



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciência

Faculdade de Engenharia

Luciana Nicodemos Salles

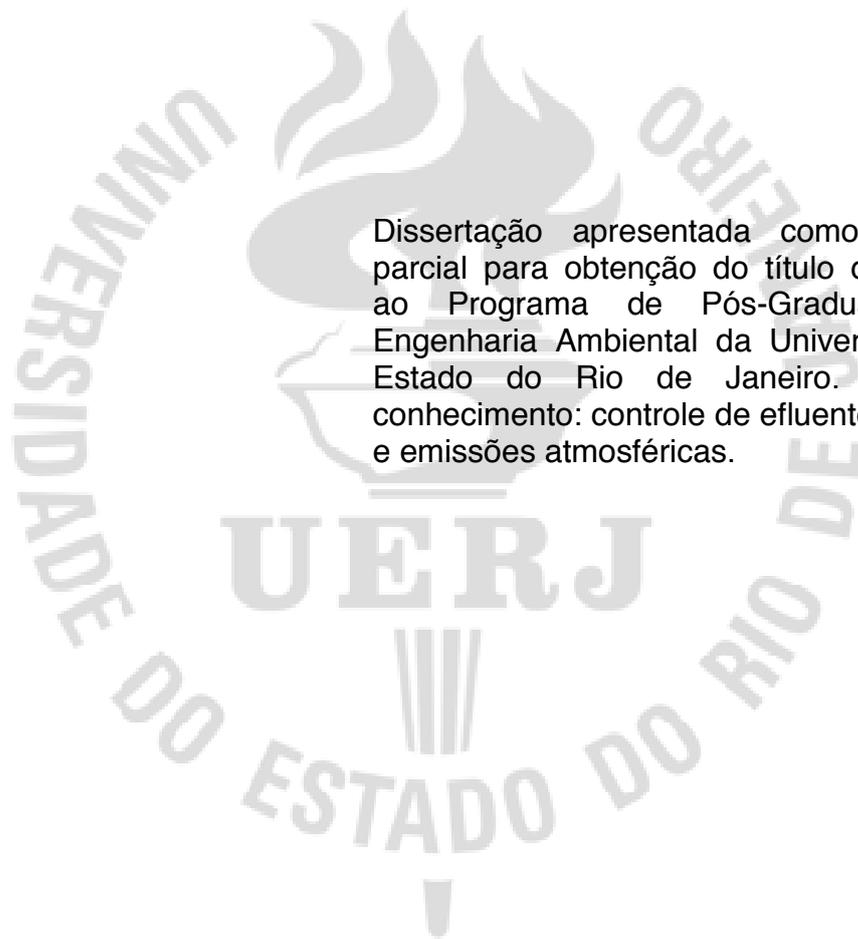
**Proposta de metodologia para operação estável de reatores  
anaeróbios em indústrias de refrigerantes**

Rio de Janeiro

2012

Luciana Nicodemos Salles

**Proposta de metodologia para operação estável de reatores anaeróbios  
em indústrias de refrigerantes**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de conhecimento: controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano  
Coorientador: Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho

Rio de Janeiro

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S168 Salles, Luciana Nicodemos.  
Proposta de metodologia para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de refrigerantes/ Luciana Nicodemos Salles. – 2012.  
134f.

Orientador: Gandhi Giordano.  
Coorientador: Olavo Barbosa Filho.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Reatores anaeróbios - Dissertação. 3. Tratamento de efluentes - Dissertação. I. Giordano, Gandhi. II. Barbosa Filho, Olavo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 628.16.098.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Luciana Nicodemos Salles

**Proposta de metodologia para operação estável de reatores anaeróbios  
em indústrias de refrigerantes**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de conhecimento: controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Aprovado em

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Orientador)  
Faculdade de Engenharia da UERJ

---

Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho (Coorientador)  
Faculdade de Engenharia da UERJ

---

Prof. Dr. Odir Clécio da Cruz Roque  
Faculdade de Engenharia da UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lidia Yokoyama  
Escola de Química da UFRJ

Rio de Janeiro

2012

## DEDICATÓRIA

Ao meu marido, André, aos meus filhos, Mariana e Leonardo, ao meu pai, Antonio e aos meus sogros, Manoel e Luci Léia.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Gandhi Giordano, pela orientação e incentivo, fundamentais para a elaboração deste trabalho.

À Prof. Daniele Maia Bila, pelo apoio oferecido na realização das análises no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/UERJ).

À Cecília Lafayette, pelo incentivo e compreensão.

Ao Abílio Silva e à Andréa Castro, pela amizade que vai além do trabalho, e pela ajuda, sempre que foi necessária.

À minha equipe de trabalho, em especial à Andressa de Souza, Luciana Perrota, Hilton Pinto e Thais Good, pelo carinho e suporte, mesmo nos momentos em que estive ausente.

Ao João Luis Reis e Ronaldo Barbosa, da Guanabara Engenharia, pelos ensinamentos passados a mim no dia-a-dia da fábrica.

À todos que colaboraram de alguma forma na realização deste trabalho.

## RESUMO

SALLES, Luciana Nicodemos. *Proposta de metodologia para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de refrigerantes*. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Embora seja crescente a utilização de reatores anaeróbios no tratamento de efluentes nas indústrias de refrigerantes, algumas características desta tecnologia ainda comprometem o desempenho, a estabilidade e a confiabilidade do processo, acarretando no aumento dos custos operacionais necessários para garantir a qualidade do efluente tratado, em adequação à todas as exigências legais. Dentre estas características destaca-se a vulnerabilidade do lodo anaeróbio a choques de produtos químicos. O presente trabalho propõe uma metodologia, baseada no método *PDCA*, com o objetivo de prevenir impactos negativos sobre o reator anaeróbio, através da identificação dos resíduos químicos gerados pela fábrica de refrigerantes, assim como a sua classificação, quanto a frequência de descartes e a severidade do impacto sobre a atividade dos microorganismos anaeróbios. O estudo mostrou, através da redução de DQO (Demanda Química de Oxigênio), quais produtos químicos apresentaram maior inibição sobre o lodo anaeróbio, possibilitando à fábrica direcionar ações de controle e contingência, além de pré-requisitos operacionais.

Palavras-chave: Anaeróbio; Efluentes; *PDCA*; Operação de reatores; Refrigerantes.

## ABSTRACT

SALLES, Luciana Nicodemos. *Proposed methodology for stable operation of anaerobic reactors on soft drinks industries*. 2012. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Although increasing the use of anaerobic reactors in the treatment of industrial effluents in soft drink industries, some features of this technology still undermine the performance, stability and reliability of the process, leading to increase operating costs required to ensure the quality of the treated effluent, suitability to legal requirements. Among these characteristics highlight the vulnerability of anaerobic sludge to chemical shocks. The present work proposes a methodology, based on the PDCA method in order to prevent negative impacts on the anaerobic reactor, by identifying the chemical wastes generated by the factory of soft drinks, as well as their classification, as the frequency of discharges and the severity of impact on the activity of anaerobic microorganisms. The study showed, through the reduction of COD (Chemical Oxygen Demand), which chemicals have greater inhibition on the anaerobic sludge, enabling to factory direct control actions and contingency operational prerequisites as well.

Keywords: Anaerobic. Wastewater. *PDCA*. Reactor operation. Soft drinks.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Evolução das características do efluente da indústria de refrigerantes.....	20
Figura 2	Fluxograma simplificado do processo de fabricação de refrigerantes.....	22
Figura 3	Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes.....	27
Figura 4	Rota metabólica e principais grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	34
Figura 5	Consumo de substrato (glicose) em teste de atividade acidogênica <i>versus</i> a concentração de agente inibitório.....	45
Figura 6	Geração de metano em teste de atividade metanogênica <i>versus</i> a concentração de agente inibitório (LAS 0 a 50 ppm).....	46
Figura 7	Imagem da superfície de um grânulo anaeróbio, através de microscopia eletrônica de varredura.....	48
Figura 8	Imagem da estrutura interna do grânulo anaeróbio.....	48
Figura 9	Tipos de sistemas anaeróbios de alta taxa.....	49
Figura 10	Reator <i>UASB</i> ( <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> ).....	54
Figura 11	Reator <i>IC</i> ( <i>Internal Circulation</i> ).....	55
Figura 12	Esquema da metodologia proposta para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de refrigerantes.....	58

Figura 13	Esquema sobre o método <i>PDCA</i> .....	60
Figura 14	Amostra de lodo anaeróbio, proveniente do reator de recirculação interna da indústria de refrigerantes.....	63
Figura 15	Representação simplificada dos métodos de análise de sólidos.....	64
Figura 16	Amostra de lodo anaeróbio, após secagem em placa de aquecimento, a 100°C, para determinação da concentração de sólidos totais (ST).....	64
Figura 17	Aparato experimental para avaliação da degradação anaeróbia.....	68
Figura 18	Foto do aparato experimental montado no laboratório de Engenharia Sanitária/UERJ.....	69
Figura 19	Metodologia para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de refrigerantes, baseada no método <i>PDCA</i> .....	76
Figura 20	Matriz que correlaciona ocorrência versus severidade, para classificação dos resíduos líquidos descartados, quanto ao impacto sobre a atividade do lodo anaeróbio.....	80
Figura 21	Fluxograma proposto para elaboração do plano de ação, direcionado conforme a classificação na matriz de ocorrência <i>versus</i> severidade.....	83
Figura 22	Formulário preenchido, utilizado na etapa de identificação.....	87
Figura 23	Histórico consolidado da vazão do efluente industrial bruto, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes.....	88

Figura 24	Histórico consolidado do pH do efluente industrial bruto, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes.....	89
Figura 25	Histórico consolidado da temperatura do efluente industrial bruto, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes.....	90
Figura 26	Histograma construído com os dados de temperatura do afluente da estação de tratamento de efluentes.....	91
Figura 27	Histórico consolidado da DQO do efluente industrial bruto, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes.....	91
Figura 28	Histórico consolidado do consumo de detergente para lavagem de garrafas na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês.....	92
Figura 29	Histórico consolidado do consumo de policloreto de alumínio na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês.....	93
Figura 30	Histórico consolidado do consumo de detergente para sanitização na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês.....	93
Figura 31	Histórico consolidado do consumo de lubrificante de esteira na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês.....	94
Figura 32	Média de consumo no ano de 2010, por produto químico.....	94
Figura 33	Resultados do % de redução de DQO para cada produto químico estudado.....	98

Figura 34	Resultados do % AME em relação à AME do frasco em branco, para cada produto químico estudado.....	98
Figura 35	Fotos das alíquotas retiradas dos frascos de reação, após o período de incubação, para demonstração da coagulação de partículas em suspensão, quando foi adicionado o policloreto de alumínio.....	100
Figura 36	Matriz de ocorrência <i>versus</i> severidade.....	101
Figura 37	Plano de ação para o produto químico: policloreto de alumínio.....	103
Figura 38	Plano de ação para o produto químico: detergente para lavagem de garrafas.....	104
Figura 39	Plano de ação para o produto químico: lubrificante de esteira.....	105
Figura 40	Plano de ação para o produto químico: detergente para sanitização.....	106
Figura 41	Formulário para acompanhamento de indicadores (fase <i>Check</i> ).....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Caracterização de efluentes de indústria de refrigerante de São Paulo (ano: 2005).....	26
Tabela 2	Limitações da digestão anaeróbia.....	38
Tabela 3	Comparação energética de reações que ocorrem na degradação anaeróbia.....	40
Tabela 4	Comparação de parâmetros entre o sistema aeróbio de lodos ativados e o reator anaeróbio <i>IC</i> .....	53
Tabela 5	Dados comparativos entre os reatores anaeróbios <i>UASB</i> e <i>IC</i> .....	57
Tabela 6	Produtos químicos avaliados na análise experimental.....	65
Tabela 7	Levantamento dos produtos químicos enviados para a estação de tratamento de efluentes, realizado na etapa de observação.....	95
Tabela 8	Resultados das análises de sólidos do lodo biológico anaeróbio.....	97
Tabela 9	Composição dos frascos de reação para as análises experimentais.....	97
Tabela 10	Resultados de ocorrência e severidade.....	101

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1</b>	<b>CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Indústria de refrigerantes.....</b>	<b>21</b>
2.2.1	<u>Descrição do processo de produção de refrigerantes.....</u>	21
2.2.2	<u>Características do efluente enviado para a estação de tratamento.....</u>	25
2.2.3	<u>Descrição do processo de tratamento de efluentes.....</u>	26
2.2.3.1	Gradeamento primário e peneira mecânica.....	27
2.2.3.2	Caixa separadora de areia e óleo.....	28
2.2.3.3	Tanque de equalização.....	28
2.2.3.4	Etapas biológicas – remoção de DBO/DQO.....	29
2.2.3.5	Flotador.....	30
2.2.4	<u>Dificuldades operacionais enfrentadas pela equipe de operação da estação de tratamento de efluentes.....</u>	31
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Princípios da digestão anaeróbia.....</b>	<b>33</b>
3.1.1	<u>Rotas do processo biológico.....</u>	33
3.1.1.1	Hidrólise e acidogênese.....	35
3.1.1.2	Acetogênese.....	35
3.1.1.3	Metanogênese.....	36
3.1.2	<u>Parâmetros biocinéticos.....</u>	37
3.1.2.1	Limitações cinéticas.....	38
3.1.2.2	Limitações termodinâmicas.....	39
3.1.3	<u>Substâncias e condições inibidoras.....</u>	40
3.1.3.1	Introdução.....	40
3.1.3.2	Nutrientes e micronutrientes.....	41
3.1.3.3	Temperatura.....	41

3.1.3.4	pH – Potencial Hidrogeniônico.....	42
3.1.3.5	Substâncias tóxicas.....	43
3.1.3.6	Surfactantes.....	43
3.1.4	<u>Características do lodo anaeróbio</u> .....	47
<b>3.2</b>	<b>Reatores anaeróbios.....</b>	<b>48</b>
3.2.1	<u>Introdução</u> .....	48
3.2.1.1	Vantagens.....	50
3.2.1.2	Desvantagens.....	51
3.2.2	<u>Reator UASB</u> .....	53
3.2.3	<u>Reator de recirculação interna (IC)</u> .....	55
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2</b>	<b>Método PDCA.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3</b>	<b>Metodologia experimental.....</b>	<b>61</b>
4.3.1	<u>Introdução</u> .....	61
4.3.2	<u>Coleta e tipo de lodo biológico utilizado</u> .....	62
4.3.3	<u>Produtos químicos testados</u> .....	65
4.3.4	<u>Equipamentos e materiais utilizados</u> .....	66
4.3.5	<u>Montagem do experimento</u> .....	67
4.3.6	<u>Procedimento experimental</u> .....	70
4.3.7	<u>Fórmulas para cálculo</u> .....	73
<b>4.4</b>	<b>Metodologia proposta para operação estável de reatores anaeróbios, em indústrias de refrigerantes.....</b>	<b>75</b>
4.4.1	<u>P – Plan</u> .....	76
4.4.1.1	Fase: Identificação do problema.....	76
4.4.1.2	Fase: Observação.....	77
4.4.1.3	Fase: Análise.....	79
4.4.1.4	Fase: Plano de ação.....	80
4.4.2	<u>D – Do</u> .....	83
4.4.3	<u>C – Check</u> .....	84
4.4.4	<u>A – Act</u> .....	85

<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>86</b>
<b>5.1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>86</b>
<b>5.2</b>	<b>Identificação</b> .....	<b>86</b>
5.2.1	<u>Características da estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes</u> .....	86
5.2.2	<u>Histórico da qualidade do afluente da estação de tratamento</u> .....	88
<b>5.3</b>	<b>Observação</b> .....	<b>92</b>
5.3.1	<u>Levantamento do consumo e das características dos descartes de produtos químicos</u> .....	92
5.3.2	<u>Avaliação da severidade do impacto do produto químico sobre o lodo anaeróbio</u> .....	96
<b>5.4</b>	<b>Análise</b> .....	<b>100</b>
5.4.1	<u>Matriz de ocorrência versus severidade</u> .....	100
<b>5.5</b>	<b>Plano de ação</b> .....	<b>102</b>
5.5.1	<u>Detalhamento das ações</u> .....	102
<b>5.6</b>	<b>Verificação</b> .....	<b>107</b>
5.6.1	<u>Proposta de indicadores para acompanhamento</u> .....	107
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>109</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>111</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>115</b>

## INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais, devido às diversas vantagens que apresentam em relação às demais tecnologias disponíveis para degradação e redução da matéria orgânica. Dentre as vantagens, pode-se destacar a menor ocupação de área para sua instalação e tratamento de elevadas concentrações de matéria orgânica. As tecnologias anaeróbias mais utilizadas em indústrias de refrigerantes são os sistemas de alta taxa com crescimento disperso - UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e IC (*Internal Circulation* ou Recirculação Interna), sendo que o segundo pode ser considerado uma variação do primeiro, porém com maior eficiência, quando submetido a elevadas cargas orgânicas.

O desempenho do processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica é influenciado principalmente pela temperatura, pelo pH e pela concentração de substâncias tóxicas. O desequilíbrio destes parâmetros pode comprometer a manutenção da vida microbiana no interior do reator, que é formada por diversos grupos de micro-organismos. Um destes grupos é composto pelas Arqueas metanogênicas que destacam-se pelo seu papel fundamental na remoção da matéria orgânica, porém apresentam reduzida taxa de crescimento, fazendo com que, quando o reator é impactado por choques de produtos químicos ou outras condições adversas, sua regeneração é relativamente lenta.

Apesar de todas as recomendações passadas pelos fornecedores dos equipamentos (reatores anaeróbios) sobre os cuidados exigidos nas operações que utilizam a tecnologia anaeróbia para tratar seus efluentes líquidos, o que se observa é a instabilidade operacional destas estações instaladas nas indústrias de refrigerantes, que apresentam oscilações em relação ao seu desempenho. Esta instabilidade deve-se, em muitos casos, à dinâmica de descartes de resíduos líquidos que possuem efeito inibitório sobre o lodo anaeróbio, pela área de produção de refrigerantes.

Diante disso, torna-se útil uma metodologia preventiva, com ferramentas de identificação e controle de substâncias e condições nocivas

ao lodo anaeróbio, que contemple ações de contingência para os casos em que não for possível evitar o envio de tais substâncias para a estação de tratamento de efluentes.

Conhecer o que é gerado pela fábrica (resíduos líquidos) e é nocivo para o lodo anaeróbio é fundamental para a implantação destas ferramentas. Para isso, é proposta a utilização da análise de atividade metanogênica específica (AME), que servirá como indicador do impacto de cada resíduo químico gerado pela fábrica. Tal avaliação já foi proposta por Chaves e Báez (2003) como uma forma de medir o potencial de toxicidade das águas residuais.

A partir do mapeamento dos resíduos gerados pela fábrica, da mensuração de sua severidade sobre a atividade do lodo anaeróbio e da observação das ocorrências de descartes, acredita-se ser possível estabelecer medidas de controle e alertas, de forma a evitar a perda de eficiência ou a morte do lodo presente no reator anaeróbio.

Tal proposta também está alinhada com o modelo de gestão apresentado pela norma ISO 14.001 que trata, em um de seus capítulos, sobre o item de Prevenção da Poluição, e com o conceito de Produção Mais Limpa, que se baseia no Princípio da Precaução (FREITAS, 2005).

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver uma metodologia que auxilie na operação estável de reatores anaeróbios, em estações de tratamento de efluentes industriais oriundos da fabricação de refrigerantes, minimizando as perdas operacionais, financeiras e ambientais.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Elaborar uma metodologia baseada no método de solução de problemas amplamente difundido no meio industrial, conhecido como *PDCA* (*Plan, Do, Check and Act*), que será abordado na seção 4.2. O método *PDCA* auxilia na organização das ferramentas e no entendimento da metodologia.

- Desenvolver uma metodologia replicável a qualquer indústria de refrigerantes que possua reator anaeróbio em sua estação de tratamento de efluentes.
- Utilizar métodos de baixa complexidade e custo, viabilizando a sua implantação, independente da escala e do porte da indústria.
- Testar o procedimento experimental proposto como indicador de toxicidade de produtos químicos sobre o lodo anaeróbio.
- Reunir informações que contribuam para o conhecimento das operações de reatores anaeróbios, através de revisão bibliográfica.

Vale lembrar que existem na literatura, métodos de avaliação da toxicidade de substâncias sobre micro-organismos e modelos matemáticos para mensuração do poder inibitório de tais compostos, porém não é objetivo deste trabalho a aplicação de tais métodos e modelos, uma vez que a ideia é elaborar um protocolo de análise comparativa (entre os diversos tipos de resíduos líquidos gerados pela indústria) de baixa complexidade e baixo custo, viabilizando sua implantação em laboratórios de controle de estações de tratamento de efluentes de qualquer porte.

## **1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA**

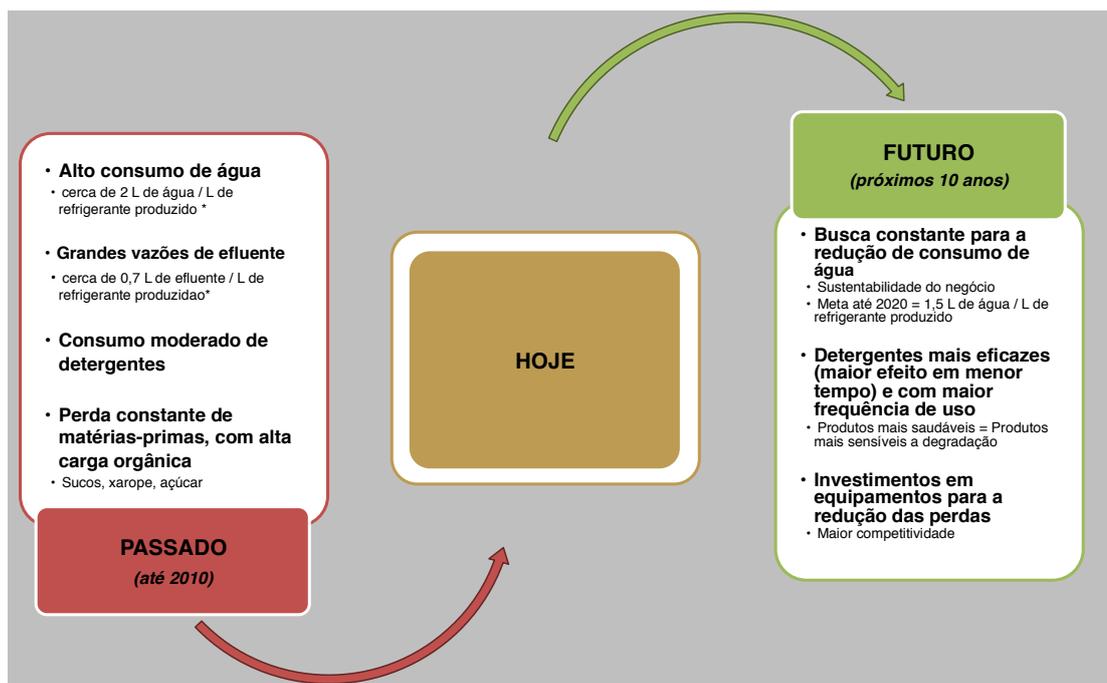
### **1.1. Introdução**

Como a principal matéria-prima do refrigerante é a água, as indústrias deste ramo vêm constantemente buscando oportunidades para redução do consumo deste insumo, eliminando cada vez mais a sua necessidade em atividades denominadas “não nobres”, como lubrificação e resfriamento de equipamentos, limpeza de máquinas e piso. Iniciativas de reaproveitamento de água são frequentemente estudadas com este fim.

Paralelamente às ações para redução do consumo de água, modernizações e melhorias são implantadas para eliminação das fontes de perdas de outras matérias-primas, como açúcar e xarope, por exemplo. Estes insumos normalmente são muito caros e, ao serem descartados para a estação de tratamento, carregam organicamente o efluente, devido às suas características, aumentando ainda mais os custos das operações.

Outra tendência das indústrias de refrigerantes é a de reduzir os conservantes dos seus produtos, como forma de atender às expectativas dos consumidores que buscam por alimentos mais saudáveis. Para fabricação de produtos com poucos conservantes, as rotinas de limpeza e sanitização de equipamentos e das salas de processo tornam-se mais frequentes e exigem produtos biocidas (detergentes) mais eficazes, como forma de controlar e eliminar possíveis pontos de contaminação. Muitas vezes, a formulação destes detergentes não é informada pelo fornecedor, nem tão pouco sua biodegradabilidade é avaliada pelo corpo gerencial, como fator decisório sobre o uso do produto químico no processo de produção. Com isso, é comum que uma ação de melhoria nos resultados qualitativos da produção de refrigerantes ocasione em um grande problema para a estação de tratamento de efluentes.

Diante deste cenário, a vazão e as características do efluente das indústrias de refrigerantes têm sido modificadas ao longo dos anos, conforme ilustrado na **Figura 1**.



**Figura 1** – Evolução das características do efluente indústria de refrigerantes.

\* Valores obtidos na indústria de refrigerantes estudada.

A ilustração da **Figura 1** demonstra que as estações de tratamento das indústrias de refrigerantes passarão a receber:

- Efluentes em menor vazão, devido à redução do uso e descarte de água, aumentando a concentração dos poluentes presentes nos resíduos industriais;
- Maior volume de detergentes e com maior poder biocida, devido ao aumento da rotina de sanitizações das linhas de produção, consequência da redução de conservantes nos refrigerantes;

- Menor concentração de matéria orgânica, resultante dos investimentos e melhorias aplicados ao processo produtivo que acarretarão na eliminação das perdas de açúcar, sucos e xarope.

O que se observa é que as estações de tratamento usualmente encontradas em indústrias de refrigerantes não foram projetadas para receber efluentes com estas características e, por este motivo, terão seus rendimentos e operações frequentemente impactados.

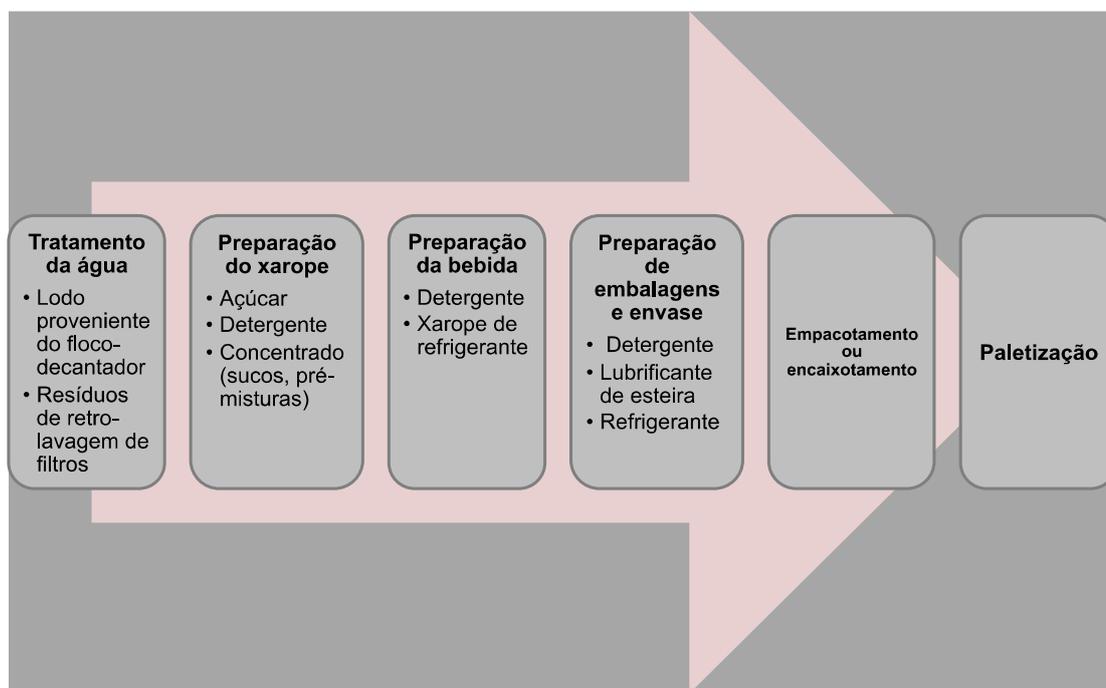
Este trabalho visa oferecer uma ferramenta de prevenção a estes impactos, mas é recomendável que um estudo em médio prazo seja desenvolvido, para avaliar se serão necessárias alterações de projeto nas estações, considerando inclusive, a possibilidade de instalação de etapas não previstas no projeto original, para remoção de contaminantes novos ou em faixas de concentração não antes detectadas. Além disso, cada estação de tratamento de efluentes deve ser avaliada quanto aos diversos fatores que impactam em seu desempenho, envolvendo, além das cargas orgânica e hidráulica, outras características nem sempre diretamente mensuráveis (OLIVEIRA e VON SPERLING, 2005).

## **1.2. Indústria de refrigerantes**

### **1.2.1. Descrição do processo de produção de refrigerantes**

As características das indústrias de refrigerantes são bastante similares, variando apenas com relação à modernidade da tecnologia empregada no processo de fabricação e das embalagens utilizadas (alumínio, vidro ou plástica). Os insumos e matérias-primas utilizados, as etapas de fabricação e, por consequência, os resíduos gerados são de características muito parecidas, o que auxilia na difusão da metodologia proposta.

O processo de fabricação de refrigerantes pode ser demonstrado, de maneira simplificada, conforme o fluxograma da **Figura 2**, no qual estão destacados os principais resíduos líquidos gerados.



**Figura 2** – Fluxograma simplificado do processo de fabricação de refrigerantes, demonstrando as principais etapas e resíduos líquidos gerados.

