consiste das seguintes etapas: geração das bolhas de gás (normalmente utiliza-se ar atmosférico) no interior do efluente; colisão entre as bolhas de gás e as partículas em suspensão, sólidas ou oleosas; adesão das bolhas de gás nas partículas e ascensão dos agregados partículas/bolhas até a superfície, onde são removidas.

Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de geração de bolhas, sendo a flotação por ar dissolvido (FAD) um dos métodos convencionais. De acordo com Matiolo (2003), a FAD utiliza bolhas de dimensões micrométricas (30 - 100 μm), o que possibilita a remoção de partículas coloidais e ultrafinas (< 5 μm).

No processo FAD, o ar é dissolvido em água em um saturador sob pressão maior do que a atmosférica, através de uma válvula no tanque contendo o efluente que se deseja tratar. Quando a pressão no fluxo de água saturada é reduzida, o líquido fica supersaturado e o ar em excesso é liberado sob a forma de pequenas bolhas que aderem à fase em suspensão (partícula

ou gotícula), flotando-as à superfície (RUBIO et al., 2002; ROSA, 2002).

É comum na prática industrial adicionar agentes coagulantes e floculantes nos processos de FAD para melhorar a eficiência de separação, uma vez que a agregação aumenta a probabilidade de colisão bolha-partícula, incrementa a cinética de flotação e aumenta a eficiência da utilização do ar (ROSA, 2002). Entretanto, muitos estudos já relataram problemas associados ao uso dos coagulantes inorgânicos a base de sais de ferro e alumínio, como por exemplo, a sua não biodegradabilidade, e isso tem motivado o interesse em buscar alternativas ao uso destes coagulantes (SCHMITT, 2011; VAZ, 2009).

2.4. SULFATO DE ALUMÍNIO E OS COAGULANTES NATURAIS

Segundo Vaz (2009), o mecanismo de coagulação/floculação é sensível a diversos fatores como: tipo e dosagem de coagulante, pH do efluente, natureza das substâncias produtoras de cor e turbidez, entre outros. O tipo e a dosagem ideal da quantidade de coagulante são definidos em função, principalmente, da viabilidade econômica e características do efluente.

O sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado, devido à excelente formação do floco, seu baixo custo e facilidade de transporte e de manuseio (CARVALHO, 2008). Os flocos resultantes apresentam um lodo gelatinoso e volumoso e são basicamente de natureza inorgânica, assim sendo, o lodo não entra em decomposição biológica, isto é, não é biodegradável, dificultando sua disposição final (SANTOS FILHO; RITA, 2002).

Para Ndabigengesere e Narasiah (1998), dependendo da dosagem empregada o sulfato de alumínio é tóxico e os seus resíduos na água tratada podem provocar graves problemas de saúde, dentre eles o mal de Alzheimer. Se o mesmo estiver presente na água com uma concentração acima de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, pode ocasionar distúrbios gastrointestinais, erupções na pele e úlceras (CLAYTON, 1989).

Devido aos problemas ambientais e ao risco à saúde humana, tem-se buscado alternativas ao uso deste coagulante e dentre elas encontram-se os coagulantes naturais, também chamados de polímeros naturais ou biopolímeros. De acordo com Moraes (2004), estes coagulantes/floculantes têm demonstrado vantagens em relação aos coagulantes inorgânicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais.

Alguns biopolímeros estão sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleífera* (DA SILVA et al., 2003), da acácia negra (TANAC, 2008; ACQUA QUÍMICA, 2008) e da quitosana (MORAES et al., 2005). Entretanto existem diversas lacunas sobre o conhecimento acerca da aplicação de biopolímeros, em especial os de origem vegetal, no tratamento de efluentes industriais. (DA SILVA et al., 2003). Busca-se assim um coagulante natural que possa ser usado de forma individual ou juntamente com outros sais coagulantes tradicionais, agindo como um auxiliar no tratamento de águas, principalmente nos casos em que as águas apresentam elevada turbidez, para as quais somente o uso de sulfato de alumínio não é indicado (CARVALHO, 2008).

