PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE CAMPINAS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, AMBIENTAIS E DE TECNOLOGIAS

FACULDADE DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ANDRÉ LIMONTA CARVALHO

GESTÃO DO EFLUENTE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CORANTE DE URUCUM

CAMPINAS

2014

André Limonta Carvalho

GESTÃO DO EFLUENTE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CORANTE DE URUCUM

Trabalho de conclusão de curso apresentado como exigência para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, do Centro de Ciências Ambientais e de Tecnologias da Pontifícia Universidade Católica de Campinas.

Orientadora: Prof.ª Regina Marcia Longo

PUC-CAMPINAS

2014

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

Sumário

1. INTRODUÇÃO 5

2. OBJETIVO 7

2.1 Objetivo geral 7

2.2 Objetivos específicos 7

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8

3.1. Meio Ambiente 8

3.2. Benefícios da gestão ambiental aplicada nas empresas 9

3.3. Tratamento de efluentes industriais 11

3.4. Legislações vigentes no Estado de São Paulo para lançamento de efluentes em redes de coleta.....18

3.5. Processo de extração de corante do Urucum 20

3.5.1. O Urucum 20

3.5.2. O Sulfato.....24

3.5.3. Processos de tratamento de efluentes empregados para remoção de íons de sulfato (SO_4) 26

4. MATERIAL E MÉTODOS.....30

4.1. Material 30

4.1.1. Matérias-primas 30

4.1.2. Reagentes e Solventes.....30

4.1.3. Equipamentos.....30

4.2. Estudos dos processos.....31

4.2.1. Estudo de alteração do processo de produção do corante.....31

4.2.2. Estudo do tratamento do efluente.....37

4.3. Métodos analíticos.....39

4.3.1. Caratenóides totais expressos como sal de Norbixina e/ou Bixina em semente de urucum....39

4.3.2. Determinação de teor de sulfato....41

4.3.3. Umidade....43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO....45

5.1. Estudo de alteração no processo de produção do corante....45

5.1.1. Avaliação de alteração do processo....45

5.1.2. Análise de sensibilidade econômica....47

5.2 Estudo do tratamento do efluente....52

6. CONCLUSÃO....57

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA....58

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS E REAÇÕES PROPOSTAS PARA A PRODUÇÃO DE CORANTES A PARTIR DE SEMENTES DE URUCUM 22

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO CORANTE DE URUCUM. 23

FIGURA 3 - REAÇÕES DEVIDO A PRESENÇA DE SULFATO EM REDE COLETORA.....25

FIGURA 4 - ESQUEMA DE ELETRODIALISE E OSMOSE REVERSA PARA A SEPARAÇÃO DE SAIS EM ÁGUA.....27

FIGURA 5 - EQUIPAMENTO USADO NO ESTUDO DE EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS DAS SEMENTES. 33

FIGURA 6 - FLUXOGRAMAS BÁSICOS DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS DAS SEMENTES AVALIADOS NESSE PROJETO. 33

FIGURA 7 - FLUXOGRAMA QUANTITATIVO BÁSICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO "A QUENTE" DO CORANTE DE URUCUM UTILIZADO PARA A ANÁLISE DE SENSIBILIDADE ECONÔMICA. 36

FIGURA 8 - FLUXOGRAMA QUANTITATIVO BÁSICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO "A FRIO" DO CORANTE DE URUCUM UTILIZADO PARA A ANÁLISE DE SENSIBILIDADE ECONÔMICA. .37

FIGURA 9 - RESULTADOS DO ESTUDO DE EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS DE SEMENTES DE URUCUM UTILIZANDO O PROCESSO "A QUENTE" (A) E (C) E "A FRIO" (B) E (D), COM SEMENTES DA SAFRA DE 2013 (A) E (B) E 2014 (C) E (D). A DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS E A CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES ESTÃO NO TEXTO DESSE RELATÓRIO.....47