O processo de fabricação inicia-se na estação de tratamento de água, onde ocorrem etapas de desinfecção, clarificação e descloração da água considerada bruta (água subterrânea, superficial ou proveniente da rede pública de abastecimento), para adequação dos parâmetros qualitativos exigidos para a produção de refrigerantes. Nestas etapas são gerados alguns resíduos líquidos, que posteriormente são encaminhados para a estação de tratamento de efluentes. Os resíduos gerados pela estação de tratamento de água da indústria de refrigerantes estudada são:

- Lodo proveniente da etapa de floco-decantação, oriundos da água bruta, e que foram coagulados, floculados e sedimentaram, através da dosagem de produto químico apropriado (a indústria estudada utiliza poli-cloreto de alumínio, mais conhecido como *PAC*);

- Materiais retidos nos filtros de areia e carvão, que são desprendidos durante a rotina de retro-lavagem (passagem de água em fluxo inverso ao fluxo normal da estação de tratamento).

A segunda etapa do processo de fabricação de refrigerantes é a preparação do xarope, na qual são acrescentados à água tratada: açúcar, sucos, flavorizantes e estabilizantes (SANTOS; MIRANDA, 2005, p27), contemplando operações de dissolução, filtração e mistura dos insumos, para envio às salas de envase. Os resíduos líquidos gerados frequentemente nesta etapa são:

- Açúcar dissolvido em água, proveniente de retro-lavagens dos filtros de areia e carvão, ou regeneração de colunas de troca-iônica ou por perdas do processo (descarte de xarope fora da especificação requerida, por exemplo);
- Detergentes utilizados na limpeza e na sanitização de tanques e tubulações, fundamentais para assegurar a segurança alimentar dos refrigerantes produzidos, evitando a proliferação de micro-organismos causadores da deterioração do produto final ou que poderão alterar a qualidade requisitada aos produtos.
- Concentrados de refrigerantes, contendo sucos de frutas e demais matérias-primas formuladas para fabricação do produto final, que poderão ser perdidos durante o processo de fabricação, devido a falhas de processo.

Paralelamente à produção da bebida (refrigerante), as embalagens são preparadas para serem envasadas, dependendo do seu tipo. As embalagens não retornáveis (que são descartadas pelos consumidores após ingerirem o refrigerante) são enxaguadas com água clorada para remoção de impurezas

que possam estar presentes no caminho do silo de armazenagem de embalagens até a máquina enchedora. Enquanto que, as embalagens retornáveis passam por uma seleção para verificação de sua integridade (se não estão rachadas, trincadas ou quebradas) e em seguida, são lavadas a quente, em solução a base de NaOH. Devido ao acúmulo de sujidades no interior da lavadora de garrafas, a solução presente nos tanques de lavagem é constantemente trocada, para manutenção das condições ideais de limpeza. Este resíduo líquido é encaminhado à estação de tratamento de efluentes.

Além do resíduo proveniente das lavadoras de garrafas, as salas de envase geram:

- Refrigerante proveniente de perdas do processo, por falhas de equipamentos ou vazamentos durante o enchimento das embalagens;
- Detergente oriundo da rotina de limpeza e sanitização de tanques, tubulações e enchedora, necessários para a assepsia dos equipamentos de envase, que têm contato direto ou indireto com a bebida;
- Lubrificante de esteira utilizado para permitir e facilitar o transporte das embalagens ao longo da linha de produção, sendo dosado nas esteiras, evitando o tombamento das embalagens.

Vale ressaltar que a disciplina operacional é um diferencial na redução de descartes dos resíduos citados nesta seção. O cumprimento dos procedimentos operacionais padronizados resultará em melhores resultados, tanto para a produção dentro dos custos esperados, quanto para o desempenho do tratamento de efluentes. Se as equipes operacionais negligenciarem as práticas recomendadas nos procedimentos, certamente

problemas serão identificados pela equipe da estação de tratamento de efluentes.

As etapas seguintes são denominadas “secas” por não consumirem água ou gerarem efluentes líquidos, envolvendo somente o empacotamento e o empilhamento dos produtos acabados.

### 1.2.2. Características do efluente enviado para a estação de tratamento

Conforme a descrição na seção 2.2.1, os efluentes líquidos da indústria de refrigerantes são provenientes, em sua maior parte, dos descartes das lavadoras, etapas de sanitização de equipamentos e perdas de matérias-primas e produtos (bebidas).

Tais descartes conferem ao efluente recebido pela estação de tratamento, características como: pH elevado, alta carga orgânica e alta vazão, que poderão variar conforme a tecnologia empregada na produção e o tipo de embalagem utilizada (retornável ou descartável).

Santos e Ribeiro (2005) reuniram os valores de alguns parâmetros medidos em indústrias de refrigerantes de São Paulo, apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1** – Caracterização de efluentes de indústria de refrigerantes de São Paulo (ano: 1985). Adaptado de Santos; Ribeiro (São Paulo, 2005).

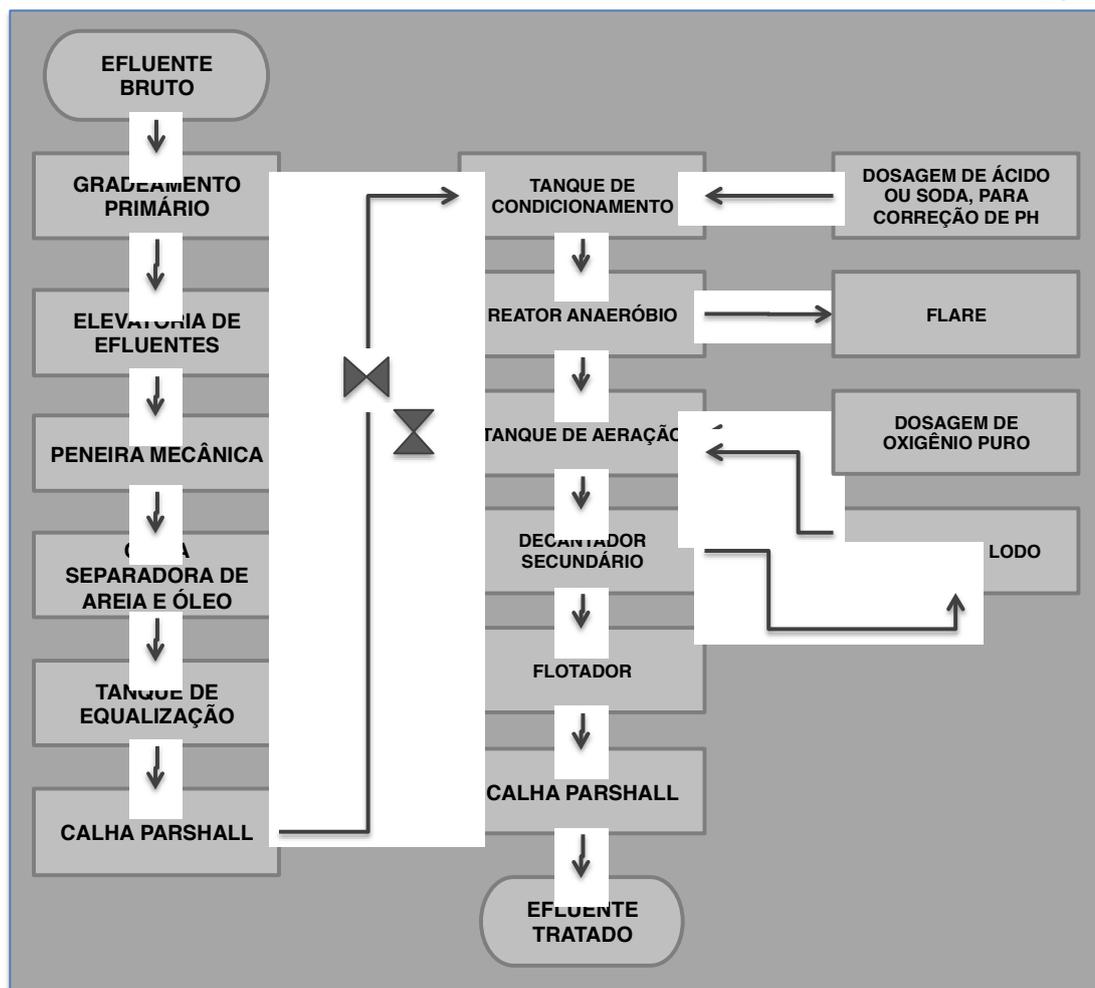
PARÂMETRO	UNIDADE	VALORES
DBO	mg/L	940 - 1.335
DQO	mg/L	1.616 - 3.434
Sólidos Totais (ST)	mg/L	1.704 - 2.210
Sólidos Totais Voláteis (STV)	mg/L	1.292 - 1.724
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg/L	236 - 655
Nitrogênio Kjeh Total	mg/L	22 - 49
Fosfato Total	mg/L	4 - 13
Surfactantes	mg/L	0,22 - 0,80
Óleos e graxas	mg/L	69 - 115
pH	-	8 - 12,3
Temperatura	°C	28 - 35

Vale ressaltar que, apesar das informações relatadas por Santos e Ribeiro (2005), foram evidenciados valores de DQO de até 7.000 mg/L na indústria de refrigerantes estudada.

### 1.2.3. Descrição do processo de tratamento de efluentes

A proposta deste projeto se baseou em uma indústria de refrigerantes com capacidade de produção de 80 milhões de litros de bebidas por mês. A estação de tratamento de efluentes da referida indústria possui capacidade para tratar até 65 m<sup>3</sup>/h e 11.232 kg de DQO/dia, somando-se as capacidades das etapas anaeróbias e aeróbias do tratamento biológico.

O fluxograma com todas as etapas da estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada encontra-se demonstrado na **Figura 3**.



**Figura 3** – Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes.

Nos tópicos a seguir, estarão descritas as etapas do tratamento de efluentes presentes na indústria de refrigerantes.

### 1.2.3.1 Gradeamento primário e peneira mecânica

Apesar de todos os ralos e canaletas existentes nos pisos das salas de produção possuírem telas ou cestos perfurados, alguns resíduos sólidos chegam na estação de tratamento, junto com o efluente líquido. Normalmente são canudos, tampas, embalagens plásticas e pedaços de vidro, carregados pelos enxágues da lavadora de embalagens retornáveis. Para evitar que estes sólidos se prendam em motores e prejudiquem o desempenho do

processo biológico, a primeira etapa da estação de tratamento é o gradeamento primário (tratamento preliminar), composto por uma tela removível. Os sólidos menores, que não ficaram retidos no gradeamento, são removidos pela peneira mecânica, que pode ser fixa ou rotativa.

Os sólidos retidos no gradeamento e na peneira mecânica precisam ser retirados manualmente e dispostos como resíduos não recicláveis, devido aos diversos materiais presentes e ao contato com o efluente.

#### 1.2.3.2 Caixa separadora de areia e óleo

Durante a fabricação de refrigerantes não há expressiva geração de resíduo oleoso. Nas áreas que geram resíduos oleosos em maiores quantidades, como cozinha e área de manutenção, são instaladas caixas separadoras de óleo próximas aos pontos de uso deste material. Porém, considerando que existem outras fontes menores deste resíduo, é utilizada uma caixa separadora de areia e óleo na entrada da estação de tratamento de efluentes, evitando desta maneira, o carreamento deste material para as etapas biológicas do tratamento.

Além do óleo, esta etapa remove partículas sólidas em suspensão que possuem densidade suficiente para sedimentar, reduzindo a carga orgânica e inorgânica do efluente que será tratado nas etapas seguintes.

#### 1.2.3.3 Tanque de equalização

O pH do efluente bruto gerado pela indústria de refrigerantes pode variar conforme o número de linhas de produção que utilizem embalagens retornáveis. Isto ocorre porque, apesar do resíduo de xarope e de bebida apresentar pH em torno de 3, o uso de NaOH nas lavadoras de garrafas retornáveis pode levar o pH para próximo de 11. Como os descartes da lavadora normalmente apresentam uma alta vazão, recomenda-se a instalação de um tanque de equalização antes do processo biológico para contenção desta corrente, antes da entrada na estação. O tanque de

equalização é bastante utilizado, pois, além do pH, é capaz de evitar choques de produtos químicos, temperatura e carga orgânica sobre o processo biológico, permitindo a atuação da equipe técnica da estação de tratamento de efluentes nestes eventos.

O monitoramento do pH antes da entrada do processo biológico é requisito básico para o bom desempenho do tratamento. Choques de pH podem inibir e até matar os micro-organismos. Para evitar este problema, são realizadas correções do pH, com o uso de ácido ou de soda, no tanque de equalização antes do reator anaeróbio.

Apesar da temperatura do efluente da indústria de refrigerantes não ser elevada, pois a única corrente aquecida é a da lavadora de embalagens, que opera com temperatura em torno de 40°C, o tanque de equalização também serve para atenuar choques de temperatura.

#### 1.2.3.4 Etapas biológicas – remoção de DBO / DQO

A carga orgânica recebida na estação de tratamento vem das matérias-primas do refrigerante (açúcar, xarope e concentrados) e pode variar conforme o desempenho das linhas de produção – quanto menores as perdas do processo, menor a quantidade de resíduos enviados para a estação. Os equipamentos mais modernos contam com automação e tecnologias suficientes para gerar resíduos líquidos próximos a zero.

Para remoção da matéria orgânica presente no efluente, nas concentrações apresentadas na **Tabela 1**, usam-se normalmente processos anaeróbios e aeróbios combinados, que demonstram boa eficiência, sendo capazes de enquadrar o efluente final nos parâmetros exigidos pelos órgãos ambientais.

A tecnologia utilizada nos reatores anaeróbios está melhor descrita na seção 3.2.

O equipamento anaeróbio utilizado na indústria de refrigerantes estudada é o reator *IC (Internal Circulation)*, cuja operação será melhor detalhada na seção 3.2.3.

Vale lembrar que o processo anaeróbio gera biogás, composto de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e, eventualmente,  $\text{H}_2\text{S}$ , que deve ser queimado ou recolhido, evitando a poluição atmosférica.

O processo aeróbio mais utilizado nas indústrias de refrigerantes é o de lodos ativados, para degradação da matéria orgânica residual da etapa anaeróbia. A aeração da indústria estudada é gerada por aeradores superficiais, com a opção de complementação com oxigênio puro, como fonte de energia para os micro-organismos.

Atualmente, algumas indústrias de bebidas estão adotando a utilização de processo de *MBR* para melhorar a qualidade do efluente após o processo aeróbio e/ou aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica, através da retenção da biomassa carregada pelo efluente.

O lodo biológico anaeróbio tem alto valor de mercado e pode ser comercializado para outras indústrias com reator anaeróbio em implantação (em partida) ou que tiveram perda de biomassa no reator. Já o lodo aeróbio, precisa ser analisado para caracterização e, conforme resultado da análise, ser disposto de maneira adequada.

A operação inadequada das etapas biológicas poderá acarretar em geração de odor desagradável, originado na etapa anaeróbia (presença de sulfato no efluente, gerando  $\text{H}_2\text{S}$ ) ou aeróbia (pouca oxigenação do meio, ocasionando a morte da biomassa).

#### 1.2.3.5 Flotador

Devido à composição do xarope para fabricação dos refrigerantes, dos detergentes utilizados e da legislação local, torna-se necessária a instalação de etapas para remoção de fósforo. Esta remoção ocorre através de tratamento físico-químico – adição de substâncias coagulantes - e retenção do lodo formado, pela injeção de ar comprimido em pequenas bolhas, fazendo com que o lodo químico formado seja coletado por escumadeiras rotativas.

#### 1.2.4. Dificuldades operacionais enfrentadas pela equipe de operação da estação de tratamento de efluentes

Além da preocupação com a possibilidade de acontecerem alterações no efluente gerado pelas indústrias de refrigerantes ao longo dos próximos anos, conforme relatado na seção 2.2.4, as operações nas estações de tratamento de efluentes convivem com dificuldades em relação à interface com as áreas geradoras (produção, manutenção). Diversas variações podem ser identificadas no efluente industrial, com relação à vazão de afluente e à concentração de matéria orgânica, conforme as atividades de rotina da indústria são executadas (LEITÃO et al., 2006).

Estas dificuldades ocorrem principalmente devido aos descartes realizados pelas áreas de produção, que não são previamente alinhados com a estação de tratamento, que é surpreendida pela variação brusca de parâmetros de qualidade do efluente bruto, principalmente, o pH. Muitas vezes, a reação a esta variação não ocorre na velocidade suficiente para evitar o impacto sobre o processo biológico, ocasionando perdas de eficiência e/ou massa biológica (morte do lodo).

A indisciplina operacional também é evidenciada através do uso inadequado da água e de produtos químicos, sacrificando a estação e aumentando os custos operacionais. Muitas vezes, os procedimentos recomendados não são praticados, aumentando o consumo da água no processo produtivo e a dosagem de produtos químicos.

O que agrava os eventos relatados no parágrafo acima é a impossibilidade de automação de algumas etapas da estação de tratamento de efluentes, exigindo a atenção total da equipe de trabalhadores da área. Além disso, são necessários procedimentos claros que orientem sobre as decisões a serem tomadas em caso de variações bruscas de qualidade do efluente bruto, com o objetivo de minimizar ou evitar os impactos sobre a qualidade final do efluente tratado.

A partir destas observações, também torna-se alvo deste projeto o mapeamento de ações de contingência, para os casos em que os controles

apontarem uma situação crítica, que não poderá ser contida antes da entrada da estação.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Princípios da digestão anaeróbia

#### 2.1.1. Rotas do processo biológico

A digestão anaeróbia ocorre através de uma sequência de etapas, com diferentes reações e micro-organismos em cada uma delas, que trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica em água, gás carbônico, metano, H<sub>2</sub>S, amônia e biomassa (INMAN, 2004).

A energia disponível para propiciar o crescimento dos micro-organismos anaeróbios é menor que a do metabolismo aeróbio, devido a menor diferença de potencial disponível nas reações do processo de biodegradação, ocasionando em uma menor taxa de geração de biomassa.

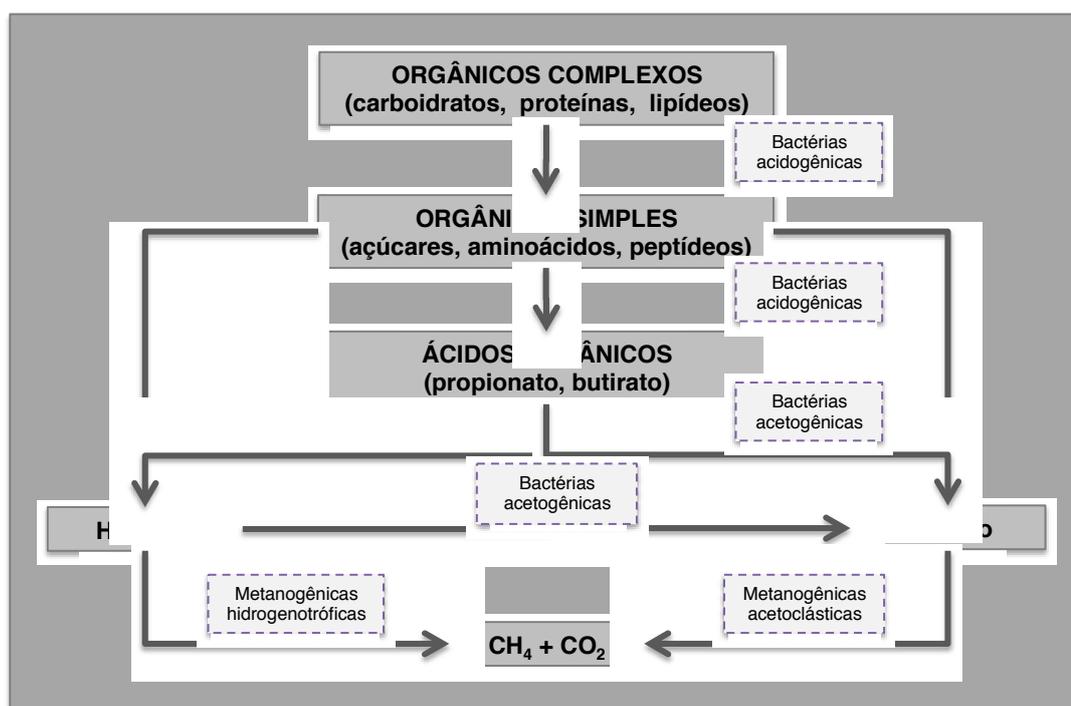
O consórcio microbiano envolvido na digestão anaeróbia é formado por 3 principais grupos de micro-organismos:

- Bactérias fermentativas ou acidogênicas - convertem os compostos orgânicos complexos em compostos mais simples (ácidos orgânicos ou ácidos graxos voláteis), hidrogênio e dióxido de carbono, através de hidrólise e fermentação;
- Bactérias sintróficas ou acetogênicas - convertem os compostos orgânicos intermediários em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;
- Micro-organismos metanogênicos - convertem o acetato e o hidrogênio em metano e dióxido de carbono. São responsáveis pela remoção do excesso de hidrogênio e dos produtos da fermentação, propiciando a redução da

pressão parcial do hidrogênio no meio, favorecendo as reações realizadas pelas bactérias acetogênicas.

O processo é conduzido através de 4 etapas, de acordo com a seguinte sequência, conforme demonstrado na Figura 4:

1. Hidrólise
2. Acidogênese
3. Acetogênese
4. Metanogênese



**Figura 4** – Rota metabólica e principais grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (adaptado de Chernicharo, 2007).

### 3.1.1.1 Hidrólise e acidogênese

O ponto de partida do processo de degradação é a hidrólise de materiais particulados complexos em moléculas menores, capazes de atravessar as paredes celulares dos micro-organismos envolvidos na etapa seguinte (acidogênese). Esta conversão acontece graças à ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Os principais gêneros de bactérias envolvidas nesta etapa são: *Clostridium*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Bacteróides*, *Butyvirio*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus*, *Bacillus*, *Acetivirio*, *Eubacterium*.

Os produtos da etapa de hidrólise são metabolizados através de fermentação, pelas bactérias fermentativas acidogênicas, gerando outros compostos mais simples, como ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. Devido às condições de temperatura e pH presentes no meio de reação, os ácidos orgânicos permanecem na forma dissociada – formiato, propionato e acetato, principalmente. As bactérias atuantes nesta etapa são dos gêneros *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* e *Escherichia*.

### 3.1.1.2 Acetogênese

A oxidação dos compostos orgânicos intermediários em substrato para os micro-organismos metanogênicos é realizada pelas bactérias sintróficas acetogênicas (gêneros *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*). Estas bactérias são denominadas sintróficas devido à sua dependência de outros micro-organismos consumidores de hidrogênio - as reações de produção de acetato a partir de propionato e butirato são favorecidas, se as concentrações de

acetato e hidrogênio estiverem baixas no meio (CHERNICHARO, 2007). Caso contrário, as reações acetogênicas serão inibidas.

Nesta etapa, os ácidos são transformados em compostos com apenas um ou dois átomos de carbono (acetato e formiato), gerando hidrogênio.

### 3.1.1.3 Metanogênese

Os micro-organismos metanogênicos são classificados como pertencendo ao domínio Archaea ou ao grupo Arqueobactéria. Este grupo possui características únicas, como a ausência de peptídeoglicano na parede celular e presença de cadeias longas e ramificadas em sua membrana de lipídeos (VOZNAYA, 1981). São anaeróbios estritos e normalmente presentes, onde aceptores de elétrons estão ausentes ou em baixas concentrações.

Na metanogênese, ocorre o consumo de acetato e de hidrogênio, formando o gás metano e dióxido de carbono. Esta fase é a responsável pela remoção do carbono orgânico dissolvido no meio e pela manutenção da pressão parcial de hidrogênio do meio, viabilizando as etapas anteriores (acidogênese e acetogênese). É considerada a etapa controladora de todo o processo anaeróbio, principalmente, quando o efluente possui alta concentração de matéria orgânica facilmente fermentável.

As arqueas metanogênicas são divididas em 2 grupos, conforme sua fonte de carbono e energia:

- Acetoclásticas ou acetotróficas — utilizam o acetato e são responsáveis por 70% de toda a produção de metano (CHERNICHARO, 2007), apesar do seu pequeno número de espécies. Podem se apresentar em forma de longos filamentos (gênero *Methanosaeta*) ou de cocos (gênero *Methanosarcina*). O gênero *Methanosaeta* possui um papel fundamental na granulação do lodo anaeróbio devido às características dos seus filamentos. Infelizmente são de lento crescimento, com um tempo de geração mínimo de 2 a 3 dias (AQUINO e CHERNICHARO, 2004).

- Hidrogenotróficas — utilizam o gás carbônico e o hidrogênio. Os gêneros frequentemente encontrados são *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanobrevibacter*, *Methanoculleus* e *Methanocorpusculum*. Apresentam rápido crescimento, com tempo mínimo de geração de 6 horas (AQUINO e CHERNICHARO, 2004). Contribuem para a manutenção da baixa concentração de hidrogênio dissolvido, nos reatores anaeróbios, favorecendo a degradação de butirato e propionato.

Vale ressaltar que ainda não são muitas as informações disponíveis sobre o complexo metabolismo dos micro-organismos metanogênicos, sabendo-se que há o envolvimento de enzimas e cofatores de descoberta muita recente.

O processo de digestão anaeróbia pode incluir a fase de sulfetogênese, no caso de presença de compostos à base de enxofre, criando a competição entre as bactérias redutoras de sulfato e os micro-organismos metanogênicos por substratos comuns (SANT'ANNA, 2010).

#### 2.1.2. Parâmetros Biocinéticos

O entendimento das limitações da digestão anaeróbia, suas causas e seus efeitos no efluente de saída do reator auxiliam na prevenção e na identificação de problemas, a tempo para realização de correções e ajustes de processo, evitando impactos significativos na atividade microbiana. Além disso, conhecendo as condições favoráveis e desfavoráveis à operação ótima do reator anaeróbio, torna-se possível explorar o máximo da capacidade de tratamento do sistema (JAWED e TARE, 1999).

A partir do conhecimento das etapas que compõem o processo de digestão anaeróbia – hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese -,

pode-se afirmar que o acúmulo de acetato, butirato e propionato é um indicador de desequilíbrio do sistema, evidenciando que as condições dentro do reator não estão favoráveis à continuação da rota metabólica, inibindo, principalmente, a atividade dos micro-organismos metanogênicos.

Os fatores que limitam os processos metabólicos envolvidos na digestão anaeróbia podem ser listados conforme demonstrado na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Limitações da digestão anaeróbia - Adaptado de Chernicharo, 2007 (pág 48).

ETAPA	LIMITAÇÃO		
	CINÉTICA	TERMODINÂMICA	Influência de pH, concentração de nutrientes e presença de compostos químicos sobre o crescimento
<b>Acidogênica</b>	Pouco provável (alto $K_S$ , alto $\mu_{m\acute{a}x}$ )	Provável Devido ao acúmulo de acetato	Pouco afetada
<b>Acetogênica</b>	Provável (baixo $K_S$ , baixo $\mu_{m\acute{a}x}$ )	Provável Devido ao acúmulo de hidrogênio e acetato	Muito afetada
<b>Metanogênica Acetoclástica</b>	Provável (baixo $K_S$ ,baixo $\mu_{m\acute{a}x}$ )	Pouco provável	Muito afetada
<b>Metanogênica Hidrogenotrófica</b>	Pouco provável (alto $K_S$ , alto $\mu_{m\acute{a}x}$ )	Pouco provável	Pouco afetada

*Observação:*

$K_s$  = Constante de Monod ou de saturação, para a qual a taxa de crescimento é a metade da taxa de crescimento máxima

$\mu_{m\acute{a}x}$ = Taxa específica de crescimento máxima

### 3.1.2.1 Limitações cinéticas

As diferenças cinéticas entre os grupos de micro-organismos participantes do consórcio anaeróbio podem, em condições de choque de carga orgânica, resultar no desequilíbrio entre consumo e produção dos produtos intermediários das reações, gerando acúmulo de ácidos no meio, contribuindo para o consumo da alcalinidade e redução do pH. Com a queda

do pH, o crescimento dos micro-organismos metanogênicos e sintróficos é afetado, podendo levar o sistema ao colapso.

Isto acontece devido ao fato das bactérias fermentativas acidogênicas apresentarem uma taxa de crescimento muito maior que os demais micro-organismos presentes no meio anaeróbio (SANT'ANNA, 2010). Com isso, em condições de choque de carga orgânica, a produção de acetato (um dos produtos da acidogênese) é elevada, saturando a capacidade dos micro-organismos metanogênicos em converter os ácidos orgânicos para metano, ocasionando o acúmulo de acetato no meio (desequilíbrio entre produção e consumo de produtos intermediários).

### 3.1.2.2 Limitações termodinâmicas

O acúmulo de acetato e hidrogênio no meio anaeróbio também poderá inibir as reações acetogênicas, conforme demonstrado na **Tabela 3** (CHERNICHARO, 2007). Além do fato que os micro-organismos acetogênicos também têm seu crescimento inibido em condições não apropriadas, por apresentarem baixas taxas de crescimento.

Como o consórcio é formado por micro-organismos produtores e consumidores de ácidos orgânicos, sua coexistência somente é possível se a pressão parcial de hidrogênio for favorável para ambos os organismos. A oxidação de propionato somente é termodinamicamente possível se a pressão parcial de hidrogênio estiver entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  atm (CHERNICHARO, 2007).

**Tabela 3** – Comparação energética de reações que ocorrem na degradação anaeróbia. Adaptado de Aquino e Chernicharo, 2004.

ETAPA	REAÇÃO	$\Delta G_o'$
<b>Acidogênese</b>	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	-206 kJ/reação
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-358 kJ/reação
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$	-255 kJ/reação
<b>Acetogênese</b>	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	+76,1 kJ/reação
	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$	+72,2 kJ/reação
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1 kJ/reação
<b>Metanogênese</b>	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31 kJ/reação
	$H_2 + 1/4HCO_3^- + 1/4H^+ \rightarrow 1/4CH_4 + 3/4H_2O$	-33,9 kJ/reação
	$HCOO^- + 1/4H_2O + 1/4H^+ \rightarrow 1/4CH_4 + 3/4HCO_3^-$	-32,6 kJ/reação

O tipo de reator utilizado pode tornar o tratamento anaeróbio mais ou menos suscetível às limitações cinéticas e termodinâmicas. Os reatores que favorecem o crescimento disperso, como os dos tipos *UASB* e *IC*, não promovem a separação das fases acidogênica, acetogênica e metanogênica, possibilitando o acúmulo de ácidos orgânicos e hidrogênio.

