Proposta de Tratamento para Remoção de Cor da Água Residuária de Indústria Farmacêutica de Cápsulas Coloridas de Gelatina

Orlene S. Costa, Neemias C. Fernandes, Sérgio B. Oliveira, Alessandro R. Sousa & Eduardo Q. Siqueira

Efluentes de indústrias farmacêuticas de cápsulas coloridas de gelatina apresentam cor, turbidez e carga orgânica elevadas, devendo ser tratadas conforme legislação ambiental antes de dispostas no ambiente. A remoção de cor desse efluente foi testada em jar test. Os resultados mostraram-se promissores para processo oxidativo avançado aliado à coagulação, floculação e flotação com eficiência de aproximadamente 87,5 %. A avaliação de desempenho da estação de tratamento de efluente permitiu: identificar os azo-corantes como substâncias causadoras da cor elevada que tornam o efluente resistente ao tratamento biológico convencional; e definir nova sequência de reatores para melhoramento do desempenho da ETE avaliada.

Palavras-chave: *água residuária; cápsulas de gelatina; remoção de cor.*

Wastewater from pharmaceutical industries of jelly coatings for colored pills presents elevated color, turbidity, and high organic content. It must be treated before disposal, according to Brazilian public regulations. Bench experiments were conducted to remove color. The most promising results (87.5 % removal) were obtained using advanced oxidation processes followed by coagulation, flocculation and flotation. Evaluation of a full scale treatment plant also allowed the identification of azo pigments as the main cause effluent color and for the resistance to the conventional biological treatment. Also, a more efficient sequence of reactors to improve the evaluated wastewater treatment plant has been proposed.

Keywords: *wastewater treatment; pharmaceutical industry; color removal.*

Introdução

Cápsulas de gelatina são formas de dosagens farmacêuticas que possibilitam a administração oral de substâncias medicinais. Estas substâncias são acondicionadas em invólucros a base de gelatina, com a finalidade de mascarar o odor e o sabor da fórmula farmacêutica e promover a liberação rápida de seu princípio ativo. As cápsulas de gelatina são, em geral, produzidas de duas formas: cápsulas duras e cápsulas moles¹.

Cápsulas duras de gelatina são invólucros cilíndricos sólidos formados por duas partes, tampa e corpo, ambas com uma das extremidades aberta e outra fechada. Tampa e corpo se encaixam uma na outra. Esses invólucros são constituídos, principalmente, por gelatina e água, podendo conter outras substâncias como, por exemplo, glicerina, sorbitol, opalescentes, surfactantes, conservantes, edulcorantes, corantes autorizados e aromatizantes. Cápsulas são, normalmente, utilizadas para dosificar grãos, pós ou microencapsulados. O conteúdo das cápsulas não deve promover a sua deterioração, entretanto o invólucro deve ser atacado pelos sucos gástricos a fim de liberar a dosagem medicamentosa^{1,2}.

Alguns dos resíduos típicos gerados pelas indústrias farmacêuticas de produção de cápsulas duras de gelatina são aqueles provenientes da dissolução de cápsulas defeituosas e aparas; lavagem do piso, paredes e equipamentos da linha de produção. Estes resíduos normalmente são caracterizados pela cor, turbidez e carga orgânica elevadas, que devem ser removidas e/ou reduzidas antes da disposição final em um corpo receptor, de forma a atender legislações específicas.

Até o final do Século XIX, os tratamentos de água disponíveis não visavam à remoção de cor como ponto importante para obtenção de água de qualidade, não havendo sequer conhecimento sobre o que causava a cor ou o que ela representava nas águas de abastecimento, sendo que cor apenas representava elevados índices de turbidez³.

A cor é caracterizada, principalmente, pela presença de colóides na água, sujeitos a reações químicas como oxidação e coagulação. A cor da água, quando originada da decomposição de folhas e vegetais, não apresenta riscos à saúde, uma vez que é conferida pela presença

de ácidos húmicos e taninos em baixas concentrações. Se a cor for resultante das atividades humanas, como despejos industriais podem ser tóxicos e contaminar os corpos d'água muito facilmente, pois uma pequena concentração de corantes é capaz de colorir grandes volumes de água^{4,5}.

Até recentemente não eram associados inconvenientes sanitários à presença de cor na água, como algum tipo de toxidez ou intolerância orgânica. A partir da comprovação, no final da Década de 70, de que os produtos da decomposição da matéria orgânica causadores da cor, quando oxidados por tratamento com cloro, eram precursores de substâncias potencialmente carcinogênicas, atenção crescente passou a ser dispensada à sua remoção³. Desde então têm sido desenvolvidos diferentes métodos para promover remoção de cor; como a fotodegradação, método eletroquímico, ozonização, coagulação química e outros métodos, dentre eles os processos oxidativos avançados (POA).

Este trabalho teve como objetivo propor um tratamento de remoção de cor da água residuária de uma indústria farmacêutica de produção de cápsulas duras e coloridas de gelatina, por meio da execução de um protocolo de avaliação do desempenho da estação de tratamento de efluente industrial.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em uma indústria farmacêutica produtora de cápsulas duras e coloridas de gelatina, instalada no Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA). A pesquisa foi dividida em duas etapas distintas: 1) Execução de um protocolo de avaliação de desempenho da estação de tratamento de efluentes (ETE) industriais, com objetivo de diagnosticar o problema; 2) Ensaios de tratamento das águas residuárias para remoção de cor em nível de bancada.