2.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES

A caracterização físico-química é definida por parâmetros sanitários que quantificam os sólidos, a matéria orgânica e alguns componentes orgânicos ou inorgânicos dos efluentes (GIORDANO, 2004). De acordo com o autor, os sólidos em suspensão são subdivididos em sólidos coloidais e sedimentáveis/flutuantes. Os sólidos coloidais ou sólidos suspensos são aqueles mantidos em suspensão devido ao pequeno diâmetro e pela ação da camada de solvatação que impede o crescimento dessas partículas, já os sólidos sedimentáveis e os flutuantes são aqueles que se separam da fase líquida por diferença de densidade.

Conforme definido pela Cetesb (2009), a matéria orgânica é medida indiretamente pelas demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). A DBO₅ é considerada como a quantidade de oxigênio consumido pelos microrganismos, num período de 5 dias a 20 °C, para biodegradar a matéria orgânica. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico.

A matéria inorgânica é composta por átomos que não sejam de carbono (exceto no caso do ácido carbônico e seus sais). O nitrogênio e o fósforo são elementos presentes nos efluentes industriais e indispensáveis para o crescimento de vegetais e organismos em geral. Quando em elevadas concentrações, estes elementos conduzem a um crescimento exagerado de alguns organismos, caracterizando o processo de eutrofização (GIORDANO, 2004; SPERLING, 1995).

A legislação ambiental do Consema N^o 128 (2006) estabelece os padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais

no Estado do Rio Grande do Sul. Segundo esta Resolução os efluentes líquidos somente podem ser lançados no corpo receptor se atenderem os padrões de emissão demonstrados na Tabela 1. Os parâmetros turbidez e sólidos totais estão dispostos na Resolução Conama N° 357 (2005), que classifica os corpos de água e as diretrizes ambientais e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 1 – Padrões de emissão

PARÂMETROS	LIMITE MÁXIMO
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)*	400
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)*	180
Fósforo (mg.L ⁻¹)*	4
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)*	20
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	20
Óleos e Graxas: Mineral (mg.L ⁻¹)	10
Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal (mg.L ⁻¹)	30
pH	6,0 - 9,0
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)*	180
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹)	1
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	500
Temperatura (°C)	40
Turbidez (NTU)**	100

*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.

Fonte: Conesma N° 128 (2006); Conama N° 357 (2005).

3. METODOLOGIA EMPREGADA

Foram realizadas três coletas, em datas distintas, do efluente líquido bruto de uma indústria de cosméticos localizada na região noroeste do Rio Grande do Sul. As coletas do efluente oriundo do processo de lavagem com água dos tanques de produção de base líquida foram feitas de forma homogênea, possibilitando a existência de uma amostra única.

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em três partes: ensaios no Jar-Test, ensaios no flutador por ar dissolvido e análises físico-químicas. No Jar-Test realizaram-se um ensaio exploratório e duas rodadas de experimentos, aqui definidos como Ensaios A e Ensaios B. Pelo processo FAD foram executados os experimentos definidos como Ensaios C e Ensaios D. As análises físico-químicas caracterizaram o efluente bruto e as amostras do efluente tratado.

3.1. TESTE DE JARROS OU JAR-TEST

Os ensaios de coagulação/floculação e decantação foram realizados em um equipamento Jar-Test marca Policontrol, modelo Floc Control II com capacidade para cinco testes simultâneos. Em todos os ensaios foi utilizado o programa 2 do equipamento, onde a velocidade de mistura rápida empregada é 100 rpm e o tempo de mistura rápida é 1 minuto. Na etapa de mistura lenta variam a velocidade e o tempo, sendo 3 min em 60 rpm, 5 min em 30 rpm e 7 min em 25 rpm. O tempo de decantação é de 20 min. Em cada cuba do Jar-Test foi adicionado 1 L do efluente e os ensaios foram realizados no pH do efluente à temperatura ambiente. O sulfato de alumínio foi utilizado em solução a 3% (30.000 mg.L⁻¹), enquanto que o Ecofloc 50 MX foi testado puro. Foram coletados cerca de 50 mL do sobrenadante para a realização das análises físico-químicas.

