



MATHEUS HENRIQUE MASSAHUD

**VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DE TRATAMENTO
POR ACIDIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS RICAS EM
ÉSTER**

**LAVRAS-MG
2022**

MATHEUS HENRIQUE MASSAHUD

**VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DE TRATAMENTO POR ACIDIFICAÇÃO
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS RICAS EM ÉSTER**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para obtenção do título de bacharel.

Prof. (a) Camila Silva Franco
Orientadora

**LAVRAS-MG
2022**

MATHEUS HENRIQUE MASSAHUD

**VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DE TRATAMENTO POR ACIDIFICAÇÃO
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS RICAS EM ÉSTER**

**TECHNICAL-ECONOMIC FEASIBILITY OF TREATMENT BY ACIDIFICATION
OF WASTEWATER RICH IN ESTER**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para obtenção do título de bacharel.

APROVADO em 6 de abril de 2022

Dr. Mateus Pimentel de Matos UFLA

Dra. Luciene Alves Batista Siniscalchi UFLA

Prof. (a) Camila Silva Franco

Orientadora

**LAVRAS-MG
2022**

RESUMO

Um dos impactos da indústria agroquímica é a geração de efluentes com teores de éster de origem na descontaminação das plantas industriais de inseticidas com formulação dispersão em óleo(OD). Este efluente tem difícil tratabilidade pelo método físico-químico comumente utilizado pela estação de tratamento de efluentes (ETE) das plantas. Por esse motivo, o tratamento deste efluente é, geralmente, terceirizado, o que gera um custo elevado de destinação para tratamento externo, além do impacto ambiental gerado em substituição do tratamento interno e posterior reúso em torres de resfriamento, caldeiras de banho maria e combate a incêndio. Assim, faz-se necessário realizar a extração do éster da solução, o que pode ser feito por meio de acidificação seguida por flotação, permitindo a quebra das emulsões água/óleo, flotação do éster e esgotamento do fundo para dar continuidade no tratamento por clarificação físico-químico existente na ETE. Neste contexto, objetivou-se avaliar as condições da pré-etapa de acidificação de efluentes de lavagem contendo éster e economias geradas pelo tratamento interno. Para tal, o processo de acidificação para separação do éster em laboratório foi realizado em equipamento Jarrest. Para definição da concentração ideal de ácido foram adicionados diferentes volumes do produto contendo ácido sulfúrico até atingir níveis diferentes de pH entre 5,3 e 1,4. A definição do tempo ideal de agitação foi realizada entre 5, 30 e 60 minutos a 150 rpm, em 3 repetições. Seguindo para a definição ideal do tempo de flotação até estabilização da formação do sobrenadante pela medição de sua espessura em intervalos de 20 min por 2 horas e após 24 horas. Em escala real e nos parâmetros avaliados em escala Jarrest, o efluente foi tratado em IBC (Intermediate Bulk Container) com capacidade de 1000 L, porém com agitação realizada por ar comprimido. A concentração econômica da solução de ácido sulfúrico foi de 2,3 ml/L. A remoção de turbidez se deu na média de 1200 para 16 NTU, cerca de 98,7% e a condutividade elétrica aumentou na média de 200 para 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cerca de 1100%. A redução dos custos viabilizando o tratamento interno do efluente com teor de éster foi de 72%. Concluiu-se que os parâmetros finais do processo atenderam os requisitos operacionais da ETE interna, permitindo recuperação de aproximadamente 84150 L/ano de efluente com concentrações de éster, garantindo assim viabilidade econômica e ambiental.

Palavras chave: Tratamento de efluentes industriais. Acidificação em éster. Tratamento físico-químico.

ABSTRACT

One of the impacts of the agrochemical industry is the generation of effluents with ester contents from the decontamination of industrial plants of insecticides with oil dispersion (OD) formulation. This effluent is difficult to treat by the physical-chemical method commonly used by the effluent treatment plant (ETE) of the plants. For this reason, the treatment of this effluent is usually outsourced, which generates a high cost of destination for external treatment, in addition to the environmental impact generated by replacing the internal treatment and subsequent reuse in cooling towers, water bath boilers and combat to fire. Thus, it is necessary to extract the ester from the solution, which can be done through acidification followed by flotation, allowing the breakdown of water/oil emulsions, ester flotation and depletion of the bottom to continue the treatment by clarification. physicochemical system in the ETE. In this context, the objective was to evaluate the conditions of the pre-stage of acidification of washing effluents containing ester and the savings generated by the internal treatment. To this end, the acidification process to separate the ester in the laboratory was carried out in Jartest equipment. To define the ideal acid concentration, different volumes of the product containing sulfuric acid were added until reaching different pH levels between 5.3 and 1.4. The definition of the ideal stirring time was performed between 5, 30 and 60 minutes at 150 rpm, in 3 repetitions. Following the ideal definition of the flotation time until stabilization of the formation of the supernatant by measuring its thickness at intervals of 20 min for 2 hours and after 24 hours. In real scale and in the parameters evaluated in Jartest scale, the effluent was treated in IBC (Intermediate Bulk Container) with a capacity of 1000 L, but with agitation carried out by compressed air. The economic concentration of the sulfuric acid solution was 2.3 ml/L. The turbidity removal occurred on average from 1200 to 16 NTU, about 98.7% and the electrical conductivity increased on average from 200 to 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, about 1100%. The cost reduction enabling the internal treatment of effluent with ester content was 72%. It was concluded that the final parameters of the process met the operational requirements of the internal ETE, allowing recovery of approximately 84150 L/year of effluent with ester concentrations, thus ensuring economic and environmental viability.

Keywords: Treatment of industrial effluents. Ester acidification. Physicochemical treatment.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Produção de agroquímicos em dispersão em óleo ou suspensão concentrada em óleo.....	10
2.2	Flotação.....	11
2.1.2	Propriedades químicas do éster metílico	
2.3	Remoção de éster em água residuária.....	12
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1	Caracterização do objeto de estudo.....	18
3.2	Etapas/métodos experimentais para tratamento do efluente.....	20
3.2.1	Experimentos em Jar Test.....	21
3.2.2	Acidificação e flotação em escala real.....	26
3.3	Análises químicas.....	28
3.4	Quantificação da economia gerada pelo tratamento interno do efluente e tratamento de dados.....	29
4.	RESULTADOS E DISCUÇÕES.....	29
4.1	Experimentos em Jartet.....	29
4.2	Acidificação e flotação em escala real.....	36
4.3	Quantificação de economia gerada pelo tratamento interno do efluente..	37
5	CONCLUSÕES.....	37
6	SUJESTÕES.....	38
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

O preparo intensivo do solo e uso de agrotóxicos para elevar a produtividade agrícola gera inúmeros impactos ambientais, desde o uso de inseticidas, fungicidas e pesticidas no campo até mesmo em seus processos produtivos. A contaminação provocada pela indústria agroquímica pode prejudicar todo um ecossistema se não houver uma gestão ambiental correta dos resíduos e efluentes, considerando uma diversidade de embalagens e tambores de matéria prima perigosa, para as quais a destinação correta tem sido um grande desafio.

Neste contexto, é importante adotar ações em programas de monitoramento, prevenção de acidentes e técnicas de remediação, onde os impactos ambientais sejam minimizados. Nesta linha, um dos focos na produção de agroquímicos diz respeito à geração de efluentes característica do processo produtivo em bateladas, muitos deles com alto teor de éster.

Para limpeza dos equipamentos da planta produtiva, em certos tipos de formulações químicas, como inseticidas com formulação dispersão em óleo(OD), o éster metílico é utilizado como solvente, o qual percorre todas as instalações realizando arraste das partículas mais grosseiras, seguido por lavagem com água limpa para finalizar a limpeza das tubulações, bombas e tanques, havendo geração de efluente contendo água, éster e produto inseticida.

O alto teor de éster presente em efluentes de indústria agroquímica dificulta o tratamento por clarificação físico-químico comumente utilizado. Por este motivo, o tratamento deste efluente é usualmente terceirizado pelas unidades produtoras de agroquímicos, o que gera um custo elevado de destinação para tratamento externo.

Para conseguir realizar o tratamento por clarificação físico-química na planta, é necessário extrair o éster da solução. Um método bastante efetivo e economicamente viável é a adição de ácido sulfúrico seguida por agitação e repouso para flotação. Onde ocorre o decaimento do pH, quebra das emulsões água/éster, fazendo com que esse éster flote até a superfície. Desse modo, há possibilidade de separação do éster no sobrenadante e do fundo contendo água e produto inseticida à base de óleo.

Portanto, objetiva-se avaliar as condições da pré-etapa de acidificação para separação do éster por flotação em laboratório para dar seguimento ao tratamento interno em escala real. Para tal, definem-se os objetivos específicos: 1) Avaliar a eficiência da acidificação seguida de flotação na qualidade de efluente de lavagem das plantas industriais de produção de

produtos inseticidas com formulação dispersão em óleo (OD); 2) Definir a concentração econômica de ácido para melhor remoção de éster do efluente; 3) Avaliar a remoção de turbidez e condutividade elétrica(CE) do efluente após acidificação e flotação; E por fim, 4) quantificar a economia gerada para a fábrica pelo tratamento interno deste efluente em substituição à terceirização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Impactos da produção de agroquímicos

A agricultura moderna priorizou, a partir da década de 60, a adoção de um modelo tecnológico baseado no preparo intensivo do solo e uso de agrotóxicos. Entretanto, este modelo de produção gerou inúmeros problemas ambientais de longo prazo e seus efeitos podem ser irreversíveis (TEIXEIRA, PEREIRA, ROCHA, 2014).

As principais fontes de contaminação do solo e água por agroquímicos é a ocorrência de derramamentos acidentais de ativos usados na formulação ou mesmo de produtos acabados. Quando alcançam o ambiente, esses contaminantes podem se acumular e interferir nos processos biogeoquímicos do solo acarretando em declínio da produtividade, risco à saúde humana, toxicidade à comunidade edáfica e aquática, além da contaminação dos recursos hídricos (PASQUALETTO,2016). Se propagam facilmente no meio ambiente, sendo capazes de atingir a atmosfera e contaminar as imediações do local graças a seu potencial de volatilização a partir do solo, água e até mesmo por falha do sistema de exaustão, filtração e lavadores de gases do processo produtivo (PAMPLONA, 2017). Uma das características da indústria de agroquímicos, segundo Martinelli (2005), é que o processo de produção se dá em bateladas e não de modo contínuo, como ocorre com outros segmentos da indústria química. Esse método permite diferenciação de seus produtos em um leque com aplicações e potenciais econômicos diferenciados. Por outro lado, há uma grande geração de efluentes industriais decorrente da lavagem dos equipamentos entre bateladas de produtos diferentes, os quais devem ter uma gestão de minimização de impactos, a fim de reduzir os riscos de danos à saúde e ao meio ambiente.

Existe também a possibilidade de eventos de poluição acidental, como vazamentos e emissões não controladas, assim como a contaminação ambiental por lançamentos de gases, material particulado, efluente líquidos e resíduos sólidos (GANEM, Livro Políticas Setoriais e meio ambiente, 2015)

O maior acidente químico já registrado ocorreu em dezembro de 1984, 40 toneladas de gases letais vazaram da fábrica de agrotóxicos da Union Carbide Corporation, em Bhopal, Índia. Foi o maior desastre químico da história. Gases tóxicos como o isocianato de metila e o hidrocianeto escaparam de um tanque durante operações de rotina. Os precários dispositivos de segurança que deveriam evitar desastres como esse apresentavam problemas ou estavam desligados. Estima-se que três dias após o desastre 8 mil pessoas tinham morrido devido à exposição direta aos gases (PARKER, Bhopal-Índia, o pior desastre químico da história, Greenpeace, São Paulo, 2002).