PRIMEIRA ETAPA: EXECUÇÃO DE PROTOCOLO PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA ETE

O protocolo de avaliação de desempenho da ETE seguiu as metodologias preconizadas por Von Sperling⁶ e Lopes, Santiago⁷ e foi constituído das seguintes etapas: 1) Elaboração do fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina; 2) Elaboração do lay-out

de processo da linha de produção; 3) Levantamento, identificação e elaboração da lista de matérias primas, sanitizantes e outros materiais utilizados no processo fabril; 4) Classificação química das principais substâncias utilizadas na indústria; 5) Identificação da rede coletora de águas residuárias; 6) Reconhecimento, identificação e elaboração do fluxograma das unidades operacionais da ETE; 7) Determinação das vazões de água consumida e de água residuária gerada na fábrica; 8) Verificação dos laudos de análises físico-químicas do efluente; e 9) Caracterização preliminar do efluente.

Elaboração do Fluxograma de Produção e Lay-Out do Processo Fabril

Esta etapa foi desenvolvida por meio de visitas técnicas à fábrica, entrevistas com o gerente e os técnicos responsáveis pela linha de produção, registro de informações e elaboração de croquis do processo fabril.

Levantamento, Identificação e Elaboração da Lista de Matérias Primas, Produtos Sanitizantes e Outras Substâncias Utilizados no Processo Fabril

Uma lista de substâncias (matérias primas, produtos sanitizantes e outras) foi elaborada a partir do levantamento e identificação desses produtos por meio de consultas às fichas técnicas arquivadas na empresa, além de questionamentos verbais com os gerentes da linha de produção e controle da garantia de qualidade e meio ambiente, funcionários da linha de produção e operadores da ETE. Essa investigação preliminar teve início em agosto de 2006 e finalizou-se dois meses depois. Os gerentes da linha de produção e controle da garantia de qualidade e meio ambiente e o diretor administrativo da empresa assumiram o compromisso de informar imediatamente a equipe de pesquisadores sobre qualquer mudança de produto empregado na área de produção da empresa, durante o período dessa investigação.

Classificação Química das Principais Substâncias Empregadas no Processo Fabril

Após o levantamento e identificação das substâncias utilizadas na área de produção, realizou-se a classificação química dessas substâncias, que poderiam fazer parte da composição das águas residuárias que chegavam à ETE.

Identificação do Tipo de Rede Coletora das Águas Residuárias

A rede coletora de efluentes industriais foi identificada por meio das plantas de projeto hidrosanitário e informações dos funcionários da fábrica e operadores da ETE.

Reconhecimento, Identificação e Elaboração do Fluxograma das Unidades Operacionais da ETE

As etapas operacionais de tratamento do efluente industrial foram reconhecidas e identificadas a partir de visitas técnicas à ETE, verificação das plantas de projeto e entrevistas com os gerentes da empresa e operadores da estação. A partir dessas informações, elaborou-se um fluxograma unidades operacionais da ETE.

Determinação da Vazão de Água Consumida e Efluente Gerado na Fábrica

A vazão de água consumida na indústria foi fornecida pelo gerente da linha de produção. A vazão de água residuária que chegava à estação de tratamento de efluentes não foi determinada, pois se verificou a inexistência de um medidor de vazão na entrada da ETE.

Verificação dos Laudos das Análises Físico-Químicas do Efluente Industrial

Todos os laudos das análises físico-químicas do efluente industrial, desde o início do funcionamento da ETE, foram fornecidos pelo gerente do controle da garantia de qualidade e meio ambiente. Os dados físico-químicos característicos do efluente industrial foram organizados em planilha eletrônica.

Caracterização Preliminar do Efluente Industrial e Avaliação da Eficiência da ETE

As amostragens e as análises do efluente industrial foram realizadas por uma empresa terceirizada, credenciada e certificada pelo órgão de fiscalização ambiental do estado de Goiás. As amostragens do efluente bruto e tratado foram do tipo composta, sendo realizadas nos meses de agosto, outubro e dezembro de 2005 e janeiro de 2006. A avaliação de desempenho operacional da ETE foi realizada por meio das análises físico-químicas de DBO₅, DQO, cor, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos

totais (SDT), óleos e graxas (OG), pH e temperatura; relação DQO/DBO₅; e tratamento estatístico dos dados.

SEGUNDA ETAPA: ENSAIOS DE REMOÇÃO DE COR DA ÁGUA RESIDUÁRIA

Esta fase compreendeu aos ensaios, em nível de bancada, das seguintes tecnologias de tratamento para remoção de cor: coagulação, floculação, sedimentação, oxidação avançada e flotação. Os testes de remoção de cor foram realizados no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia Civil (EEC) da Universidade Federal de Goiás (UFG), no período de agosto de 2006 a agosto de 2007.