O ensaio exploratório foi executado para avaliar a existência de propriedades coagulantes de três tipos de extratos de polímeros naturais obtidos através de lavagens em meio neutro dos resíduos florestais da *Araucaria angustifolia*, do *Eucalyptus Sp.* e do *Pinus Sp.* Em cada uma das 5 cubas do Jar-Test foram adicionados, separadamente, 100 mL dos coagulantes sulfato de alumínio 3%, Ecofloc 50 MX, extrato de araucária, extrato de eucalipto e extrato de pinus.

A rodada de Ensaios A foi preparada a fim de determinar a dosagem adequada de trabalho para cada coagulante escolhido (sulfato de alumínio e Ecofloc 50 MX). As dosagens testadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Dosagem dos coagulantes

COAGULANTE	DOSAGEM				
Sulfato de alumínio (mg.L ⁻¹)	30,0	150,0	300,0	600,0	1200,0
Ecofloc 50 MX (mL.L ⁻¹)	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0

A rodada de Ensaios B foi realizada com a mistura formada pelos dois coagulantes, tendo como base os resultados obtidos em Ensaios A.

3.2. FLOTADOR POR AR DISSOLVIDO

Os ensaios de FAD foram efetuados no equipamento de bancada Aquafлот, com vaso saturador de capacidade de 3 L e válvula de segurança para limite máximo de pressão de 6

kgf.cm⁻². A pressão de saturação utilizada foi 4 kgf.cm⁻² com tempo de saturação de 20 min. Utilizou-se 1 L do efluente bruto na célula de flotação e a quantidade de água saturada com ar injetada foi controlada gradualmente. O tempo de flotação foi de aproximadamente 10 min em todos os testes. Foram coletados cerca de 50 mL do efluente tratado pela parte inferior da célula de flotação.

A rodada de Ensaios C foi executada com as dosagens de sulfato de alumínio e Ecofloc 50 MX, pré-determinadas pelos testes da rodada de Ensaios A, e com a mistura destes coagulantes. Nesta etapa os coagulantes foram adicionados ao efluente bruto na célula de flotação e o condicionamento foi feito através de agitação com bastão de vidro. Na rodada de Ensaios D, a mistura entre os coagulantes foi adicionada ao efluente na cuba do equipamento Jar-Test, para que seu condicionamento fosse feito utilizando-se as etapas de mistura rápida e lenta. Após transcorridos os tempos de agitação do programa 2, a mistura foi colocada na célula de flotação para a realização do processo FAD.

3.3. ANÁLISES

As seguintes análises do efluente bruto foram realizadas no Laboratório de Controle de Efluentes – LACE da Universidade de Passo Fundo: DQO, DBO₅, fósforo total, sólidos suspensos e sedimentáveis, nitrogênio total e amoniacal, óleos e graxas, pH, presença de espumas e temperatura. Os parâmetros DQO, fósforo total, pH, sólidos totais e turbidez foram repetidos com o efluente bruto neste estudo para avaliar a sensibilidade dos métodos utilizados. Em relação aos efluentes tratados, as análises realizadas foram as seguintes: DQO, sólidos totais e turbidez. Os equipamentos e métodos utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos e métodos para a caracterização físico-química

PARÂMETRO	MÉTODO	EQUIPAMENTO
DQO	NBR 10357 – Refluxo fechado colorimétrico	Fotocolorímetro Alfakit AT 1P
Fósforo Total	NBR 12772 – Colorimetria ácido ascórbico	Espectrofotômetro Gehaka UV-330G
pH	NBR 9251 – Eletrometria	Medidor Nova técnica NTPH2
Sólidos Totais	NBR 10664 – Gravimetria	Balança analítica Shimadzu AY220
Turbidez	NBR 11265 – Turbidimetria	Turbidímetro Digimed DM C2