Quando manuseados e descartados de forma inapropriada, os resíduos e efluentes industriais atingem a saúde humana e ambiental (ARAÚJO, NASCIMENTO, OLIVEIRA, 2016). A exposição humana a resíduos industriais causam dores de cabeça, náuseas, irritações na pele e pulmões, a sérias reduções das funções neurológica e hepática (MORAES; JORDÃO, 2002). Estudos mais recentes indicam que populações que vivem próximo a perigosos depósitos de rejeito, sendo eles resíduos e efluente da indústria química, possui um aumento de incidência de carcinomas gastrointestinais, anomalias reprodutivas e malformações congênitas (CARNEIRO et al, 2015).

Outro aspecto a ser destacado refere-se ao consumo de energia e de recursos naturais pelo setor industrial de química, cimentos, siderurgia, alumínio, ferro-liga e papel celulose que respondem pelo consumo de 30% da energia do Brasil (CÂMARA DOS DEPUTADOS; CMADS; FRENTE PARLAMENTAR AMBIENTALISTA, 2012).

É importante considerar a grande diversidade de resíduos sólidos contaminados gerados, tais como: big-bag, tambores, sacarias de rafia, entre outros diversos tipos de embalagem de matéria prima usada no processo fabril. A busca de soluções para o gerenciamento adequado desses resíduos tem se constituído um grande desafio, devido à importância do modo de acondicionamento, transporte, classificação e por fim à destinação.(NASCIMENTO, 2017).

O coprocessamento é uma via importante de destinação, utilizando esses resíduos perigosos como fonte alternativa de energia pela substituição do combustível principal ou

também substituindo parte da matéria prima (ABCP, 2011). A destinação de resíduos industriais para a tecnologia de coprocessamento em fornos de cimento é eficaz e comprovada mundialmente pelos seus benefícios ambientais (PRIES, 2017).

A Logística Reversa foi importante avanço na gestão dos resíduos pois apresentou um aperfeiçoamento na forma como a sociedade deve tratar os resíduos sólidos gerados. Incluso na Lei nº 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), representa um marco para a sociedade brasileira em relação à sustentabilidade. Instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada, a logística reversa representou em 2020 destinação de 50 mil toneladas de embalagens vazias de defensivos agrícolas, 93% das embalagens plásticas primárias comercializadas tiveram destinação ambientalmente correta e 823 mil toneladas de emissões CO₂ foram evitadas (SINIR, AGROTÓXICOS, SEUS RESÍDUOS E EMBALAGENS, 21 DE DEZEMBRO DE 2021).

Cerca de 5% das embalagens comercializadas não são encaminhadas para a logística reversa. Esta parcela torna-se ambientalmente significativa, tendo em vista os grandes volumes comercializados anualmente e em quantidades crescentes. Esta situação potencializa os efeitos da contaminação ambiental decorrente da destinação incorreta destas embalagens, cujo risco à saúde pode ser potencializado caso os vasilhames sejam utilizados para armazenar ração animal ou alimentos (TOLEDO,2015).

2.1.1. Produção de agroquímico em dispersão em óleo ou suspensão concentrada em óleo

Uma das formulações de agroquímicos mais utilizados na agricultura é a dispersão em óleo (OD), largamente utilizadas na pulverização com alta eficiência de penetração foliar (PONTZEN, VERMEER, 2012). Uma formulação de dispersão em óleo (OD) é um ingrediente ativo sólido disperso em óleo (CARVALHO,2016). Essa formulação agroquímica pode ser utilizada na pulverização para controle de pragas como mosca-branca e pulgão-verde na agricultura. A formulação agroquímica descrita, é obtida por um processo que compreende

uma etapa de dispersão de pelo menos um ingrediente ativo na fase oleosa (CASTELANI, 2015).

Carvalho (2016) afirma que o óleo pode ser um solvente parafínico ou aromático, um óleo vegetal ou óleos de semente metilados (MSO). O ideal é ter o ingrediente ativo suspenso uniformemente na fase oleosa. Os ODs são excelentes sistemas de entrega à superfície foliar de ingredientes ativos sensíveis à água. Entretanto, essas formulações têm sido utilizadas para outros ingredientes ativos devido a sua melhor retenção na pulverização, espalhamento e penetração foliar. Na superfície das folhas, após a evaporação da água, o ingrediente ativo entrará em contato com a fase oleosa, aumentando a eficiência da aplicação (PONTZEN; VERMEER, 2012; MATTHEWS et al., 2014).

Matthews et al. (2014) afirmaram que muitos agricultores preferem usar formulações líquidas em detrimento às formulações sólidas, pelo fato de serem mais fáceis de mensurar. A formulação OD combina as vantagens das formulações sólidas e líquidas, aumentando a retenção e melhorando a distribuição da calda na superfície das folhas, mantendo a superfície foliar húmida durante um período de tempo mais longo. Este fator conduzirá a um maior período na penetração do ativo. Por esta razão, a formulação OD é especialmente vantajosa em condições climáticas adversas, ou em aplicações mais tardias, quando as infestações por pulgões já estão mais desenvolvidas e por isso, mais resistentes (BARROS, 2014).

As formulações de dispersão de óleo estão se tornando cada vez mais preferenciais não somente porque consegue incorporar ativos sensíveis a água na superfície foliar de maneira eficiente, mas também mostram eficácia melhorada em relação a outras formulações, porque o óleo na formulação também permite ser ministrado com algum outro, ou adicionado à fórmula, reforçando a ação. (VERMEER, 2012). No entanto, vários desafios de formulação e geração de efluentes são enfrentados ao desenvolver um produto com dispersão de óleo. Tratamento de efluentes com teores de éster requer a separação ou sedimentação, com características próprias de viscosidade e cristalização pode se tornar um problema para o sistema de tratamento (STEPAN AGRICULTURAL SOLUTIONS, 2020).

A produção de agroquímicos de dispersão em óleo requer a lavagem de equipamentos do processo produtivo com solução de éster, o que gera efluentes concentrados em éster e óleo, de difícil tratabilidade. O tratamento mais utilizado para este efluente, consiste na flotação do concentrado de éster e óleo, o qual possui densidade menor que a da água e pode ser removido na superfície de um tanque de armazenamento.

2.1.2 Propriedades químicas do éster metílico

Um éster metílico de ácido graxo é um tipo de éster de ácido graxo que pode ser produzido por uma reação catalisada por bases solúveis entre gorduras ou ácidos graxos e metanol. A formação destes ésteres comumente ocorre da reação entre óleos e gorduras (lipídios) com monoálcoois de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, os quais fornecem o radical metil e etil, respectivamente. Quando a reação é com o metanol, formam-se os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs), um dos mais estudados, no entanto, quando a reação é com o etanol, formam-se os ésteres etílicos de ácidos graxos (Suárez, 2008).

A mistura de diversos tipos óleos com a água possuem uma característica de se separarem naturalmente, devido à diferença de densidade entre a água ($= 1 \text{ g/cm}^3$) e o óleo ($< 1 \text{ g/cm}^3$), forçando uma separação, onde esses óleos tendem a flotar na superfície do meio aquoso ao qual está submetido. Porém devido a ação dos agentes emulsificantes, garante estabilidade e homogeneização da mistura.

Para desestabilizar o complexo emulsivo, é necessário acidificar o meio. Normalmente se utiliza como reagente ácido o H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Consiste na adição controlada, associada a uma agitação e um tempo de residência para que esse ácido consiga realizar o rompimento da emulsão por meio das desestabilizações das cargas envolvidas e por fim a efetiva separação do meio.

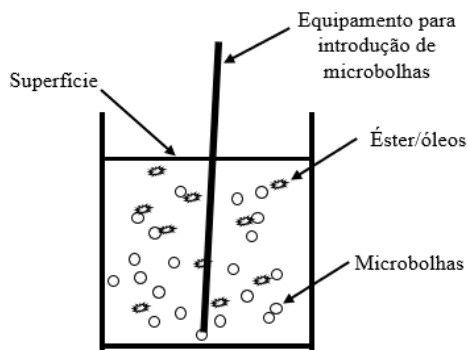
2.2. Flotação

Flotação é uma técnica de separação de misturas (MASSI, 2008). Quando dois líquidos ou sólido-líquido com diferentes densidades entram em contato, nesse caso a flotação surge como uma separação de fases de substâncias de densidades diferentes, na qual a introdução de um líquido de densidade intermediária (a água) promove o arraste do material menos denso para cima (éster-óleo) segundo o princípio de Arquimedes.

Flotação em óleo é o processo de separação de minerais utilizando as propriedades da interface água/óleo. Neste processo, as partículas minerais são agitadas em uma suspensão de água/óleo. Após repouso do sistema, as partículas hidrofílicas molhadas afundam e as partículas hidrofóbicas se concentram na interface/superfície água/óleo (GORAIN, 2007).

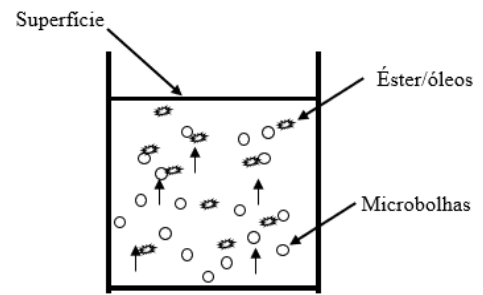
A flotação por ar dissolvido (FAD) pode aumentar a eficácia da separação óleo/água (ROCHA E SILVA, 2014). A FAD consiste em uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão de partículas como mostrado na Figura 1. Com isso, as partículas se aderem às microbolhas, o que leva ao arraste das partículas para a superfície do líquido representado pela Figura 2 e permite a separação das fases mais rapidamente, formando uma camada superficial como na Figura 3 que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva (FAUSTINO, 2018).

Figura 1 - Introdução de microbolhas



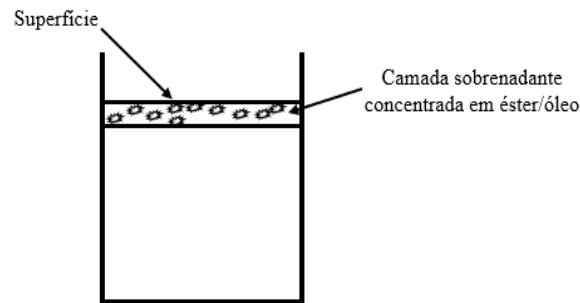
Fonte: Do autor (2022)

Figura 2 - Arraste das partículas



Fonte: Do autor (2022)

Figura 3 - Formação da camada superficial



Fonte: Do autor (2022)

2.3. Remoção de éster em água residuária

O tratamento eletroquímico vem sendo utilizado na descontaminação de diversos efluentes e testado com sucesso para tratar esgotos sanitários, efluentes de restaurantes, remover óleos e graxas de efluentes industriais, com o objetivo de remover óleo da emulsão óleo/água, remover corantes, entre outros (SINOTI, A. L. L.; SOUZA, M. A. A. 2007). Um dos processos eletroquímicos que vem se destacando no meio científico é o processo de eletrocoagulação/flotação, no qual um reator eletroquímico é o responsável pelas reações de coagulação e desestabilização das cargas coloidais.

O processo de eletrocoagulação tem atraído atenção no tratamento de efluentes industriais devido a sua versatilidade e compatibilidade ambiental. Esta técnica tem algumas vantagens quando comparada aos métodos tradicionais, tais como simplicidade de equipamento, facilidade de operação, menor tempo de retenção, ausência de adição de produtos químicos, rápida formação dos flocos gerados e menor produção de lodo (KOBYA,2006).