Os ensaios de remoção de cor utilizaram dispersões de gelatina e água, denominada de solução teste, com o objetivo de simular o efluente industrial sob estudo no que tange aos aspectos de cor e turbidez. As dispersões coloridas de gelatina e água foram obtidas da dissolução das cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores, em água corrente. Esta medida foi adotada visando, principalmente, à simplificação dos ensaios, minimização dos custos com a pesquisa, e salubridade dos experimentos.

Preparação da Solução Teste

Uma massa de 9,6g de cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores (azul, branco, laranja, verde e vermelho), foi dissolvida em água destilada aquecida, sob agitação constante, dentro de um béquer de 500mL. Esta suspensão coloidal foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e diluída com água até 1L. Em seguida, nova diluição foi feita com água de abastecimento até um volume de 13,6L, em um balde de polietileno de capacidade máxima de 15L. A solução teste foi preparada antes da realização de cada ensaio de remoção de cor. Após a preparação da solução teste, os parâmetros cor aparente, turbidez e pH foram determinados em duplicidade conforme metodologia prescrita pelo Standard Methods⁸. Os valores de cor aparente, turbidez e pH, considerados nesse estudo, resultaram da média aritmética das análises em duplicata. As cápsulas de gelatina foram gentilmente cedidas pela empresa sob estudo.

Preparação da Solução Teste

Uma massa de 9,6g de cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores (azul, branco, laranja, verde e vermelho),

foi dissolvida em água destilada aquecida, sob agitação constante, dentro de um béquer de 500mL. Esta suspensão coloidal foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e diluída com água até 1L. Em seguida, nova diluição foi feita com água de abastecimento até um volume de 13,6L, em um balde de polietileno de capacidade máxima de 15L. A solução teste foi preparada antes da realização de cada ensaio de remoção de cor. Após a preparação da solução teste, os parâmetros cor aparente, turbidez e pH foram determinados em duplicidade conforme metodologia prescrita pelo *Standard Methods*⁸. Os valores de cor aparente, turbidez e pH, considerados nesse estudo, resultaram da média aritmética das análises em duplicata. As cápsulas de gelatina foram gentilmente cedidas pela empresa sob estudo.

Preparação das Soluções Reagentes

As seguintes soluções reagentes foram preparadas: 1) Solução de cal 1,2g/L e 2,0g/L, como agente alcalinizante^{9,10}; 2) Solução de ácido clorídrico (HCl) 4mol/L, como agente acidificante^{9,10}; 3) Solução de sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 1,0g/L e 5,0g/L, como agente coagulante^{9,10}; 4) Solução de polieletrólito catiônico 0,1%, como agente floculante; e 5) Solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 12%, como agente oxidante¹¹.

Ensaio de Coagulação, Floculação e Sedimentação

As tecnologias de tratamento de coagulação, floculação e sedimentação foram conduzidas em equipamento jar test da marca Nova Ética, modelo 218/LDB. A série de ensaios de remoção de cor obedeceu a seguinte sequência: 1) Alcalinização ou acidificação da solução teste, realizada com as soluções de cal ou ácido clorídrico, respectivamente; 2) Transferência da solução teste (efluente simulado) para os jarros de 2L do jar test (Figura 1); 3) Preenchimento das cubetas dosadoras do jar test com solução de coagulante (sulfato de alumínio); 4) Homogeneização da solução teste, de cada jarro, com acionamento dos impulsores rotativos do jar test; 5) Ajuste da velocidade de rotação de mistura rápida para 150rpm; 6) Adição do coagulante e início da contagem de tempo de mistura rápida em torno de 40s; 7) Ajuste da velocidade de mistura lenta para 40rpm e início da contagem de tempo de floculação para aproximadamente

20min ; 8) Paralisação da agitação e início da contagem do tempo para sedimentação dos flocos formados, durante aproximadamente 20min; 9) Descarte de pequeno volume da solução remanescente no tubo sifão de coleta de amostras; 10) Coleta de amostras de água tratada dos jarros para análises; 11) Medição, em duplicata, dos parâmetros pH, cor aparente e turbidez.

Figura 1: Equipamento jar test.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa dessa investigação resultou na avaliação de desempenho do sistema de tratamento de efluente industrial, que orientou o desenvolvimento da segunda etapa, relativa à proposta de tratamento alternativo para remoção de cor das águas residuárias da indústria de cápsulas de gelatina.

RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA ETE

Nesta primeira parte do trabalho foram obtidos: 1) Fluxograma de produção e lay-out do processo fabril; 2) Listagem e classificação química das principais substâncias empregadas no processo fabril; 3) Tipo de rede coletora do efluente industrial; 4) Fluxograma das unidades de tratamento da ETE; 5) Vazão de água consumida e efluente gerado na fábrica; 6) Avaliação dos laudos das análises físico-químicas do efluente.

Fluxograma de Produção e Lay-Out de Processo das Cápsulas Duras e Coloridas de Gelatina

O fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina, ilustrado na Figura 2, permitiu identificar que a maior utilização de água ocorre no preparo das dispersões de gelatina e corantes, assim como, a maior geração de efluente acontece no período da

lavagem e higienização dos tachos de mistura, reatores, maquinários (moldadoras de cápsulas e classificadoras), pisos, bancadas e paredes. No momento da lavagem, a ETE experimenta o afluxo máximo de águas residuárias que durante o período normal de funcionamento da fábrica se mantém constante. O lay-out de processo serviu para localizar os pontos de geração de efluentes e as canaletas coletoras desses resíduos (Figura 3).