### 2.1.3. Substâncias e condições inibidoras

#### 3.1.3.1 Introdução

O processo de digestão anaeróbia é bastante vulnerável às condições do meio em que se encontra, exigindo um controle rigoroso dos parâmetros ambientais (CHERNICHARO, 2007). A viabilização das interações dos micro-

organismos fermentativos e metanogênicos é fundamental para os resultados na remoção da matéria orgânica do efluente.

Os principais fatores ambientais que devem ser observados na digestão anaeróbia estão descritos nas seções a seguir.

### 3.1.3.2 Nutrientes e micronutrientes

A composição química das células microbianas é o ponto de partida para a determinação das necessidades nutricionais referentes ao processo de tratamento de efluentes (CHERNICHARO, 2007). Para serem alcançados resultados satisfatórios no tratamento, os nutrientes inorgânicos devem estar presentes no meio em quantidades suficientes ao crescimento dos micro-organismos.

Em ordem decrescente de importância, podem ser listados os nutrientes necessários aos micro-organismos metanogênicos: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12.

Além dos nutrientes, estima-se que os micronutrientes sejam responsáveis por 4% do peso seco das células (CHERNICHARO, 2007). Ferro, cobalto, níquel e molibdênio são os principais micronutrientes exigidos pelos micro-organismos metanogênicos.

### 3.1.3.3 Temperatura

O efeito da temperatura sobre o consórcio microbiano anaeróbio está relacionado, principalmente à:

- Dissociação de alguns compostos importantes para a digestão anaeróbia como, por exemplo, a amônia;

- Termodinâmica das reações envolvidas no processo, que tem forte dependência da temperatura.

Apesar da maioria dos reatores anaeróbios serem projetados para operação na faixa de temperatura mesófila ou mesofílica (30 a 35° C), a formação de metano pelos micro-organismos metanogênicos é possível entre 0° C e 97° C (CHERNICHARO, 2007). Sant'Anna (2010) descreve que, filtros anaeróbios demonstraram melhor desempenho na condição termófila ou termofílica (50°C a 65°C), quando submetidos a condições de altas cargas orgânicas e baixos tempos de retenção. Porém, devido, principalmente, ao aporte energético necessário para o aquecimento dos reatores, a opção que demonstra mais vantagens é a de operação na faixa mesófila.

Vale ressaltar que, a estabilidade da temperatura dentro do reator anaeróbio é muito importante para o balanceamento das populações microbianas. Mudanças bruscas de temperatura e por longos períodos, maiores que 2°C por dia podem ocasionar em falhas no processo anaeróbio (CHERNICHARO, 2007), que poderão ser observadas pela rápida redução na produção de metano (EOM et al., 2006).

#### 3.1.3.4 pH – Potencial Hidrogeniônico

Os micro-organismos metanogênicos apresentam um crescimento estável na faixa de pH de 6,0 a 8,0 (CHERNICHARO, 2007). Valores de pH abaixo ou acima dos limites desta faixa podem provocar a inibição dos micro-organismos produtores de metano. Porém, as bactérias produtoras de ácido permanecem em atividade, reduzindo ainda mais o pH do meio dentro do reator. Devido a este fato, destaca-se também a importância da manutenção da alcalinidade do meio, como forma de neutralização dos ácidos voláteis acumulados.

### 3.1.3.5 Substâncias tóxicas

A vulnerabilidade do processo anaeróbio a compostos tóxicos é a principal restrição à difusão desta tecnologia. Chernicharo (2007) recomenda a minimização do tempo de residência dos compostos tóxicos no reator anaeróbio, como forma de minimizar o impacto e permitir a adaptação dos micro-organismos às concentrações destas substâncias.

Os principais materiais tóxicos ao lodo anaeróbio encontram-se listados a seguir:

- Sais – toxicidade normalmente associada ao cátion e que poderá ser reduzida se houver um íon antagônico presente.
- Amônia – o íon amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) e a amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), quando em altas concentrações, inibem a atividade microbiana anaeróbia.
- Sulfeto – de acordo com a temperatura e o pH do meio, o  $\text{H}_2\text{S}$  poderá ser encontrado de 3 formas: na sua forma mais tóxica - não dissociada ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dissociada ( $\text{HS}^-$ ) e livre ( $\text{S}^{2-}$ ).

Como alguns produtos químicos (detergentes) utilizados para limpeza de linhas de produção de refrigerantes serão avaliados neste trabalho, dedicou-se a seção 3.1.3.6 a estes materiais.

### 3.1.3.6 Surfactantes

Os surfactantes são estruturas compostas por uma parte hidrofílica e

outra hidrofóbica (COSTA et al., 2007). A parte hidrofílica (polar) pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Devido a esta estrutura, os surfactantes ou tensoativos diminuem a tensão superficial da água (parte polar ou hidrofílica), permitindo a limpeza das superfícies, e formando suspensões com os óleos presentes (parte apolar ou hidrofóbica).

Os surfactantes são classificados segundo a sua estrutura molecular ou, mais diretamente, conforme a sua dissociação na presença de água:

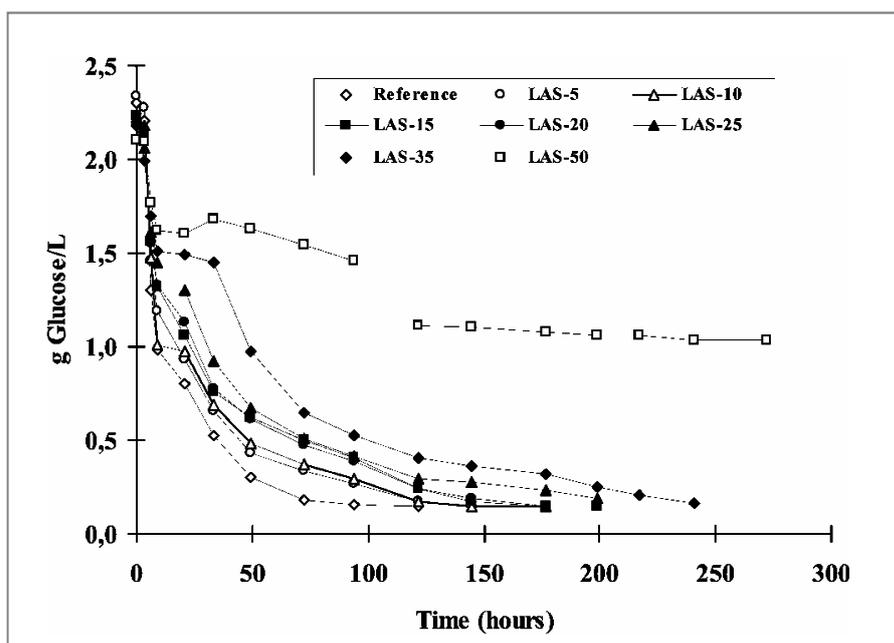
- Surfactantes aniônicos – se dissociam em um anion de dupla afinidade (polar-apolar) e em um cátion. Neste grupo encontram-se os detergentes sintéticos, que representam cerca de 55% dos surfactantes produzidos no mundo (SALAGER, 2002) e incluem os alquilbenzenos (LAS).
- Surfactantes não-iônicos – representam cerca 40% do consumo mundial de surfactantes (SALAGER, 2002). Este grupo caracteriza-se pela solubilidade em soluções aquosas devido a presença de grupos hidrofílicos, como álcool e fenol.
- Surfactantes catiônicos – em solução aquosa, se dissociam em um cátion orgânico de dupla afinidade (polar-apolar) e em um anion geralmente halogenado. Devido ao alto custo de produção deste tipo de surfactante, eles são utilizados apenas para fins muito específicos como, por exemplo, agentes anti-estáticos e inibidores de corrosão.

As substâncias surfactantes a base de alquilbenzenos ramificados, foram desenvolvidos a partir da metade do século XX com o objetivo de obter produtos de limpeza mais eficazes. Por possuírem cadeia ramificada, apresentavam baixa biodegradabilidade, além da geração de muita espuma nas superfícies do efluente. Motivada pela busca de soluções para estes problemas, a indústria química desenvolveu anos depois, os alquilbenzenos sulfonados lineares (LAS), que demonstram o mesmo poder de limpeza, porém com melhor degradabilidade (GARCIA-MORALES, 2001).

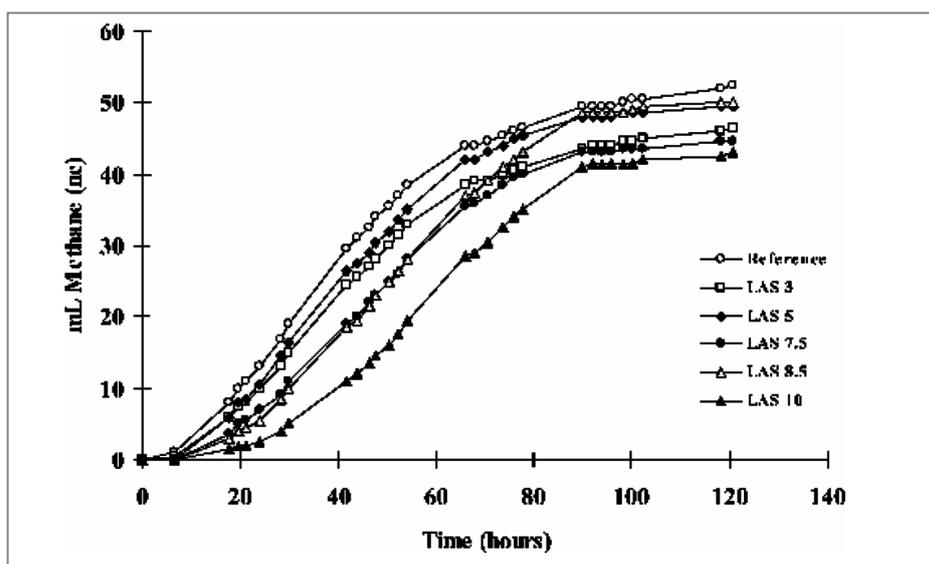
Os surfactantes aniônicos podem ser biodegradados por degradação aeróbia, dependendo da composição da mistura na qual estão presentes, porém não são totalmente degradados em condições anaeróbias (SILVA, 2009).

Vale lembrar que, altas concentrações de tensoativos no meio aquático geram danos como inibição da depuração natural nos corpos d'água, devido à presença de espuma em suas superfícies.

García-Morales et al. (2001) evidenciou a ocorrência de um progressivo decréscimo na atividade de micro-organismos acidogênicos e metanogênicos quando aumenta-se a concentração do surfactante aniônico Alquilbenzeno sulfonato linear (Linear Alkylbenzene Sulfonate - LAS), conforme demonstrado nas **Figuras 5 e 6**.



**Figura 5** - Consumo de substrato (glicose) em teste de atividade acidogênica *versus* a concentração de agente inibitório (LAS 0 a 50 ppm) - García-Morales et al. (2001).



**Figura 6** - Geração de metano em teste de atividade metanogênica *versus* a concentração de agente inibitório (LAS 0 a 50 ppm) - García-Morales et al. (2001).

Devido à maior sensibilidade dos micro-organismos metanogênicos às variações do meio e à presença de substâncias inibidoras, as substâncias surfactantes demonstram altos efeitos inibitórios a partir de baixas concentrações (85% de inibição com 10 ppm de LAS).

Como toda indústria alimentícia, a rotina da fabricação de refrigerantes envolve frequentes limpezas e sanitizações de tubulações, tanques e salas de produção. Esta rotina utiliza detergentes de elevado poder de limpeza, formulados para eliminação de sujidades, resíduos de bebidas e contaminantes micro-biológicos.

Como boa prática, as indústrias costumam instalar sua rede de limpeza e sanitização de forma a permitir a recirculação de soluções, evitando o desperdício e reduzindo o descarte destas substâncias. Porém, após o uso prolongado, as soluções ficam saturadas e precisam ser descartadas. Para evitar o choque no processo biológico, estes resíduos são encaminhados para tanques de contenção ou tanques de equalização, de forma a controlar o impacto sobre o efluente de entrada.

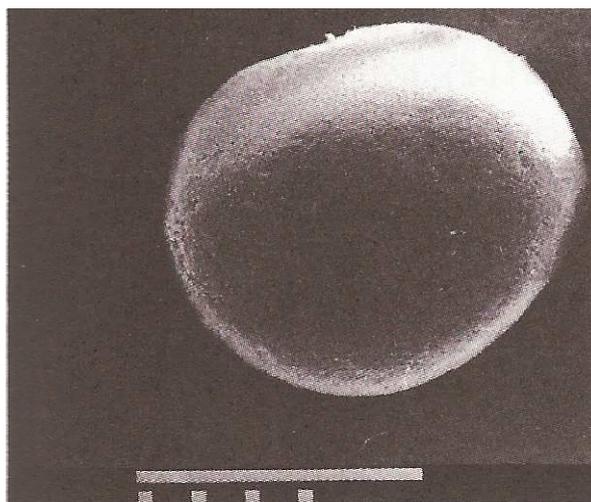
Além do choque causado sobre os micro-organismos, os detergentes costumam gerar muita espuma no efluente, dificultando a sua aeração e

conferindo aspecto muito desagradável. Como contingência, podem ser utilizadas substâncias anti-espumantes e/ou *sprays* de água para remoção da espuma.

#### 2.1.4. Características do lodo anaeróbio

A granulação do lodo anaeróbio é uma estratégia de sobrevivência dos micro-organismos, evitando serem arrastados do reator devido ao estresse hidrodinâmico (SANT'ANNA, 2010). A descoberta deste fato ocorreu no final do anos 70, na Holanda, pela equipe do professor Lettinga, que permitiu avanços no desenvolvimento de tecnologias de reatores anaeróbios, difundindo sua utilização. A formação de grânulos reduz a distância entre as espécies de micro-organismos que compõem o consórcio anaeróbio e facilitam a transferência de massa entre os grupos sintróficos.

O processo lento de crescimento dos micro-organismos anaeróbios e a presença de biogás gerado durante a degradação de matéria orgânica, são os principais fatores que dificultam a separação dos flocos formados pelo consórcio microbiano, do meio líquido, por sedimentação. O aspecto do grânulo anaeróbio pode ser visualizado na **Figura 7**.



**Figura 7** – Imagem da superfície de um grânulo anaeróbio, através de microscopia eletrônica de varredura. Aumento: 45 x. (BARBOSA, 1988).



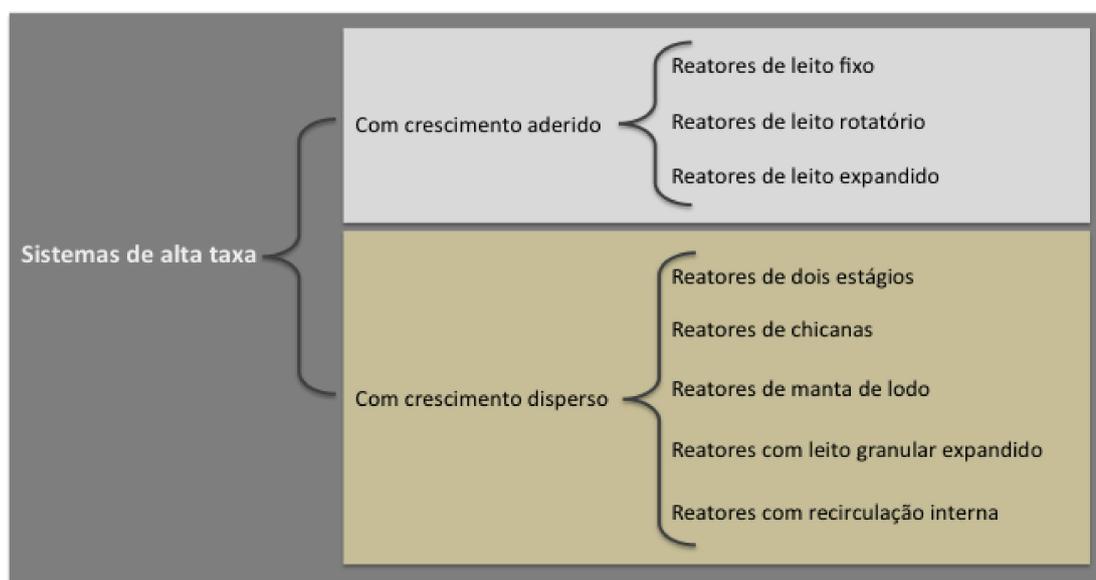
**Figura 8** – Imagem da estrutura interna do grânulo anaeróbio. Aumento: 1000 x. (BARBOSA, 1988).

## 2.2. Reatores anaeróbios

### 2.2.1. Introdução

Nos últimos anos, os avanços nas pesquisas sobre o processo anaeróbio para tratamento de efluentes industriais, permitiram o

desenvolvimento de “sistemas de alta taxa” (CHERNICHARO, 2007), que possuem a capacidade de reter grande quantidade de biomassa, mesmo com baixo tempo de detenção hidráulica. Com isso, surgiram reatores compactos e com alto grau de estabilização do lodo. Chernicharo (2007) classificou os principais sistemas anaeróbios em 2 grupos - com crescimento aderido e com crescimento disperso (**Figura 9**).



**Figura 9** – Tipos de sistemas anaeróbios de alta taxa - Adaptado de Chernicharo, 2007.

A metodologia proposta, por se tratar de uma ferramenta de gestão operacional, poderá ser aplicada em todos os tipos de reatores anaeróbios. Porém, neste trabalho serão focados os sistemas de alta taxa com crescimento disperso, de manta de lodo (*UASB*) e com recirculação interna (*IC*), por serem os mais utilizados nas indústrias de bebidas, alvo desta dissertação.

Os reatores do tipo *UASB* e *IC* demonstram vantagens e desvantagens em comum, onde as principais podem ser observadas nas seções 3.2.1.1 e 3.2.1.2.

### 3.2.1.1 Vantagens

As principais vantagens do uso dos reatores *UASB* e *IC* são:

- Baixa ocupação de área porque tratam-se de reatores verticais.
- Baixo custo de implantação, operação e manutenção. Os baixos custos de instalação estão associados aos materiais utilizados nos reatores, que normalmente são modulares, e à pequena necessidade de obra civil (apenas diques de contenção e bases para tanques e para o reator).
- Menor produção de lodo quando comparados aos processos aeróbios, sendo cerca de 2 a 8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios (DE LAMO; DIAS, 2005). Além disso, quando torna-se necessário remover lodo do reator, este material possui elevado valor de mercado.
- Baixo consumo de energia graças a engenharia de fluxo ascendente, que dispensa a necessidade de bombas, reduzindo os custos operacionais (HENZE, 2008). Quando comparados aos custos de aeração de sistemas aeróbios, os custos de energia dos sistemas anaeróbios são infinitamente menores, conforme demonstrado na **Tabela 4**. Vale a pena ressaltar, que os reatores anaeróbios são muito mais dependentes de controles da qualidade do efluente de entrada, exigindo automação adequada e com manutenção constante (ex.: controle de pH, potencial REDOX etc).
- Remoção de DQO/DBO de até 85% (DE LAMO; DIAS, 2005).

- Lodo gerado com elevada concentração e boa desidratabilidade.
- Produção de gás metano  $\text{CH}_4$  (gás combustível de elevado poder calorífico). O uso do metano gerado a partir da degradação anaeróbia pode amortizar o investimento em um reator anaeróbio. Já existem empresas especializadas que instalam todo o sistema de tratamento do biogás para utilização em caldeiras e queimadores de lodo biológico. Vale lembrar que, a estabilidade de operação do reator é fundamental para viabilizar o uso do biogás.
- Possibilidade de preservação da biomassa, mesmo sem alimentação do reator, mesmo que por longos períodos, permitindo um rápido reinício do sistema.
- Boa tolerância a elevadas cargas orgânicas.
- Aplicabilidade em grande e pequena escala de tratamento de efluentes.
- Baixo consumo de nutrientes.

### 3.2.1.2 Desvantagens

As eventuais desvantagens no uso dos reatores anaeróbios dos tipos *UASB* e *IC* são:

- Possibilidade de liberação de maus odores e de ocorrência de problemas

de corrosão. Os maus odores normalmente são provenientes da presença de compostos que contêm enxofre e que, conseqüentemente, formarão  $H_2S$  junto com o biogás. Nestes casos, o biogás deverá ser captado e tratado, incluindo os gases da saída do tanque de condicionamento. Este é um ponto a ser considerado, principalmente em plantas instaladas próximas a residências.

- Baixíssima tolerância a choques de cargas tóxicas, reduzindo seu desempenho. Alterações drásticas na qualidade do efluente devem ser evitadas – os micro-organismos metanogênicos são extremamente sensíveis e reduzem significativamente sua eficiência nestas situações. Esta é a grande desvantagem do tratamento anaeróbio.
- Necessita elevado tempo para partida do sistema (4 a 6 meses), devido a lenta adaptação do lodo à carga hidráulica e orgânica a ser tratada. Além do custo elevado para compra de lodo anaeróbio, é muito importante que o lodo adquirido seja de uma indústria com efluente de qualidade similar. Caso isso não seja verificado, a perda de lodo após a inoculação no reator será significativa, necessitando de reposições e apresentando baixa eficiência de remoção de matéria orgânica.
- Requer o pós-tratamento do efluente, porque o efluente de saída normalmente apresenta aspecto desagradável e com qualidade insuficiente para atendimento às exigências legais. Devido a intensa agitação do meio dentro do reator, há constante perda de material biológico, conferindo aspecto desagradável ao efluente. Além disso, a degradação de matéria orgânica fica em torno de 65% a 75%, diferente do tratamento aeróbio que resulta em 85% a 95% de remoção (CHERNICHARO, 2007). No aeróbio, há grande incorporação de matéria

orgânica à biomassa (cerca de 30% a 40%), enquanto que no anaeróbio, apenas de 5 a 15% da matéria orgânica presente no efluente bruto é incorporado à biomassa.

- Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória, porque, conforme demonstrado na seção 3.1.1, não faz parte da rota do processo anaeróbio a conversão de nitrogênio e fósforo.
- Complexidade da bioquímica e microbiologia anaeróbia, pouco conhecida e que ainda requer mais estudos.

**Tabela 4** – Comparação de parâmetros entre o sistema aeróbio de lodos ativados e o reator anaeróbio IC. Informações coletadas na indústria de refrigerantes estudada (média dos meses de 2010).

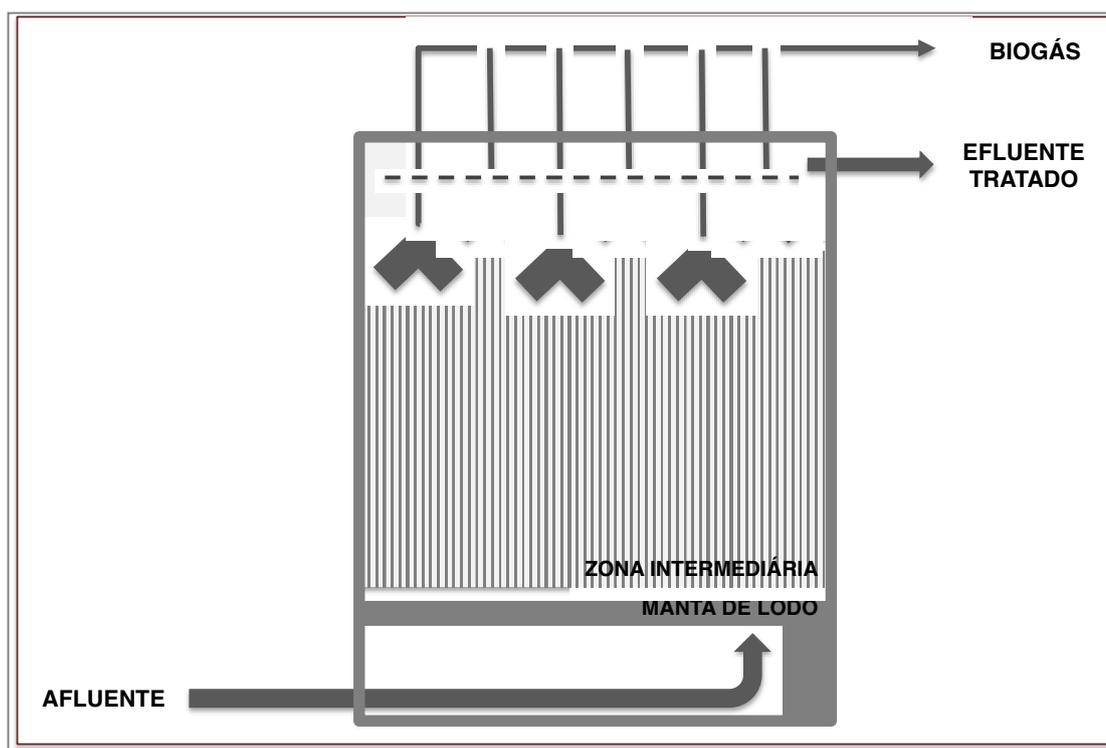
VARIÁVEL	UNIDADE	SISTEMA AERÓBIO (LODOS ATIVADOS)	SISTEMA ANAERÓBIO (REATOR IC)
Consumo de energia	Kwh/kg DQO	0,95	0,08
Geração de lodo	m3/kg DQO	0,01	-
Área ocupada	m2/kg DQO	0,45	0,002

### 2.2.2. Reator UASB

Os reatores anaeróbios do tipo manta de lodo ou *UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)* funcionam a partir de um fluxo ascendente de efluente que passa através de um leito de lodo denso e de elevada atividade, presente na base do reator (leito de lodo), cujo perfil de sólidos varia conforme a altura do equipamento, desde partículas com elevada capacidade de sedimentação até partículas mais leves, que permanecem em suspensão, até o topo do reator (manta de lodo).

O fluxo ascensional e as bolhas do biogás gerado no interior do reator são os responsáveis por promover a mistura do efluente de entrada com o lodo anaeróbio, possibilitando a estabilização da matéria orgânica em todas as zonas de reação. Nenhum recurso adicional de mistura é utilizado para evitar a desagregação do lodo.

O efluente tratado deixa o reator pelo topo, que possui um dispositivo de separação de gases e sólidos, impedindo grande parte da fuga de partículas leves, que retornam ao fundo. O lodo mais denso, presente no fundo do reator costuma apresentar uma concentração de sólidos totais na ordem de 40 a 100 g ST/L e com idades usualmente superiores a 30 dias (CHERNICHARO, 2007).

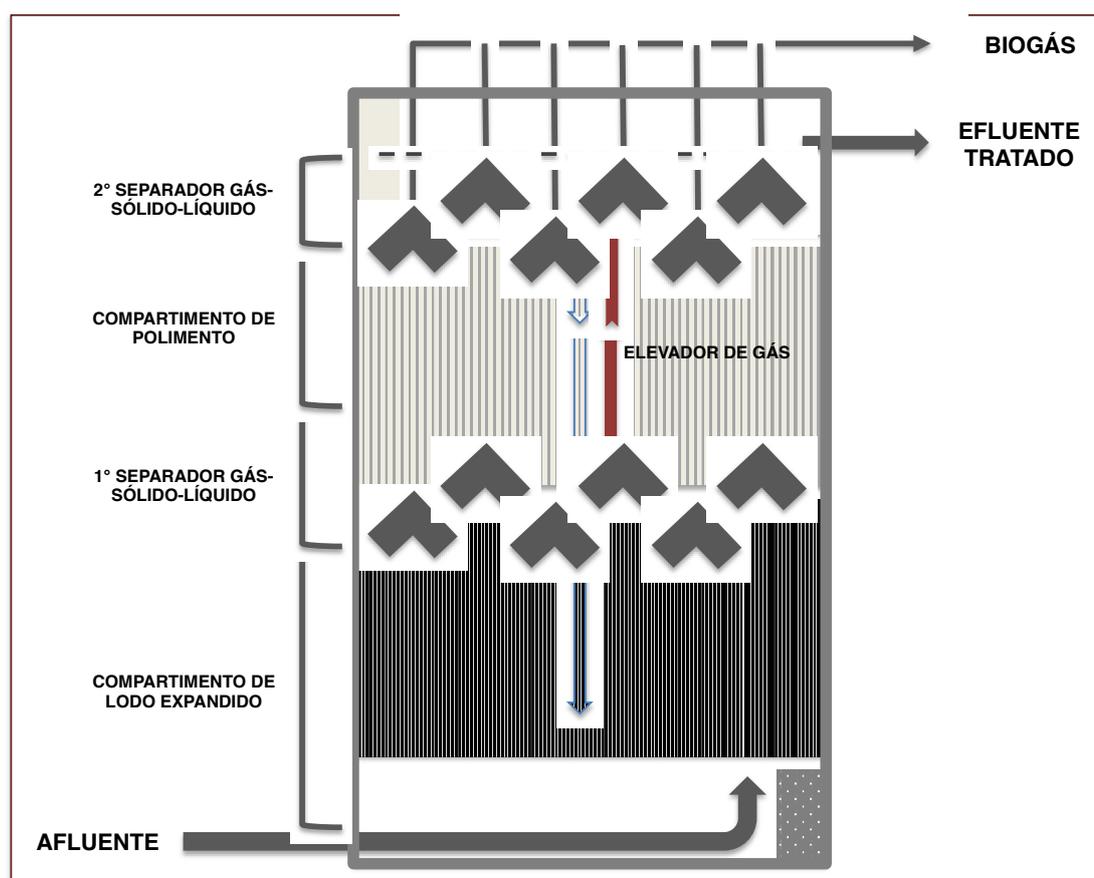


**Figura 10** – Reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Adaptado de SANT'ANNA, 2010.

A simplicidade construtiva dos reatores UASB é a grande diferença quando comparados com outros reatores da mesma geração. Sua estrutura é bastante simples conforme pode ser observado na **Figura 9**.

### 2.2.3. Reator de recirculação interna (IC)

Visando aumentar a eficiência dos reatores UASB, foi desenvolvido o reator de recirculação interna (IC - *Internal Recirculation*), que permite a aplicação de cargas orgânicas elevadas, com menor perda de biomassa que normalmente ocorre devido à alta turbulência no interior do reator. Esta melhoria foi possível graças ao acréscimo de um segundo estágio de separação gás-sólido-líquido. Resumidamente, o reator IC é composto por 2 reatores do tipo UASB, um sobre o outro, conforme demonstrado na **Figura 10**.