Os resultados das análises físico-químicas foram comparados com os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos na legislação estadual do Consema N° 128 (2006) e na Resolução Conama N° 357 (2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE BRUTO

As análises físico-químicas do efluente líquido bruto realizadas pelo LACE e neste estudo no Laboratório de Processos Ambientais – FENG – PUCRS (LAPA) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização físico-química do efluente bruto

PARÂMETROS	LACE	LAPA
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	15.339	19.325
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	5.760	-
Espumas	Ausente	-
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	1,44	1,74
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	45,5	-
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	ND	-
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	1.694	-
pH	7,2	6,8
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	650	-
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹)	6	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	-	6.167
Temperatura (°C)	25	-
Turbidez (NTU)	-	22.850

ND: Não detectado pelo método

Foram detectadas concentrações de matéria orgânica (DBO e DQO₅), nitrogênio total, óleos e graxas, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, sólidos totais e turbidez em desconformidade com os padrões exigidos pela legislação (Consema N° 128 (2006) e Conama N° 357 (2005)), sendo indispensável o tratamento adequado do efluente bruto. A ausência de espuma e os valores de fósforo, nitrogênio amoniacal, pH e temperatura apresentaram-se de acordo com as condições permitidas pela legislação.

Os valores de pH obtidos no efluente bruto se mostraram dentro das faixas normalmente empregadas para o processo de coagulação/floculação com o sulfato de alumínio e os coagulantes naturais e por este motivo não realizou-se correção de pH. El-

Gohary et al. (2010) determinaram em seu estudo com efluentes da indústria de cosméticos o pH 6,9 como valor ótimo para o processo de coagulação utilizando o sulfato de alumínio. A pequena diferença entre o valor ótimo apresentado por El-Gohary e o valor utilizado nos procedimentos deste estudo não altera a eficiência do coagulante, já que a quantidade e a carga poluente dos efluentes de cosméticos variam bastante, dependendo do tipo de produto e processo.

A elevada concentração de sólidos totais e turbidez é ocasionada devido ao efluente ser oriundo da lavagem dos tanques de produção de base líquida, sendo que este produto tem em sua composição uma grande quantidade de corante. A base líquida, por ser bastante viscosa, mantém o corante emulsificado, entretanto, grande parte do mesmo se separa e decanta em presença da água de lavagem.

O grande volume de óleos e silicones orgânicos utilizados na formulação da base líquida provoca a elevada concentração de matéria orgânica. A baixa relação de DBO/DQO normalmente observada nos efluentes da indústria de cosméticos se confirmou com os resultados obtidos na caracterização do efluente. A razão para DQO/DBO, 3,35 corresponde a uma fração biodegradável não muito elevada, tendendo ao limite considerável passível de tratamento biológico, sendo necessário um tempo de residência maior no reator biológico ou até mesmo a implantação de um tratamento terciário (MELO, 2012; DEZOTTI, 2008).

As análises do efluente bruto mostraram uma variação dos resultados obtidos pelos dois laboratórios em relação aos parâmetros DQO, fósforo total e pH, provavelmente em função das análises terem sido feitas em semanas diferentes. Entretanto, a ordem de grandeza dos resultados é a mesma, presumindo-se que os equipamentos e métodos utilizados estejam corretos.

4.2. ENSAIO EXPLORATÓRIO

O ensaio exploratório realizado no Jar-Test com os extratos de araucária, eucalipto e pinus não apontou formação visível de flocos. Extratos de lavagens de polímeros naturais são ricos em polifenóis, que podem apresentar propriedades coagulantes. Segundo Piantá (2008) e Vaz (2009), diversos coagulantes naturais comercializados são constituídos à base de polifenóis obtidos por meio de processos de lixiviação dos resíduos florestais, como o Tanfloc (Tanac) e o Acquapol C1 (Acqua Química).

Acredita-se que apenas a lavagem em meio neutro dos resíduos florestais não foi suficiente para a obtenção dos polifenóis, sendo necessário efetuar outros tratamentos nos extratos a fim de realizar novos ensaios e verificar a existência das características coagulantes.