Listagem e Classificação Química das Principais Substâncias Empregadas no Processo Fabril

A Tabela 1 apresenta a classificação química das principais substâncias utilizadas na área de produção. Essa determinação foi importante, pois tais substâncias poderiam compor o efluente que chegava à estação de tratamento e poderiam, então, influenciar na tomada de decisões em relação à escolha da tecnologia alternativa mais adequada ao tratamento dos resíduos em substituição ao tratamento biológico convencional.

Observou-se que os pigmentos utilizados para colorir as cápsulas de gelatina, eram na maioria, do tipo azo e conferiam a elevada cor da água residuária que chegava à estação de tratamento dos efluentes industriais. Sabe-se que, a estrutura química dos corantes está relacionada à cor devido ao grupo cromógeno, corpo aromático que contém um grupo chamado de cromóforo, que significa portador de cor. O grupo cromóforo é um radical químico formado por diferentes grupos, dentre eles o grupo azo, nitroso, carbonila e outros. Estes radicais atribuem coloração aos corpos aromáticos devido ao deslocamento das bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento dessas bandas, que são justamente as duplas ligações (bem como as ressonâncias observadas)¹².

A dupla ligação do grupo azo ($-N=N-$), existente em azo-corantes sintéticos, absorve a luz na região do visível e, quando presente em efluentes, atua conferindo cor, que promove efeito antiestético e alterações em ciclos biológicos, que podem alterar processos de fotossíntese ou tratamentos biológicos de resíduos. Estudos têm demonstrado que algumas classes de corantes, em especial os azo-corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos¹³.

A identificação e caracterização das principais substâncias empregadas no processo fabril permitiram

também verificar a presença de vários tipos de detergentes no efluente. Os detergentes biodegradáveis são capazes de aumentar o valor de DBO e DQO do efluente. O comportamento bioquímico dos detergentes está ligado diretamente à estrutura química do agente tensoativo.

Os tensoativos com moléculas de cadeia longa degradam-se melhor do que aqueles que possuem cadeia curta e ramificada. Os detergentes sintéticos a base de éster ou amidas são hidrolisáveis e formam ácidos que servem como fonte de alimento para bactérias. Os detergentes a base de óxido de etileno são suscetíveis à decomposição biológica. Alguns tensoativos como o alquilbenzeno sulfonato, derivado do tetrapropileno, em função do grupo alquil e do anel benzênico,

principalmente quando ligado ao carbono terciário do grupo da cadeia ramificada, são altamente persistentes, resistindo ao tratamento biológico promovido pela ETE, provocando poluição em águas superficiais e subterrâneas. Os detergentes têm sido responsabilizados também pela aceleração da eutrofização. A maioria dos detergentes comerciais é rica em fósforo, que exerce efeito tóxico sobre os zooplânctons, sendo estes predadores naturais das algas, o que potencializa a eutrofização¹⁴.

Nesta fase, surgiram algumas dificuldades com relação à classificação das substâncias químicas ativas, pois a maioria das fichas técnicas era composta pelo nome comercial dos produtos e códigos próprios das empresas fornecedoras.

Tabela 1: Classificação química das principais substâncias utilizadas na área de produção.

Substância	Nome Comercial	Aplicação	Especificação	Fórmula Química
Gelatina	Colágeno	Matéria-prima para fabricação da cápsula de gelatina	Principal componente da gelatina, o colágeno é a classe mais abundante de proteínas, possuindo uma sequência única de aminoácidos que é determinante para suas propriedades funcionais. A gelatina apresenta uma afinidade muito grande com a água e suas cadeias, de configuração helicoidal, são importantes para a formação do gel.	Sequência repetitiva de aminoácidos, sendo em grande maioria glicina ($C_2H_5NO_2$), prolina e hidroxiprolina.
Corante	Dióxido de titânio	Conferir cor branca ou opalescência	É um corante inorgânico	TiO_2
	FD&C Azormina	Conferir cor vermelha framboesa.	Corante do grupo azo ($?N=N?$), solúvel em água devido a presença de grupos de sulfônicos.	Não identificada
	FD&C Blue 1	Conferir cor azul brilhante ligeiramente esverdeado.	É um corante artificial do tipo azo.	$C_{27}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$
	FD&C Red 33	Conferir cor vermelha.	Denominado também de eritrosina, é um corante artificial do tipo azo.	$C_{17}H_{11}N_3O_7S_2Na_2$
	FD&C Red 40	Conferir cor vermelha claro.	Denominado também de <i>Allura Red AC</i> , é um corante artificial do tipo azo.	$C_{12}H_{14}N_2O_7S_2Na_2$
	FD&C Yellow 6	Conferir cor amarela crepúsculo	Corante artificial do tipo azo	$C_{14}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$
	FD&C Yellow 10	Conferir cor amarela.	Azo corante	$C_{12}H_{10}NO_7S_2Na$
Santizantes	Flexin 300	Protetor autobrilhante de elevada dureza.	Polímeros sintéticos – acrílicos e estirênicos, agentes coalescentes, agentes niveladores, agentes plastificantes.	Mistura
	Flexin Seal	Concentrado para tratamento de pisos.	Ceras naturais, polímeros sintéticos	Mistura
	Flexin 100	Detergente removedor para pisos laváveis.	Tensoativos não – iônicos, agentes sequestrantes, agentes quelantes.	Mistura
	Pisolin	Concentrado limpador com ação odorizadora.	Tensoativos aniônicos e não-aniônicos, agentes sequestrantes, agentes quelantes.	Mistura
	Detergin L	Produto concentrado para limpeza manual	Tensoativos aniônicos e anfotéricos, agentes sequestrantes.	Mistura
	Desin 40	Produto concentrado para limpeza e desinfecção.	Tensoativos não-aniônicos e agentes sequestrantes.	Mistura
	Hipoclorin	Alvejante e germicida.	Hipoclorito de sódio.	$NaOCl$
Outras Substâncias	Peronitane® 1512	Lavagem do reservatório de água purificada	Composto por ácido peracético, peróxido de hidrogênio, ácido acético e água.	Em sequência: CH_3COOOH , $HOOH$, CH_3COOH
	Ácido Muriático	Lavagem do trocador de íons – Resina Catiónica.	Ácido clorídrico.	HCl
	Soda Cáustica	Lavagem do trocador de íons – Resina Aniônica.	Hidróxido de sódio.	$NaOH$