**Figura 11** – Reator IC (*Internal Circulation*). Adaptado de Sant'anna, 2010.

O reator de recirculação interna possui 4 zonas com funções bem definidas, conforme são apresentadas na **Figura 11**:

- Zona de mistura ou sistema de distribuição
  - Local de entrada do efluente bruto, que é misturado com o lodo biológico mais denso e o efluente proveniente da recirculação (condicionamento do efluente).
  
- Zona ou compartimento de leito expandido
  - É o primeiro estágio do processo de degradação anaeróbia, onde contém o lodo de maior concentração que, através do contato efetivo com o efluente de entrada, resulta em uma alta atividade, permitindo a aplicação de elevadas cargas orgânicas e trazendo altas taxas de conversão (cerca de 70% da DQO de entrada é convertida em biogás).
  - Uma preocupação existente está relacionada com as tensões cisalhantes, que podem desagregar os grânulos formados devido às elevadas velocidades do efluente no interior do reator anaeróbio IC.
  
- Zona ou compartimento de polimento
  - É o segundo estágio do reator, sendo responsável pela degradação da parcela residual de DQO e retenção complementar de biomassa. Neste compartimento, a turbulência é muito menor que no primeiro, devido às baixas cargas aplicadas e a maior parte do biogás ser coletada pelo primeiro compartimento.
  
- Sistema de recirculação (elevador de gás e tubo de descida)
  - Constituído por tubos que recirculam gás, sólido e líquido em fluxo ascendente e, sólido e líquido em fluxo descendente. Este ciclo

ocorre sem o uso de bombas, contando apenas com o princípio de *gas lift*.

As diferenças entre os principais parâmetros de projeto para reatores UASB e IC estão demonstrados na **Tabela 5**.

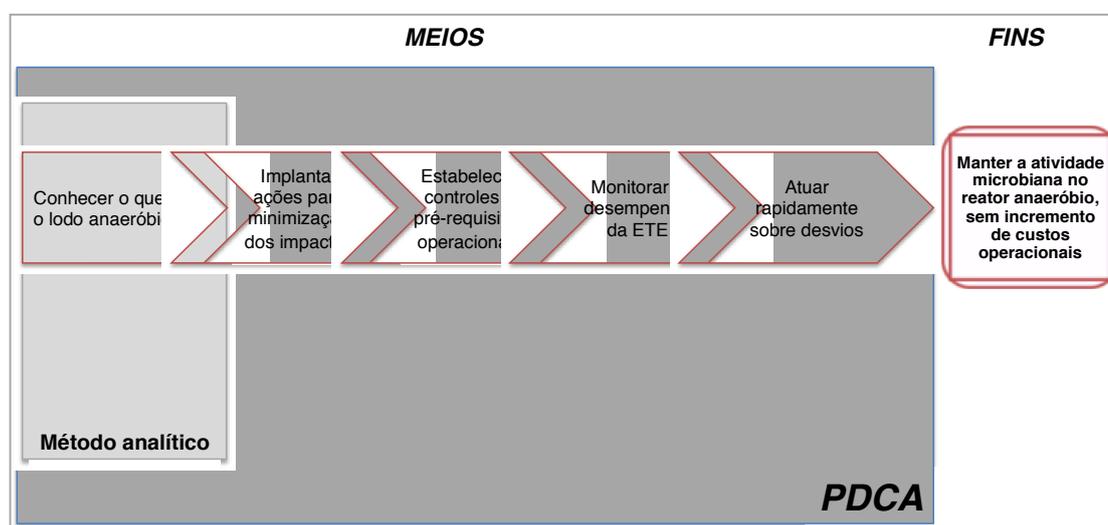
**Tabela 5** – Dados comparativos entre os reatores anaeróbios *UASB* e *IC* - Adaptado de Lamo e Dias, 2005.

PARÂMETROS	<i>UASB</i>	<i>IC</i>
Altura do reator (m)	4,5 - 6,5	16 - 25
Atividade do lodo anaeróbio (kg DQO/kg SSV.d)	0,5	1
Taxa de aplicação (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	6,0 - 12,0	20 - 40
Tempo detenção hidráulico (h)	6,0 - 10,0	2,0 - 3,0
Velocidade do líquido (m/h)	0,5 - 1,0	5,0 - 10,0
Velocidade do biogás (m/h)	0,5 - 0,9	7,0 - 10,0
Eficiência de remoção de DQO solúvel (%)	80	80
Eficiência de remoção de DBO solúvel (%)	90	90

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Introdução

Ao estudar o dia-a-dia da estação de tratamento de efluentes, percebeu-se que apenas ferramentas técnicas não seriam suficientes para a prevenção de problemas na operação do reator anaeróbio. Diante desta observação, foram incorporadas ferramentas de gestão da qualidade e que promovam a interface com as áreas geradoras dos resíduos líquidos, visando garantir a comunicação adequada a todas as partes do processo envolvidas no problema e, conseqüentemente, aumentar a possibilidade de sucesso da metodologia proposta. O esquema apresentado na **Figura 12** ilustra a metodologia proposta.



**Figura 12** - Esquema da metodologia proposta para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de refrigerantes.

Como ponto de partida para o uso da metodologia, é preciso conhecer melhor os processos envolvidos na fabricação de refrigerantes, os resíduos líquidos gerados e, principalmente, quais impactos sobre o desempenho da

estação são observados quando os principais produtos químicos utilizados na fábrica, são enviados para a estação de tratamento e, conseqüentemente, entram em contato com o lodo presente no reator anaeróbio. Para mensuração deste impacto sobre o lodo anaeróbio (que será denominado de severidade), foi proposta a metodologia analítica, detalhada na seção 4.3, que foi desenvolvida com a premissa de ser um procedimento de baixo custo e complexidade, de maneira que qualquer laboratório de controle de estação de tratamento de efluentes (mesmo que de pequeno porte) possa implantar.

Conhecendo as características quantitativas e qualitativas dos produtos químicos gerados pela fábrica, torna-se possível classificar estes produtos dentro de uma matriz, possibilitando visualizar quais resíduos demonstram maior risco à operação do reator anaeróbio em relação aos demais. Desta forma, ações poderão ser alinhadas com as áreas de interface (produção e manutenção, principalmente) conforme a criticidade de cada resíduo. Ou seja, quanto maior a severidade do resíduo sobre o lodo anaeróbio e a ocorrência de descartes do mesmo, maiores serão os esforços para a prevenção de problemas.

Além de ações para melhoria operacional e/ou contenção de descartes, é proposta a implantação de controles e condições básicas operacionais, com o objetivo de gerar alertas para a equipe de trabalho, de forma a evidenciar situações fora do normal (desvios), e garantir a disciplina necessária para que o descarte dos produtos seja o menor possível.

Durante e após a execução das ações propostas, o acompanhamento de indicadores de *performance* (relacionados diretamente ou não ao desempenho da estação de tratamento de efluentes) é fundamental para a verificação da aplicação das ferramentas. Entender se os resultados estão demonstrando uma tendência positiva poderá confirmar se o direcionamento das ações está adequado, possibilitando a revisão dos planos, caso os resultados não estejam favoráveis.

Para organização de todas as informações coletadas em campo e garantir a reprodutibilidade da metodologia em outras empresas, foram elaborados formulários e modelos para cada etapa desenvolvida e que encontram-se relacionados na lista de anexos deste trabalho.

### 3.2. Método PDCA

Como base da metodologia proposta, utilizou-se o método de solução de problemas denominado *PDCA* (*Plan, Do, Check and Act*), visando organizar as ferramentas e orientar na sua utilização, aumentando as chances de assertividade do modelo. Outra vantagem deste método, é o fato dele ser amplamente utilizado nas indústrias, facilitando o entendimento pelas áreas operacionais.

O método *PDCA* é estruturado em 4 etapas, subdivididas em fases, conforme demonstrado na **Figura 13**. O método é cíclico, de maneira que estas etapas sejam continuamente exercitadas.

PDCA	FLUXOGRAMA	FASE	OBJETIVO
P	1	IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA	Definir claramente o problema e reconhecer sua importância.
	2	OBSERVAÇÃO	Investigar as características específicas do problema com uma visão ampla e sob vários pontos de vista.
	3	ANÁLISE	Descobrir as causas fundamentais.
	4	PLANO DE AÇÃO	Conceber um plano para bloquear as causas fundamentais.
D	5	EXECUÇÃO	Bloquear as causas fundamentais.
C	6	VERIFICAÇÃO	Verificar se o bloqueio foi efetivo.
	7	BLOQUEIO FOI EFETIVO?	
A	8	PADRONIZAÇÃO	Prevenir contra o reaparecimento do problema.
	9	CONCLUSÃO	Recapitular todo o processo de solução do problema, para trabalho futuro.

**Figura 13** – Esquema sobre o método PDCA – Adaptado de Campos, 2004.

A etapa P (*Plan*) tem como objetivo direcionar a atuação para alcance dos melhores resultados em menor tempo. Identificar o problema, observar o seu comportamento e descobrir as suas causas são fases fundamentais para a construção de um plano de ações efetivo e sustentável.

Saber se a etapa P (*Plan*) foi bem desenvolvida é possível através da etapa C (*Check*), que verifica os resultados alcançados após a etapa de execução D (*Do*). Se os resultados demonstram que as causas do problema foram eliminadas, a consolidação das ações através da padronização é o melhor caminho. Desta forma, previne-se o reaparecimento do problema pelas mesmas causas. Mas, se a melhoria esperada não foi alcançada, recomenda-se que a etapa P seja revista, pois as causas provavelmente não estavam corretas ou o plano de ações não foi efetivamente implantado.

A aplicação do *PDCA* na gestão de reatores anaeróbios será descrita na seção 4.4, onde a metodologia proposta será detalhada.

### **3.3. Metodologia experimental**

#### **3.3.1. Introdução**

Para a construção da metodologia, identificou-se a necessidade de medir o impacto de cada produto químico descartado sobre os micro-organismos anaeróbios, auxiliando no direcionamento das ações e no estabelecimento dos controles necessários. A partir destes resultados, será possível classificar os resíduos líquidos quanto ao seu poder de inibição sobre a atividade anaeróbia.

Para esta medição foi montado um aparato simulando a operação do reator anaeróbio, em bancada de laboratório, composto por frascos de reação imersos em banho com temperatura constante. Em cada frasco foram adicionados: substrato, nutrientes e micro-organismos. Em alguns destes frascos, foram acrescentadas concentrações dos produtos químicos utilizados

pela fábrica de refrigerantes. Ao final do período de reação, a diferença de DQO de cada frasco foi calculada (entre a DQO presente inicialmente no frasco e a DQO medida após o período de incubação). A partir destes resultados foi possível estimar a atividade metanogênica específica em cada frasco e comparar os resultados, identificando as substâncias com maior poder de inibição sobre o lodo anaeróbio.

O procedimento experimental proposto baseou-se na metodologia descrita por Aquino et al (2007) para medição da atividade metanogênica específica (AME), porém o resultado não foi calculado a partir da geração de metano (biogás), mas através da redução de DQO. Neste caso, se as amostras continham compostos inorgânicos reduzidos (na forma dissolvida ou particulada), os mesmos contribuíram para o resultado da DQO (AQUINO et al., 2006).

O objetivo das análises realizadas foi de teste do procedimento e da metodologia propostos. Apesar das evidências, não foi objetivo destas práticas, confirmar a inibição causada por produtos químicos sobre a atividade dos micro-organismos anaeróbios, mas apenas comparar os resultados encontrados entre si.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia Sanitária da UERJ, entre os dias 08/02/2012 e 05/03/2012.

### 3.3.2. Coleta e tipo de lodo biológico utilizado

O lodo biológico anaeróbio utilizado nos testes foi coletado no reator anaeróbio de recirculação interna da indústria de refrigerantes estudada, em bombona plástica. A amostra foi levada até o Laboratório de Engenharia Sanitária da UERJ, com a bombona parcialmente fechada, para permitir a saída dos gases gerados durante o transporte, e colocada imediatamente na geladeira para manter a temperatura abaixo de 30°C, evitando a morte de micro-organismos.

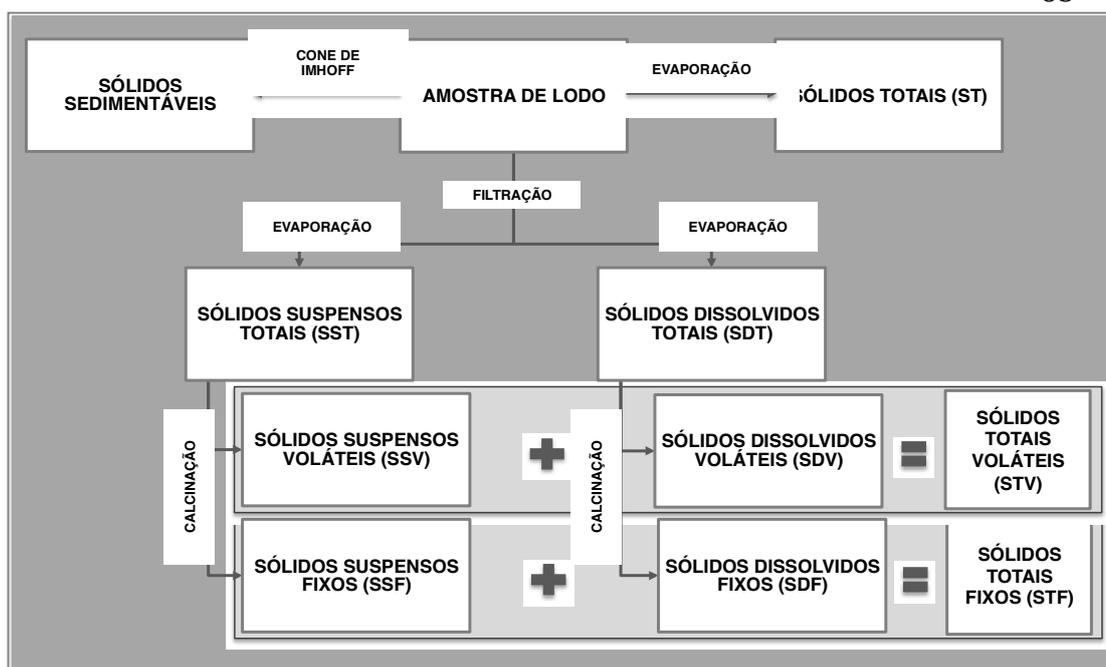
O lodo coletado apresentou flocos bem formados e visíveis,

característicos do lodo anaeróbio (VIEIRA, 1992), e parte dele apresentou boa sedimentabilidade, mantendo-se no fundo da bombona, quando em repouso. Outros flocos permaneceram na parte superior do líquido, como pode ser visto na **Figura 14**.



**Figura 14** – Amostra de lodo anaeróbio, proveniente do reator de recirculação interna da indústria de refrigerantes.

Para medição da concentração de biomassa presente no lodo coletado, foi realizada análise para medição de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Totais Voláteis (STV), conforme descrito por AWWA (APHA,2005), nos Métodos 2540 A, B, C, D e E e que encontram-se resumidos na **Figura 15**.



**Figura 15** – Representação simplificada dos métodos de análise de sólidos (AWWA/APHA, 2005).



**Figura 16** – Amostra de lodo anaeróbio, após secagem em placa de aquecimento, a 100° C, para determinação da concentração de Sólidos Totais (ST).

A partir do resultado dos Sólidos Totais Voláteis, foi calculado o volume de lodo anaeróbio adicionado em cada frasco de reação, conforme detalhado

na seção 4.3.7.

### 3.3.3. Produtos químicos testados

Os produtos químicos testados são utilizados na indústria de refrigerantes e constam no levantamento que foi realizado na etapa P (*Plan*), conforme demonstrado na seção 5.2.1 e encontra-se resumido na **Tabela 6**.

**Tabela 6** – Produtos químicos avaliados na análise experimental.

Produto químico	Local de uso do produto químico	pH
Detergente para lavagem de garrafas	Produção - Lavadora de garrafas	14
Policloreto de alumínio	Estação de tratamento de água	2
Detergente para sanitização	Produção - tanques, tubulações e enchedoras	14
Lubrificante de esteira	Produção - esteiras de transporte de embalagens e produtos	5

Como o objetivo desta análise é obter informações sobre o potencial de inibição de cada produto químico sobre o lodo anaeróbio, comparando os resultados dos testes entre si, foi utilizado o mesmo percentual, em volume, de todos os produtos químicos em todas as análises realizadas, para composição das soluções presentes em cada frasco de reação.

Para escolha do percentual de produto químico que foi adicionado em cada frasco, utilizou-se como referência o maior volume de descarte diário dentre os produtos químicos, dividido por 24 (número de horas no dia) e pela vazão de efluente recebido pela estação de tratamento. Este cálculo visou simular a pior situação possível, que seria a do descarte ocorrer em uma hora.

### 3.3.4. Equipamentos e materiais utilizados

Para a realização dos procedimentos laboratoriais, durante a fase experimental deste estudo, foram utilizados os equipamentos, materiais e reagentes listados a seguir:

- Análise de sólidos
  - Equipamentos
    - Balança analítica: fabricante GEHAKA, modelo BK5000 II;
    - Placa de aquecimento: fabricante QUIMIS;
    - Bomba de vácuo: fabricante FABBE, modelo 141;
    - Estufa: fabricante FABBE-PRIMAR, modelo 219;
    - Mufla: fabricante QUIMIS.
  - Materiais
    - 3 cápsulas de evaporação ou cadinhos de porcelana — 100 mL;
    - 1 disco para dessecador;
    - 1 pinça tenaz para manuseio de cadinhos;
    - 1 membrana de fibra de vidro (livre de orgânicos);
    - 1 kitassato de 500 mL;
    - 1 conjunto de filtração em vidro;
    - Dessecador;
    - 1 proveta de 100 mL;
    - 1 proveta de 5 mL;
    - Água destilada;
    - Lodo anaeróbio.
  
- Reator anaeróbio de bancada
  - Equipamentos
    - 1 bomba de aquário com mangueiras e difusores de ar;

- 1 aquecedor com termostato usado para aquários;
- 1 termômetro flutuante usado para aquários;
- Biodigestor: fabricante HACH, modelo DRB200;
- Espectrofotômetro: fabricante HACH, modelo DR3900;
- Bomba de vácuo: fabricante FABBE, modelo 141.

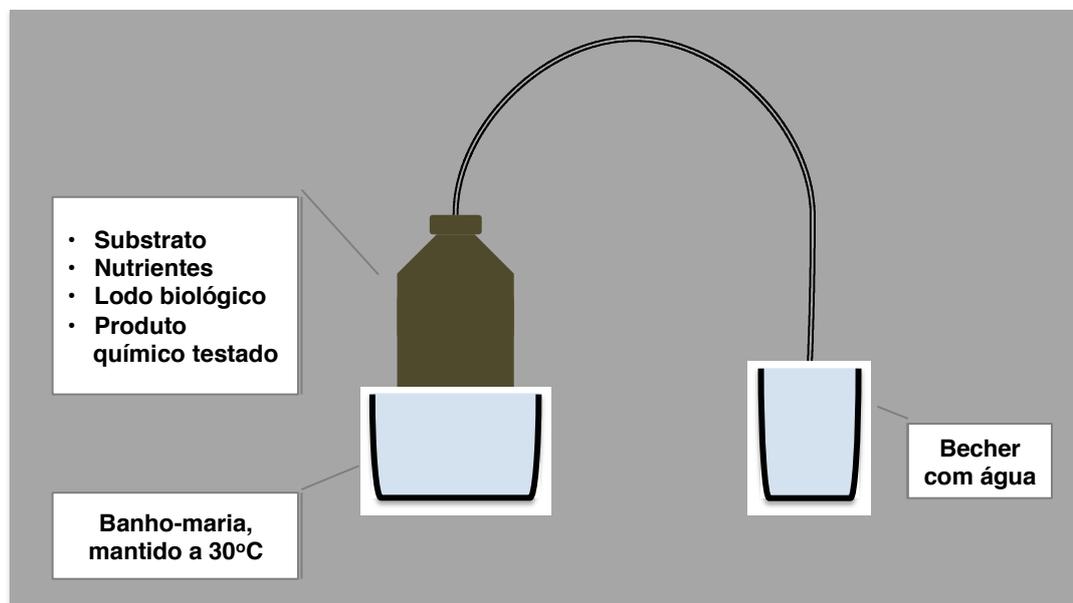
o Materiais

- 3 frascos de vidro âmbar de 500 mL cada;
- 3 rolhas de silicone com passagem para a mangueira de silicone;
- 1 caixa de isopor;
- Mangueiras de silicone;
- 3 provetas graduadas;
- Kits para análise de DQO: marca HACH, faixa de 250 a 15.000 ppm (TNT 823);
- Papel indicador de pH;
- Kitassato;
- Funil de Buchner;
- Papel de filtro;
- Bicarbonato de sódio PA;
- Fosfato de potássio monoácido PA;
- Fosfato de potássio diácido PA;
- Cloreto de amônio PA;
- Sacarose PA;
- Lodo anaeróbio;
- Água destilada.

### 3.3.5. Montagem do experimento

O aparato experimental consiste em frasco de reação que possui as condições adequadas para a degradação anaeróbia em seu interior, que está

imerso em um banho conservado a temperatura de 30° C, conforme **Figuras 17 e 18**.



**Figura 17** – Aparato experimental para avaliação da degradação anaeróbica.



**Figura 18** – Foto do aparato experimental montado no laboratório de Engenharia Sanitária/UERJ.

Para montagem deste aparato, foram seguidos os passos abaixo:

- Posicionar a caixa de isopor em uma bancada plana, com pelo menos, 2 pontos de energia (tomadas) 110V próximas;
- Fixar o aquecedor na caixa de isopor, utilizando uma fita adesiva na parte superior;
- Regular o aquecedor para a temperatura de 30° C;
- Fixar o termômetro de aquário na caixa de isopor, posicionando a sua base de forma a ficar submersa na água do banho;
- Conectar as mangueiras de silicone (com os difusores de ar instalados nas outras extremidades) às saídas de ar da bomba de aquário;

- Colocar água da torneira dentro da caixa de isopor, cobrindo totalmente as resistências do aquecedor;
- Mergulhar os difusores de ar no banho. Se houver mais de um difusor, posicioná-los distantes um do outro;
- Ligar o aquecedor e a bomba de ar na energia, para estabilização adequada da temperatura do banho;
- Posicionar os frascos de reação dentro do banho, preparados conforme descrito nas seções 4.3.6 e 4.3.7.

### 3.3.6. Procedimento experimental

O método utilizado para comparação do poder inibitório entre produtos químicos sobre a atividade do lodo anaeróbico foi baseado no método experimental para análise da atividade metanogênica específica (AME) descrita por Chernicharo (2007).

Visando a simplificação do método para viabilizar ao máximo sua utilização em laboratórios de monitoramento de estações de tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes, a metodologia experimental utilizada não acompanhou a geração de biogás para cálculo da AME. Em contrapartida, foi medida a diferença de DQO (antes e após a digestão anaeróbia) que serviu para a estimativa, através de cálculos estequiométricos, da AME.

Para obtenção dos resultados analíticos foi seguido o procedimento experimental abaixo:

- Realização da análise de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), para cálculo do volume de lodo adicionado em cada frasco de reação, conforme descrito nas seções 4.3.1 e 4.3.7;
- À quantidade de produtos químicos testados, foi acrescentado um frasco

para realização do teste em branco, que serviu como referência para os demais resultados;

- Pesagem, em balança analítica, do substrato e dos componentes da solução tampão e de nutrientes, para as concentrações listadas abaixo (CHERNICHARO, 2007) e (BARBOSA, 1988):
  - Substrato
    - Sacarose –4 g/L
  - Tampão e nutrientes
    - Bicarbonato de sódio – 5 g/L
    - Fosfato de potássio monoácido – 3g/L
    - Fosfato de potássio diácido – 2g/L
    - Cloreto de amônio – 0,5 g/L
  
- Cálculo e adição da quantidade de água para diluição, subtraindo do volume total da amostra (0,4 L), o volume de lodo biológico acrescentado e o volume de produto químico (com exceção do frasco que contém o “branco”). Utilizar metade do volume de água destilada e a outra metade de água da torneira, para melhor simulação das condições normais de operação do reator;
  
- Dissolução dos sólidos já pesados anteriormente, através de agitação manual do frasco ou com o auxílio de bastão de vidro;
  
- Confirmação do pH do meio, através do uso de papel indicador de pH. Caso o pH esteja abaixo de 6 ou acima de 8 (CHERNICHARO, 2007), corrigir através da dosagem de ácido ou base;
  
- Adição do volume de produto químico e identificação dos frascos de reação;
  
- Adição do volume de lodo anaeróbio, de maneira que a concentração dentro de cada frasco ( $C_{LM}$ ) seja igual a 2 g STV/L, conforme demonstrado no item 4.3.7;

- Homogeneização da solução, através de agitação manual;
- Coleta de alíquota, para medição da DQO inicial, que será detalhada nesta seção;
- Fechamento do frasco com rolha de silicone perfurada com mangueira do mesmo material;
- Imersão dos frascos já tampados, no banho a 30° C, verificando se não há entrada de água nos mesmos;
- Imersão das outras extremidades das mangueiras de silicone em provetas com água, localizadas fora da caixa de isopor, para recebimento do biogás gerado;
- Após o período mínimo de incubação de 3 dias, abertura dos frascos;
- Homogeneização da solução e coleta de alíquota, para medição da DQO final.

Para análise da DQO inicial e final de cada frasco, deverá ser seguido o seguinte protocolo:

- Filtração das alíquotas retiradas dos frascos de reação, com a utilização de aparato composto de kitassato, funil de Buchner, papel de filtro e bomba de vácuo;
- Adição de 0,3 mL da amostra filtrada na cubeta contendo os reagentes, presente nos kits de DQO;
- Biodigestão das amostras por 2h, a 150° C;

- Resfriamento das amostras, até temperatura adequada à leitura dos resultados (< 100° C);
- Limpeza das cubetas, com papel absorvente;
- Leitura dos resultados com o uso do espectrofotômetro.

### 3.3.7. Fórmulas para cálculo

Nesta seção serão demonstradas as fórmulas para os cálculos utilizados e propostos na metodologia (CHERNICHARO, 2007). Os resultados obtidos estão apresentados na seção 5.

O volume de lodo adicionado a cada frasco de reação foi calculado conforme a equação abaixo:

$$V_L = \frac{V_M \times C_{LM}}{C_L} \quad \text{(Equação 01)}$$

Onde:

$V_L$  = volume de lodo biológico adicionado a cada frasco, expresso em litros

$V_M$  = volume da mistura contida em cada frasco, expresso em litros

$C_{LM}$  = concentração do lodo biológico em cada frasco, expresso em g STV/L

$C_L$  = concentração do lodo biológico na amostra coletada no reator, expresso em g STV/L

Para o cálculo da atividade metanogênica específica (AME), foram utilizadas as equações na ordem abaixo:

$$\Delta M_{DQO} = \frac{(DQO_{final} - DQO_{inicial}) \times (V_M - V_{aliquota})}{(t / 24)} \quad \text{(Equação 02)}$$

Onde:

$\Delta M_{DQO}$  = massa de DQO degradada durante o período de incubação, expresso em gramas de DQO por dia (g DQO /d)

$DQO_{inicial}$  = concentração de DQO medido antes do período de incubação, em g/L

$DQO_{final}$  = concentração de DQO medido após o período de incubação, em g/L

$V_M$  = volume da mistura contida em cada frasco, expresso em L

$V_{aliquota}$  = volume da alíquota retirada antes do período de incubação, para medição da  $DQO_{inicial}$ , expresso em litros

t = tempo de incubação, expresso em horas

$$AME = \frac{\Delta M_{DQO}}{C_{LM} \times (V_M - V_{aliquota})} \quad \text{(Equação 03)}$$

Onde:

AME = atividade metanogênica específica, expressa em g DQO por g STV por dia (g STV / g STV . d)

### 3.4. Metodologia proposta para operação estável de reatores anaeróbios, em indústrias de refrigerantes

A metodologia proposta consiste em um sistema de gestão englobando:

- Identificação dos resíduos líquidos gerados pela fábrica, assim como a vazão e a frequência de descarte;
- Avaliação do impacto dos principais resíduos sobre o desempenho do lodo anaeróbio, identificando os que resultam em inibição da atividade microbiana;
- Proposta de medidas que previnam o envio dos resíduos de maior severidade ao lodo anaeróbio, através de controles, contenções ou até a substituição de produtos por outros de menor impacto;
- Monitoramento dos indicadores que reflitam o desempenho da estação de tratamento de efluentes, de forma a confirmar ou não a efetiva aplicação dos conceitos.

A **Figura 19** demonstra resumidamente como o método *PDCA* auxiliou na estruturação das ferramentas propostas. A seguir, serão detalhadas as etapas e fases da metodologia proposta.

PDCA	FLUXOGRAMA	FASE	OBJETIVO
P	1	IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA	Quais são as características da ETE e do efluente bruto?
	2	OBSERVAÇÃO	Quais são os resíduos gerados na fábrica e encaminhados à ETE? Quanto é descartado e com que frequência? Qual é o impacto destes resíduos sobre o lodo biológico anaeróbio?
	3	ANÁLISE	Classificação dos resíduos dentro da matriz de probabilidade x severidade. Estudo das ações possíveis para prevenção de problemas. Definição de pré-requisitos operacionais e controles críticos.
	4	PLANO DE AÇÃO	Definição das ações, responsáveis e prazos.
D	5	EXECUÇÃO	Implementação das ações.
C	6	VERIFICAÇÃO	Acompanhamento dos controles e desvios (indicadores e auditorias internas). Verificação do cumprimento dos pré-requisitos operacionais. Acompanhamento da AME (indicador de desempenho do reator anaeróbio).
	7	BLOQUEIO FOI EFETIVO?	
A	8	PADRONIZAÇÃO	Elaboração de procedimentos operacionais, incluindo os planos de contingência. Treinamento.
	9	CONCLUSÃO	Revisar o programa nos casos de alteração de processos.