No processo de eletrocoagulação, íons são produzidos *in situ* e por meio de três estágios sucessivos: formação do coagulante pela oxidação eletrolítica, desestabilização dos contaminantes, suspensão das partículas, quebra de emulsões e, agregação das fases desestabilizadas para formar flocos. A água também é eletrolisada em uma reação paralela, produzindo pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no catodo. Essas bolhas atraem as partículas floculadas e os poluentes flutam até a superfície, conforme apresentado nas figuras 1, 2 e 3 (MOLLAH,2004).

Segundo Meneses (2012), o processo combinado (eletrocoagulação/flotação) removeu em média 99,23% dos óleos e graxas presentes no efluente bruto da purificação do biodiesel, mostrando-se uma técnica eficiente. Chavalparit e Ongwandee (2009), trataram o efluente do biodiesel em altas concentrações de éster com a eletrocoagulação e verificaram que um aumento no tempo de reação conduziu a um aumento na remoção de poluentes e, com a utilização de um pH no valor de 6, obtiveram uma remoção de óleos e graxas de 97,83%.

Uma outra proposta é a utilização de hidrólise enzimática por lipases para remoção de óleos e graxas dos efluentes industriais, utilizando micro-organismos produtores de lipases ou pela utilização de enzimas (DURLI, 2007). O uso de enzimas no tratamento, apesar do seu alto custo, apresenta vantagens como a simplicidade, facilidade no controle do processo, não

há necessidade de aclimatação da biomassa, operação em amplas faixas de pH, temperatura e salinidade (MENDES, 2005).

As lipases têm sido utilizadas na modificação de óleos e gorduras, processos de síntese usados pela indústria química, farmacêutica e também na indústria de combustíveis (LEAL,2009). Rocha (2010) avaliou a eficiência de remoção de óleos e graxas, incluindo éster de efluente industrial gerado pela produção de biodiesel. Pela técnica de *Strask-plate*, o método consiste em espalhar o material de interesse com o auxílio de uma alça de Drigalski para obtenção de colônias isoladas após diluição, fazendo a semeadura por toda a superfície da placa de Petri. A água residuária foi inoculada em placas de petri, as quais foram incubadas, avaliando o crescimento de microrganismos e realizado trabalho de seleção de colônias para posterior uso no experimento. Cada microrganismo isolado foi testado quanto ao potencial de biodegradação do resíduo em estudo, pela determinação da atividade enzimática(lipase). Após testes laboratoriais pelo processo de inoculação, incubação, agitação e repouso, observou-se uma eficiência de 60% de remoção de concentrações oleosas no meio.

Outra técnica de remoção de óleos e graxas diz respeito à bioadsorção, a qual se caracteriza pelo fenômeno de adsorção física em meios adsorventes cuja superfície interferem nas forças de van der Waals ou de coesão por interação molecular, retendo substâncias dissolvidas em fase fluida, principalmente as que se encontram em estado líquido, com a possibilidade de separação de componentes, adsorvidos na interface de toda a superfície de um adsorvente (NASCIMENTO et al. 2014). Uma Solução oleosa é um líquido com conteúdo das moléculas de óleos e graxas (O & G) que se concentram sob a superfície do adsorvente, no qual este sólido poroso as retém na interfase sólido-líquido.

O processo de adsorção aplicado por Nascimento et al. (2014) foi somente mecanismo estérico (forças repulsivas entre nuvens de elétrons com cargas negativas envolvidas), onde poros de bioadsorvente, possuem dimensões e formas características, permitindo que determinadas moléculas do adsorvato preencham estes espaços, excluindo-as das demais, com alta seletividade em nível molecular e baixo custo energético (BRANDÃO, 2006). Segundo Oliveira et al. (2014), a adsorção é maior com moléculas cujo massa específica for elevada, mas moléculas com elevada polaridade e massa específica baixa a adsorção é menor.

O bagaço de cana-de-açúcar tem propriedade presente na biomassa, tais como: boa hidrofobicidade, elevada umidade e estrutura porosa, área superficial elevada (boa capacidade de adsorção) com valores de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a qual desenvolve uma força capilar no sentido de

adsorção de contaminantes derivados do petróleo (BRANDÃO, 2006). Rodrigues (2017) concluiu que o resíduo de bagaço de cana-de-açúcar teve bom desempenho como bioadsorvente pela granulometria em teste de adsorção, o diâmetro de partícula de 1,40 mm adsorveu de O & G, equivalente a 86%.

Sílvia (2015), realizou um trabalho semelhante atribuído à adsorção do éster de efluente gerado no processo de fabricação de biodiesel pela casca do cuité. A planta do cuité é nativa da América Central, não é endêmica do Brasil e sua dispersão atinge a região norte do Brasil, Nordeste, Centro-oeste e Sudeste. É uma árvore pequena de 4 a 5 metros de altura, bastante ramificada formando uma copa grande e com folhas bem espalhadas (LOHMANN, 2015). Os resultados das análises físicas e químicas da mistura das águas de lavagem após tratamento com o adsorvente natural apresentou redução do teor de óleos e graxas de 98,3%, atribuído à adsorção do éster de biodiesel. A água de lavagem ficou apta ao descarte ou reaproveitamento. Esses resultados indicam que a casca do cuité age de forma eficiente no tratamento e remoção de substâncias poluentes dos efluentes produzidos no processo de purificação do biodiesel.

Outro método associado a remoção de éster é a utilização de membranas poliméricas. De maneira geral, as membranas correspondem a barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies da solução e permitem a passagem de algum componente da mistura de maneira seletiva. Os diferentes componentes presentes na solução são separados de acordo com seus tamanhos ou, também, pela afinidade com o material da membrana (ATADASHI et al., 2011). O desempenho na separação é afetado por fatores como a composição da membrana, a temperatura, a pressão, o fluxo e as interações dos componentes alimentados com a superfície da membrana, para remoção de óleo devem ser feitas de material com grupos hidrofílicos, como oxigenados e nitrogenados, e de elevada resistência a solventes (ATADASHI et al., 2011; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas de microfiltração e de ultrafiltração comercialmente disponíveis são fabricadas a partir de inúmeros materiais poliméricos como poliácridonitrila (PAN), polietersulfona (PES), polisulfona (PSf), acetato de celulose (CA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). De maneira semelhante às membranas comerciais, membranas com propriedades e morfologias desejadas podem ser obtidas pela síntese em laboratório utilizando técnicas adequadas (AHMAD; GURIA; MANDAL, 2020).

As membranas adsorptivas podem ser divididas em três categorias de acordo com a sua estrutura: homogêneas, de matriz mista e composta. A primeira categoria refere-se às membranas que possuem a mesma composição e uma única fase e são divididas em orgânicas e inorgânicas, enquanto as membranas de matriz mista apresentam os adsorventes dispersos na matriz polimérica. Por sua vez, as membranas compostas contém o adsorvente na forma de camada e dependendo da localização desta camada na membrana, são caracterizadas como membranas compostas de superfície ou compostas em sanduíche.

Os adsorventes mais comuns empregados na fabricação de membranas adsorptivas são o óxido de grafeno, grafeno, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e a zeólita (HAO et al., 2021; JULBE; DROBEK; AYRAL, 2019). Saiful et al. (2018) prepararam uma membrana de matriz mista com a adição de partículas de purolite (troca iônica) em uma solução polimérica de quitosana, para a remoção de impurezas do biodiesel. Como resultado, esta membrana adsorptiva proporcionou a remoção de 62,3% de glicerol, 77,0% de sabões e 84% de ácidos graxos livres.

Paschoal (2021), utilizou membranas comerciais de microfiltração mistas em ésteres de celulose (acetato de celulose e nitrato de celulose) com diâmetro de poro de 0,22 µm (Merck Millipore – Irlanda) como processo de separação por membrana, a remoção de glicerol juntamente com ésteres foi igual a 99,95%

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) também são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (OLLER; MALATO; ; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011)

O Grupo de Pesquisa e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição (POA Control) foi criado para consolidar o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o tratamento de efluentes industriais de difícil degradação e já desenvolveu várias teses e dissertações, pesquisas de iniciação científica, artigos científicos e patentes, dirigidas para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis, efluentes oleosos, efluentes contaminados com agrotóxicos e reaproveitamento de resíduos de indústrias siderúrgicas para o tratamento de efluentes industriais, entre outros.

Pesquisas têm sido desenvolvidas com várias combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para gerar radicais hidroxilas para aplicação em tratamento de efluentes industriais. Os mais comuns são o reagente de Fenton (H₂O₂ e ferro),

que pode ser ainda irradiado ou eletrizado (Foto-Fenton e Eletro-Fenton), a ozonização (que pode ser combinada com H₂O₂, radiação UV e catalisadores), a fotocatalise heterogênea (com TiO₂ ou outros semicondutores) com UV ou luz solar e a peroxidação (H₂O₂), que pode ser também irradiada (MARCELINO; FRADE; AMORIM; LEÃO; 2013).

Os Processos Oxidativos Avançados têm como princípio a oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, e/ou potencializar a biodegradação dos compostos orgânicos persistentes. Uma desvantagem do processo Fenton é a geração de lodo indesejável ao final do processo, principalmente quando utilizadas dosagens de ferro em excesso (RIBEIRO, 2009). Dessa forma, no processo de Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia e para melhorar a relação custo-benefício do tratamento, e varia de acordo com o tipo e características do efluente.

A fim de minimizar os custos envolvidos e aproveitar as vantagens dos dois tratamentos, as combinações de POA e processos biológicos também têm sido considerados e avaliados por muitos pesquisadores (MALATO et al., 2009; VILAR et al., 2012; MONTEAGUDO et al., 2013). Gonçalves et al. (2015) avaliou o tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos com os processos oxidativos avançados, após aplicação dos processos combinados realizou-se uma caracterização do efluente tratado, obtendo resultados satisfatórios com remoção de teor de éster em 89%.

Um método alternativo para separação de fases, extraindo o éter do meio aquoso é a quebra da emulsão através da sua acidificação, tema exclusivo deste trabalho. Esse método consiste em baixar o pH adicionando concentrações de ácido sulfúrico ou clorídrico. Essa queda de pH modificará a carga do surfactante de modo que ele perderá a sua capacidade de atuar como um agente emulsificante (WILKS ENTERPRISE, 2012).

A desestabilização da emulsão óleo/água por neutralização da superfície carregada eletricamente elimina cargas eletrostáticas superficiais, diminui o potencial zeta e favorece a ocorrência das operações de coagulação, floculação e flotação para o tratamento de efluentes oleosos (CECCHET et al. 2010).

A grande parte dos trabalhos encontrados na literatura diz respeito às águas residuárias proveniente da obtenção do biodiesel, produzido comumente pelo processo de transesterificação a partir de óleos vegetais e/ou gordura animal que, quando ocorre sua purificação, gera como subproduto uma água residuária misturada com grande quantidade de

óleo e outros contaminantes, que impedem o seu descarte em corpos d'água receptores. Possuem valores aproximados de Ph 9; Turbidez 2.550 NTU; Óleos e graxas 1.700 mg/; DBO 2.000 mg/L; DQO 8.000 mg/L; Ésteres 1500 mg/L (Grangeiro, 2009).

No Quadro 1, observa-se um comparativo para avaliar as eficiências obtidas por cada processo supracitado.

Quadro 1. Resumo dos métodos utilizados na remoção de éster e óleos e graxas.