4.3. ESTUDO DA DOSAGEM ADEQUADA E USO DA MISTURA ENTRE OS COAGULANTES NO JAR-TEST

Das dosagens de coagulantes utilizadas na rodada de Ensaios A do Jar-Test, as que apresentaram clarificação visível do efluente foram: 150 mg.L⁻¹ e 300 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e 0,5 mL.L⁻¹, 1 mL.L⁻¹, 5 mL.L⁻¹ e 10 mL.L⁻¹ de Ecofloc 50 MX. A caracterização físico-química destas amostras de efluente tratado para escolha da dosagem adequada está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização físico-química das amostras de efluente tratado no Jar-Test para escolha da dosagem adequada dos coagulantes

DOSAGENS	DQO (mg.L⁻¹)	SÓLIDOS TOTAIS (mg.L⁻¹)	TURBIDEZ (NTU)
Sulfato de alumínio (150 mg.L ⁻¹)	5.593,50	730,77	104,00
Sulfato de alumínio (300 mg.L ⁻¹)	2.913,00	482,22	30,40
Ecofloc 50 MX (0,5 mL.L ⁻¹)	3.212,50	470,21	20,40
Ecofloc 50 MX (1 mL.L ⁻¹)	3.528,00	921,74	50,80
Ecofloc 50 MX (5 mL.L ⁻¹)	3.994,50	2.888,09	196,00
Ecofloc 50 MX (10 mL.L ⁻¹)	5.067,50	5.665,00	308,00

Observou-se entre as dosagens de sulfato de alumínio que a concentração de 300 mg.L⁻¹ apresentou maior redução de DQO, sólidos totais e turbidez. Com este valor de dosagem adequada, os parâmetros sólidos totais e turbidez obedecem os padrões recomendados pela legislação.

Com o uso do coagulante natural Ecofloc 50 MX a turbidez alcançada com as dosagens 0,5 mL.L⁻¹ e 1 mL.L⁻¹ atendeu as condições da legislação vigente, entretanto, a concentração de sólidos totais só se enquadrou na norma quando utilizados 0,5 mL.L⁻¹ do coagulante. Sendo assim, a dosagem considerada adequada foi 0,5 mL.L⁻¹, apresentando maior redução dos valores de DQO, sólidos totais e turbidez.

A fim de utilizar uma menor quantidade do coagulante inorgânico, empregou-se a

dosagem adequada de Ecofloc 50 MX ($0,5 \text{ mL.L}^{-1}$) com 150 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio, fazendo assim a mistura entre os dois coagulantes, o que definiu-se com Ensaios B. Os resultados obtidos com a rodada de Ensaios B foram: $2.476,50 \text{ mg.L}^{-1}$ de DQO; $667,44 \text{ mg.L}^{-1}$ de sólidos totais e $3,15 \text{ NTU}$ de turbidez.

Pode-se observar que a mistura do coagulante orgânico Ecofloc 50 MX com o sulfato de alumínio influenciou positivamente as remoções de DQO e turbidez e negativamente para a remoção dos sólidos totais.

4.4. ENSAIOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Para a rodada de Ensaios C adotou-se $0,5 \text{ mL.L}^{-1}$ de Ecofloc 50 MX, 150 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio e a mesma concentração de mistura entre os coagulantes do Ensaios B. A intenção de não utilizar a dosagem adequada do sulfato de alumínio (300 mg.L^{-1}) e sim a concentração de 150 mg.L^{-1} foi testar a eficiência do uso do flotor por ar dissolvido com uma quantidade menor do coagulante inorgânico.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores finais de DQO das amostras de efluente tratado e do efluente bruto e a respectiva porcentagem de remoção dos coagulantes e da mistura de coagulantes.