**Figura 19** – Metodologia para operação estável de reatores anaeróbios em indústrias de bebidas, baseada no método do *PDCA*.

### 3.4.1. P — Plan

#### 4.4.1.1 Fase: Identificação do problema

Na fase de identificação, objetiva-se conhecer melhor o problema que está sendo tratado. Este conhecimento poderá auxiliar no direcionamento da análise de causas e estabelecimento de ações e, principalmente, gerar um referencial histórico para posteriores comparações com os resultados obtidos após a implantação da metodologia proposta.

Com os dados obtidos nesta fase, será possível visualizar e quantificar impactos e perdas (financeiras e qualitativas), e com que frequência eles ocorrem.

Nesta fase deverão ser mapeados os principais dados da estação de tratamento de efluentes industriais:

- As características da estação de tratamento;

- A capacidade de tratamento — vazão ( $m^3/h$ ) e carga orgânica (kg DQO/dia);
- O fluxograma com as etapas do tratamento de efluentes;
- O tipo de reator anaeróbio utilizado:
  - Modelo;
  - Capacidade de tratamento.
- As características do efluente de entrada do reator anaeróbio, considerando:
  - Histórico de pH
  - Temperatura
  - DQO do efluente bruto
  - Recomenda-se buscar, dentro de um mesmo ano, dados diários referentes a um mês de alta geração de efluentes e um mês de baixa geração de efluentes, para evidenciar melhor as possíveis variações da qualidade do efluente.

#### 4.4.1.2 Fase: Observação

A fase de observação é utilizada para entender melhor as características do problema por meio de coleta de dados em campo. Investigar o problema estratificando suas ocorrências e características, facilitará a análise das causas que ocorrerá na etapa seguinte.

Neste momento será acompanhado diariamente o consumo de produtos químicos pela fábrica, para classificação das ocorrências de descarte de cada resíduo líquido enviado para a estação de tratamento. Esta classificação levará em consideração a contribuição de cada resíduo líquido sobre a vazão total de efluente (%) e a característica do descarte - se a vazão

do descarte costuma ser constante ou são descartes pontuais ou intermitentes.

Após o completo levantamento de todos os principais produtos químicos enviados à estação de tratamento de efluentes, será possível classificar os resíduos de acordo com a ocorrência dos descartes, conforme a seguinte proposta:

- Será necessário dividir o volume do produto químico descartado diariamente, pelo volume do produto químico com maior valor de descarte diário, para inserção de todos os valores estudados em um eixo, cujo máximo será 100%. A explicação sobre este cálculo encontra-se detalhado na seção 5.4.1.
- Os casos em que a severidade do resíduo sobre a atividade do lodo anaeróbio for alta e a característica do descarte for intermitente, serão considerados como mais críticos porque representarão os maiores riscos ao reator anaeróbio. Estes serão alvos das medidas de controle mais rigorosas.

Além da classificação de ocorrência, fará parte desta fase a análise de severidade, para identificação das substâncias que possuem maior potencial inibitório sobre o lodo anaeróbio. Para tal medição, é proposta a análise de atividade metanogênica específica (AME), descrita na seção 4.3.6.

Para o teste de avaliação da severidade do produto químico sobre o lodo anaeróbio, serão necessárias amostras de:

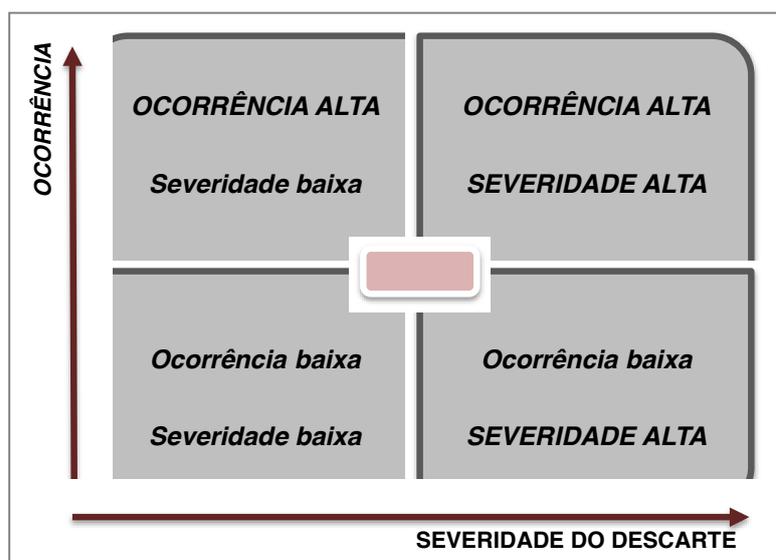
- Lodo biológico anaeróbio, coletado na zona de mistura do reator em operação;
- Principais produtos químicos já listados nesta fase do trabalho, conforme **Tabela 6.**

Ao adicionar concentrações de produtos químicos ao meio de reação com presença do lodo anaeróbio, estima-se que a atividade metanogênica diminua. Na fase de observação da metodologia proposta, objetiva-se identificar quais compostos demonstram os maiores índices de inibição, quando comparados com a atividade AME obtida em um meio sem produtos químicos presentes na amostra (ALVES; CAMMAROTA; FRANÇA, 2004). Desta forma será possível classificar quanto à severidade de cada produto químico sobre a atividade do lodo anaeróbio.

#### 4.4.1.3 Fase: Análise

Na fase de análise, reúnem-se os dados obtidos na fase de Observação para direcionamento das medidas de controle a serem tomadas. Desta forma, será possível trabalhar na fonte de geração dos produtos químicos mais nocivos ao lodo anaeróbio, prevenindo perdas na estação de tratamento de efluentes.

Como maneira de ilustrar a classificação dos resíduos líquidos identificados em campo, propõe-se a utilização de uma matriz que correlacione a ocorrência de descarte e a severidade do impacto sobre o lodo anaeróbio, ambas as características analisadas na fase anterior.



**Figura 20** – Matriz que correlaciona ocorrência *versus* severidade, para classificação dos resíduos líquidos descartados, quanto ao impacto sobre a atividade do lodo anaeróbio.

Localizando cada resíduo mapeado na matriz da **Figura 20**, será possível visualizar quais serão os alvos das ações de controle e que serão trabalhadas na fase seguinte (Plano de ação).

#### 4.4.1.4 Fase: Plano de ação

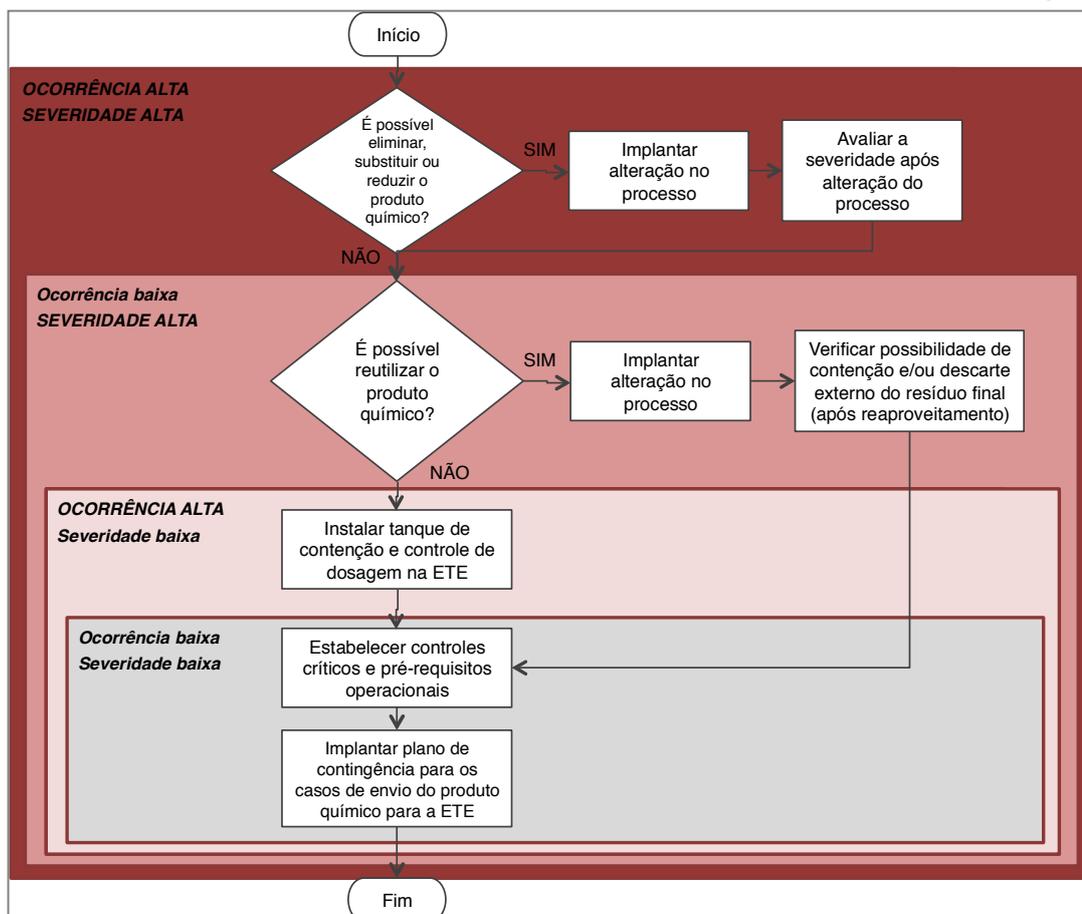
Chegando na fase de elaboração do plano de ação, o usuário da metodologia terá todas as informações necessárias para o direcionamento dos seus esforços, de maneira a aplicá-los de forma eficaz.

A matriz de ocorrência *versus* severidade proposta na fase de Análise permitirá a identificação dos resíduos mais críticos ao meio anaeróbio e que, por esta característica, necessitarão de medidas mais cautelosas, enquanto que, os outros resíduos que apresentarem criticidade menor, poderão exigir menos recursos e atenção. Será possível utilizar um fluxo como orientador das decisões e tipos de medidas a serem tomadas, de acordo com a criticidade do resíduo líquido, com relação ao seu impacto sobre o consórcio microbiano anaeróbio (**Figura 21**).

No fluxo da **Figura 21** são propostos os seguintes níveis de ações:

- Eliminação, substituição ou redução do uso do produto químico no processo;
  - Se estas medidas forem possíveis, principalmente nos casos que envolvem produtos químicos de alta criticidade para o reator anaeróbio, eliminam diversos custos e vulnerabilidades operacionais.
  
  - Porém, em muitos casos, esta intervenção não é possível, por restrições de equipamentos, fornecedores, custos ou requisitos qualitativos.
  
  - Ação recomendada como ponto de partida para os produtos químicos de alta ocorrência de descarte e alta severidade.
  
- Reutilização do produto químico no processo;
  - Ação recomendada como ponto de partida para os produtos químicos de baixa ocorrência de descarte e alta severidade.
  
- Instalação de tanques de contenção antes da entrada da estação de tratamento de efluentes
  - Ação recomendada como ponto de partida para os produtos químicos de alta ocorrência de descarte e baixa severidade.
  
- Implantação de controles e pré-requisitos para condução da operação;
  - O objetivo destas ações é o monitoramento constante do uso e consumo dos produtos químicos, identificando rapidamente qualquer irregularidade operacional que leve a um aumento do consumo e, conseqüentemente, do descarte para a estação de tratamento.

- o O estabelecimento de pré-requisitos operacionais objetiva disciplinar a manutenção de condições fundamentais da operação ao consumo adequado dos produtos químicos. Por exemplo, se um equipamento de dosagem estiver descalibrado, certamente o consumo de produto químico será diferente do recomendado, podendo estar abaixo ou acima do padrão exigido, possibilitando um maior descarte para a estação de tratamento.
- Implantação de ações de contingência para os casos que todas as ações anteriores não forem possíveis ou demonstrarem eficácia diferente do esperado.
  - o Estas ações deverão ser usadas em último caso, pois normalmente apresentam maiores custos e riscos ao negócio. Deixar para tratar um resíduo líquido altamente tóxico ao lodo anaeróbio e que já foi encaminhado para a estação, sendo que a mesma não possui capacidade de tratamento, certamente necessitará de serviços especializados e autorizados pelos órgãos ambientais para tal atividade, o que demandará esforços e custos muito acima dos custos normalmente praticados para tratamento de efluentes industriais.



**Figura 21** – Fluxograma proposto para elaboração do plano de ações, direcionado conforme a classificação na matriz de ocorrência *versus* severidade.

Além do fluxo ilustrativo, foi proposto um formulário (**Anexo 3**) que consolida as decisões tomadas, ações definidas, responsáveis e prazos para implantação. Outra informação que ficará registrada no formulário, será a reavaliação do cenário de ocorrência após a implantação da ação, importante para verificação da necessidade de mais ações de controle e/ou contenção.

### 3.4.2. D – Do

Nesta etapa, caberá aos responsáveis nomeados durante a elaboração do plano, a execução das ações definidas. Qualquer revisão das ações deve ser registrada no plano de ações para evitar a perda do conhecimento.

### 3.4.3. C – Check

A fase de verificação ou *check* dos resultados é fundamental para confirmação ou não da eficácia das ações. É neste momento que serão comparados os indicadores de antes e depois da implantação das ações e medidas de controle. Efeitos negativos também poderão ser identificados nesta etapa e, o mais importante, é que, caso isto aconteça, a etapa *Plan* seja revista para identificação de falhas de análise.

Os principais indicadores que deverão ser acompanhados em seguida à implantação das ações são:

- Cumprimento dos pré-requisitos operacionais;
  - Cada pré-requisito deve ser monitorado através de sistemas de controle, planilhas eletrônicas ou auditorias internas.
  
  - Se os pré-requisitos estabelecidos no plano de ações não estiverem sendo cumpridos, a alta gerência deverá ser imediatamente comunicada sobre os riscos para o tratamento de efluentes.
  
- Atividade metanogênica específica do lodo presente no reator anaeróbio
  - Reduzindo ou eliminando os impactos de produtos químicos sobre o lodo anaeróbio, espera-se que a atividade do lodo aumente, melhorando sua *performance*.
  
- Consumo dos produtos químicos classificados como críticos (alta ocorrência e alta severidade)
  - Recomenda-se a medição do consumo por unidade produzida – por exemplo: kg de produto químico/L de refrigerante produzido.

#### 3.4.4. A – Act

A etapa *Act* depende da etapa anterior - *Check*, porque, a partir dos resultados obtidos, serão direcionados os próximos passos.

Se, os resultados foram satisfatórios e consistentes (acompanhados por um determinado período), recomenda-se a padronização das atividades estabelecidas no plano de ações, para garantir a continuidade do modelo e dos resultados.

Porém, se os resultados obtidos não foram satisfatórios, a etapa *Plan* deverá ser revista para identificação de produtos químicos não mapeados ou ações mal direcionadas.

Além da análise dos resultados obtidos durante a implantação da metodologia proposta, é muito importante que o plano de controle seja revisto sempre que houver:

- Entrada de um novo produto químico no processo produtivo;
- Alterações no processo produtivo – por exemplo: aquisição de novas linhas de produção.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Introdução

A empresa estudada é uma indústria de refrigerantes, localizada no Rio de Janeiro, com capacidade de produção de 80 mil m<sup>3</sup> de bebidas por mês. Esta indústria possui linhas de produção distintas, que envasam refrigerantes em embalagens de vidro retornáveis, e embalagens de alumínio e PET não retornáveis.

O histórico dos dados utilizados na elaboração deste trabalho, corresponde ao ano de 2010, conforme planilhas de acompanhamento da estação de tratamento de efluentes localizada dentro da unidade fabril. Os dados completos encontram-se no **Anexo 4**.

### 4.2. Identificação

#### 4.2.1. Características da estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes

Nesta etapa, conforme descrito na seção 4.4, foram coletadas as informações sobre a estação de tratamento e as características do efluente bruto, oriundo da produção.

A **Figura 22** apresenta o formulário utilizado, com as principais informações, incluindo o fluxograma completo da estação de tratamento de efluentes.

<b>METODOLOGIA PARA OPERAÇÃO ESTÁVEL DE REATORES ANAERÓBIOS</b>	
<b>NOME DA EMPRESA</b>	XXX
<b>TIPO DE INDÚSTRIA</b>	Bebidas não alcoólicas
<b>LOCALIZAÇÃO</b>	Rio de Janeiro/RJ
<b>CAPACIDADE DE PRODUÇÃO MENSAL</b>	80 mil m3/mês
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO (m3/h)</b>	65
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO DA ESTAÇÃO (kg DQO/dia)</b>	10.560
<b>TIPO DE REATOR ANAERÓBIO UTILIZADO</b>	Reator anaeróbio de circulação interna - PAQUES/DEDINI
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO DO REATOR ANAERÓBIO (kg DQO/dia)</b>	9.360

**LAY OUT / FLUXO COMPLETO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

```

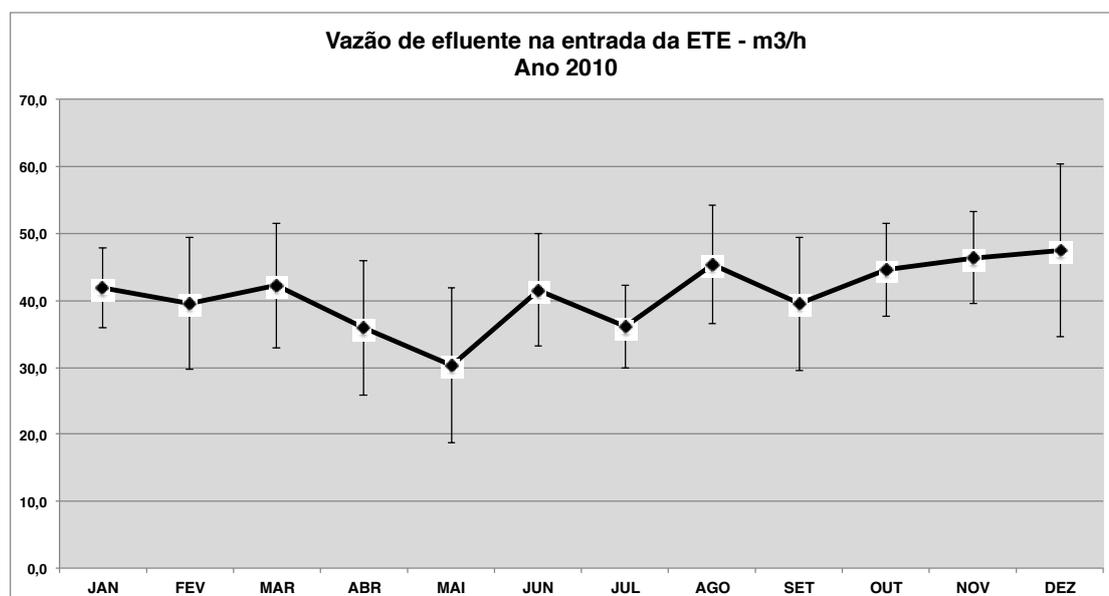
graph TD
    EB(EFLUENTE BRUTO) --> GP[GRAMEAMENTO PRIMÁRIO]
    GP --> EE[ELEVATÓRIA DE EFLUENTES]
    EE --> PM[PENEIRA MECÂNICA]
    PM --> CSA[CAIXA SEPARADORA DE AREIA E ÓLEO]
    CSA --> TE[TANQUE DE EQUALIZAÇÃO]
    TE --> CP[CALHA PARSHALL]
    CP --> TC[TANQUE DE CONDICIONAMENTO]
    TC --> RA[REATOR ANAERÓBIO]
    RA --> FL[FLARE]
    RA --> TA[TANQUE DE AERAÇÃO]
    TA --> DS[DECANTADOR SECUNDÁRIO]
    DS --> FLARE2[FLARE]
    DS --> RL[RECICLO DE LODO]
    RL --> TA
    DS --> FP[FLOTADOR]
    FP --> CP2[CALHA PARSHALL]
    CP2 --> ET(EFLUENTE TRATADO)
    DA[DOSAGEM DE ÁCIDO OU SODA, PARA CORREÇÃO DE PH] --> TC
    DO[DOSAGEM DE OXIGÊNIO PURO] --> TA
  
```

**Figura 22** – Formulário preenchido, utilizado na etapa de identificação.

*Observação: o nome da empresa estudada não será divulgado.*

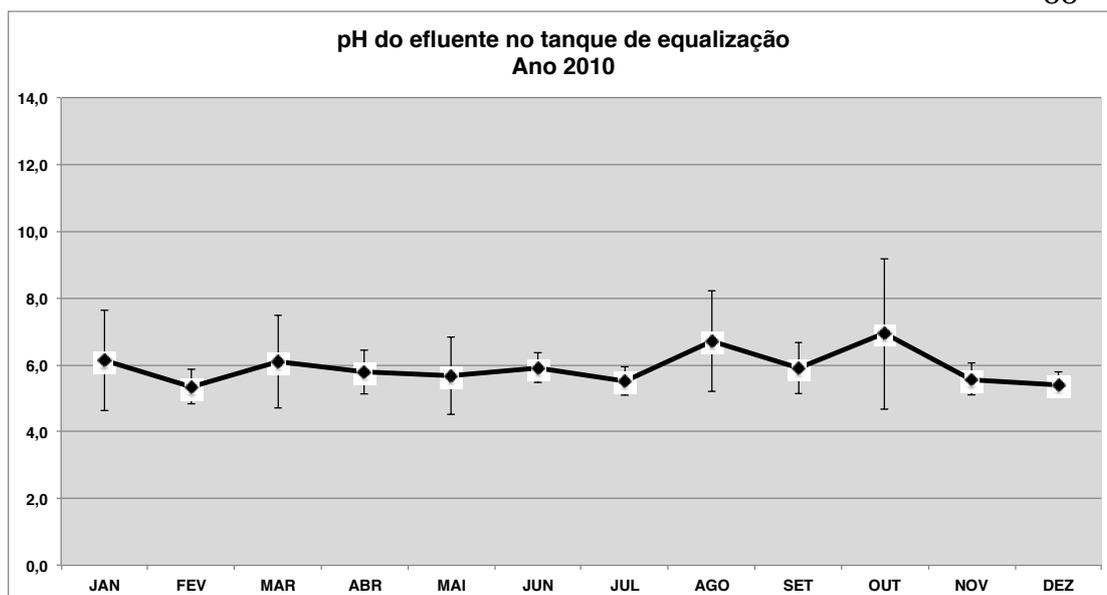
#### 4.2.2. Histórico da qualidade do afluente da estação de tratamento

Para melhor entendimento do problema, foi levantado o histórico de pH, vazão, temperatura e DQO do efluente bruto, ao longo do ano de 2010. Esta informação possui relevância porque trata-se do efluente que é enviado ao reator anaeróbio. Os dados encontram-se no **Anexo 6** e a informação consolidada pode ser resumida nos gráficos das **Figuras 23 a 27**.



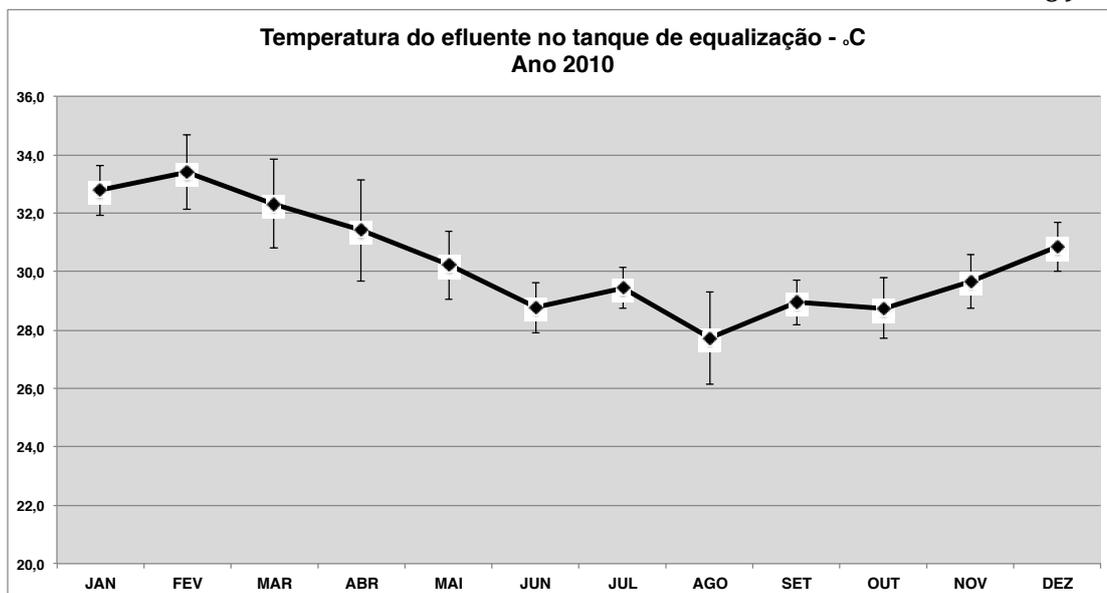
**Figura 23** – Histórico consolidado da vazão do efluente industrial bruto, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes. Cada ponto representa a média diária da vazão e o desvio padrão está indicado no gráfico.

A curva de vazão de efluente enviado à estação de tratamento (**Figura 23**) demonstra uma redução gradual de janeiro a maio/2010, devido à queda das vendas de refrigerantes que, conseqüentemente, diminuem o volume de produção. A vazão volta a subir a partir de junho/2010, alcançando o máximo em dezembro/2010.



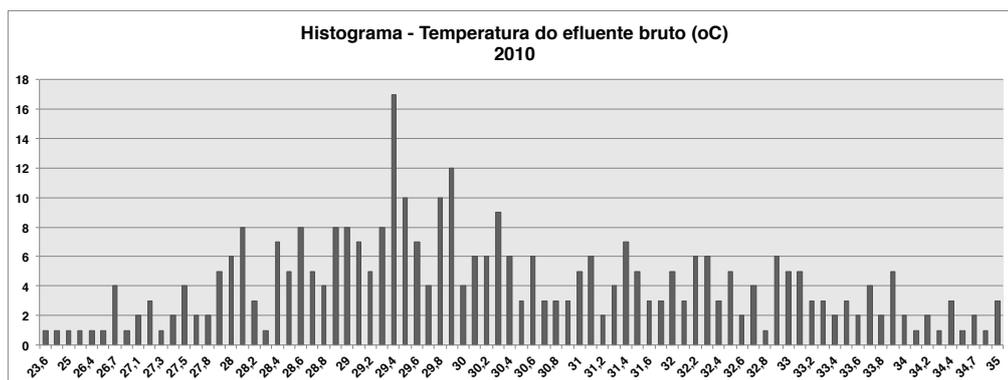
**Figura 24** – Histórico consolidado do pH do efluente industrial bruto equalizado, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes. Cada ponto representa a média diária do pH e o desvio padrão está indicado no gráfico.

A faixa adequada para que se possa conseguir estabilidade na formação do metano, fica entre 6,0 e 8,0 (CHERNICHARO, 2007). É possível observar na **Figura 24** que o efluente bruto apresenta valores de pH fora da faixa ideal com grandes variações dentro do próprio mês (alto índice de variação %). Estes fatos indicam risco à estabilidade operacional do reator anaeróbico e aumento dos custos para tratamento do efluente, devido à necessidade constante de dosagem de soda ou ácido para correção do pH.

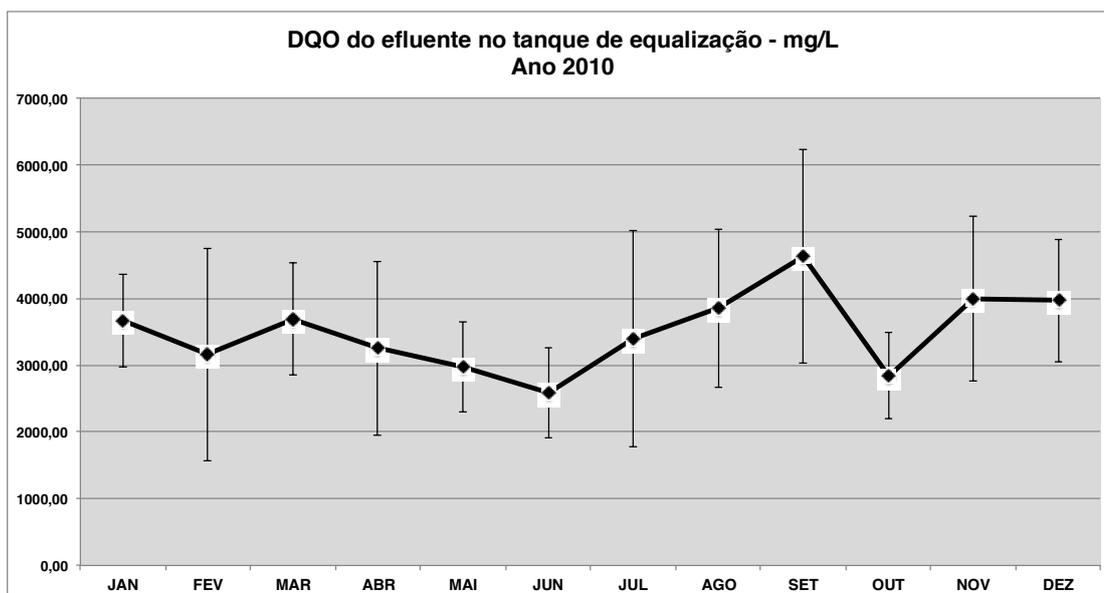


**Figura 25** – Histórico consolidado da temperatura do efluente industrial bruto equalizado, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes. Cada ponto representa a média diária da temperatura e o desvio padrão está indicado no gráfico.

A temperatura observada (**Figuras 25 e 26**) demonstrou resultados com uma variação máxima de 5°C entre um dia e outro, que, segundo Chernicharo (2007), fica dentro do limite suportável pelos micro-organismos metanogênicos (até 10°C). Além disso, a temperatura mínima observada foi de 23,6°C e, a máxima foi de 35°C, sendo que em 50% dos registros a temperatura esteve dentro da faixa mesofílica (ideal), conforme descrito na seção 3.1.3.3.