Método	Eficiência	Autor, ano
Eletroquímico	99% de óleos e graxas	Meneses,2012
Eletroquímico	97% de óleos e graxas	Chavalparit e Ongwandee, 2009
Hidrólise enzimática por lipases	60% de óleos e graxas	Rocha, 2010
Bioadsorção utilizando bagaço de cana-de-açúcar	86% de óleos e graxas	Rodrigues, 2017
Bioadsorção utilizando casca do cuité	98% remoção de éster	Sílvia, 2015
Membrana de matriz mista	62,3% de glicerol, 77,0% de sabões e 84% de ácidos graxos livres.	Saiful et al. 2018
Microfiltração	99% remoção de glicerol e éster	Paschoal, 2021
Processos biológicos com processos oxidativos avançados	89% remoção de éster	Gonçalves, 2015

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização do objeto de estudo

A empresa em estudo desenvolve produtos para a proteção de lavouras contra pragas, doenças e plantas daninhas que geram prejuízos para os produtores, se não controladas.

Localizada no estado de São Paulo onde estão os escritórios administrativos, planta produtiva, centro de pesquisa e centro de distribuição, seus produtos são comercializados principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil.

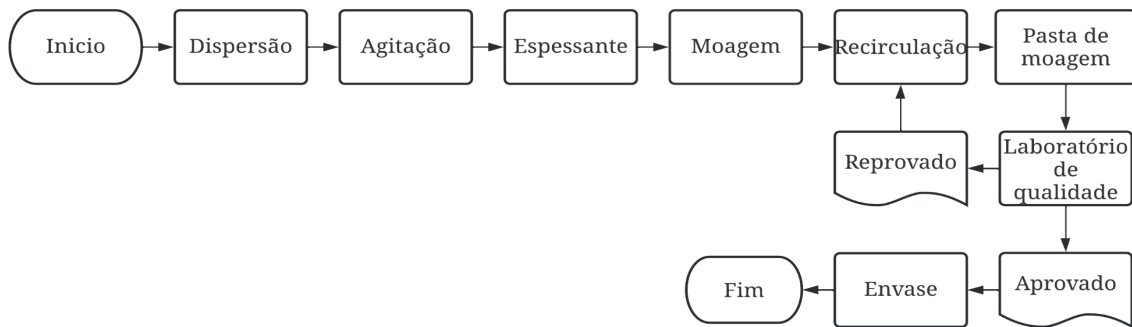
A empresa se destaca no ponto de vista ambiental, no qual vem alcançando resultados positivos na redução do consumo de água, consumo de energia e destinação de resíduos. Além disso, possui sua própria estação de tratamento de efluentes biológico e industrial, reutilizando a água tratada para torres de resfriamento, caldeiras de banho maria e combate a incêndio.

No presente trabalho será destacado o processo produtivo de produtos inseticidas com formulação de dispersão em óleo ou suspensão concentrada em óleo (OD). Com ampla aplicação contra insetos como a mosca branca nas lavouras de algodão, cana de açúcar, feijão, hortifruticultura, entre outras.

Antes de iniciar a formulação, é preciso garantir que as matérias primas sejam colocadas em banho maria com temperaturas entre 35° a 90°C e estufas entre 60° a 115°C de acordo com especificação de cada produto, sejam eles: copolímeros, óleo de mamona, mistura com sulfato de cálcio e ativo técnico (Ingrediente ativo da molécula principal do produto).

Seguindo com a formulação sequencialmente com a etapa de dispersão onde a maioria das matérias primas são adicionadas para agitação, etapa de espessante, na qual se adicionam produtos para formação dos chamados grumos, amontoado de pequenos grãos ou de pequenas partículas, seguida da etapa de moagem e recirculação para ajustar parâmetros, até atingir as especificações e, por fim, a etapa de finalização, onde é gerada a pasta de moagem da qual deve ser retirada amostra e encaminhado para o laboratório de qualidade para aprovação, reprovação ou ajustes. Após aprovação é liberado envase do produto em frascos para comercialização conforme a Figura 4.

Figura 4 - Processo de Formulação OD



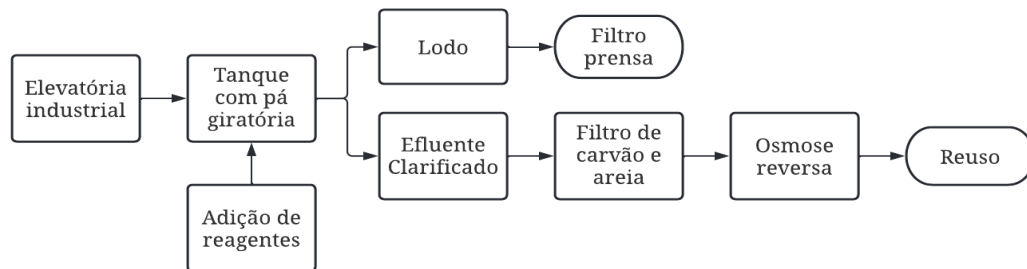
Fonte: Do autor (2022)

Após todo este procedimento, a planta industrial está pronta para prosseguir com a produção de outro lote do mesmo produto ou limpeza para outras formulações. Em uma mesma planta industrial é fabricado diferentes tipos de formulações entre dispersão em óleo(OD), suspensão concentrada (SC), concentrado emulsionável (EC), entre outras. Diferenciando na quantidade e ordem de adição de solventes e tensoativos bem como no tipo de molécula ativa que dá funcionalidade e característica própria do produto. Quando houver troca de produção entre formulações diferentes este é o ponto em que haverá geração de efluente industrial. Em especial a formulação OD objeto de estudo neste trabalho, utiliza éster no processo de limpeza.

Para a lavagem dos equipamentos e início de um novo processo produtivo, são utilizados 3.500 L de éster metílico como solvente de limpeza da planta industrial, o qual percorre todas as instalações realizando arraste das partículas mais grosseiras, cerca de 90% a 95% deste éster é armazenado para próxima campanha de formulação, o restante do éster ainda fica presente nos equipamentos. Após essa etapa é utilizada água limpa para finalizar a limpeza das tubulações, bombas e tanques, havendo geração de 7.000 a 10.000 L de efluente contendo água, éster e produto inseticida com dispersão em óleo. Atualmente, este efluente é encaminhado para tratamento terceirizado externo à planta industrial, o que gera altos custos.

Efluentes que não tenham éster em seu processo de geração é tratado internamente pela ETE local, composta por elevatória para receber os efluentes das plantas, tanque com pá giratória onde é adicionado os reagentes e realizada a mistura, filtro prensa para lodo, filtro de carvão e areia e sistema de osmose reversa conforme Figura 5.

Figura 5 - Etapas da ETE local



Fonte: Do autor (2022)

3.2. Etapas/métodos experimentais para tratamento do efluente

O delineamento metodológico consistiu em 2 etapas, a primeira em equipamento Jarrest conduzida por acidificação, agitação, flotação do éster, extração do fundo acidificado, diluição e por fim tratamento físico-químico em recipiente de 1L, realizando coleta dos dados de pH, condutividade elétrica (CE) e turbidez nas diferentes etapas. Definindo também a faixa ideal de pH, diretamente relacionado com a concentração da solução à base de ácido sulfúrico a ser aplicada, o tempo ideal de agitação e tempo de repouso para formação do sobrenadante. Também foi contabilizado pela escala numérica do recipiente a espessura formada de éster, relacionando sua porcentagem com o volume total.

E a segunda etapa em escala real utilizando containers IBC (Intermediate Bulk Container) com capacidade de 1000 L cada, aplicando as etapas realizadas em Jarrest em condições ideais analisadas, seguindo com o efluente acidificado para a caixa do galpão de resíduos industriais (GRI), onde é realizada a diluição com outro tipo de efluente industrial, com histórico comprovado de tratabilidade pelo método clarificação físico-químico.

3.2.1. Experimentos em Jarrest

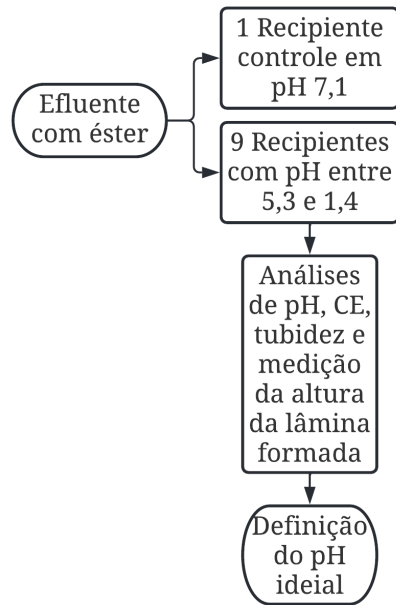
Para definição da concentração ideal de ácido, foram adicionados em 10 recipientes graduados de 0 a 14 cm amostras de 2L do efluente, o primeiro sem adição de ácido para

controle e os demais com diferentes volumes de 5,2; 4,8; 4,6; 4,0; 3,6; 3,2; 2,4; 1,4 e 0,6 ml do produto contendo ácido sulfúrico até atingir níveis diferentes de pH entre 5,3 e 1,4 conforme Figuras 6 e 9. Como mostrado por Franzol (2015) no qual o pH deve ser diminuído, isto modificará a carga do surfactante, o qual não mais agirá como emulsificador.

A espessura de éster formada na superfície de cada jarro foi medida após 3 horas de repouso, associada com a capacidade de remoção de éster do meio, chegando assim a uma faixa ideal de pH e concentração de ácido.

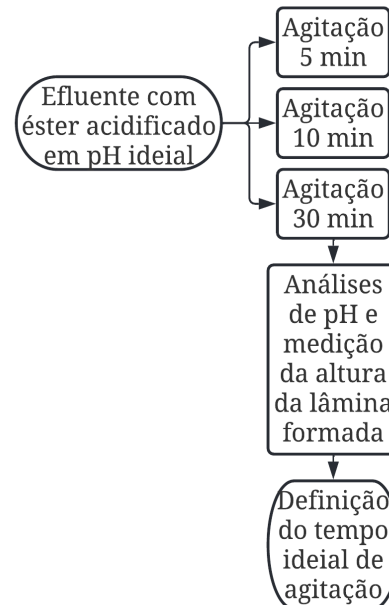
Para definição do tempo ideal de agitação, o procedimento foi repetido na concentração ideal de ácido observada em tempos de agitação de 5, 10 e 30 minutos a 150 rpm, em 3 repetições, conforme as figuras 7 e 10, analisando a altura da lâmina dos recipientes após 3 horas de repouso. Por fim, para o tempo de repouso ideal foram realizadas acidificação em pH ideal e agitação em tempo ideal definido em 6 recipientes, contabilizando a espessura de éster formada em intervalos de 20 min por 2 horas e após 24 horas, validando assim a estabilização da formação da espessura de éster, exemplificado nas figuras 8 e 11. Para verificação da eficiência de cada processo supracitado foram realizadas medições da espessura de lodo flotado resultante de cada tratamento, avaliada em porcentagem relativa ao total de efluente.