Figura 2: Fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina.

Tipo de Rede Coletora do Efluente Industrial

Com a identificação da rede hidráulica verificou-se que a coleta das águas residuárias da fábrica era do tipo sistema coletor separador parcial. Esse tipo de sistema recolhe as águas servidas de todos os setores da fábrica (administração, restaurantes, sanitários, oficina, almoxarifado, laboratórios e área de produção), exceto as águas pluviais.

Fluxograma das Unidades de Tratamento da ETE

As unidades de tratamento do efluente industrial identificadas foram as seguintes: uma caixa de recepção; uma caixa de gordura; três séries de filtros de areia de fluxo ascendente e descendente intercalados; uma caixa de coleta; uma caixa de passagem; um filtro de areia de fluxo ascendente e um emissário, cuja destinação final era a rede de esgoto do DAIA (Figura 4).

Observando-se a Figura 4, constatou-se que: 1) As amostragens dos efluentes bruto e tratado para análise de monitoramento eram realizadas nos pontos 2 e 8, caixa de recepção e poço de coleta, respectivamente; 2)

As características estruturais dos filtros de areia de fluxo ascendente e descendente (ponto 4), aliada as condições operacionais, indicaram um tratamento do tipo: filtro biológico anaeróbio; 3) Havia lodo velho em todas as unidades de tratamento da ETE.

Vazão de Água Consumida e Efluente Gerado na Fábrica

A vazão de água consumida na indústria foi de 3.000 L/dia. A vazão de água residuária afluenta à ETE não foi medida devido à ausência de um medidor de vazão.

Avaliação dos Laudos das Análises Físico-Químicas do Efluente e Caracterização Preliminar

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises físico-químicas dos efluentes bruto e tratado. Pode-se observar que:

- i. o valor da DBO5 no efluente bruto variou de 360 a 1.387,5mg/L, e a variação da DBO5 no efluente tratado foi de 311,4 a 4.000mg/L, observando-se a baixa taxa de remoção de matéria orgânica por

tratamento biológico ou, às vezes, a completa ineficiência nesse tipo de tratamento;

- ii. em janeiro de 2006, de acordo com informações dos operadores da ETE, foram encontradas aparas e restos de cápsulas de gelatina (resíduos sólidos) na caixa de recepção da ETE. Este problema poderia ser resolvido instalando-se uma unidade de gradeamento com uma grade de retenção de sólidos grosseiros para retenção de sólidos maiores que 6 a 150 mm, além de um programa de cursos de treinamento e capacitação dos funcionários, a fim de conscientizá-los a recolher qualquer espécie de resíduos sólidos e conduzi-los à reciclagem e/ou tratamento, e destinação final adequados;
- iii. os elevados valores de DBO₅ também foram acompanhados por altos valores de DQO, cor, turbidez, ST e SDT, justificando a elevada quantidade de matéria orgânica descartada na linha de produção;
- iv. a DQO variou de 682 a 7.700mg/L, também com baixa taxa de remoção de matéria orgânica por tratamento biológico, tendo inclusive um aumento de 12.000mg/L em janeiro de 2006, indicando o arraste de matéria orgânica do filtro biológico. Esse arraste de matéria orgânica e a ineficiência do filtro em tratar as aparas e restos de resíduos sólidos que escaparam em grande quantidade da área de produção, foi testada em laboratório por meio da simulação em um filtro de areia. A gelatina contribuiu na colmatção do filtro;
- v. os elevados valores de DQO estariam afetando o tratamento biológico, uma vez que esse parâmetro indica a quantidade de matéria orgânica total (biodegradável + não biodegradável). O material biodegradável, em sua maior parte, pode estar relacionado com o colágeno proveniente da gelatina, porém a parcela de material não biodegradável pode estar relacionado com os detergentes empregados na limpeza e corantes do tipo azo;
- vi. a visualização da cor no efluente se deve ao corante empregado no tingimento das cápsulas de gelatina. A dissolução das aparas e restos de cápsulas coloridas, além da passagem desses resíduos até a ETE, gerou elevados valores da cor;
- vii. a turbidez elevada provavelmente se deve a passagem dos resíduos em suspensão promovidos pela dissolução das cápsulas de gelatina;
- viii. a variação média de pH situou-se dentro da faixa de 6,1 e 7,7, um pouco fora dos padrões da legislação ambiental do estado de Goiás¹⁵ que impõe a faixa de 6,5 – 8,5;
- ix. os elevados valores de SS e SDT são forte indicativos do descarte de sólidos na linha de produção, os quais refletiram na sobrecarga da estação;
- x. a carga de óleos e graxas manteve-se na média de 6,6mg/L no efluente tratado, desconsiderando a anomalia do mês de dezembro de 2005. Entretanto, é recomendável a instalação de uma caixa separadora de óleos e gorduras para garantir uma adequada eficiência de tratamento das unidades seguintes;
- xi. a relação de DQO/DBO₅ variou na faixa de 1,5 a 3,0, indicando a existência de um componente não biodegradável ou de difícil degradação, que às vezes, chega à estação de tratamento. Por conseguinte, acredita-se que provavelmente, os principais