Tabela 6 – Valores finais e porcentagem de remoção de DQO após o processo FAD

COAGULANTE	DQO (mg.L^{-1})	REMOÇÃO (%)
Sulfato de alumínio (150 mg.L^{-1})	2.352,50	87,82
Ecofloc 50 MX ($0,5 \text{ mL.L}^{-1}$)	1.873,40	90,30
Mistura	2.474,20	87,19
Efluente Bruto	19.325,00	-

Verifica-se que a melhor remoção de DQO foi de 90,30% para o Ecofloc 50 MX, entretanto, nenhum valor final obtido se enquadrava nas normas da legislação vigente. Segundo Mittal (2005), as unidades de flotação podem alcançar faixas de redução de DQO de 32% a 90%, assim se pode afirmar que os resultados obtidos foram muito bons, por se tratar de uma etapa do tratamento físico-químico primário. Para atender os padrões de emissão de efluentes líquidos, faz-se necessário tratamentos secundários.

A Tabela 7 apresenta os valores finais e a porcentagem de remoção de sólidos totais das amostras estudadas.

Tabela 7 – Valores finais e porcentagem de remoção de sólidos totais após o processo FAD

COAGULANTE	SÓLIDOS TOTAIS (mg.L⁻¹)	REMOÇÃO (%)
Sulfato de alumínio (150 mg.L ⁻¹)	247,92	95,98
Ecofloc 50 MX (0,5 mL.L ⁻¹)	300,00	95,13
Mistura	391,23	93,65
Efluente Bruto	6.167,24	-

Os resultados mostram que a remoção mais efetiva dos sólidos totais foi utilizando o coagulante sulfato de alumínio. A oscilação dos valores finais obtidos entre os coagulantes foi baixa, mostrando um comportamento uniforme em relação ao parâmetro avaliado, sendo que todas as amostras do efluente tratado se enquadram na legislação. Devido a isso e levando em consideração os problemas ambientais e o risco à saúde humana trazidos pelo uso do sulfato de alumínio, considera-se o biopolímero Ecofloc 50 MX uma eficiente alternativa para a remoção dos sólidos totais.

Os resultados para a remoção de turbidez estão demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores finais e porcentagem de remoção de turbidez após o processo FAD

COAGULANTE	TURBIDEZ (NTU)	REMOÇÃO (%)
Sulfato de alumínio (150 mg.L ⁻¹)	131,00	99,42
Ecofloc 50 MX (0,5 mL.L ⁻¹)	107,00	99,53
Mistura	75,30	99,67
Efluente Bruto	22.850,00	-

É possível observar que a remoção de turbidez foi superior a 99% para todos os coagulantes, entretanto, somente utilizando a mistura entre os coagulantes pode-se enquadrar o parâmetro no limite máximo imposto pela legislação. A turbidez é originada pela presença de materiais insolúveis no meio aquoso, sendo que as partículas que contribuem para a turbidez são aquelas com diâmetros variando entre 10^{-3} μm e 10^{-1} μm (coloides) e de 10^{-1} μm a 10 μm (CRESPILHO et al., 2004). A utilização de bolhas de dimensões micrométricas (30 - 100 μm) pelo processo FAD possibilita a remoção destas partículas coloidais e ultrafinas, alcançando a alta eficiência de remoção de turbidez verificada na Tabela 8.

Com a utilização do coagulante natural há o benefício da eliminação dos sais metálicos no tratamento, gerando um lodo com teor isento de alumínio. Sena (2005) afirma que os hidróxidos que são originados quando o coagulante inorgânico é adicionado, bem

como os íons sulfato, podem ser encontrados tanto no lodo como na água clarificada. Durante os ensaios, observou-se uma menor formação de lodo com o Ecofloc 50 MX, em relação ao sulfato de alumínio.

A Figura 1 compara a eficiência de remoção de DQO, sólidos totais e turbidez entre o condicionamento da mistura dos coagulantes feito através da agitação com bastão de vidro (Ensaio C) e utilizando-se as etapas de mistura rápida e lenta do Jar-Test (Ensaio D).