Figura 6 - Definição da quantidade ideal de ácido e pH



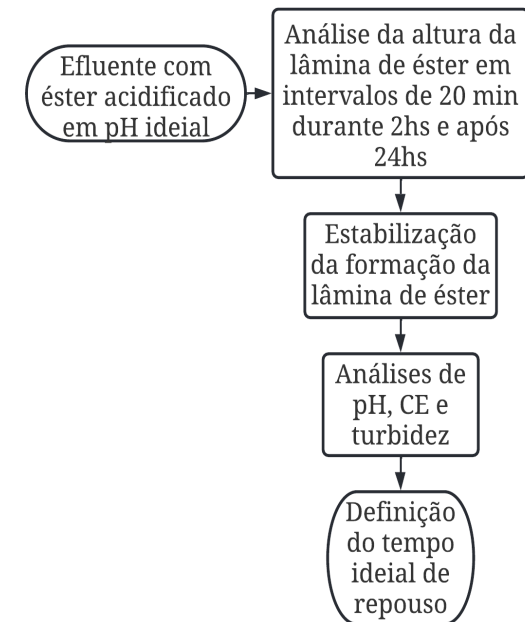
Fonte: Do autor (2022)

Figura 7 - Definição do tempo mínimo de agitação



Fonte: Do autor (2022)

Figura 8 - Definição do tempo mínimo de flotação



Fonte: Do autor (2022)

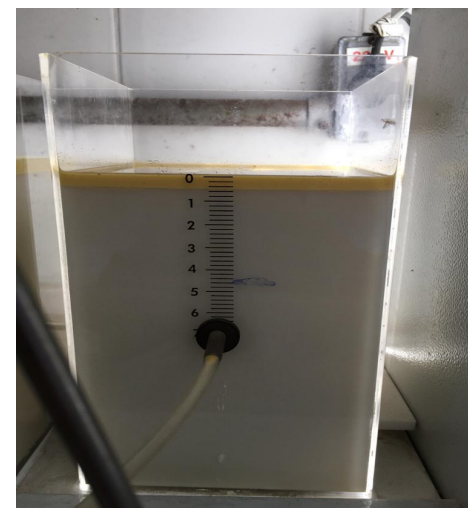
Figura 9 - Recipientes com diferentes níveis de pH



Figura 10 - Agitação a 150 rpm

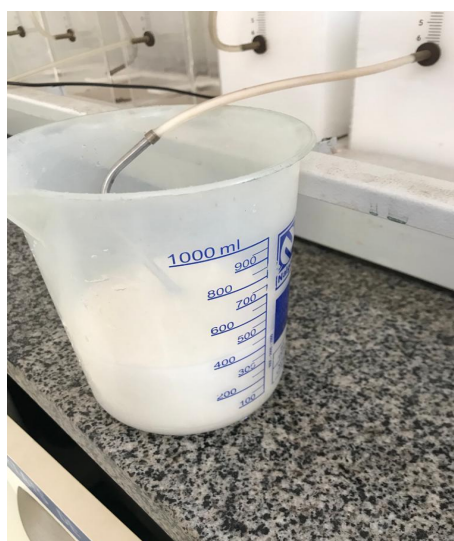


Figura 11 - Estabilização da formação da lâmina de éster



Após as etapas supracitadas o efluente do fundo foi coletada com o cuidado de evitar revolvimento com o lodo flotado conforme Figura 12, retirando-se uma amostra de 0,5 L para teste de procedimento padrão de tratamento da ETE existente na unidade, o qual consiste em clarificação por coagulação, floculação e decantação com adição de hidróxido de cálcio em concentração 20%, policloreto de alumínio (PAC) em concentração 18% e polímero aniônico VTT-FLOC W diluído na proporção 1:1000.

Figura 12 - Extração do fundo sem éster



Portanto, para se aproximar da realidade de tratamento da ETE, estas amostras foram misturadas com efluentes provenientes de outras unidades da planta na proporção de 50%, às quais foram adicionados os produtos químicos utilizados: hidróxido de cálcio para elevar o pH a 10, PAC usualmente até a faixa de pH 7 a 8 ou níveis onde visualmente apresenta formação dos flocos, e aproximadamente 12 ml de polímero aniônico sob agitação com bastão de vidro para maior agregação dos flocos e posterior repouso para sedimentação conforme exemplificado na Figura 13.

Na Figura 14 realizou a mistura sem a pré etapa de acidificação, já na Figura 15 a mistura foi feita com efluente extraído da pré etapa.

Figura 13 - Fluxograma do tratamento padrão

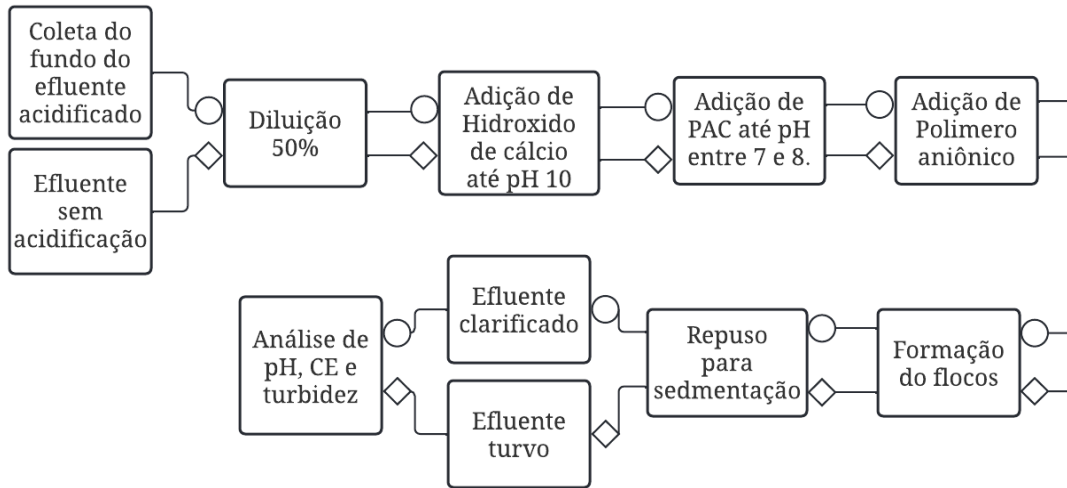


Figura 14 - Efluente tratado sem pré etapa de acidificação

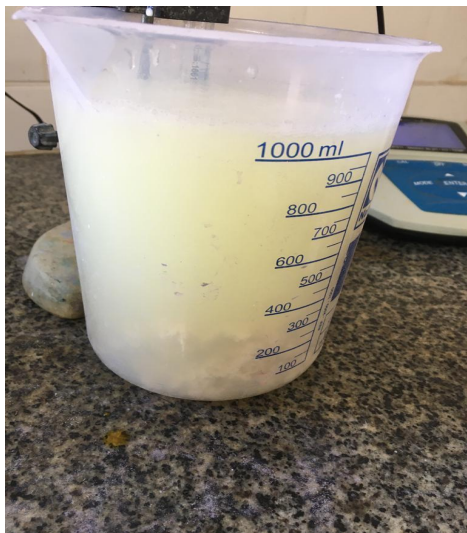
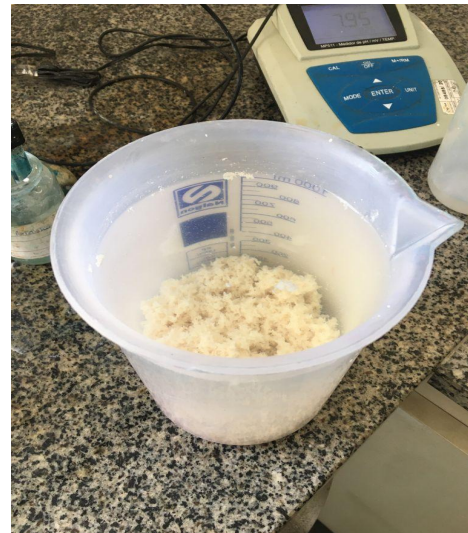


Figura 15 - Efluente tratado com pré etapa de acidificação



3.2.2. Acidificação e flotação em escala real

Na segunda etapa, o procedimento descrito acima foi realizado em escala real, na qual 1000L do efluente foi acidificado, agitado por ar comprimido conforme Figura 16, na vazão de 10 m³/h através de uma haste de ferro galvanizado com ponta adaptada em micro furos para saída de microbolhas, diferentemente da escala em Jarrest por questões de instalações locais, porém acredita-se que introdução de bolhas de ar facilita o processo de flotação segundo Faustino (2018). Seguido por repouso representado na Figura 17 e por fim, esgotamento do fundo para as canaletas que ligam à caixa de efluente industrial do GRI conforme Figura 18, deixando uma margem de segurança de 100 L no fundo do IBC evitando que alguma concentração de éster chegue à caixa de efluente.

A Figura 19 mostra como o éster se destaca superficialmente. Para a definição da concentração de ácido, tempo de agitação e tempo de flotação, foram levados em consideração os valores pré definidos em escala Jarrest.

Figura 16 - Agitação por ar comprimido



Figura 17 - Repouso para flotação do éster



Figura 18 - Esgotamento do fundo para as canaletas



Figura 19 - Sobrenadante de éster



3.3. Análises químicas

Foram realizadas medições de turbidez, condutividade elétrica (CE) e potencial hidrogeniônico (pH) nos efluentes bruto, acidificado, pré tratado (Fundo sem sobrenadante/efluente extraído da pré etapa) e por fim clarificado do tratamento sendo que as metodologias foram baseadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

A ETE local definiu limites de 30 NTU para turbidez, 9000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para CE e resultados de pH entre 6,5-10, para efeitos de controle interno e preservação dos equipamentos de osmose reversa, subsequente às etapas de clarificação físico-química. Seguindo as recomendações do fabricante das membranas de osmose.

Para análise de turbidez, foi utilizado o equipamento TB-2000 que possui fator de erro de $\pm 2\%$. Possuindo as seguintes características técnicas conforme quadro 2.

Quadro 2 - Características Técnicas do turbidímetro TB-2000.

Faixa de trabalho	Resolução	Reprodutibilidade	Exatidão
0 a 1 NTU	0,01 NTU	Menor que 0,05	Menor que 5%
0 a 10 NTU	0,01 NTU		
0 a 100 NTU	0,1 NTU		
0 a 1000 NTU	1 NTU		

A medição da condutividade foi feita pelo equipamento HANNA-HI 98360, gama de 0,00 a 29,99 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 30,0 a 299,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 300 a 2999 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 3,00 a 29,99 mS/cm ; 30,0 a 200,0 mS/cm ; até 500,0 mS/cm . Com exatidão de $\pm 0,5\%$ da leitura.

Para a aferição do pH, foi utilizado o medidor de pH de bancada MP51, um instrumento confiável, preciso e resistente à água. Com faixa de medição -2.00 a 19.99 pH, ORP: -1999.9 a 1999.9 mV, Mv precisão: 1mv, Erro de PH: $\pm 0,01$ PH, Erro de MV: $\pm 0,1\%$ FS. e Temperatura: -10.0 a 110.0 $^{\circ}\text{C}$.

3.4. Quantificação da economia gerada pelo tratamento interno do efluente e tratamento dos dados

Por fim, o custo de destinação externa foi comparado ao custo de tratamento interno, o qual foi avaliado considerando a produção anual dos agroquímicos, o custo com os reagentes hidróxido de cálcio, policloreto de alumínio, polímero e solução de ácido sulfúrico para tratamento interno e o custo do serviço de tratamento externo do lodo gerado no processo de tratamento.