componentes de difícil degradação nesse tipo de efluente industrial sejam os azo-corantes. A literatura recomenda que, quando a relação DQO/DBO₅ é maior que 2, deve-se optar por um tratamento alternativo do tipo químico ou uma combinação de um tratamento físico-químico seguido de um biológico¹⁶.

Figura 3: Lay-out de processo das cápsulas duras e coloridas de gelatina.

Figura 4: Fluxograma das unidades operacionais da ETE.

Tabela 2: Resultados das análises físico-químicas do efluente industrial.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto				Efluente Tratado			
		8/8/2005	28/10/2005	12/12/2005	17/1/2006	8/8/2005	28/10/2005	12/12/2005	17/1/2006
DBO ₅	mg O ₂ /L	422,5	360,0	810,0	1.387,5	311,4	780,0	480,0	4.000,0
DQO	mg O ₂ /L	7.700,0	682,0	1.472,0	2.055,0	1.109,0	1.254,0	1.096,0	12.055,0
Cor	mg Pt-Co/L	-	-	1000,0	1.900,00	1.060,0	550,0	680,0	4.800,00
Turbidez	uT	-	-	-	2.640,00	130,0	139,0	293,0	2.120,0
ST	mg/L	-	-	1.516,0	1.574,0	1.165,9	545,0	838,0	7.971,0
SS	mg/L	-	-	-	184,0	-	-	-	68,0
SDT	mg/L	-	-	-	1.390,0	405,9	520,0	-	7.903,0
OG	mg/L	-	-	124,7	3,0	7,0	5,7	38,0	7,0
pH		9,81	6,46	7,71	6,23	7,95	6,12	6,57	5,99
Temperatura	°C	25,0	29,6	25,0	-	25,2	28,8	25,0	-

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE REMOÇÃO DE COR DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Entre os diferentes ensaios, em nível de bancada, empregando-se as tecnologias de tratamento de coagulação, floculação, sedimentação, oxidação e flotação para remoção de cor da solução teste (dispersões de gelatina e água), destacam-se os seguintes exemplos: 1) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variável de cal e dosagem constante de sulfato de alumínio; 2) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variada de sulfato de alumínio em pH neutro; 3) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variada de sulfato de alumínio em pH alcalino; 4) Oxidação avançada seguida de coagulação, floculação e flotação.

Ensaio 1 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com

Dosagem Variável de Cal e Dosagem Constante de Sulfato de Alumínio

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação, nas seguintes condições: solução teste com temperatura de 25°C e pH igual a 7,62; dosagem variável de solução alcalina (de 0 a 5 mL de cal a 1,2g/L); e dosagem constante de solução coagulante [4mL de Al₂(SO₄)₃.18H₂O a 1,0g/L] em todos os jarros.

Observou-se que a sequência de dosagem crescente da solução de cal seguida de dosagem constante de sulfato de alumínio produziu soluções finais praticamente neutras, com leve tendência de aumento da alcalinidade, como era de se esperar. A baixa remoção de cor e aumento da turbidez parece apontar que o processo de coagulação/floculação não é eficiente, para este tipo de efluente, em pH próximo de 7.

Figura 4: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com dosagem variável de cal e dosagem constante de sulfato de alumínio.

Efluente	Cal (mg/L)	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	-	7,62	178	38,0	-	-
Jarro 1	0,0	2,0	7,23	162	36,8	9,0	3,2
Jarro 2	0,6	2,0	7,19	146	38,3	18,0	-
Efluente tratado Jarro 3	1,2	2,0	7,23	176	38,1	1,1	-
Jarro 4	1,8	2,0	7,27	155	39,0	12,9	-
Jarro 5	2,4	2,0	7,36	165	38,7	7,3	-
Jarro 6	3,0	2,0	7,41	171	38,6	3,9	-

Ensaio 2 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com Dosagem Variada de Sulfato de Alumínio em pH Neutro

Como os resultados experimentais do Ensaio 1 mostraram que a melhor remoção de cor foi em pH próximo de 7,2, decidiu-se manter constante o pH em todos os jarros próximo de 7,2 e desta vez, variar a dosagem de sulfato de alumínio. A Tabela 4 apresenta os resultados do Ensaio 2 para uma solução teste com temperatura de 25°C, mantendo-se pH neutro e variação crescente na dosagem de sulfato de alumínio. Verificou-se que, enquanto a remoção de cor foi praticamente

nula, a remoção de turbidez foi bastante expressiva, em torno de 79 %. Este ensaio demonstrou o quanto a cor é persistente no meio.