**Figura 26** – Histograma construído com os dados de temperatura do afluente da estação de tratamento de efluentes.



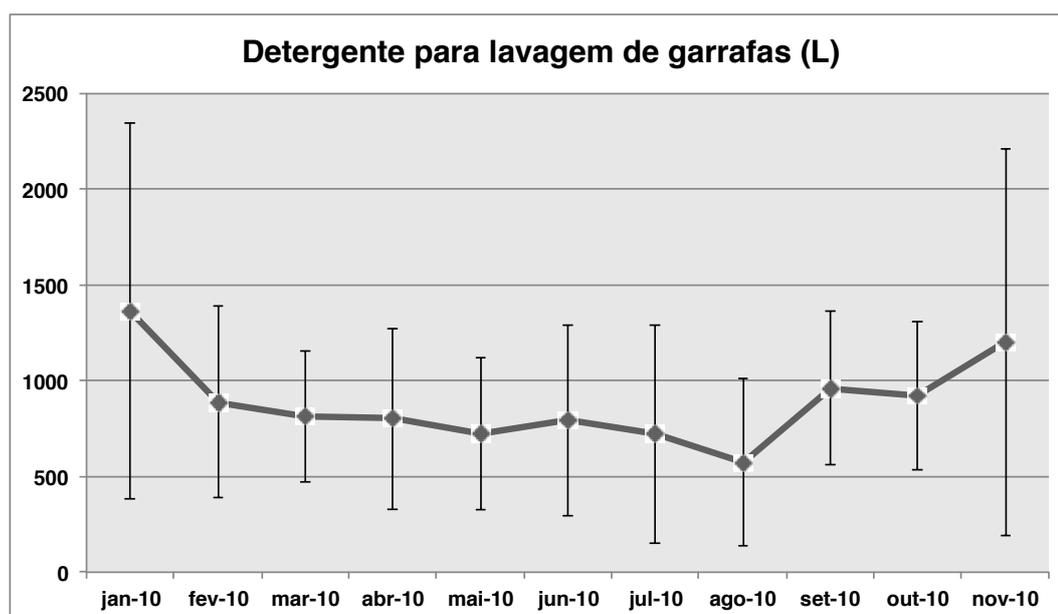
**Figura 27** – Histórico consolidado da DQO do efluente industrial bruto equalizado, recebido na estação de tratamento da indústria de refrigerantes. Cada ponto representa a média diária da DQO e o desvio padrão está indicado no gráfico.

A DQO (Demanda química de oxigênio) apresentou alto desvio padrão confirmando a instabilidade no descarte de substâncias pela área de produção.

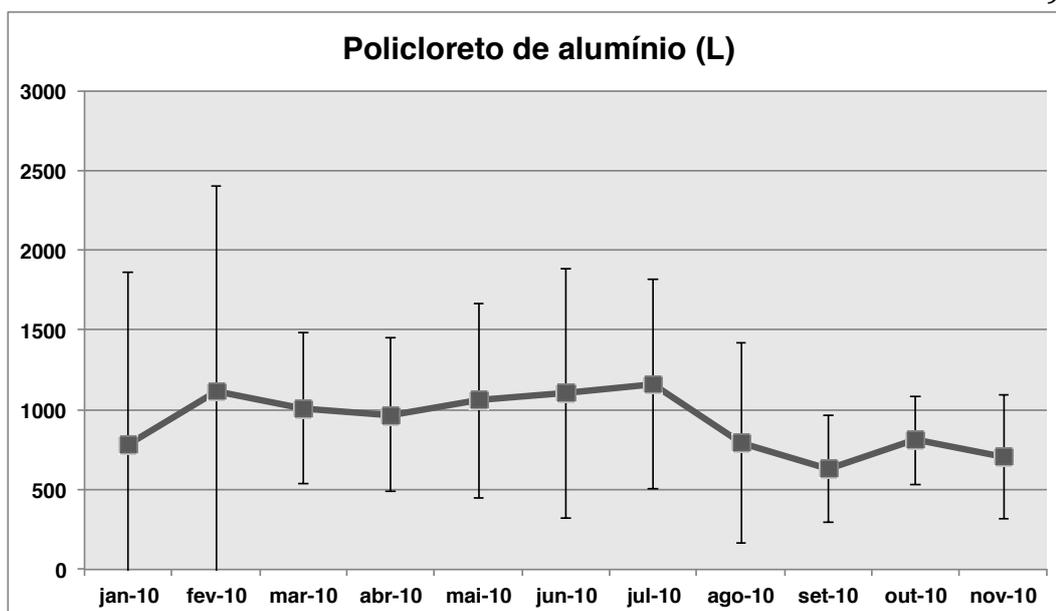
### 4.3. Observação

#### 4.3.1. Levantamento do consumo e das características dos descartes de produtos químicos

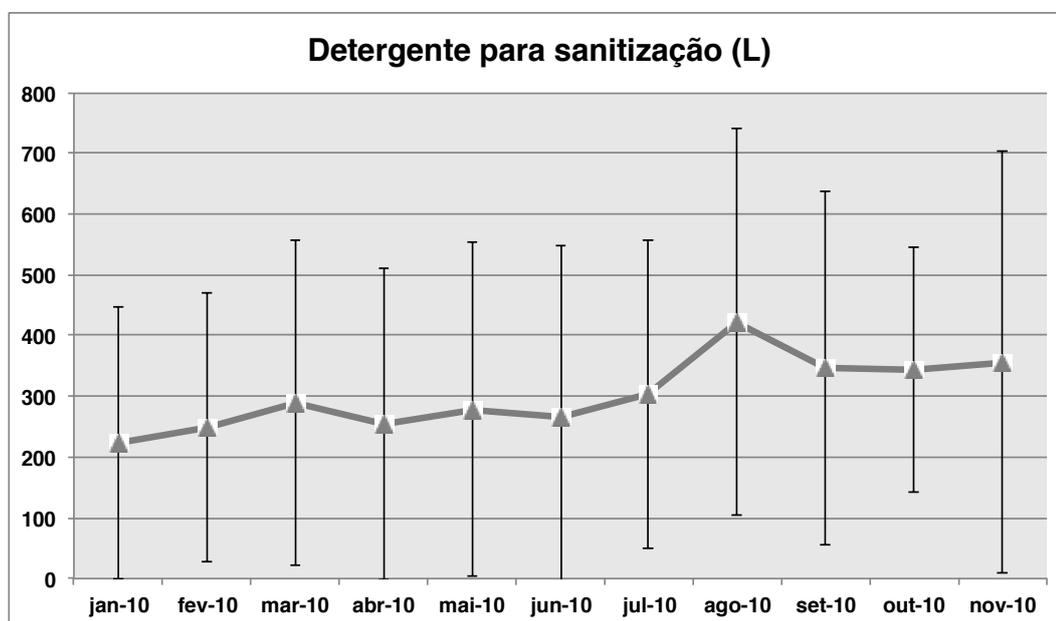
Para levantamento dos dados necessários a esta fase da metodologia, foram verificadas as planilhas de controle de consumo de produtos químicos já utilizadas pela indústria, preenchidas diariamente pelo fornecedor de produtos químicos. Os resultados encontram-se nas **Figuras 28 a 30**.



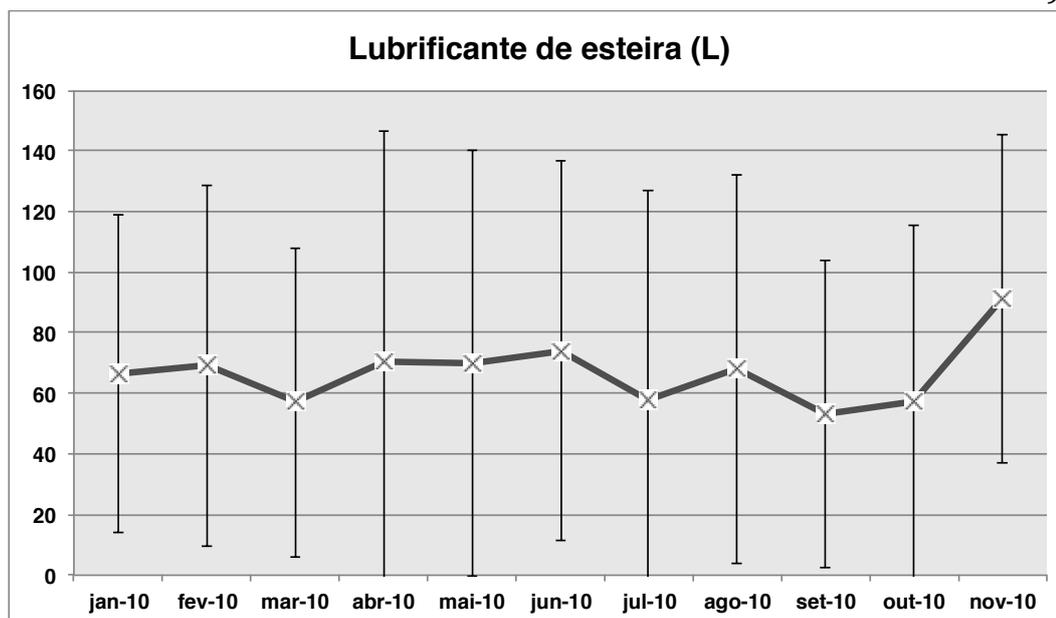
**Figura 28** - Histórico consolidado do consumo de detergente para lavagem de garrafas consumido na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês. Cada ponto representa a média diária e o desvio padrão está indicado no gráfico.



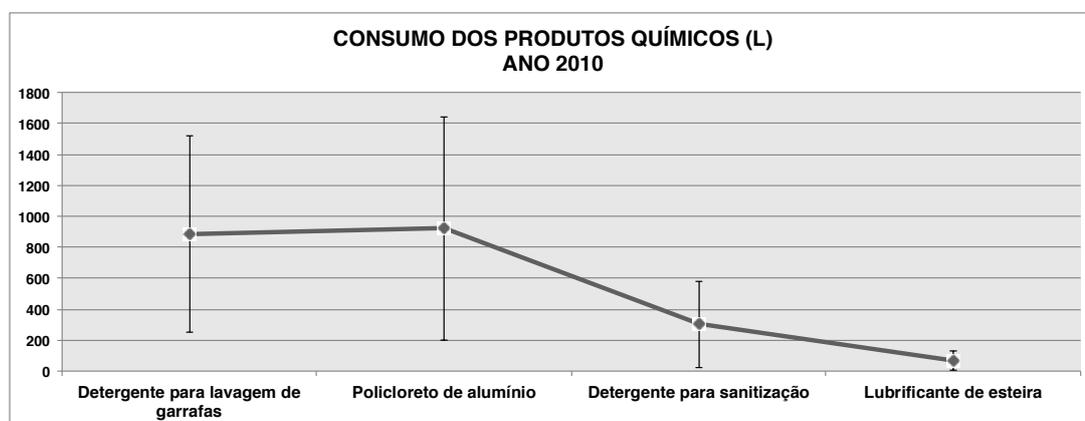
**Figura 29** - Histórico consolidado do consumo de policloreto de alumínio consumido na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês. Cada ponto representa a média diária e o desvio padrão está indicado no gráfico.



**Figura 30** - Histórico consolidado do consumo de detergente para sanitização consumido na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês. Cada ponto representa a média diária e o desvio padrão está indicado no gráfico.



**Figura 31** - Histórico consolidado do consumo de lubrificante de esteira consumido na indústria de refrigerantes estudada, em litros/mês. Cada ponto representa a média diária e o desvio padrão está indicado no gráfico.



**Figura 32** – Média de consumo no ano de 2010, por produto químico, em litros/mês. O desvio padrão encontra-se indicado no gráfico.

Além do levantamento do volume consumido, foram verificadas em campo, as características dos descartes destes produtos químicos, visando entender se os descartes ocorrem a vazão constante (ao longo do dia) ou se ocorrem a vazões mais altas e pontuais ou intermitentes. Estas informações são importantes pois auxiliam na identificação dos riscos que estes produtos

químicos poderão trazer ao lodo anaeróbio, uma vez que, se o descarte ocorre a uma vazão baixa, terá mais chances de ser diluído e minimizar o impacto sobre a eficiência do reator anaeróbio na degradação da matéria orgânica.

Apesar do volume descartado de cada produto químico ter apresentado um alto desvio padrão, será considerada a média de consumo do ano de 2010, conforme apresentado na **Tabela 7**.

**Tabela 7** – Levantamento dos produtos químicos enviados para a estação de tratamento de efluentes, realizado na etapa de observação. A coluna de ocorrência foi calculada utilizando como referência o produto químico de maior volume de descarte diário (neste caso, o policloreto de alumínio).

Produto químico	Local de uso do produto químico	Volume descartado (L/dia)	Característica do descarte	Ocorrência
Detergente para lavagem de garrafas	Lavadora de garrafas	886	Vazão constante	96%
Policloreto de alumínio	ETA	920	Vazão intermitente	100%
Detergente para sanitização	Produção	302	Vazão intermitente	33%
Lubrificante de esteira	Produção	67	Vazão constante	7%

Os produtos químicos foram classificados, quanto à ocorrência de descarte e envio ao reator anaeróbio, conforme a seguinte ordem:

- Produtos com maiores percentuais sobre a vazão de efluente total e com característica de descarte em vazão intermitente;
- Produtos com maiores percentuais sobre a vazão de efluente total e com característica de descarte em vazão constante;
- Produtos com menores percentuais sobre a vazão de efluente total e com característica de descarte em vazão intermitente;

- Produtos com menores percentuais sobre a vazão de efluente total e com característica de descarte em vazão constante.

Estes resultados serão utilizados para construção da matriz de ocorrência versus severidade, descrita na seção 5.4.1.

#### 4.3.2. Avaliação da severidade do impacto do produto químico sobre o lodo anaeróbio

Como forma de avaliar a severidade do impacto que cada produto químico lançado traz para o processo anaeróbio, foram realizados testes em que as condições do reator foram simuladas dentro de frascos de reação, sendo que, em alguns deles, foram acrescentados os produtos químicos ao meio reacional. Desta forma, foi possível comparar a redução de DQO ocorrida em cada condição, incluindo o meio sem produtos químicos, que serviu como “branco” ou referência.

Para prosseguimento dos testes, foi necessária a análise de sólidos totais voláteis, para cálculo do volume de lodo adicionado a cada frasco, conforme demonstrado nos itens 4.3.1 e 4.3.7.

Os resultados das análises de sólidos do lodo biológico encontram-se detalhados no **Anexo 5** e resumidos na **Tabela 8**.

**Tabela 8** – Resultados das análises de sólidos do lodo biológico anaeróbio.

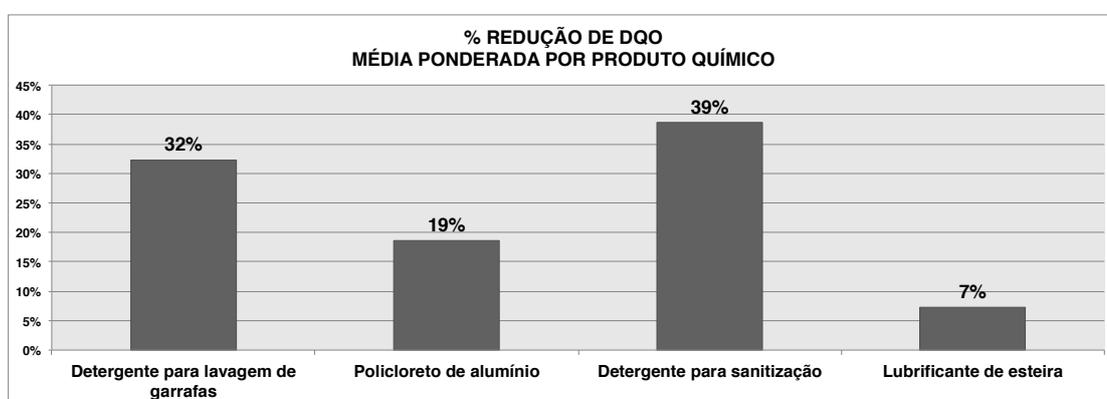
PARÂMETRO	Unidade	RESULTADO
Sólidos Totais (ST)	g/L	18,7
Sólidos Suspensos Totais (SST)	g/L	14,6
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	g/L	2,5
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	g/L	0,9
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	g/L	0,9
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	g/L	13,7
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	g/L	1,6
Sólidos Totais Fixos (STF)	g/L	1,8
Sólidos Totais Voláteis (STV)	g/L	15,2

A partir dos resultados acima, foram preparados os frascos de reação, conforme **Tabela 9**.

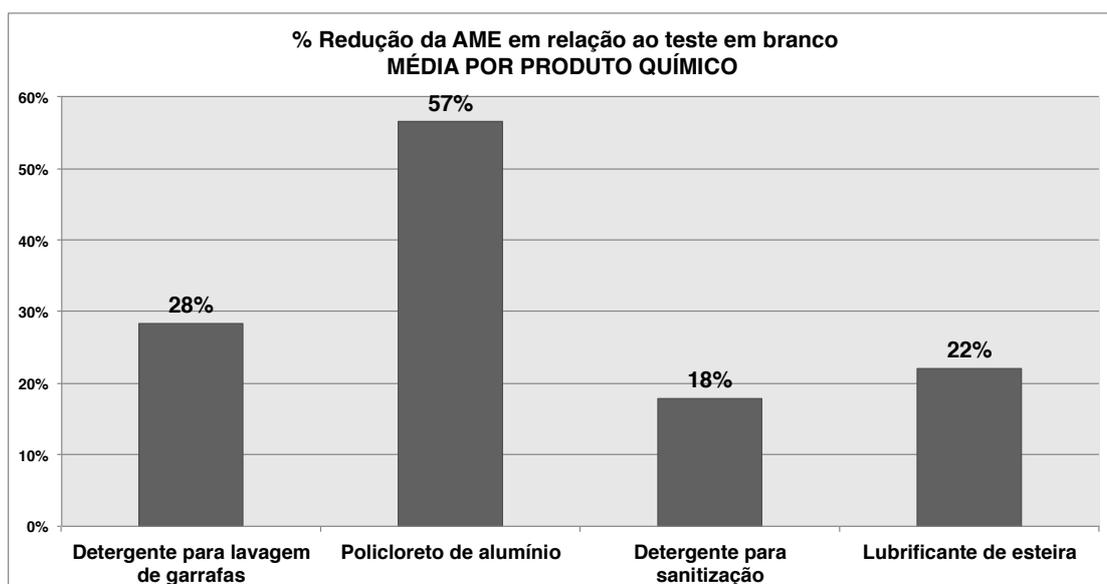
**Tabela 9** – Composição dos frascos de reação para as análises experimentais.

COMPONENTE DA REAÇÃO	UNIDADE	FRASCO "BRANCO"	FRASCO COM PRODUTO QUÍMICO
Substrato	g	1,600	1,600
Bicarbonato de sódio	g	2,000	2,000
Fosfato de potássio monoácido	g	1,200	1,200
Fosfato de potássio diácido	g	0,800	0,800
Cloreto de amônio	g	0,200	0,200
Lodo anaeróbio	L	0,052	0,052
Produto químico	L	0,000	0,008
Água	L	0,348	0,340

Após realização do procedimento experimental, conforme descrito na seção 4.3.6 e, passado o período de incubação, foram encontradas as diferenças de DQO (antes e após o período de incubação) e os resultados de atividade metanogênica específica (AME) relativas ao teste em branco, apresentados nas **Figuras 33 e 34**. Os dados completos encontram-se demonstrados no **Anexo 7**.



**Figura 33** – Resultados do % de redução de DQO para cada produto químico estudado.

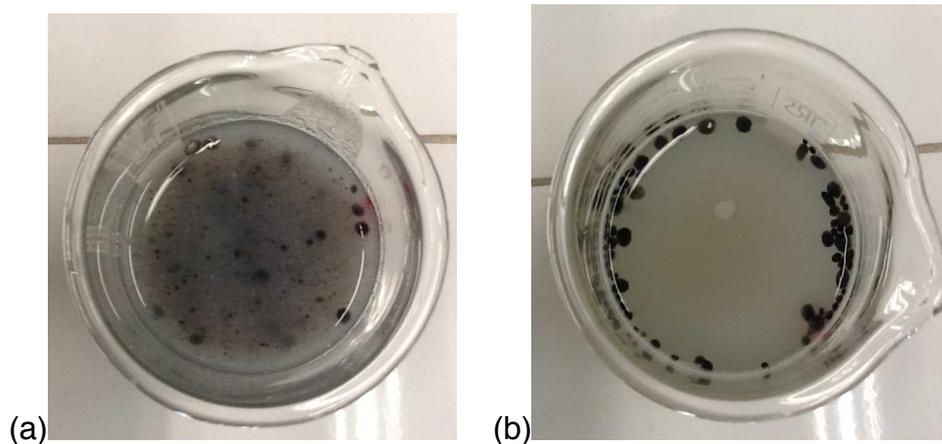


**Figura 34** – Resultados do % AME em relação à AME do frasco em branco, para cada produto químico estudado.

Os produtos químicos que apresentaram menor % de atividade metanogênica específica (AME) em relação ao teste em branco, serão classificados como mais severos, ou seja, que impactam mais significativamente o desempenho do reator anaeróbio que os demais. Desta maneira, foi possível classificar em ordem crescente de %  $AME/AME_{\text{branco}}$ , para preenchimento da matriz de ocorrência *versus* severidade, apresentada na seção 5.4.1, que faz parte da fase de análise do problema, na metodologia proposta.

Observou-se, durante a realização da análise que:

- O policloreto de alumínio modificou as características do meio reacional, coagulando algumas substâncias que encontravam-se dissolvidas ou em suspensão na solução (**Figura 33**). Devido a este fato, uma parte da DQO não reduzida, após o tempo de incubação, poderá ter ficado retida durante a filtração da alíquota para medição da  $DQO_{\text{final}}$ . Mesmo assim, o meio com este produto químico foi o que apresentou a maior concentração de  $DQO_{\text{final}}$ .
- Com a adição de lubrificante de esteira ao meio, a  $DQO_{\text{inicial}}$  resultou em valores muito acima dos valores teóricos, calculados a partir da massa de substrato (sacarose) utilizada, observando-se a seguinte relação:  $DQO_{\text{inicial}}/DQO_{\text{teórica}} \cong 4$ .



**Figura 35** – Fotos das alíquotas retiradas dos frascos de reação, após período de incubação, para demonstração da coagulação de partículas em suspensão, quando foi adicionado o policloreto de alumínio. (a) Meio reacional com policloreto de alumínio; (b) Meio reacional com lubrificante de esteira.

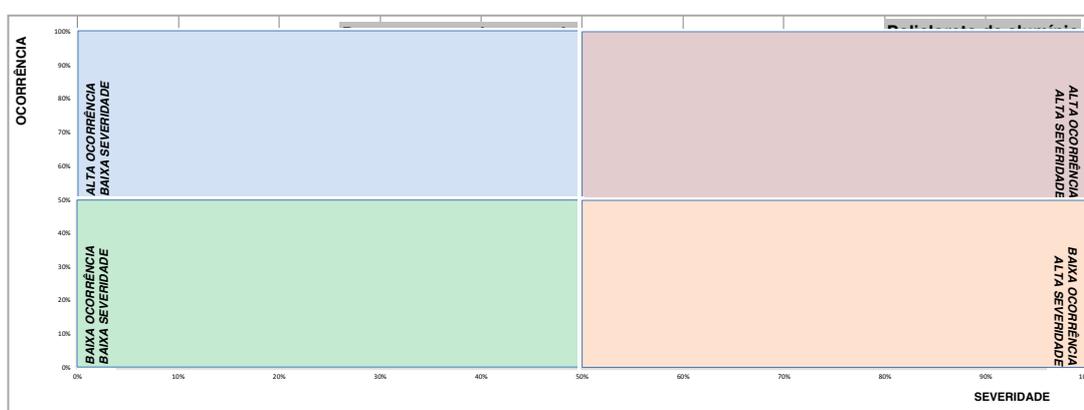
#### 4.4. Análise

##### 4.4.1. Matriz de ocorrência versus severidade

Com os resultados obtidos nas seções 5.3.1 e 5.3.2 foi montada a matriz de ocorrência *versus* severidade demonstrada na **Tabela 10** e **Figura 36**.

**Tabela 10** – Resultados de ocorrência e severidade, utilizados posteriormente para a construção da matriz.

Produto químico	Local de uso do produto químico	Volume descartado (L/dia)	Característica do descarte	Ocorrência	% REDUÇÃO AME / AME branco	Severidade
Detergente para lavagem de garrafas	Lavadora de garrafas	886	Vazão constante	96%	28%	50%
Policloreto de alumínio	ETA	920	Vazão intermitente	100%	57%	100%
Detergente para sanitização	Produção	302	Vazão intermitente	33%	18%	32%
Lubrificante de esteira	Produção	67	Vazão constante	7%	22%	39%



**Figura 36** – Matriz de ocorrência *versus* severidade.

Para a classificação da ocorrência e da severidade, os resultados obtidos foram levados a valores percentuais, usando como referência, os maiores resultados, conforme demonstrado na **Tabela 10**.

Pela **Figura 36**, foi possível observar que o policloreto de alumínio utilizado na estação de tratamento de água e na estação de tratamento de efluentes apresentou maior ocorrência de descarte, devido seu alto consumo, e maior severidade, pois foi a substância que resultou em menor atividade metanogênica específica, em relação ao frasco de reação sem adição de produtos químicos. A partir disso, as ações e controles sobre o uso deste produto químico serão mais rigorosos, devido à alta criticidade e risco, em relação ao reator anaeróbio.

Os demais produtos apresentaram severidade menor que o policloreto

de alumínio, sendo que o lubrificante de esteira e o detergente para sanitização foram classificados no quadrante de “Baixa ocorrência e baixa severidade”, enquanto que o detergente para lavadora de garrafas retornáveis ficou no limite entre baixa e alta severidade, com alta ocorrência. Neste caso, fica a critério do grupo de trabalho decidir sobre a classificação do resíduo líquido. Neste trabalho será considerada a classificação mais rigorosa, ou seja, o detergente para lavagem de garrafas foi classificado no quadrante “Alta ocorrência e alta severidade”.

Esta classificação será usada como direcionamento das ações, controles e pré-requisitos operacionais, conforme comentado na seção 4.4.

#### 4.5. Plano de ação

##### 4.5.1. Detalhamento das ações

O plano de ação foi elaborado envolvendo todas as áreas de interface, com responsabilidades distribuídas entre as diversas funções e níveis hierárquicos, direcionadas desde os técnicos até o gerente de produção.

No plano também foram definidos os controles críticos e pré-requisitos essenciais à manutenção dos resultados esperados, com relação ao desempenho da estação de tratamento de efluentes.

Para cada produto químico estudado, foi elaborada uma ficha contendo as ações definidas conforme o fluxograma proposto (**Figura 21**), os controles, pré-requisitos e ações de contingência, para os casos que não foi possível prevenir o envio do produto químico ao reator anaeróbio, em volume que traga risco ao desempenho do tratamento.

Os planos encontram-se demonstrados nas **Figuras 37, 38, 39 e 40**.

CLASSIFICAÇÃO			
PRODUTO QUÍMICO	Ocorrência	Severidade	
Policloreto de alumínio	Alta	Alta	

FLUXO DE ANÁLISE E DEFINIÇÃO DE AÇÕES			
<p>É possível eliminar, substituir ou reduzir o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</p>	<p>Ação de eliminação, substituição ou redução no processo.</p>	<p>Quem? Prazo?</p>	<p>Avaliar a agressividade após alteração do processo</p>
<p>Não, porque: - este é o insumo requisitado para a produção de refrigerantes (requisito externo); - é necessário para remoção de partículas em suspensão na água; - sua dosagem é conforme resultados do jar test.</p>	-	-	-
<p>É possível reutilizar o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</p>	<p>Ação de reutilização no processo.</p>	<p>Quem? Prazo?</p>	
<p>Não, porque ele é retirado dos floco-decantadores em forma de lodo coagulado com as partículas que encontravam-se suspensas na água bruta.</p>	-	-	
<p>É possível a instalação de contenção e/ou descartar externamente o resíduo final? Se sim, como? Se não, por quê?</p>	<p>Ação de contenção e/ou descarte externo.</p>	<p>Quem? Prazo?</p>	
<p>Sim, direcionando o descarte diretamente para o tanque de aeração (by-pass do reator anaeróbio).</p>	<p>Elaborar procedimento de manobra manual de válvula, para realização de by-pass do reator anaeróbio. Treinar técnicos da ETA e da ETE neste procedimento.</p>	<p>Supervisor da ETE</p>	
<b>Controles críticos</b>	<b>Responsável</b>	<b>Como controla</b>	<b>Frequência de controle</b>
Consumo de policloreto de alumínio	Técnico Químico da ETE	Planilha eletrônica na rede da ETE	1x/turno
<b>Pré-requisitos operacionais</b>	<b>Responsável</b>	<b>Frequência</b>	<b>responsável pela verificação por amostragem in loco</b>
Calibração da bomba dosadora de policloreto de alumínio nos floco-decantadores da ETA.	Técnico químico da ETE	1x/turno	Supervisor ETE
<p><b>Plano de contingência para os casos de envio de produto químico para a estação</b></p>	<p>1 - Operador ou supervisor da linha deverá comunicar imediatamente ao técnico químico da ETE 2 - Técnico químico da ETE deverá medir pH do tanque de equalização e observar formação de espuma 3 - Quando pH ultrapassar 6,5, o técnico químico deverá realizar by-pass do reator 4 - Ativar o sistema de oxigenação do tanque de aeração 5 - Monitorar qualidade do efluente na saída do decantador secundário. Se os resultados estiverem fora dos padrões, comunicar a necessidade de parada da ETE e das linhas de produção, ao gerente da Qualidade e de Produção. 5 - Monitorar evolução do pH no tanque de equalização para reinício do reator.</p>		

Figura 37 – Plano de ação para o produto químico: policloreto de alumínio.