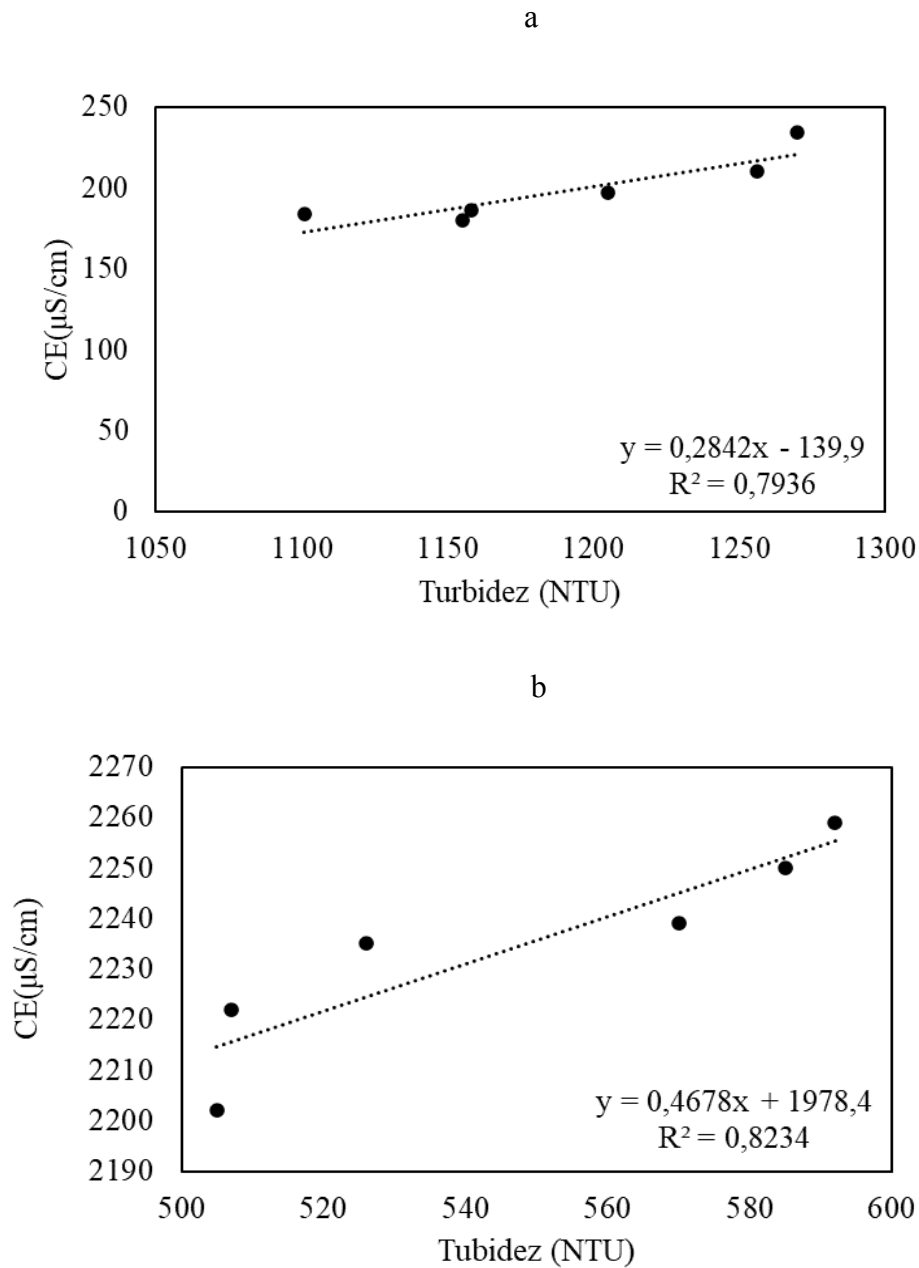
O tratamento estatístico se deu pela elaboração de gráficos de dispersão e Boxplot utilizando Microsoft Excel(R) versão 2202, para análise descritiva e ajuste de tendências. Por meio das linhas de tendência linear e polinomial de segunda ordem extraiu-se a equação e valor de R-quadrado no gráfico, permitindo uma melhor visualização e interpretação dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Experimentos em Jarrest

O efluente bruto apresentou baixa CE e elevada turbidez de acordo com a Figura 19a. Ao prosseguir com tratamento padrão, sem a pré- etapa de acidificação e flotação para separação do éster, o único parâmetro que ultrapassou os limites das análises químicas estabelecidos pela ETE é a turbidez como mostrado na Figura 20b. É possível observar também o aumento da CE após uso de reagentes no tratamento como hidróxido de cálcio e policloreto de alumínio que liberam íons no meio.

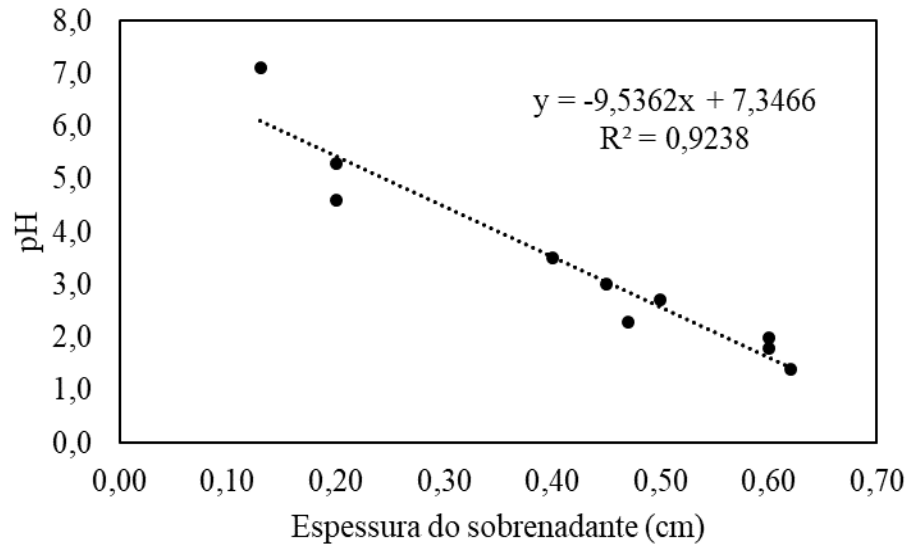
Figura 20 - Relação entre CE e turbidez a) Efluente Bruto b) Efluente bruto tratado sem pré etapa



Ao variar a concentração da solução de ácido sulfúrico na amostra, a mesma atingiu diferentes valores de pH, maiores volumes adicionados alcançam níveis menores. Após repouso e análise da espessura de éster formada, observou-se uma relação da capacidade de quebra das emulsões água/óleo com o decaimento do pH, ou seja, o meio ácido é favorável a quebra das emulsões como representado no Figura 21. Como mostrado por Cecchet (2009),

onde a quebra das ligações eletrostáticas entre as partículas por queda do pH facilita o processo de flotação, representada pela espessura de sobrenadante.

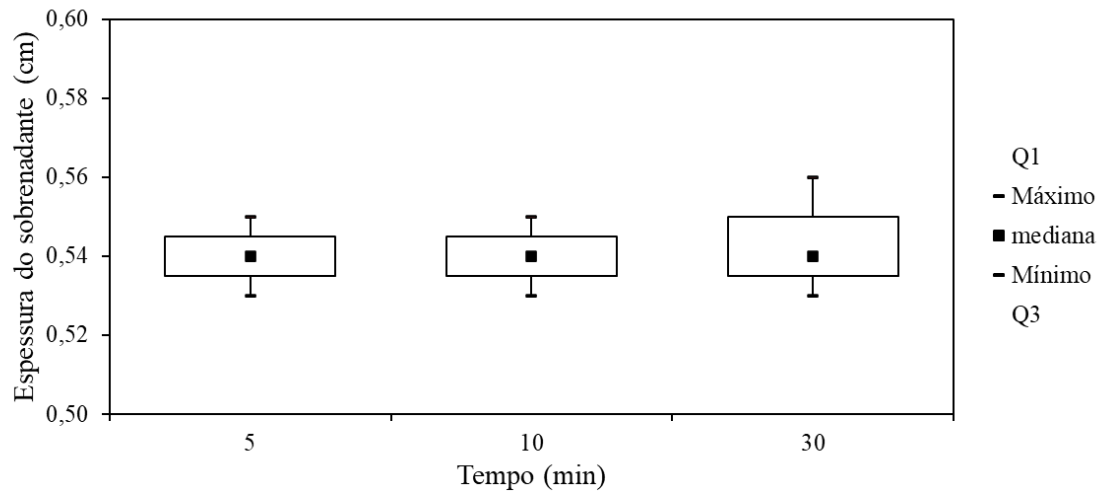
Figura 21- Definição pH ideal



A maior espessura de sobrenadante formada se deu próximo a níveis de pH 2, encontrando valores semelhantes para pH mais baixos, o que gera maior gasto de ácido desnecessário. Acima de pH 2,3 perde-se eficiência na formação do sobrenadante e pH baixo de 1,8 a formação da espessura é semelhante. Confirmando os efeitos observados por Wiks Enterprise (2012), onde a queda do pH altera a propriedade tensoativa, desfazendo as ligações água/óleo antes estabilizadas por agentes emulsificantes. Portanto a faixa de pH ideal encontrada é entre 1,8 e 2,3, para evolução das próximas etapas de tratamento foi definido pH ideal 2.

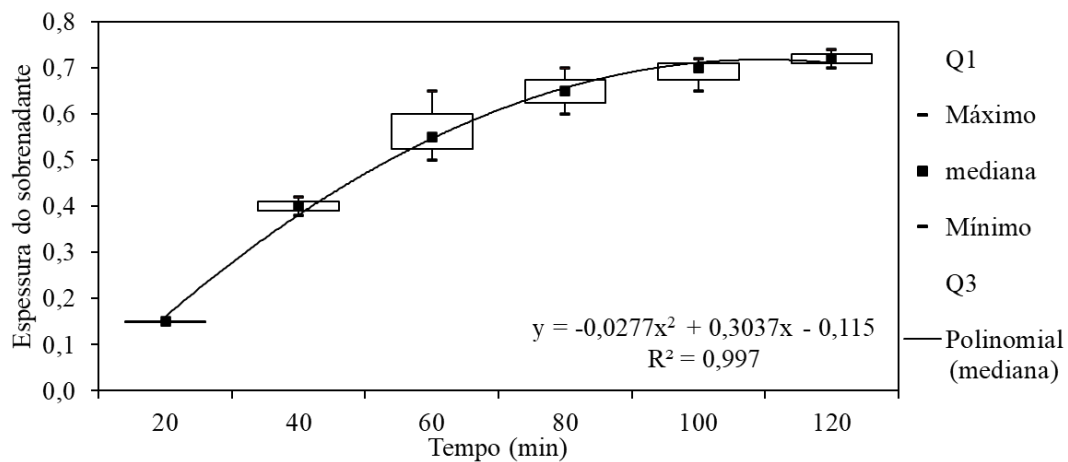
Para a definição do tempo de agitação, não foram observadas diferenças significativas como representado na Figura 22. Sendo assim, o tempo mínimo de agitação de 5 minutos foi definido como ideal para efetiva mistura do efluente.

Figura 22 - Tempo ideal de agitação



Para o tempo mínimo de repouso para estabilização da formação do sobrenadante de éster foi observada maior variação da espessura entre 20 e 80 minutos, após esse tempo a formação de sobrenadante foi ocorrendo de maneira mais lenta até estabilizar no tempo de 120 minutos como representado na Figura 23. Para confirmar o resultado, o repouso foi estendido por 24 horas.

Figura 23 - Tempo ideal de repouso

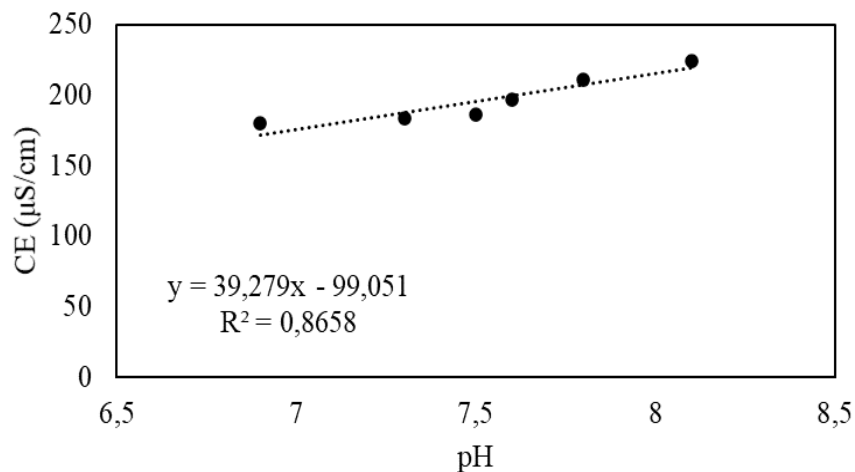


A porcentagem de sobrenadante extraída do meio representou em torno de 5% do volume total em todos os testes realizados.