Foram realizados quinze outros ensaios de coagulação/floculação/sedimentação, variando-se os valores de pH e as quantidades de coagulante, além de adição de polieletrólitos catiônicos e aniônicos como auxiliares de coagulação, cujos resultados não foram satisfatórios no que se refere à remoção de cor desse tipo de efluente. Novamente, os valores de remoção de cor não foram eficientes em pH próximos à neutralidade.

Tabela 4: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com pH neutro e dosagem variável de sulfato de alumínio.

Efluente	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	7,62	443	399	-	-
Jarro 1	14,0	7,23	424	80,0	4,3	79,9
Jarro 2	15,5	7,19	435	86,5	1,8	78,3
Jarro 3	17,0	7,23	431	84,3	2,7	78,9
Jarro 4	18,0	7,27	428	85,7	3,4	78,5
Jarro 5	19,5	7,36	416	83,5	6,1	79,1
Jarro 6	21,0	7,41	422	82,7	4,7	79,3

Ensaio 3 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com Dosagem Variada de Sulfato de Alumínio em pH Alcalino

No ensaio 3, foi adicionado à solução teste (T = 25°C e pH = 7,35) dosagens crescentes da solução alcalizante (9,41; 9,81; 10,20; 10,30; 10,57 e 10,79mL de solução de cal a 1,2g/L) e dosagens crescentes de solução coagulante (de 1 a 5mL de solução de sulfato

de alumínio a 5g/L), como demonstrado na Tabela 5. Observou-se que em meio alcalino o processo de coagulação/floculação tornou-se mais eficiente para remoção da cor utilizando-se maiores dosagens de coagulante. Entretanto, houve um acréscimo de turbidez. Novamente, este ensaio apontar a dificuldade na remoção da cor desse tipo de efluente, cuja cor produzida por azo-corantes é persistente.

Tabela 5: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com pH alcalino e dosagem variável de sulfato de alumínio.

Efluente	Cal (mg/L)	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	-	7,35	496	469	-	-
Jarro 1	5,6	2,5	4,17	426	472,0	14,1	-
Jarro 2	5,9	5,0	4,05	390	470,0	21,4	-
Jarro 3	6,1	7,5	3,91	378	471,0	23,8	-
Jarro 4	6,2	10,0	3,81	386	474,0	22,2	-
Jarro 5	6,3	12,5	3,79	382	476,0	23,0	-
Jarro 6	6,5	15,0	3,69	312	476,0	37,1	-

Ensaio 4 – Oxidação Avançada Seguida de Coagulação/Floculação/Flotação

Como os valores de eficiência na remoção de cor, obtidos nos ensaios anteriores, foram baixos, optou-se

por um tratamento alternativo de oxidação avançada a fim de promover duas reações: 1) Uma de desestabilização da dispersão de gelatina, que é formada pela sequência repetitiva dos aminoácidos de glicina, prolina e

hidroxiprolina, que dá turbidez devido a afinidade muito grande com a água e por sua configuração helicoidal; e 2) Quebrar a ligação entre o radical químico do grupo cromóforo azo e a estrutura aromática do pigmento, que dá cor ao efluente (Figura 5).

Figura 5: Exemplos de estruturas químicas azo-corantes. a) FD&C Red 33 – azo-corante artificial que confere cor vermelha. b) FD&C Blue 1 – azo-corante artificial que confere cor azul brilhante ligeiramente esverdeado.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos testes de oxidação avançada, empregando-se reação de Fenton, nas seguintes condições: pH = 3; 1,32g de sulfato ferroso como agente catalisador; solução de peróxido de hidrogênio 12%, como agente oxidante; solução de polieletrólito catiônico 0,1%, como agente floculante, e variação do tempo de reação de oxidação de 30 min a 2h. A Figura 6 ilustra o aspecto visual quando se comparam a solução teste antes do tratamento e após o tratamento com processo oxidativo avançado seguido de coagulação, floculação e flotação.

Observou se que o tempo de reação é um fator importante a ser considerado nesse tipo de tecnologia de tratamento de águas residuárias, pois quanto maior

o tempo de contato, maior a eficiência na remoção da cor. Este fator é justificado pelo desencadeamento da reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) ao longo do tempo. Por se tratar de uma reação radicalar em cadeia capaz de produzir radicais livres $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2,80 \text{ V}$), altamente reativos, estes radicais têm o poder de mineralizar as substâncias orgânicas refratárias presentes nos efluentes industriais. Portanto, quanto maior o tempo de contato dos radicais livres formados com a água residuária, maiores as chances de oxidação dos compostos refratários e melhores serão as eficiências de remoção de cor e turbidez. Assim, pode-se constatar que ocorreu uma eficiência na remoção da cor da solução teste em torno de 87,5% e uma elevada eficiência de aproximadamente 98,0% na remoção da turbidez para um tempo de reação de 2 horas.