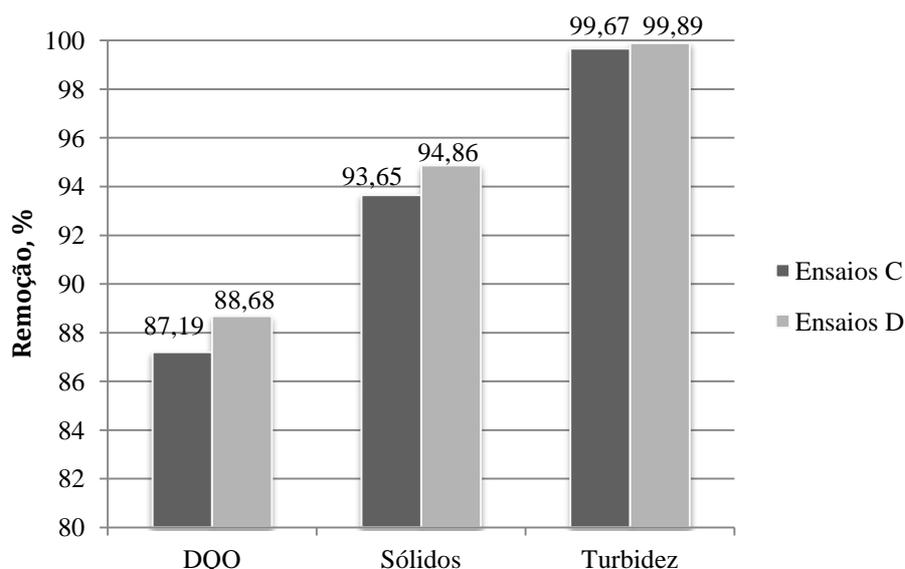


Figura 1 – Comparação entre a rodada de Ensaio C e a rodada de Ensaio D utilizando a mistura entre os coagulantes

Nota-se que o condicionamento da mistura entre os coagulantes realizado na rodada de Ensaio D influenciou positivamente todos os parâmetros em questão. É possível analisar também que a maior porcentagem de remoção de turbidez alcançada através do processo FAD foi nesta rodada. A utilização da mistura rápida e lenta do Jar-Test para o processo de coagulação/floculação favorece a aglomeração das partículas em suspensão e facilita a formação dos flocos, alcançando uma maior eficiência de remoção por flotação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na avaliação dos coagulantes propostos, o biopolímero Ecofloc 50 MX usado sozinho ou na mistura com o sulfato de alumínio, proporcionou os melhores resultados. As remoções mais significativas ocorreram nos parâmetros sólidos totais e turbidez. O parâmetro DQO apresentou satisfatória porcentagem de remoção, entretanto, somente com o processo FAD

não foi possível atender as condições impostas pela legislação.

O condicionamento da mistura entre os coagulantes feito com as etapas de mistura rápida e lenta do Jar-Test melhorou a eficiência de coagulação/floculação. Acredita-se que melhores porcentagens de remoção utilizando o sulfato de alumínio e o Ecofloc 50 MX podem ser alcançadas desta forma.

As mais elevadas porcentagens de remoção nos parâmetros analisados foram atingidas com a utilização do processo FAD, verificando-se uma maior eficiência da flotação em comparação à decantação. Fato que se confirma ao atingir menores valores finais de DQO e sólidos totais utilizando a dosagem de 150 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio, enquanto que a dosagem adequada encontrada no Jar-Test foi 300 mg.L^{-1} .

Recomenda-se a continuidade dos estudos referentes à existência de propriedades coagulantes nos extratos de araucária, eucalipto e pinus.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a equipe do Laboratório de Processos Ambientais da PUCRS (LAPA), em especial à Dra. Fernanda A. dos Santos, pela constante ajuda e disponibilidade em sanar todas as minhas dúvidas. Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Cassel que me deu o suporte necessário para realização deste trabalho. À Prof. Dra. Marlize Cantelli pelas dicas e sugestões. À minha família pelo apoio durante toda a graduação. Às minhas amigas pelo incentivo e companheirismo. Ao meu namorado Rodrigo pela motivação, carinho e paciência.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC. Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. São Paulo, 2010. Disponível em: <www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2013.