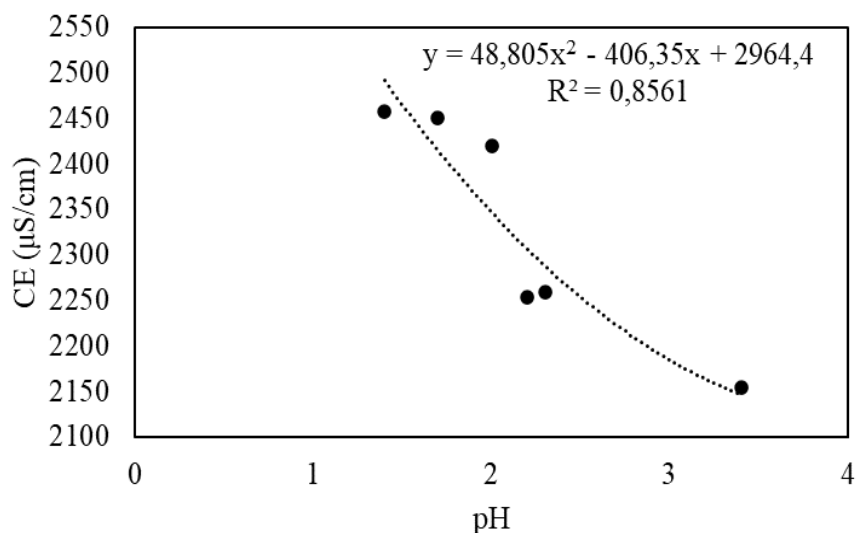
A presença de substâncias apolares, que não se ionizam, como o óleo, acarreta na diminuição da condutividade elétrica (LOPES et al.,2011). Portanto, após a eliminação de éster no meio resultado da adição da solução de ácido sulfúrico, percebe-se um aumento significativo do valor da condutividade elétrica em média de 200 para 2350 $\mu\text{S}/\text{cm}$, fator que também tem contribuição pela liberação de íons da própria solução de ácido como mostrado nas Figuras 24a e b.

Figura 24 - Efluente Bruto a) sem adição de ácido, b) com adição de ácido

a



b

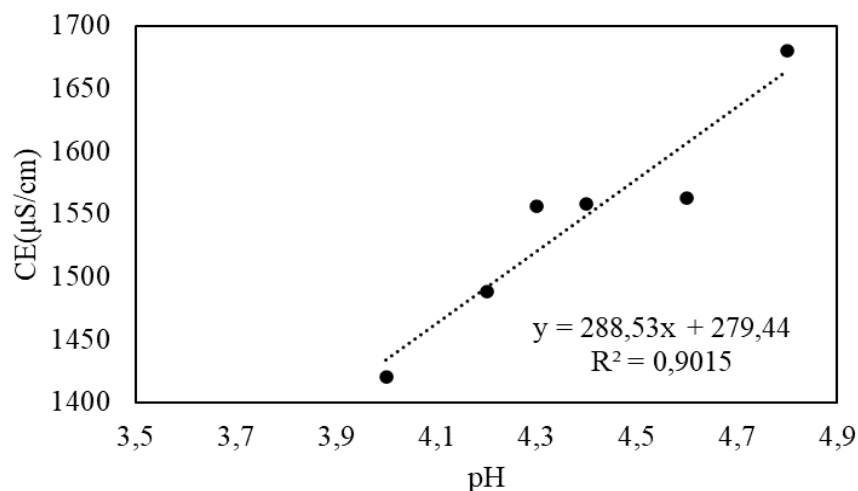


Nota-se também expressivo aumento de condutividade elétrica no valor de pH 2, confirmando o ponto ótimo de quebras das emulsões.

Na próxima etapa de diluição em 50% com outros efluentes da planta, é importante para retratar a realidade do sistema como nivelamento do pH na média de 2 para 4,5, isso permite que se use menos reagente para elevar o pH requerido para o tratamento. E, como consequência tem-se a queda da CE em média de 2350 para 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como mostrado no Figura 25.

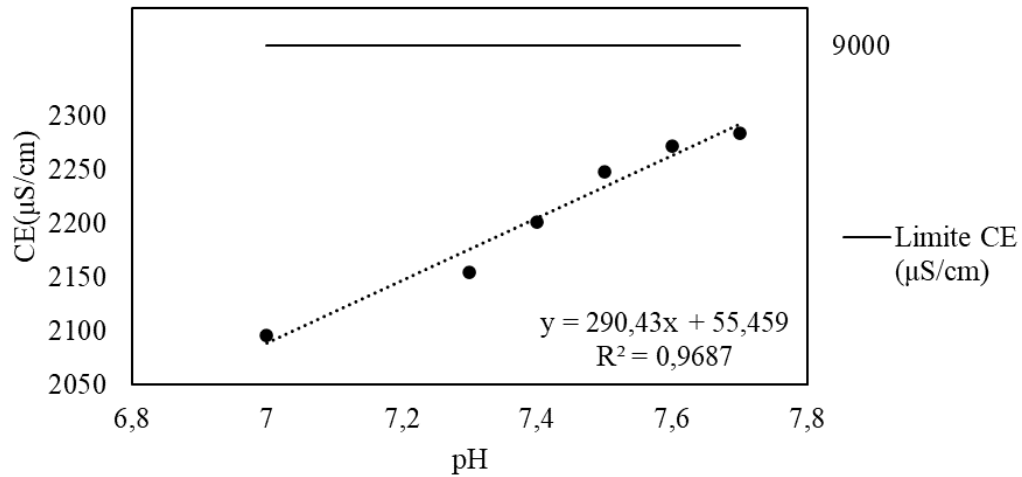
O montante de efluentes produzidos diariamente pela empresa em estudo é muito superior ao efluente com concentração em éster gerado, permitindo que a diluição seja maior, melhorando ainda mais os aspectos de nivelamento de pH e CE.

Figura 25- Efluente com diluição 50%



O tratamento físico-químico do efluente após a diluição elevou em média a CE para 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ devido à adição de reagentes, porém sem deixar de atender o limite de 9000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ estabelecido pela ETE como representado na Figura 26. Em comparação a média de CE inicial do efluente bruto de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, houve um aumento de 1100%. O pH é um parâmetro ajustado com uso de reagentes onde melhor atende os resultados de floculação, para o caso em análise o resultado médio se deu em pH 7,5, atendendo também os limites entre 6,5 e 10.

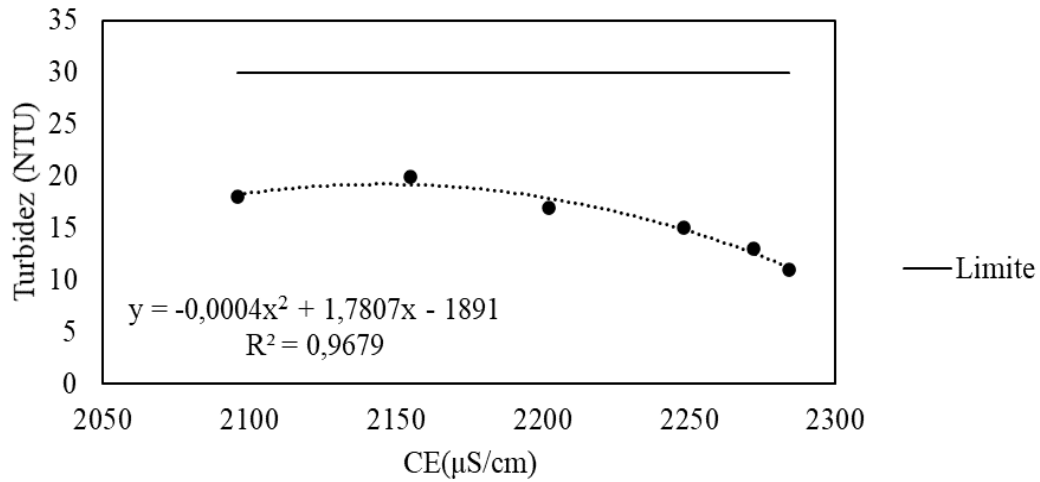
Figura 26 - Condutividade elétrica após tratamento físico-químico e limite para tratamento na ETE da planta



Nota-se também uma tendência de aumento de condutividade elétrica de acordo com nível de pH mais alto. Fator diretamente relacionado com a quantidade de reagentes utilizados de acordo com o tipo/qualidade de efluente com o qual foi realizada a mistura, pois existe diferença na quantidade de dosagens para se chegar no mesmo resultado de clarificação de acordo com a origem do efluente. Como por exemplo, produtos da indústria agroquímica com formulação Suspensão Concentrada (SC) usa-se menos reagentes do que produtos com formulação Concentrado Emulsionável (EC) para se chegar no mesmo resultado de clarificação.

A turbidez se enquadrou nos limites requeridos até 30 NTU após tratamento do efluente por clarificação físico-químico pelo processo de acidificação, seguido por flotação e diluição em resultados médios de 16 NTU conforme mostrado na Figura 27. Reduzindo cerca de 98,7% em comparação a média de 1200 NTU do efluente bruto. Garantindo que o sistema de osmose presente na ETE não seja danificado, além de permitir o reuso desse efluente em torres de resfriamento, caldeiras de banho maria e combate a incêndio, reduzindo assim o impacto ambiental pela substituição a terceirização.

Figura 27 - Turbidez após tratamento físico-químico e limite para tratamento na ETE da planta



4.2. Acidificação e flotação em escala real

A aplicação em escala real se deu de maneira semelhante aos ensaios em Jarrest, utilizando, nessa etapa, IBC's com capacidade de 1000L nos quais foi necessário realizar dosagens proporcionais da solução de ácido sulfúrico para atingir o pH ideal conforme Quadro 3.

Quadro 3- Volume de ácido relacionado com pH

pH	Vol. Ácido para 2 L (ml)	Vol. Ácido para 1000L (ml)
2,6	3,6	2300
2,0	4,6	
1,4	5,2	

Adotando agitação por microbolhas pois facilitam a formação do sobrenadante, reduzindo o tempo de formação da lâmina de éster conforme mostrado por Faustino (2018), que analisou a diferença de velocidade de flotação em efluentes e mostrou redução de até 25%

do tempo pela adição de microbolhas. Rocha e Silva (2014), também defenderam que a FAD pode elevar a capacidade da separação água/óleo.

A diluição em escala real se deu acima de 50% como esperado, pois a caixa de efluentes tem capacidade de 17.000L e, no momento dos testes, 6 IBCs totalizando 6000 L de efluentes estavam sujeitos às etapas do processo, considerando a margem de segurança de 100 L, 5400 L de efluente acidificado prosseguiu para etapa subsequente. O tratamento por clarificação físico-químico padrão da ETE ocorreu de maneira satisfatória, atingindo os padrões requeridos pelo sistema em resultados médios de pH 7,5, turbidez 16 NTU e CE 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.3. Quantificação da economia gerada pelo tratamento interno do efluente

O efluente que tem em sua composição éster, não segue para tratamento interno, sendo necessário gastos de R\$60/m³ para transporte e R\$270/m³ para tratamento externo, obtendo um custo composto de R\$330/m³. Já para tratamento interno, incluído o solução de ácido sulfúrico, hidróxido de cálcio, policloreto de alumínio e polímero aniônico o custo é de R\$56,3/m³. Levando em consideração que a etapa de separação de fases permite recuperação de 90% do efluente para tratamento interno e 10% de rejeito concentrado em éster para destinação externa, o custo estimado é de R\$91,5/m³.