PRODUTO QUÍMICO	CLASSIFICAÇÃO	
	Ocorrência	Severidade
Detergente para lavagem de garrafas	Alta	Alta

FLUXO DE ANÁLISE E DEFINIÇÃO DE AÇÕES			
<b>É possível eliminar, substituir ou reduzir o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de eliminação, substituição ou redução no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	<b>Avaliar a agressividade após alteração do processo</b>
Sim, controlando melhor a concentração de detergente nos tanques da lavadora de garrafas, reduzindo o descarte de detergente.	Instalar condutivímetro nas lavadoras para intertravamento da dosagem de detergente na lavadora.	Técnico de manutenção da linha de retornáveis	A probabilidade reduz, mas a severidade continua alta.
<b>É possível reutilizar o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de reutilização no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Sim, instalando sistema de reaproveitamento de detergente junto às lavadoras.	Solicitar proposta deste sistema ao fornecedor.	Engenheiro responsável pelas linhas de produção	
<b>É possível a instalação de contenção e/ou descartar externamente o resíduo final? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de contenção e/ou descarte externo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Sim, direcionando o resíduo para o tanque de contenção de detergente.	Recuperar tanque de detergente, vedando os pontos de corrosão.	Técnico de manutenção da área de Utilidades	
<b>Controles críticos</b>	<b>Responsável</b>	<b>Como controla</b>	<b>Frequência de controle</b>
Consumo de detergente para lavagem de garrafas	Técnico Químico da ETE	Planilha eletrônica na rede da ETE	1x/turno
<b>Pré-requisitos operacionais</b>	<b>Responsável</b>	<b>Frequência</b>	<b>Responsável pela verificação por amostragem, <i>in loco</i></b>
Verificação do funcionamento do condutivímetro da lavadora	Técnico de manutenção da linha de retornáveis	1x/dia	Supervisor ETE
<b>Plano de contingência para os casos de envio de produto químico para a estação</b>	1 - Operador ou supervisor da linha deverá comunicar imediatamente ao técnico químico da ETE 2 - Técnico químico da ETE deverá medir pH do tanque de equalização e observar formação de espuma 3 - Quando pH ultrapassar 6,5, o técnico químico deverá realizar by-pass do reator 4 - Ativar o sistema de oxigenação do tanque de aeração 5 - Monitorar qualidade do efluente na saída do decantador secundário. Se os resultados estiverem fora dos padrões, comunicar a necessidade de parada da ETE e das linhas de produção, ao gerente da Qualidade e de Produção. 5 - Monitorar evolução do pH no tanque de equalização para reinício do reator.		

Figura 38 – Plano de ação para o produto químico: detergente para lavagem de garrafas.

PRODUTO QUÍMICO	CLASSIFICAÇÃO	
	Ocorrência	Severidade
Lubrificante de esteira	Baixa	Baixa

FLUXO DE ANÁLISE E DEFINIÇÃO DE AÇÕES			
<b>É possível eliminar, substituir ou reduzir o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de eliminação, substituição ou redução no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	<b>Avaliar a agressividade após alteração do processo</b>
Não, porque: - este é o insumo requisitado para a produção de refrigerantes (requisito externo). - é necessário para o deslocamento das embalagens sobre as esteiras, ao longo das linhas de produção; - sua dosagem é conforme a recomendação do fornecedor (concentração necessária para evitar o tombamento das embalagens e consequente redução da velocidade de produção).	-	-	-
<b>É possível reutilizar o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de reutilização no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Não, porque sua dosagem é pequena e o recolhimento do produto para reutilização na parte inferior das esteiras não é simples.	-	-	
<b>É possível a instalação de contenção e/ou descartar externamente o resíduo final? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de contenção e/ou descarte externo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Não, porque sua dosagem é pequena e o recolhimento do produto para reutilização na parte inferior das esteiras não é simples.	-	-	
<b>Controles críticos</b>	<b>Responsável</b>	<b>Como controla</b>	<b>Frequência de controle</b>
Consumo de lubrificante de esteira por linha de produção	Técnico Químico da ETE	Planilha eletrônica na rede da ETE	1x/turno
<b>Pré-requisitos operacionais</b>	<b>Responsável</b>	<b>Frequência</b>	<b>Responsável pela verificação por amostragem, <i>in loco</i></b>
Verificação das condições dos bicos de dosagem de lubrificante nas esteiras das linhas de produção	Técnico químico da empresa fornecedora de produtos químicos	1x/dia	Supervisor ETE
<b>Plano de contingência para os casos de envio de produto químico para a estação</b>	1 - Operador ou supervisor da linha deverá comunicar imediatamente ao técnico químico da ETE 2 - Técnico químico da ETE deverá medir pH do tanque de equalização e observar formação de espuma 3 - Quando pH ultrapassar 6,5, o técnico químico deverá realizar by-pass do reator 4 - Ativar o sistema de oxigenação do tanque de aeração 5 - Monitorar qualidade do efluente na saída do decantador secundário. Se os resultados estiverem fora dos padrões, comunicar a necessidade de parada da ETE e das linhas de produção, ao gerente da Qualidade e de Produção. 5 - Monitorar evolução do pH no tanque de equalização para reinício do reator.		

Figura 39 – Plano de ação para o produto químico: lubrificante de esteira.

PRODUTO QUÍMICO	CLASSIFICAÇÃO	
	Ocorrência	Severidade
Detergente para sanitização	Baixa	Baixa

FLUXO DE ANÁLISE E DEFINIÇÃO DE AÇÕES			
<b>É possível eliminar, substituir ou reduzir o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de eliminação, substituição ou redução no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	<b>Avaliar a agressividade após alteração do processo</b>
Não, porque: - este é o insumo requisitado para a produção de refrigerantes (requisito externo); - é necessário para limpeza de equipamentos, tanques e tubulações, com eficácia comprovada; - sua dosagem é conforme a recomendação do fornecedor (concentração necessária para garantia de limpeza das instalações).	-	-	-
<b>É possível reutilizar o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de reutilização no processo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Sim, através de recirculação da solução entre a sala de detergente e as linhas de produção (sistema fechado de sanitização), com o uso de garrafas falsas nos bicos de enchimento.	Comprar garrafas falsas para todas as linhas de produção e implantar procedimento para sanitização das linhas em sistema totalmente fechado.	Gerente da produção	
<b>É possível a instalação de contenção e/ou descartar externamente o resíduo final? Se sim, como? Se não, por quê?</b>	<b>Ação de contenção e/ou descarte externo.</b>	<b>Quem? Prazo?</b>	
Sim, direcionando o resíduo para o tanque de contenção de produtos químicos.	Verificar tubulações e válvulas de envio de produtos químicos da sala de sanitização à ETE.	Supervisor da ETE	
<b>Controles críticos</b>	<b>Responsável</b>	<b>Como controla</b>	<b>Frequência de controle</b>
Consumo de detergente para CIP	Técnico Químico da ETE	Planilha eletrônica na rede da ETE	1x/turno
<b>Pré-requisitos operacionais</b>	<b>Responsável</b>	<b>Frequência</b>	<b>Responsável pela verificação por amostragem, <i>in loco</i></b>
Verificação do uso de garrafas falsas e recirculação total durante a sanitização das linhas de produção	Operador da enchedora da linha de produção	Em todas as sanitizações	Supervisor ETE
<b>Plano de contingência para os casos de envio de produto químico para a estação</b>	1 - Operador ou supervisor da linha deverá comunicar imediatamente ao técnico químico da ETE 2 - Técnico químico da ETE deverá medir pH do tanque de equalização e observar formação de espuma 3 - Quando pH ultrapassar 6,5, o técnico químico deverá realizar by-pass do reator 4 - Ativar o sistema de oxigenação do tanque de aeração 5 - Monitorar qualidade do efluente na saída do decantador secundário. Se os resultados estiverem fora dos padrões, comunicar a necessidade de parada da ETE e das linhas de produção, ao gerente da Qualidade e de Produção. 5 - Monitorar evolução do pH no tanque de equalização para reinício do reator.		

**Figura 40** – Plano de ação para o produto químico: detergente para sanitização.

## 4.6. Verificação

### 4.6.1. Proposta de indicadores para acompanhamento

Em seguida à implantação das ações, controles críticos e pré-requisitos operacionais, deverão ser acompanhados os indicadores relacionados na seção 4.4 para confirmação da eficácia do programa. A frequência de acompanhamento poderá ser definida pelo grupo de trabalho. A planilha de acompanhamento proposta com os indicadores, encontra-se demonstrada na **Figura 41**.

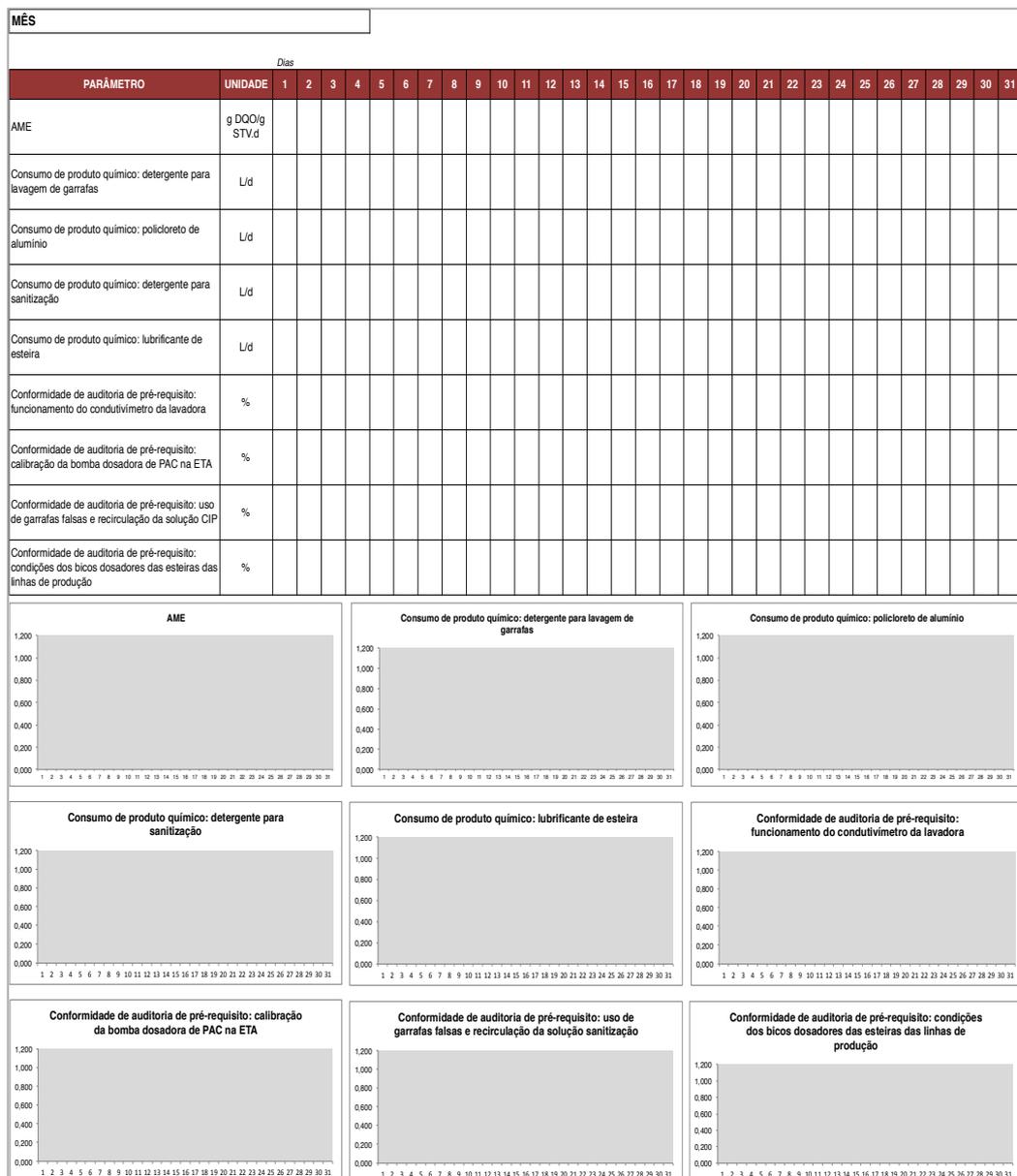


Figura 41 – Formulário para acompanhamento de indicadores (fase *Check*).

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- A partir dos dados coletados referentes à qualidade do efluente recebido na estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada foi possível confirmar a instabilidade dos parâmetros vazão, pH e DQO, confirmando a necessidade de uma ferramenta de prevenção de perdas ao reator anaeróbio.
- Foi possível simular a operação do reator anaeróbio, em escala de bancada, que evidenciou, através da medição inicial e final da DQO, a manutenção da atividade microbiana no interior dos frascos de reação.
- A degradação de matéria orgânica apresentou resultados diferentes em cada meio reacional, contendo os produtos químicos utilizados na indústria de refrigerantes, permitindo a classificação dos mesmos quanto ao impacto causado sobre o lodo anaeróbio. Os resultados de atividades metanogênicas em meios reacionais contendo os produtos químicos sempre foram menores que o meio contendo apenas substrato, nutrientes e lodo biológico.
- O produto que demonstrou maior criticidade e risco para o desempenho do tratamento biológico anaeróbio foi o policloreto de alumínio, pelo seu consumo e pela redução da atividade metanogênica, demonstrada através da análise experimental, considerados elevados quando comparados aos demais produtos químicos.
- O produto químico lubrificante de esteira, apesar de baixo consumo e baixa severidade, quando comparado com os demais produtos químicos, deve ter rigoroso controle de descarte devido ao incremento de DQO observado ao acrescentar este produto ao meio reacional. A relação entre a DQO medida e a DQO estimada a partir da massa de substrato adicionada ao meio, resultou em valores próximos de 4.
- A metodologia proposta demonstrou-se viável economicamente

e de baixa complexidade para implantação em estações de tratamento de efluentes, mesmo que de pequeno porte e com pequena equipe técnica-operacional.

- Recomenda-se fortemente o acompanhamento constante dos indicadores estabelecidos na etapa de *Check*, para confirmação da eficácia da metodologia, assim como manter o cumprimento das ações estabelecidas.

**REFERÊNCIAS**

- ALVES, Larissa de Carvalho, CAMMAROTA, Magali Christe, DE FRANÇA, Francisca Pessoa, Inibição de lodo biológico anaeróbio por constituintes de efluente de laboratório de controle de poluição. Eng. Sanit. Ambiental, vol. 10, nº 3, Julho/Setembro/2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION, Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21 ed., Washington – D.C.: APHA, 2005.
- AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L., Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. Eng. Sanit. Ambiental, vol. 10, nº 2, Abril/Junho 2004.
- AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L., FORESTI, E., SANTOS, M. L. F., MONTEGGIA, L. O., Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. Engenharia Sanit. Ambiental, vol. 12, nº 2. Abril/Junho 2007.
- AQUINO, S.F., SILVA, S. Q., CHERNICHARO, C. A. L., Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. Eng. Sanit. Ambiental, vol. 11, nº 4, Outubro/Dezembro 2006.
- BARBOSA, Ronaldo Alves, Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário em reator de fluxo ascendente com leito de lodo. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1988.

- BIGARDI, T. A. R., NUNES, A. J. T., CARRA, L. P., FADINI, P. S., Destino de surfactantes anionicos em ETE do tipo lagoa aerada seguida de lagoa de decantação. Eng. Sanit. Ambiental, vol. 08, nº 1, Janeiro/Março 2003.
- CAMPOS, Vicente Falconi, Gerenciamento da rotina do trabalho do dia-a-dia. Nova Lima: INDG Tecnologia e Serviços Ltda., 2004.
- CHAVES, Maria Carolina García, BÁEZ, Maria Consuelo Díaz, Evaluación de la toxicidad de un efluente cervecero mediante ensayos de inhibición de la actividad metanogénica. Revista Colombiana de Biotecnología, vol. V, no. 2, Dezembro de 2003.
- CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos, Reatores anaeróbios. 2a. edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007.
- COSTA, Maria José, SOUSA, José Tavares, LEITE, Valderi Duarte, LOPES, Wilton da Silva, SANTOS, Keliana Dantas, Co-digestão anaeróbia de substâncias surfactantes, óleo e lodo de esgoto. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 12, no. 4. Outubro/Dezembro 2007.
- DE LAMO, Paulo, DIAS, Nivaldo, Reatores anaeróbios de leito expandido para o tratamento de efluentes das indústrias de bebidas. Dedini Indústrias de Base S/A, 2005.
- EOM, Tae-Kyu, CHOI, Jong-Hyun, LEE, Jin-Seok, Effect of shock loading on anaerobic reactor treating livestock wastewater and food wastes at low temperature. KyungSung University. Busan/Korea, 2006.
- FREITAS, Francisco de Assis, Uso do conceito prevenção da poluição no contexto da norma ISO 14001: o caso da fábrica de fertilizantes nitrogenados da Petrobras. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, 2005.

- GARCIA-MORALES, J. L., NEBOT, E., ROMERO, L. I., SALES, D., Comparison between acidogenic and methanogenic inhibition caused by linear alkylbenzene-sulfonate (LAS). Chemical Engineering, Food Technology and Environmental Tachnology Department, University of Cadiz. Spain, 2001.
- HENZE, M., Biological wastewater treatment: Principles, modelling and design. IWA Publishing, 2008.
- INMAN, David C., Comparative studies of alternatives anaerobic digestion technologies. Dissertação (Mestrado) – Virginia Polytechnic Institute and State University, 2004.
- JAWED, Mohammad, TARE, Vinod, Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic ativity tests. Water SA, vol. 25, nº 3, July/1999.
- LEITÃO, R. C., VAN HAANDEL, A. C., ZEEMAN, Grietje, LETTINGA, Gatzke, The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. Elsevier / Bioresource Technology, 2006.
- OLIVEIRA, Sílvia M. A. C., VON SPERLING, Marcos, Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 2 – Influência de fatores de projeto e operação. Eng. Sanit. Ambiental, vol. 10, nº 4, Outubro/Dezembro/2005.
- ROJAS, Mérida del Pilar Anzola, NETTO, Antonio Oliveira, ZAIAT, Marcelo, Actividad metanogênica específica en un reactor anaerobio – aerobio aplicado al tratamiento de agua residual doméstica. Interciência, vol. 33, nº 4, Abril/2008.

- SALAGER, Jean-Louis, Surfactantes: Tipos y usos. Cuaderno FIRP S300-A. Modulo de enseñanza em fenomenos interfaciales. Universidade de Los Andes. Venezuela, 2002.
- SANT'ANNA JUNIOR, Geraldo Lippel, Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2010. 418 p.
- SANTOS, Mateus Sales dos, RIBEIRO, Flavio de Miranda, Cervejas e refrigerantes – Série P+L. São Paulo: CETESB, 2005. 58 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Pesquisado em 19 de Fevereiro de 2012.
- SILVA, A. A. R., Avaliação das técnicas de eletrocoagulação e eletroflotação na recuperação de efluentes de lavagem de veículos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, 2009.
- VIEIRA, Sonia M. M., Tratamento anaeróbio de esgotos domésticos. Revista Ambiente, vol. 6, no. 1, 1992.
- VOZNAYA, N. F., Chemistry of water & Microbiology. Moscow, Mir Publishers, 1981. 347 p.

## ANEXO 1 – Formulário para etapa P, fase de identificação

**METODOLOGIA PARA OPERAÇÃO ESTÁVEL DE REATORES ANAERÓBIOS**

<b>NOME DA EMPRESA</b>
<b>TIPO DE INDÚSTRIA</b>
<b>LOCALIZAÇÃO</b>
<b>CAPACIDADE DE PRODUÇÃO MENSAL</b>
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO (m<sup>3</sup>/h)</b>
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO DA ESTAÇÃO (kg DQO/dia)</b>
<b>TIPO DE REATOR ANAERÓBIO UTILIZADO</b>
<b>CAPACIDADE DE TRATAMENTO DO REATOR ANAERÓBIO (kg DQO/dia)</b>

**LAY OUT / FLUXO COMPLETO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

**ANEXO 2 – Formulário para elaboração da matriz que correlaciona a ocorrência dos descartes com o impacto dos produtos químicos sobre o lodo anaeróbio.**

Produto químico	Local de uso do produto químico	Volume descartado (L/dia)	Característica do descarte	Ocorrência	% REDUÇÃO AME / AME branco	Severidade

The matrix plot shows the relationship between Occurrence (Ocorrência) and Severity (Severidade). The Y-axis represents Occurrence, ranging from 0% to 110% in 10% increments. The X-axis represents Severity, ranging from 0% to 100% in 10% increments. A vertical line is drawn at 50% severity, and a horizontal line is drawn at 50% occurrence. The four quadrants are labeled as follows:

- Top-Left (High Occurrence, High Severity):** ALTA OCORRÊNCIA ALTA SEVERIDADE
- Top-Right (Low Occurrence, High Severity):** BAIXA OCORRÊNCIA ALTA SEVERIDADE
- Bottom-Left (High Occurrence, Low Severity):** ALTA OCORRÊNCIA BAIXA SEVERIDADE
- Bottom-Right (Low Occurrence, Low Severity):** BAIXA OCORRÊNCIA BAIXA SEVERIDADE

**ANEXO 3 – Formulário utilizado na etapa P, fase de elaboração do plano de ação.**

PRODUTO QUIMICO	CLASSIFICAÇÃO	
	Ocorrência	Severidade

FLUXO DE ANÁLISE E DEFINIÇÃO DE AÇÕES			
É possível eliminar, substituir ou reduzir o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?	Ação de eliminação, substituição ou redução no processo.	Quem? Prazo?	Avaliar a agressividade após alteração do processo
É possível reutilizar o produto químico? Se sim, como? Se não, por quê?	Ação de reutilização no processo.	Quem? Prazo?	
É possível a instalação de contenção e/ou descartar externamente o resíduo final? Se sim, como? Se não, por quê?	Ação de contenção e/ou descarte externo.	Quem? Prazo?	
<b>Controles críticos</b>	<b>Responsável</b>	<b>Como controla</b>	<b>Frequência de controle</b>
<b>Pré-requisitos operacionais</b>	<b>Responsável</b>	<b>Frequência</b>	<b>Responsável pela verificação por amostragem, <i>in loco</i></b>
Plano de contingência para os casos de envio de produto químico para a estação			

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

	ENTRADA DA ETE	TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/01/10				
02/01/10	17	4,5	32,1	
03/01/10	37	4,7	31,1	4.213
04/01/10	47	6,1	32,3	4.394
05/01/10	49	6,5	32,6	3.276
06/01/10	44	6,1	32,5	4.511
07/01/10	45	5,9	33,2	4.651
08/01/10	50	6,3	34,1	3.081
09/01/10	49	6,3	34,5	2.502
10/01/10	45	5,8	33,0	2.638
11/01/10	45	5,3	33,2	2.304
12/01/10	50	7,1	33,2	2.560
13/01/10	43	7,0	33,5	3.330
14/01/10	45	5,5	32,8	3.605
15/01/10	46	5,9	33,1	3.714
16/01/10	39	5,5	32,7	2.975
17/01/10	40	5,4	33,6	2.887
18/01/10	43	5,2	33,9	3.080
19/01/10	42	5,0	32,0	3.440
20/01/10	43	5,9	32,0	4.423
21/01/10	41	6,1	33,6	4.631
22/01/10	40	5,3	32,3	4.430
23/01/10	43	5,4	32,2	4.605
24/01/10	39	5,5	33,4	4.040
25/01/10	41	5,5	33,4	3.630
26/01/10	35	5,1	32,0	3.910
27/01/10	39	5,0	31,1	4.000
28/01/10	38	11,0	31,3	4.400
29/01/10	41	10,9	32,7	3.610
30/01/10	39	8,4	33,1	3.760
31/01/10	41	6,0	33,9	3.260
01/02/10	46	5,3	33,7	2.830
02/02/10	42	5,2	33,3	3.160
03/02/10	40	4,9	34,7	2.920
04/02/10	44	5,4	34,4	2.950
05/02/10	26	5,3	35,0	2.303
06/02/10	39	5,1	34,8	3.056
07/02/10	48	5,5	35,0	3.439
08/02/10	49	4,3	35,0	3.242
09/02/10	60	6,0	34,0	2.498
10/02/10	27	5,1	32,2	2.605
11/02/10	31	5,5	33,9	3.119
12/02/10	46	5,9	34,7	3.263
13/02/10	47	6,6	34,4	3.267
14/02/10	48	5,9	33,1	3.902
15/02/10	35	5,1	34,2	3.685
16/02/10	28	4,6	33,7	3.512
17/02/10	29	5,1	32,5	3.711
18/02/10	36	6,2	33,1	3.080
19/02/10	43	6,1	33,0	3.547
20/02/10	45			3.306
21/02/10	45	5,4	34,0	2.980
22/02/10	37	5,1	33,0	3.668
23/02/10	42	5,1	32,3	3.561
24/02/10	48	5,5	32,3	2.158
25/02/10	46			2.880
26/02/10	33	5,2	31,1	2.874
27/02/10	39	5,1	31,5	3.298
28/02/10	8	4,6	29,9	3.691

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

	ENTRADA DA ETE	TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/03/10	37	5,4	31,4	3.795
02/03/10	36	5,6	28,7	3.347
03/03/10	37	6,1	28,2	2.724
04/03/10	36	5,9	29,5	2.654
05/03/10	54	5,7	31,1	3.980
06/03/10	55	6,1	31,3	3.048
07/03/10	51	5,6	30,5	3.592
08/03/10	38	5,8	31,0	3.704
09/03/10	55	6,0	31,1	2.948
10/03/10	38	5,8	32,4	1.498
11/03/10	37	5,7	32,9	3.048
12/03/10	43	5,7	32,9	2.288
13/03/10	47	6,6	32,9	2.584
14/03/10	38	5,5	32,7	3.760
15/03/10	53	5,9	32,4	4.250
16/03/10	50	10,4	32,5	5.474
17/03/10	49	11,5	32,2	4.735
18/03/10	46	8,3	32,2	4.547
19/03/10	40	5,8	32,6	3.628
20/03/10	39	5,6	33,1	3.855
21/03/10	43	6,0	33,7	4.670
22/03/10	38	5,7	33,8	3.746
23/03/10	37	5,2	32,9	3.868
24/03/10	47	5,3	33,0	4.629
25/03/10	48	5,9	33,7	4.328
26/03/10	15	5,5	34,2	3.126
27/03/10	15	5,4	34,3	3.263
28/03/10	48	5,5	34,4	3.973
29/03/10	47	4,9	33,8	4.752
30/03/10	47	5,1	33,3	3.892
31/03/10	45	5,2	32,9	4.693
01/04/10	45	5,7	32,5	4.839
02/04/10	23	6,0	32,5	4.150
03/04/10	19	6,1	30,6	2.610
04/04/10	45	7,5	33,9	4.935
05/04/10	45	8,1	33,9	
06/04/10	12	5,3	28,9	
07/04/10	37	5,2	28,1	2.336
08/04/10	31	5,5	29,1	2.371
09/04/10	35	5,7	29,5	1.142
10/04/10	35	5,6	27,5	
11/04/10				
12/04/10	43	5,3	30,4	4.526
13/04/10	48	5,3	30,4	3.146
14/04/10	45	6,7	31,9	1.871
15/04/10	25	6,4	32,0	2.517
16/04/10	41	5,8	31,4	3.080
17/04/10	30	5,5	31,4	4.329
18/04/10	35	5,7	31,9	4.384
19/04/10	41	5,3	32,2	2.818
20/04/10	43	5,4	32,9	4.593
21/04/10	42	5,7	32,2	3.640
22/04/10	46	6,0	32,7	3.616
23/04/10	46	6,2	33,5	982
24/04/10	43	5,9	33,3	1.440
25/04/10	26	5,8	33,0	3.479
26/04/10	37	5,6	30,8	3.856
27/04/10	35	5,6	31,6	6.028
28/04/10	39	5,6	33,5	801
29/04/10	39	5,1	30,7	4.000
30/04/10	10	5,0	28,7	3.101

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluyente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

ENTRADA DA ETE		TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/05/10	2	4,8	30,4	
02/05/10	6	4,7	28,1	
03/05/10	0	5,2	31,6	
04/05/10	41	5,8	29,4	
05/05/10	38	5,2	30,8	3.288
06/05/10	35	6,3	31,4	3.364
07/05/10	38	5,8	32,1	3.277
08/05/10	38	5,7	32,1	2.814
09/05/10	29	5,2	31,9	2.795
10/05/10	33	5,2	30,3	4.114
11/05/10	35	5,2	29,8	877
12/05/10	36	5,6	29,8	3.850
13/05/10	35	5,7	29,9	2.891
14/05/10	35	5,5	28,9	3.190
15/05/10	33	5,3	30,4	2.708
16/05/10	31	5,3	31,0	2.422
17/05/10	33	5,0	31,5	3.058
18/05/10	24	5,0	31,2	3.713
19/05/10	29	5,1	30,6	3.046
20/05/10	25	5,3	30,3	2.820
21/05/10	23	5,5	29,8	3.379
22/05/10	23	5,6	28,0	2.401
23/05/10	25	5,3	27,5	3.723
24/05/10	27	5,1	29,4	3.488
25/05/10	23	5,1	29,4	2.627
26/05/10	29	5,2	29,4	2.463
27/05/10	30	5,3	29,7	2.336
28/05/10	49	7,2	30,9	1.816
29/05/10	49	11,2	31,5	2.503
30/05/10	34	7,4	30,2	3.279
31/05/10	51	6,4	29,3	3.879
01/06/10	43	5,9	28,5	2.664
02/06/10	44	6,2	28,6	2.617
03/06/10	49	5,9	30,2	1.838
04/06/10	52	5,7	30,0	1.923
05/06/10	45	6,3	29,8	1.892
06/06/10	44	6,3	29,9	3.012
07/06/10	57	5,5	29,0	3.748
08/06/10	40	5,3	28,6	3.322
09/06/10	44	5,4	28,4	3.562
10/06/10	37	5,6	29,3	3.713
11/06/10	45	5,5	28,5	3.033
12/06/10	33	5,4	27,2	3.214
13/06/10	34	5,5	27,5	2.226
14/06/10	44	6,3	26,7	2.311
15/06/10	55	7,0	27,2	1.393
16/06/10	48	6,0	27,9	2.297
17/06/10	43	5,8	28,7	1.984
18/06/10	45	5,5	28,6	2.279
19/06/10	45	5,7	29,3	1.847
20/06/10	30	6,1	29,5	1.983
21/06/10	33	6,1	28,0	2.815
22/06/10	45	7,0	28,1	2.373
23/06/10	32	6,2	28,4	2.620
24/06/10	32	5,8	28,9	2.008
25/06/10	18	5,5	29,4	1.750
26/06/10	49	5,8	29,4	2.310
27/06/10	52	6,2	29,5	2.448
28/06/10	43	6,6	29,2	2.689
29/06/10	37	6,0	28,8	3.927
30/06/10	30	5,3	29,6	3.690