ACQUA QUÍMICA, Boletim Informativo. Estância Velha, 2008.

ALVES, Sebastião Sampaio. **Conservação e Reuso de Água em Indústria de Cosméticos - Estudo de Caso da Natura Cosméticos**. 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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.

BENNETT, G. F. **The removal of oil from wastewater by flotation: A review**, v. 18, p. 189-253, 1988.

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

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

CARVALHO, M. J. H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável**. 2008. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

CLAYTON, B. E. Report of the lowermoor incident advisory group. **Journal Ind. Méd.**, v. 40, n3, p. 301-304, 1989.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem**. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em: 4 set. 2013.

CONAMA Resolução N° 357 de 17 de março de 2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2013.

CONSEMA Resolução N° 128 de 24 de novembro de 2006, 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. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br>>. Acesso em: 4 set. 2013.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Brazilian industrial coconut wastewater treatment by electro-flotation. **Química Nova**, v. 27, n.3, 2004.

DA SILVA, F. J. A.; SOUZA, L. M. M.; MAGALHÃES, S. L. **Uso potencial de biopolímeros de origem vegetal na descolorização de efluente têxtil índigo**. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, 2003.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. v. 5, 2008.

EL-GOHARY F.; 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.

GIORDANO, Gandhi. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. 2004. 81 p. Apostila (Efluentes Industriais). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/49026099/Tratamento-e-Controle-de-Efluentes-Industriais>>. Acesso em: 20 ago. 2013.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C.; RODRIGUES, L. D. B.; SILVA, M.C.C. **Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria**. Divisão de Documentação e Normas: Biblioteca Sistema FIRJAN, 2006. Disponível em: <http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf> Acesso em: 14 ago. 2013.

MATIOLO, Elvis. **Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas**. Água: Fonte da vida, XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003.

MELO, Elias Dias de. **Avaliação e identificação da toxicidade de efluentes líquidos de uma indústria de cosméticos**. 2012. 99 p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MITTAL, G. S. Treatment of wastewater from abattoirs before land application – a review. **Bioresource Technology**. EUA, 2005.

MORAES, L. C. K. **Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

MORAES, L. C. J.; BERGAMASCO, R. TAVARES, C. R. G.; RIBEIRO, R. M. **Utilização do polímero natural quitosana no processo de coagulação/floculação/ultrafiltração para a produção de água potável**. In: XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005.

NATURA. **Relatório anual 2007**. São Paulo, 2008, 126 p.

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, n. 32, p. 781- 791, 1998.

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.

PIANTÁ, Cyro Antônio Vianna. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água**. 2008. 78 p. Projeto de pesquisa – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RAMALHO, Rubens Sette. **Introduction to wastewater treatment processes**. London: Academic press, 1977.

ROSA, Jailton Joaquim da. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – Processo FF**. 2002. 97 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

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

SANTOS FILHO, Jesuino D.; RITA, Edmundo S. S. **Gerenciamento do Resíduo Gerado na Clarificação de Água da RLAM**. Salvador, 2002.

SCHMITT, Dalila Maria Formentini. **Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/floculação/adsorção/ultrafiltração utilizando semente de *Moringa oleífera* como coagulante**. 2011. 92 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011.

SENA, R. F. de. **Otimização da Flotação de Efluentes da Indústria de Carnes para Geração de Energia**. 2005. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2005.

SPERLING, M. V. von. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. EM: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**, 2^a edição, 1995.

TANAC, Boletim Informativo. Montenegro, 2008, 57 p.

TERRA, 2013. [Site]. BRASIL: Setor de higiene e beleza cresce em média 10% ao ano. Disponível em: <<http://economia.terra.com.br/operacoes-cambiais/operacoes-empresariais/brasil-setor-de-higiene-e-beleza-cresce-em-media-10-ao-ano,0e9672f8f3a0f310VgnVCM20000099cceb0aRCRD.html>>. Acesso em: 14 ago. 2013.

VAZ, L. G. DE L. **Processo de coagulação/ floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

WAEKENS, Bárbara Elisabeth. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.