Levando em conta a produção anual de 11 campanhas de produto com formulação OD, houve uma geração média de 93.500L/ano de efluente e um gasto médio de R\$30.855/ano para tratamento terceirizado. Com esse sistema implantado, esses gastos se reduzem a R\$8.555,25/ano, obtendo uma redução de 72,27%, equivalente a economia de R\$22.299,25/ano. Cerca de 84150 L/ano de efluentes são recuperados internamente para reúso em torres de resfriamento, caldeiras de banho maria e combate a incêndio.

5. CONCLUSÕES

A qualidade do efluente de lavagem das plantas industriais de produção de produtos com formulação OD após acidificação e diluição ficou dentro dos limites em todos parâmetros requeridos pela ETE pelo processo de tratamento físico-químico. Portanto,

conclui-se que para sucesso do tratamento de efluentes com teores de éster, a pré etapa de acidificação seguida por flotação é essencial para remover o sobrenadante e dar sequência no tratamento físico-químico utilizado na ETE (coagulação com PAC, floculação e decantação).

O processo de acidificação e flotação foi capaz de remover cerca de 5% do volume do jarro de sobrenadante, onde, provavelmente, o éster utilizado se concentrou.

A concentração econômica da solução de ácido sulfúrico para melhor eficiência dos processos analisados foi de 2,3 ml/L onde melhor atinge níveis de pH 2, ponto ótimo para quebra das emulsões. A remoção de turbidez foi bastante expressiva no tratamento por clarificação físico-química pelo processo de acidificação, na média de 98,7%. Já a condutividade elétrica aumentou cerca de 1100%. Este tratamento interno proposto promoveu redução dos custos em 72%, garantindo a viabilidade econômica e ambiental.

6. SUGESTÕES

Como sugestão para futuros trabalhos, deve-se medir a eficiência de remoção de éster por meio de análise da concentração de éster do efluente bruto antes e após cada processo de tratamento: acidificação e flotação, diluição com demais efluentes e clarificação físico-química.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IHARA. **Pesquisa e desenvolvimento estão em nossos DNA**. 2021. Disponível em: <https://ihara.com.br/quem-somos/>. Acesso em: 20 de janeiro 2022.

TEIXEIRA, V.M; PEREIRA, E.S; ROCHA, M;S. **A importância da educação ambiental na gestão de agrotóxicos na agricultura familiar no município Colorado do Oeste, RO**. Colorado do Oeste, v. 5, p. 1-3; 2014.

PASQUALETTO, Antônio. **Bioteχνologias de remediação de solos contaminados com agroquímicos**. São Carlos, v.3, n.05; p. 30; 2016.

PAMPLONA, Ysabely. **Presença de agrotóxicos na atmosfera e risco à saúde humana: uma discussão para a Vigilância em Saúde Ambiental**. Rio de Janeiro. ABRASCO - Associação Brasileira de Saúde Coletiva, 2017.

MARTINELLI, Orlando. **Relatório Setorial Final – Setor Agroquímico**. Orlando: Finep, nov. 2005.

GANEM, Roseli Senna. **Políticas setoriais e meio ambiente**. Brasília, v.1, n.28, p.374, 2015.

PARKER, **Bhopal-índia**, o pior desastre químico da história, Greenpeace, São Paulo, 2002.

ARAÚJO, I.M.M; NASCIMENTO, M.M.B; OLIVEIRA, A.G.R.C. **Recursos hídricos e saúde humana: impactos industriais e estratégias de manejo e proteção ambiental**. Florianópolis: v.13, n.3, p.163-181; dezembro de 2016.

MORAES, D.S.; JORDÃO, B.Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana**. Rev. Saúde Pública;36(3): 370-374, 2002.

CARNEIRO, F. et al. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

ENERGIAS renováveis: riqueza sustentável ao alcance da sociedade. Brasília: Câmara dos Deputados, Ed. Câmara, Série Cadernos de Altos Estudos; n. 10, p.275, 2012.

NASCIMENTO, Geizimara Nazaré Oliveira. **Resíduos Sólidos Industriais**. São João del-Rei, 2017.

CAPONERO, J.;TENÓRIO, J.A.S. **Caracterização do clínquer obtido no coprocessamento de Lama de fosfatização**. In: X Congresso Brasileiro de Cimento, Anais...Florianópolis: ABCP, 2011)

PRIES, Rejane Afonso. **Riscos químicos no processo de blendagem de resíduos industriais para coprocessamento**, Curitiba, 2017.

SINIR. **Logística Reversa**. 2021. Disponível em: <https://sinir.gov.br/logistica-reversa>. Acesso em: 25 de janeiro de 2022.

TOLEDO, Everton Rodrigo Motta dos Santos. **Logística reversa de embalagens de agrotóxicos**. Pelotas, vol.9, n.4, 2015.

PONTZEN, P.; VERMEER, A.W.P. **New Formulation Developments**. In: **JESCHKE, J. et al. (Ed.). Modern Methods in Crop Protection Research**, Weinheim,v.1, p. 219- 248, 2012.

CARVALHO, Fernando Kassis. **Viscosidade, tensão superficial e tamanho de gotas em caldas com formulações de inseticidas e fungicidas**. Botucatu, 2016.

CASTELANI, Pricila. **Formulação agroquímica do tipo dispersão em óleo, uso das formulações agroquímicas do tipo dispersão em óleo e processo de obtenção de formulação agroquímica do tipo dispersão em óleo**. Santo André, 2015.

MATTHEWS, G. A. **Formulation of pesticides: Pesticide application methods**. Oxford: John Wiley & Sons, 4 ed, p.63–89, 2014.

BARROS, José F.C. **Eficácia do herbicida Hussar Plus no controle da Avena sterilis (Balanco-maior) em pós-emergência da cevada dística (Hordeum distichum L.)**. Évora, Portugal, 2014.

STEPAN. **Agricultural solutions**. 2020. Disponível em: https://qa.stepan.com/content/stepan-dot-com/pt_br/news-events/news---events/top-stepan-agricultural-solutions-resources-from-2020.html. Acesso em: 23 de janeiro de 2022.

- SUÁREZ, P. A. Z.; **Quim. Nova.** São Paulo, n.30, 2007.
- MASSI, Luciana. **Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas.** São Paulo, n. 28, p.22, 2008.
- GORAIN, B.K. et al. **Mechanical Froth Flotation Cells: Froth Flotation: a century of innovation.** Colorado, USA, part 4, 2007.
- ROCHA E SILVA F. C. P. **Seleção e aplicação de um biossurfactante na desestabilização de emulsões óleo-água via flotação por ar dissolvido.** Florianópolis, 2014.
- FAUSTINO, Livia Marques. **Flotação por ar dissolvido aplicado à clarificação de água com elevada turbidez.** São Paulo, 2018.
- Sinoti, A. L. L.; Souza, M. A. A.; **Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental,** Campo Grande, Brasil, 2007.
- Koby, M.; Hiz, H.; Senturk, E.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation.** Sciencedirect, v. 190, p 201, 2006.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B114, p. 199-210, 2004.
- MENESES, Janaina Moreira. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** Campina Grande, 2012.
- Chavalparit, O.; Ongwandee, M. **Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology.** v. 21, p. 1491, 2009.
- DURLI, Edneia. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios utilizando lipases de Burkholderia cepacia LTEB11.** Curitiba, p. 111, 2007.
- MENDES, A.A. **Biodegradação de águas residuárias de laticínios previamente tratadas por lipases.** Campinas, v. 28, n. 2, p. 305, 2008.

LEAL, M. C. M. R. **Utilização de enzimas hidrolíticas no tratamento de resíduos da indústria de laticínios**. Rio de Janeiro, 2009.

ROCHA, D. C. **Pré tratamento biológico de água residuária do biodiesel de óleo de soja por microrganismos produtores de lipase**. Cascavel, 2010.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza, v.1, p. 256, 2014.

BRANDÃO, C. P. **Avaliação do uso de do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Uberlândia, p. 147, 2006.

OLIVEIRA, J. et al. **Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na redução da acidez de óleo residual para produção de biodiesel**. 2015, Revista Tecnológica, Maringá, n. esp.2015.p.83-91,
Disponível em: <http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/RevTecnol/article/view/26008/14820>.
Acesso em: 24 de janeiro 2022.

RODRIGUES, J. O. **Determinação da potencialidade de bioadsorção do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de óleos e graxas de efluente sintético**. Ilha Solteira, 2017.

SILVIA, J. R. F. Tratamento de efluente do biodiesel de algodão utilizando adsorvente natural (*Crescentia cujete L.*) em comparação com sintéticos. Cuité, 2015.

LOHMANN, L.G. **Bignoniaceae: Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2015
Disponível em: <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/PrincipalUC/PrincipalUC.do> . Acesso em: 26 de Janeiro 2015.

ATADASHI, I. M. et al. **Refining technologies for the purification of crude biodiesel**. Applied Energy, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, 2011.

Habert, A. C. Borges, C. P.; Nóbrega, R. **Processos de separação por membranas**. E-papers. 2006.

AHMAD, T.; GURIA, C.; MANDAL, A. **A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance.** Journal of Water Process Engineering, v. 36, 2020.

JULBE, A.; DROBEK, M.; AYRAL, A. **About the role of adsorption in inorganic and composite membranes.** Current Opinion in Chemical Engineering, v. 24, p. 88-97, 2019.

SAIFUL et al. **Preparation of Mixed Matrix Polymeric Membrane for removing of contaminants in Crude Biodiesel.** Research Journal of Chemistry and Environment, v. 22, 2018.

PASCHOAL, S. M. **Estudo de biodiesel utilizando membranas poliméricas e farelo de sementes de maracujá como biossorvente.** v. 1, p. 132, Apucarana, 2021.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination: a review.** Science of the Total Environment, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

MARCELINO, R. B.P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis.** v. 20, n.2, p. 358-383, 2013.

RIBEIRO, M. C. M. **Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por Processos Oxidativos Avançados.** v. 1, p. 90, Belo Horizonte, 2009.

MALATO, S. et al. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.** Catalysis Today, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

VILAR, V. J. P. et al. **Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process.** Water Research. v. 46, n. 15, p. 4599-4613, 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. **Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis.** *Journal of Environmental Management*. v. 128, n. 0, p. 210-219, 2013.

GONÇALVES, L. O. ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. Emrich, A. L. ; MARCELINO, R B P. **Tratamento de efluente gerado na produção de biodiesel por processo oxidativo avançado: Reagente de fenton.** In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015, Florianópolis.

WILKS ENTERPRISE. **Emulsion breaking techniques for oil in water solvent extractions.** East Norwalk, USA. 2012. Disponível em: <http://www.thomasnet.com/white-papers/abstract/101778/emulsionbreaking-techniques-for-oil-in-water-solvent-extractions.html>. Acesso em: 7 fev. 2022.

CECCHET, J. et al. **Tratamento de efluente de refinaria de óleo de soja por sistema de flotação por ar dissolvido.** Lavras, 2010.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** João Pessoa, 2009.

FRANZOL, A. **Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não aniônico.** São José dos Campos, 2015.

LOPES, F. W. A.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. P. **Influência das condições naturais de pH sobre o índice de qualidade das águas (IQA) na bacia do Ribeirão de Carrancas.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Belo Horizonte, v. 6, n. 2, p. 134147, 2010. Disponível em: <https://bityli.com/Kn5Uv>. Acesso em: 25 jun. 2021.