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

	ENTRADA DA ETE	TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/07/10	35	5,1	30,1	3.928
02/07/10	31	5,2	29,3	3.448
03/07/10	41	5,7	29,5	3.480
04/07/10	29	5,4	29,9	4.400
05/07/10	43	5,7	29,0	4.070
06/07/10	34	5,7	29,0	4.270
07/07/10	39	5,9	28,9	2.960
08/07/10	32	6,1	28,1	10.580
09/07/10	27	5,7	29,9	4.500
10/07/10	32	5,5	30,3	3.914
11/07/10	27	5,5	30,1	
12/07/10	44	5,6	30,6	
13/07/10	43	5,3	29,6	
14/07/10	33	5,6	29,0	
15/07/10	44	6,9	28,9	
16/07/10	33	6,0	29,5	4.130
17/07/10	33	5,6	28,4	3.128
18/07/10	26	5,8	28,0	2.930
19/07/10	31	5,3	28,4	2.270
20/07/10	31	5,2	29,0	2.090
21/07/10	39	5,3	29,2	2.070
22/07/10	38	5,7	29,8	2.090
23/07/10	40	6,2	30,2	2.160
24/07/10	47	5,3	30,9	2.760
25/07/10	42	5,2	30,4	2.630
26/07/10	37	5,1	30,0	2.480
27/07/10	45	5,1	29,4	2.570
28/07/10	26	4,7	29,4	2.850
29/07/10	33	4,8	29,4	2.900
30/07/10	36	5,1	28,8	2.640
31/07/10	47	5,7	29,9	3.110
01/08/10	46	5,5	29,7	2.260
02/08/10	42	8,4	28,9	2.230
03/08/10	50	6,4	28,0	3.360
04/08/10	41	5,8	25,7	3.970
05/08/10	44	5,4	26,7	2.810
06/08/10	48	5,4	28,6	2.080
07/08/10	48	6,2	29,2	2.830
08/08/10	39	6,1	28,8	2.140
09/08/10	49	5,7	29,0	3.950
10/08/10	40	5,4	27,4	3.429
11/08/10	53	5,8	27,1	3.970
12/08/10	49	6,0	26,5	5.170
13/08/10	48	5,8	26,7	4.290
14/08/10	45	5,7	27,1	3.713
15/08/10				
16/08/10				
17/08/10				
18/08/10	10	10,3	23,6	1.240
19/08/10	46	10,0	25,0	4.680
20/08/10	48	9,1	24,9	4.400
21/08/10	48	8,2	26,4	3.620
22/08/10	65	9,3	27,8	5.560
23/08/10	45	8,3	28,4	5.540
24/08/10	45	6,4	28,1	4.580
25/08/10	45	6,5	29,4	4.660
26/08/10	35	5,6	29,1	3.910
27/08/10	52	5,8	28,4	4.840
28/08/10	55	5,9	28,9	3.700
29/08/10				
30/08/10	45	5,9	29,9	5.160
31/08/10	45		29,4	6.040

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

	ENTRADA DA ETE	TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/09/10	47	8,0	28,2	4.030
02/09/10	49	6,5	29,0	4.500
03/09/10	43	5,9	29,9	3.910
04/09/10	45	6,1	29,8	4.190
05/09/10	42	5,6	29,9	4.200
06/09/10	55	5,7	29,3	2.820
07/09/10	45	5,7	29,5	2.691
08/09/10	40	5,6	29,1	3.160
09/09/10	55	5,6	28,1	3.090
10/09/10	51	5,5	27,9	3.129
11/09/10				
12/09/10				
13/09/10	43	8,4	29,9	
14/09/10	39	5,8	29,7	4.785
15/09/10	51	5,7	29,1	4.280
16/09/10	47	6,3	29,3	2.980
17/09/10				4.080
18/09/10				
19/09/10				
20/09/10	46	6,4	28,5	4.120
21/09/10	30	5,4	27,4	5.680
22/09/10	26	5,0	27,2	7.960
23/09/10	25	5,3	29,4	8.380
24/09/10	25	5,5	29,4	7.120
25/09/10	30	5,6	29,4	6.640
26/09/10	32	5,8	29,3	6.610
27/09/10	25	5,9	28,5	4.878
28/09/10	25	5,6	28,1	5.830
29/09/10	29	5,7	28,5	3.880
30/09/10	42	5,4	29,1	2.860
01/10/10	32	5,3	29,2	2.168
02/10/10	40	5,6	29,4	2.410
03/10/10	35	5,3	28,0	2.060
04/10/10	51	5,5	27,3	1.900
05/10/10	46	5,6	27,9	2.490
06/10/10	43	6,5	28,1	4.080
07/10/10	46	5,7	28,7	2.680
08/10/10	31	5,4	29,1	2.410
09/10/10	30	5,7	27,9	2.680
10/10/10	46	12,0	27,5	3.568
11/10/10	41	11,7	26,7	2.810
12/10/10	41	12,0	27,6	2.830
13/10/10	50	11,7	28,4	2.290
14/10/10	50	11,2	28,6	2.340
15/10/10	47	8,9	29,4	2.230
16/10/10	51	8,2	30,4	2.400
17/10/10	51	8,3	29,6	2.580
18/10/10	50	6,0	27,8	2.490
19/10/10	51	5,5	27,6	2.870
20/10/10	45	6,3	28,6	3.890
21/10/10	32	5,5	29,5	3.570
22/10/10	45	5,3	29,8	2.530
23/10/10	58	5,2	29,5	2.810
24/10/10	52	5,5	29,6	2.920
25/10/10	47	6,0	29,6	2.650
26/10/10	52	5,9	28,6	3.150
27/10/10	44	6,1	27,0	3.930
28/10/10	49	6,4	29,0	3.620
29/10/10	44	5,8	29,8	2.560
30/10/10	42	6,0	31,0	2.440
31/10/10	39	5,4	30,2	4.620

**ANEXO 4 – Dados referentes ao afluente bruto recebido pela estação de tratamento de efluentes da indústria de refrigerantes estudada. Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

	ENTRADA DA ETE	TQ DE EQUALIZAÇÃO		
Dia	Vazão (m3/h)	pH	Temperatura (oC)	DQO (mg/L)
01/11/10	49	5,2	29,8	3.110
02/11/10	53	6,2	28,7	1.330
03/11/10	48	7,3	29,9	2.560
04/11/10	50	6,0	30,5	4.210
05/11/10	50	5,7	31,1	4.000
06/11/10	32	5,3	29,4	7.450
07/11/10	36	5,3	28,2	5.280
08/11/10	47	6,0	30,9	7.260
09/11/10	47	5,5	31,4	4.120
10/11/10	49	5,5	31,0	3.960
11/11/10	44	5,2	28,6	3.620
12/11/10	40	4,9	29,1	4.860
13/11/10	49	5,1	28,3	4.570
14/11/10	53	5,6	29,3	3.250
15/11/10	55	6,0	27,9	2.540
16/11/10	56	5,3	28,0	2.360
17/11/10	42	6,2	29,2	3.740
18/11/10	43	5,3	28,9	3.220
19/11/10	53	4,9	30,0	3.930
20/11/10	43	5,8	30,3	3.680
21/11/10	39	5,7	29,6	3.840
22/11/10	56	6,0	29,8	3.560
23/11/10	61	5,8	30,3	3.620
24/11/10	37	5,5	29,6	4.330
25/11/10	39	5,3	30,2	4.100
26/11/10	47	5,4	30,1	3.930
27/11/10	41	5,4	29,9	3.580
28/11/10				
29/11/10	47	5,2	30,0	5.040
30/11/10	38	5,4	30,3	4.980
01/12/10	41	5,3	29,7	5.570
02/12/10	48	5,2	30,3	5.650
03/12/10	48	5,5	31,2	2.900
04/12/10	46	5,2	31,3	3.190
05/12/10	40	4,9	31,4	4.510
06/12/10	37	5,9	28,8	2.450
07/12/10	49	5,7	30,2	5.860
08/12/10	46	5,2	30,7	4.230
09/12/10	37	5,4	30,3	3.290
10/12/10	56	5,8	30,6	3.000
11/12/10	48	5,4	29,5	4.100
12/12/10	56	5,6	30,7	5.730
13/12/10	40	5,5	31,3	4.200
14/12/10	40	5,1	31,5	4.200
15/12/10	35	5,1	30,8	3.680
16/12/10	35	5,3	30,6	4.120
17/12/10	42	6,3	30,1	4.210
18/12/10	55	5,2	31,6	4.130
19/12/10	42	5,0	31,0	5.830
20/12/10	50	5,1	32,3	3.320
21/12/10	47	5,1	32,3	3.460
22/12/10	49	5,7	32,4	3.470
23/12/10	55	5,3	30,6	3.540
24/12/10	44			3.795
25/12/10	19	5,0	32,0	3.180
26/12/10	30	4,8	31,5	2.920
27/12/10	50	5,3	31,4	2.890
28/12/10	61	5,8	30,3	3.680
29/12/10	89	6,1	30,1	3.960
30/12/10	77	6,0	30,1	3.540
31/12/10	61	5,7	30,5	4.399

## ANEXO 5 – Dados referentes à análise de sólidos (APHA, 2005).

	Unidade	CADINHOS		
		1	2	3
Massa após 1h, 550o C	g	48,5724		53,0592
Massa após 1h, 500o C, com papel para filtração de fibra de vidro	g		52,1049	
Volume de amostra	L	0,030	0,003	0,003
Massa após secagem em placa de aquecimento e estufa, 100o C	g	49,1336	52,1486	53,0666
Massa após 30 min, 550 oC	g	-	52,1076	53,0619

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.** Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/01/10				
02/01/10		1050	400	171
03/01/10		1550	550	
04/01/10		750		57
05/01/10	700	400		57
06/01/10	200	2640		57
07/01/10	600	100	300	114
08/01/10	1500	900	380	
09/01/10	1200	500		
10/01/10	1500	700	420	114
11/01/10	1300	550		114
12/01/10	1300	5290	410	
13/01/10	1800	500		114
14/01/10	3600	2100	550	57
15/01/10	2300	400		57
16/01/10	2830	400		57
17/01/10	2000	400	400	114
18/01/10	1300	1000	480	114
19/01/10	1300		510	57
20/01/10	600	600	450	
21/01/10	2000	200	150	114
22/01/10	2500		570	57
23/01/10	2000	200		
24/01/10	579	600	200	114
25/01/10	500	2640	250	57
26/01/10	1100	200		114
27/01/10	1500	550	600	
28/01/10	3930			57
29/01/10	800		300	
30/01/10	1800			114
31/01/10	1500	150		171
01/02/10	1400	600	450	
02/02/10	1000	500		114
03/02/10	300	550	360	57
04/02/10	1300	700	400	228
05/02/10	1400	300	480	57
06/02/10	680	950		57
07/02/10	700	1100	200	
08/02/10	1300	900	120	171
09/02/10	1100	750	300	
10/02/10	2500	350		57
11/02/10	500	1440	350	57
12/02/10	1600	800		114
13/02/10	1000	700	150	114
14/02/10	550	750		114
15/02/10	250	950		57
16/02/10		1050	300	
17/02/10	300	3750	380	114
18/02/10	900	1100		
19/02/10	1000	900	800	57
20/02/10	1000	1000	500	57
21/02/10	600	1100		114
22/02/10	350	900	500	57
23/02/10	950	700	400	57
24/02/10	600	650	370	
25/02/10	646	550	520	171
26/02/10	1200	1100		
27/02/10	1000	7000	400	
28/02/10	700			114

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.**

**Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/03/10	1600	650	350	57
02/03/10	900	1240		
03/03/10	1000	1150	600	57
04/03/10	300	1250	170	114
05/03/10	1000	1200	280	
06/03/10	1100	1150		114
07/03/10	700	1250	450	
08/03/10	600	1200	400	
09/03/10	600	2400	750	57
10/03/10	1000	700		
11/03/10	1200	600	450	57
12/03/10	400	1100		
13/03/10		700	500	114
14/03/10	1100		100	114
15/03/10	700	450	400	
16/03/10	900		400	57
17/03/10	900	890	250	57
18/03/10	900	1150		57
19/03/10	1000	1250	450	
20/03/10	1100	1740		
21/03/10	1000	1000	600	114
22/03/10	900	1050		57
23/03/10	100	1150		57
24/03/10	700	1200	1050	171
25/03/10	1000	1200	250	57
26/03/10	1100		200	
27/03/10	900	1000		57
28/03/10	500	1100	500	57
29/03/10	1000	1200	550	114
30/03/10	200	1240		171
31/03/10		1100		
01/04/10	1100	1100	150	
02/04/10	500	800	100	
03/04/10	850	950		
04/04/10	1450	1150		114
05/04/10	600	1100	300	
06/04/10		700	600	114
07/04/10	400	1000		114
08/04/10	700	1200	350	
09/04/10	700	1140	200	114
10/04/10	900	400	450	
11/04/10	900	200		57
12/04/10		1250	420	
13/04/10	500	1050		228
14/04/10	1100	1100	400	
15/04/10	2200	2040		114
16/04/10	1100	1000	480	
17/04/10	100	350	600	228
18/04/10	500	750	800	
19/04/10	800	400	800	171
20/04/10	200	300		57
21/04/10	1500	1200	200	114
22/04/10	1000	1250	100	57
23/04/10	1500	1050		
24/04/10	1000	2440	450	57
25/04/10	800	1050	100	228
26/04/10	700	950		
27/04/10	500	300	50	114
28/04/10	1200	350	540	
29/04/10	600	1250	550	171
30/04/10	600	1200		57

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.**

**Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/05/10	1600	1000	100	57
02/05/10	900	1000	400	114
03/05/10		900	910	57
04/05/10	500	3540	550	57
05/05/10	400	800		
06/05/10	300	750		114
07/05/10	600	1050	100	228
08/05/10	1500	700	200	
09/05/10	500	500	200	57
10/05/10		1500	580	
11/05/10	700	500		228
12/05/10	800	900	580	
13/05/10	1100	2640		
14/05/10	1000	1250		
15/05/10	1400	550	200	
16/05/10	700	600		228
17/05/10	800	1200		171
18/05/10	800	1250		57
19/05/10	1000	1150		57
20/05/10	700	1000	250	
21/05/10	300	1000	200	57
22/05/10	500	1100	580	57
23/05/10	500	900		114
24/05/10		200	450	57
25/05/10	600	740	750	114
26/05/10	900	600	420	
27/05/10	1000	1200	400	171
28/05/10	1000	1050	550	57
29/05/10	1200	1150	800	57
30/05/10	500	900	390	
31/05/10	600	1200		57
01/06/10	800	1250		57
02/06/10	400	1150	300	171
03/06/10	1700	700	500	57
04/06/10	400		600	57
05/06/10	300	2800	700	114
06/06/10	700	1200	200	228
07/06/10	600	1150		
08/06/10	700	950		
09/06/10	1300	700	110	114
10/06/10	1050	800		171
11/06/10	900	1000	480	
12/06/10	400	800	300	114
13/06/10	400	900		114
14/06/10	1500	800	1200	114
15/06/10	2700	500		
16/06/10	300	550	300	
17/06/10	200	1150		
18/06/10	800	4600		
19/06/10	500	900	600	
20/06/10	600	600	570	57
21/06/10	700	1200	490	114
22/06/10	800	1050	200	114
23/06/10	1000	1000	360	114
24/06/10	800	1150	350	114
25/06/10	800	1100		
26/06/10	800	1200	250	114
27/06/10	600	1000		114
28/06/10	800	1150	200	
29/06/10	1000	1150		114
30/06/10	200	600	300	57

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.**

**Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/07/10	300	900		228
02/07/10	200	3140	400	
03/07/10	600	1100		
04/07/10	400	1200	100	
05/07/10	100	1100	300	
06/07/10	700	1250		114
07/07/10	1200	1250	450	171
08/07/10	1100	1200	900	228
09/07/10	1000	940		
10/07/10	800	800	300	
11/07/10	400	700	520	57
12/07/10	300	1100	200	57
13/07/10		1050		
14/07/10	1000	1000	700	
15/07/10	800	1250	230	
16/07/10	800	3040	450	114
17/07/10	1200	1800	850	
18/07/10	200	1200	400	57
19/07/10	300	850	200	
20/07/10	700	650	400	85,5
21/07/10	1000	1250		
22/07/10	600	150	400	171
23/07/10	1300	1100	400	57
24/07/10	800	1000	400	114
25/07/10	800	800	400	57
26/07/10	300	950		28,5
27/07/10	3100	500	200	
28/07/10	400	2540	600	57
29/07/10	500	500		85,5
30/07/10		450		
31/07/10		1200		
01/08/10	400	900	300	228
02/08/10	800	500		
03/08/10	300	1040	700	114
04/08/10	200	150	400	114
05/08/10	200	50		
06/08/10	400	1050	550	171
07/08/10	300	750	700	114
08/08/10	400	750	300	
09/08/10	300	1700	300	57
10/08/10	500	1500	550	
11/08/10	500	550	700	142,5
12/08/10	400	750	900	
13/08/10	400	750	250	57
14/08/10	600	250	300	142,5
15/08/10	500			
16/08/10				
17/08/10		1040	900	
18/08/10		750	1350	114
19/08/10	1500	1000	350	85,5
20/08/10	2100	500	700	171
21/08/10	500	3500	650	85,5
22/08/10	500	500		
23/08/10	800	1000	600	85,5
24/08/10	1200	750	600	114
25/08/10	600	500		85,5
26/08/10	1200	1040	300	
27/08/10	400	500	200	57
28/08/10	800	250	250	
29/08/10	800	950	300	57
30/08/10	600	700	700	114
31/08/10	600	900	250	

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.**

**Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/09/10	1000	900	750	114
02/09/10	1200	700	400	
03/09/10	800	600	250	
04/09/10	1200	500	400	57
05/09/10	1700	700	1000	
06/09/10	1100	840		171
07/09/10	1000	400	300	57
08/09/10	1000	400	300	
09/09/10	800	900	850	57
10/09/10	1200	400	700	114
11/09/10	1400			
12/09/10				
13/09/10		1150	300	
14/09/10	1000	750	400	57
15/09/10	700	750	450	57
16/09/10	600	950		57
17/09/10	600	1200	600	57
18/09/10	1400	100		114
19/09/10	1200	800	750	57
20/09/10	1400	450	300	57
21/09/10	1000		300	57
22/09/10	200	900		
23/09/10	1000	100	200	57
24/09/10	1500	500	450	114
25/09/10	900	640	100	57
26/09/10	900	650	350	
27/09/10	900	1000		
28/09/10	800	600	850	171
29/09/10	800	900	400	114
30/09/10	1500	1000		
01/10/10	300	500	500	114
02/10/10	900	800	550	57
03/10/10	900	700	200	
04/10/10	800	1000	400	114
05/10/10	1200	1500	450	114
06/10/10	1000	790	500	
07/10/10	1000	1050		57
08/10/10	1200	950		57
09/10/10	1200	850	350	57
10/10/10	1100	650	300	
11/10/10	1200		300	57
12/10/10	300	1000	300	228
13/10/10		1250	400	
14/10/10	600	1250	790	
15/10/10	1300	950	400	
16/10/10	1200	550		57
17/10/10	1400	850	400	57
18/10/10		800		
19/10/10		850		
20/10/10		790		
21/10/10		750		
22/10/10		350		
23/10/10		900		
24/10/10		700		
25/10/10		800		
26/10/10		1000		
27/10/10		800		
28/10/10		950		
29/10/10		750		
30/10/10		500		
31/10/10		500		

**ANEXO 6 – Dados referentes ao consumo de produtos químicos na indústria de refrigerantes.**

**Obs: as células marcadas de amarelo são referentes a valores não localizados na planilha de monitoramento da estação.**

DIA	Produto químico			
	Detergente para lavagem de garrafas	Policloreto de alumínio	Detergente para sanitização	Lubrificante de esteira
01/11/10	800	1000		171
02/11/10	1200	1500	400	114
03/11/10	1000			114
04/11/10	3600		200	171
05/11/10	4350	40	1000	57
06/11/10	2050	500		171
07/11/10	2300	1000	700	171
08/11/10	1200	750		114
09/11/10	2700	750	450	57
10/11/10	2750	1290		114
11/11/10	800	500	300	114
12/11/10	1900	1000		114
13/11/10	1000	750	900	57
14/11/10	700	900		57
15/11/10	800	1100		57
16/11/10	500	750	300	57
17/11/10	800	500	500	
18/11/10	800	500	900	114
19/11/10	500	1500	800	114
20/11/10	200	540	700	57
21/11/10	1000	750	370	
22/11/10	800	500	900	57
23/11/10	500	500		171
24/11/10	1200	900		57
25/11/10	700	1100	350	171
26/11/10	200	400	900	
27/11/10	200	350	50	
28/11/10		250	500	57
29/11/10	700	500	450	114
30/11/10	800	1000		114
01/12/10		1000		
02/12/10		900		
03/12/10		1100		
04/12/10		750		
05/12/10		1050		
06/12/10		950		
07/12/10		750		
08/12/10		800		
09/12/10		1120		
10/12/10		900		
11/12/10		950		
12/12/10		1000		
13/12/10				
14/12/10		750		
15/12/10				
16/12/10				
17/12/10		400		
18/12/10		1100		
19/12/10		900		
20/12/10		1100		
21/12/10		1000		
22/12/10		900		
23/12/10		1000		
24/12/10		700		
25/12/10		300		
26/12/10		900		
27/12/10		1100		
28/12/10		900		
29/12/10		1000		
30/12/10		800		
31/12/10		550		

## ANEXO 7 – Dados referentes às análises realizadas entre os dias 08/02/12 e 05/03/12.

PARÂMETRO	UNIDADE	Frasco de referência		
		Teste 1	Teste 2	Teste 3
Substrato	g	1,62	1,59	1,62
Bicarbonato de sódio	g	1,98	2,02	2,06
Fosfato monoácido de potássio	g	1,23	1,22	1,22
Fosfato diácido de potássio	g	0,80	0,79	0,83
Cloreto de amônio	g	0,21	0,24	0,20
Volume de produto químico no frasco de reação	L	0	0	0
DQO inicial teórica	mg/L	4547	4463	4547
DQO inicial	mg/L	4411	4363	4680
DQO final	mg/L	2682	3224	3015
Redução da DQO	%	39	26	36
Volume da mistura no frasco de reação	L	0,4	0,4	0,4
Volume da alíquota retirada para medição da DQO inicial	L	0,03	0,03	0,05
Início do teste	Data e hora	23/fev, 10:00	27/fev, 9:30	01/mar, 10:00
Fim do teste	Data e hora	27/fev, 7:30	01/mar, 8:00	05/mar, 8:30
Tempo de incubação	h	93,5	70,5	95,0
Concentração de sólidos no lodo anaeróbio	g STV/L	15,23	15,23	15,23
Concentração de sólidos no lodo anaeróbio, no frasco de mistura	g STV/L	2,00	2,00	2,00
DQO reduzida após o período de incubação	g DQO/d	0,20	0,19	0,21
Atividade metanogênica específica (AME)	g DQO/g STV.d	0,27	0,25	0,29
Média AME	g DQO/g STV.d	0,27		

## ANEXO 7 – Dados referentes às análises realizadas entre os dias 08/02/12 e 05/03/12.

PARÂMETRO	UNIDADE	Detergente para lavadora		
		Teste 1	Teste 2	Teste 3
Substrato	g	1,63	1,61	1,60
Bicarbonato de sódio	g	2,02	2,04	2,00
Fosfato monoácido de potássio	g	1,23	1,26	1,21
Fosfato diácido de potássio	g	0,84	0,90	1,02
Cloreto de amônio	g	0,21	0,20	0,26
Volume de produto químico no frasco de reação	L	0,008	0,008	0,008
DQO inicial teórica	mg/L	4575	4519	4491
DQO inicial	mg/L	4681	4674	4863
DQO final	mg/L	3290	3229	3109
Redução da DQO	%	30	31	36
Volume da mistura no frasco de reação	L	0,4	0,4	0,4
Volume da alíquota retirada para medição da DQO inicial	L	0,03	0,03	0,05
Início do teste	Data e hora	23/fev, 10:00	23/fev, 10:00	01/mar, 10:00
Fim do teste	Data e hora	27/fev, 7:30	27/fev, 7:30	05/mar, 8:30
Tempo de incubação	h	93,5	93,5	95,0
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico	g STV/L	15,23	15,23	15,23
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico, no frasco de mistura	g STV/L	2,00	2,00	2,00
DQO reduzida após o período de incubação	g DQO/d	0,13	0,14	0,16
Atividade metanogênica específica (AME)	g DQO/g STV.d	0,18	0,19	0,22
Média AME	g DQO/g STV.d	0,20		

## ANEXO 7 – Dados referentes às análises realizadas entre os dias 08/02/12 e 05/03/12.

PARÂMETRO	UNIDADE	Detergente para sanitização		
		Teste 1	Teste 2	Teste 3
Substrato	g	1,60	1,61	1,59
Bicarbonato de sódio	g	1,99	1,99	2,12
Fosfato monoácido de potássio	g	1,23	1,30	1,30
Fosfato diácido de potássio	g	0,80	0,78	0,81
Cloreto de amônio	g	0,24	0,24	0,19
Volume de produto químico no frasco de reação	L	0,008	0,008	0,008
DQO inicial teórica	mg/L	4491	4519	4463
DQO inicial	mg/L	4503	4143	4993
DQO final	mg/L	2402	3125	2852
Redução da DQO	%	47	25	43
Volume da mistura no frasco de reação	L	0,4	0,4	0,4
Volume da alíquota retirada para medição da DQO inicial	L	0,03	0,03	0,05
Início do teste	Data e hora	23/fev, 10:00	23/fev, 10:00	01/mar, 10:00
Fim do teste	Data e hora	27/fev, 7:30	27/fev, 7:30	05/mar, 8:30
Tempo de incubação	h	93,5	93,5	95,0
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico	g STV/L	15,23	15,23	15,23
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico, no frasco de mistura	g STV/L	2,00	2,00	2,00
DQO reduzida após o período de incubação	g DQO/d	0,20	0,10	0,19
Atividade metanogênica específica (AME)	g DQO/g STV.d	0,27	0,13	0,27
Média AME	g DQO/g STV.d	0,22		

**ANEXO 7 – Dados referentes às análises realizadas entre os dias 08/02/12 e 05/03/12.**

PARÂMETRO	UNIDADE	Policloreto de alumínio		
		Teste 1	Teste 2	Teste 3
Substrato	g	1,58	1,63	1,62
Bicarbonato de sódio	g	2,00	2,03	2,16
Fosfato monoácido de potássio	g	1,22	1,23	1,18
Fosfato diácido de potássio	g	0,87	0,86	0,80
Cloreto de amônio	g	0,23	0,23	0,20
Volume de produto químico no frasco de reação	L	0,008	0,008	0,008
DQO inicial teórica	mg/L	4435	4575	4547
DQO inicial	mg/L	4187	3969	4562
DQO final	mg/L	3392	3453	3517
Redução da DQO	%	19	13	23
Volume da mistura no frasco de reação	L	0,4	0,4	0,4
Volume da alíquota retirada para medição da DQO inicial	L	0,03	0,03	0,05
Início do teste	Data e hora	27/fev, 9:30	27/fev, 9:30	01/mar, 10:00
Fim do teste	Data e hora	01/mar, 8:00	01/mar, 8:00	05/mar, 8:30
Tempo de incubação	h	70,5	70,5	95,0
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico	g STV/L	15,23	15,23	15,23
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico, no frasco de mistura	g STV/L	2,00	2,00	2,00
DQO reduzida após o período de incubação	g DQO/d	0,10	0,06	0,09
Atividade metanogênica específica (AME)	g DQO/g STV.d	0,14	0,09	0,13
Média AME	g DQO/g STV.d	0,12		

## ANEXO 7 – Dados referentes às análises realizadas entre os dias 08/02/12 e 05/03/12.

PARÂMETRO	UNIDADE	Lubrificante de esteira		
		Teste 1 - valor desconsiderado	Teste 2	Teste 3
Substrato	g	1,63	1,67	1,60
Bicarbonato de sódio	g	2,06	2,03	2,02
Fosfato monoácido de potássio	g	1,18	1,31	1,32
Fosfato diácido de potássio	g	0,80	0,81	0,86
Cloreto de amônio	g	0,18	0,21	0,24
Volume de produto químico no frasco de reação	L	0,008	0,008	0,008
DQO inicial teórica	mg/L	4575	4688	4491
DQO inicial	mg/L	19200	20710	20550
DQO final	mg/L	20320	19610	18670
Redução da DQO	%	-6	5	9
Volume da mistura no frasco de reação	L	0,4	0,4	0,4
Volume da alíquota retirada para medição da DQO inicial	L	0,03	0,03	0,05
Início do teste	Data e hora	27/fev, 9:30	27/fev, 9:30	01/mar, 10:00
Fim do teste	Data e hora	01/mar, 8:00	01/mar, 8:00	05/mar, 8:30
Tempo de incubação	h	70,5	70,5	95,0
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico	g STV/L	15,23	15,23	15,23
Concentração de sólidos no lodo anaeróbico, no frasco de mistura	g STV/L	2,00	2,00	2,00
DQO reduzida após o período de incubação	g DQO/d	-0,14	0,14	0,17
Atividade metanogênica específica (AME)	g DQO/g STV.d	-0,19	0,19	0,24
Média AME	g DQO/g STV.d	175,03	0,21	