Figura 6: Comparação visual entre os aspectos físicos antes e depois do tratamento. a) Solução teste antes do tratamento. b) Solução teste após o tratamento com processo oxidativo avançado seguido de coagulação, floculação e sedimentação (Jarro 3, com 2 horas de contato).

Figura 6: Resultados do ensaio de remoção de cor por oxidação avançada seguida de coagulação/floculação/flotação.

Efluente	Sulfato Ferroso (g)	H ₂ O ₂ (g/L)	Tempo de reação (h)	pH	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	-	-	7,69	448	190	-	-
Jarro 1	1,32	2,7	0,5	6,88	240	71,4	46,43	62,42
Jarro 2	1,32	2,7	1	9,50	91	4,88	79,69	97,43
Jarro 3	1,32	2,7	2	8,54	56	3,76	87,50	98,02

CONCLUSÃO

A execução do protocolo de avaliação de desempenho do sistema de tratamento de efluentes industriais permitiu: 1) Revelar a existência de algum componente

não-biodegradável no efluente industrial, por meio da relação DQO/DBO₅ maior que dois; 2) Identificar os azo-corantes como substâncias causadoras da elevada cor e que tornam o efluente resistente ao tratamento

biológico convencional; e 3) Revelar que a glicina, prolina e hidroxiprolina, possivelmente, são os principais responsáveis pela elevada turbidez.

Os ensaios de remoção de cor por meio de coagulação, floculação e sedimentação com utilização de sulfato de alumínio e polieletrólitos, nas condições analisadas, apresentaram-se pouco eficientes na remoção de cor, atingiram no máximo 37% de eficiência, atestando a dificuldade de remoção dos compostos cromóforos presentes no efluente.

Os ensaios de remoção de cor por meio do processo oxidativo avançado, por reação de Fenton, seguido por coagulação, floculação e flotação, nas condições analisadas, foram bastante promissores, com aproximadamente 87,5% de eficiência na remoção de cor.

A realização dos ensaios de remoção de cor de soluções testes, simulando o efluente industrial, em nível de bancada, permitiu propor um tratamento alternativo com uma nova sequência de reatores para melhoramento do desempenho da estação de tratamento de efluentes avaliada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao sócio-diretor da Genix Indústria Farmacêutica Ltda., Ivan da Glória Teixeira; à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Goiás; à Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás; e ao Curso de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás pelo suporte à realização deste trabalho, e à agência financiadora CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida há um dos autores (Neemias C. Fernandes).

BIBLIOGRAFIA

1. Cápsulas duras de gelatina: fabricación. In: Correofarmacêutico.com. **2003**, 1.
2. Araújo, F. V. F.; Macedo, J. A. B.; Rev. Contr. Contam. **2001**, 30 (5), 26.
3. Leal, F. C. T.; Libânio, M.; Rev. Eng. Sanit. Amb. **2002**, 7 (3), 117.
4. Azevedo Netto, M.; *Tratamento de águas de*

Abastecimento, 1 ed, USP: São Paulo, 1966.

5. Di Bernardo, L.; *Métodos e técnicas de tratamento de água*, ABES: Rio de Janeiro, v.1, 1993.
6. Von Sperling, M.; *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, UFMG: Belo Horizonte, 1996.
7. Lopes, M. M. G.; Santiago, M. F.; *Monografia de Especialização*. Universidade Federal de Goiás, Brasil, **2003**.
8. APHA, AWWA, WPCF; *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20th ed., Washington D. C., 1998.
9. Corrêa, L. M., Silva, M. A.; *Tratamento e ensaio de água para consumo*, Unisinos, S. Leopoldo, s.d.
10. Di Bernardo, L., Di Bernardo, A., Centurione Filho, P. L.; *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*, Rima, S. Carlos, **2002**.
11. Souza, K. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2005**.
12. Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústria de Processos Químicos*, 4 ed. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1997.
13. Metcalf & Eddy, Inc.; *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4th. ed. McGraw-Hill: Singapore, 2003.
14. Amigo, N. A.; *Propriedade das normas de lançamento de esgoto*, MS – FOC – ENSP/DSSA: Rio de Janeiro, 1998.
15. Goiás. Lei n. 8.544, de 17 de outubro de 1978. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, Goiânia, 17 dez. **1978**.
16. Braile, P. M, Cavalcanti, J. E. W. A.; *Manual de águas residuárias industriais*, Cetesb: São Paulo, 1993.

Orlene S. Costa^{1*}, Neemias
C. Fernandes², Sérgio
B. Oliveira³, Alessandro
R. Sousa³ & Eduardo Q.
Siqueira⁴

¹Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

²Laboratório Neo Química, Av. DAIA Qd. 2A s/n. Anápolis, GO, Brasil.

³Química, IF-GO, Rua 75, n. 46, Setor Central, CEP 74055-110. Goiânia, GO, Brasil.

⁴Escola de Engenharia Civil, UFG, Praça Universitária s/n. Setor Universitário, CEP 74605-220.

*E-mail: orlene_costa@yahoo.com.br