FIGURA 10 - DIAGRAMA DE PARETO DOS FATORES ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 DO ESTUDO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE, COM BASE CONCENTRAÇÃO DE SULFATO NA ÁGUA DE DESCARTE. 54

FIGURA 11 - DIAGRAMA DE PARETO DOS FATORES ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 DO ESTUDO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE, COM BASE NO VOLUME DE LODO GERADO. 55

FIGURA 12 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS DOS FATORES NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 DO ESTUDO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE, COM BASE CONCENTRAÇÃO DE SULFATO (PPM) NA ÁGUA DE DESCARTE. 55

FIGURA 13 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS DOS FATORES NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 DO ESTUDO DE TRATAMENTO DO EFLUENTE, COM BASE NO VOLUME (ML) DE LODO GERADO.....56

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento das sociedades modernas os problemas referentes à poluição ambiental têm tomado significativamente uma importância mundial. O ser humano é dependente de diversos recursos naturais os quais utiliza em seu dia-a-dia, direta ou indiretamente, para proporcionar uma melhor qualidade de vida e sua sobrevivência, tornando-se essencial a conscientização que o meio ambiente deve ser preservado para a presente e futuras gerações.

Entre os diversos tipos de fontes poluidoras existentes, a poluição causada pelas indústrias por meio da geração de efluentes tem adquirido relevância. Muitas vezes, os efluentes gerados são destinados de forma incorreta o que acarreta a contaminação de recursos hídricos e solos. A gestão correta desses efluentes é algo indiscutível, porém acarreta muitas vezes um alto custo para as indústrias em conseqüência dos tratamentos empregados para atender os padrões de lançamentos conforme as legislações ambientais pertinentes.

Nesse estudo será discutida a gestão dos efluentes resultantes da produção de corante de urucum, o que é atualmente um dos maiores problemas para essas indústrias por causa do alto custo dos tratamentos empregados para diminuir a alta concentração de sulfato presente.

Atualmente, estima-se que o Brasil produza, aproximadamente, 14.000 toneladas anuais de sementes de urucum, se consolidando como o maior produtor, consumidor e exportador de corantes derivados dessas sementes. Entretanto, esse crescimento tem sido ameaçado por produtos oriundos da África, principalmente de indústrias presentes no Quênia, onde os custos da matéria-prima, mão-de-obra e legislações ambientais menos rigorosas tornam os corantes do urucum muito mais competitivos.

O alto custo relacionado aos tratamentos dos efluentes, gerados na produção de corante da semente de urucum, se deve principalmente pela alta produção de efluente, pois a cada tonelada de semente processada é gerado aproximadamente 2.500 litros (2,5 m^3) dessa água residual, a qual apresenta uma

concentração de sulfato de aproximadamente 30.000 ppm (30.000 mg/L). A legislação brasileira, mais precisamente o Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976, estabelece para esse íon, lançados em redes coletoras, uma concentração máxima de 1.000 ppm (1.000 mg/L), uma carga muito abaixo comparada à gerada, o que ocasiona uma necessidade de custos altos com produtos e tratamentos que condicionem os efluentes aos padrões ideais de lançamento.

Os custos empregados nos tratamentos desses efluentes representam parte significativa e são repassados aos preços finais dos corantes comercializados, ou seja, encarecem esses produtos que se tornam menos competitivos, quando comparados aos produtos oriundos da África, fazendo com que as empresas nacionais percam mercado externo.

Portanto, o presente trabalho visa buscar soluções mais eficazes e econômicas para o tratamento e destinação final dos efluentes gerados na produção desses corantes.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Estudar possíveis soluções para minimizar a carga mineral (SO_4) contida no efluente industrial proveniente da produção de corante da semente de urucum (atendendo os padrões estabelecidos pela legislação brasileira) e avaliá-las economicamente, de modo a oferecer subsídios para indicação do melhor processo de tratamento desses efluentes.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o impacto do tratamento do efluente no custo do produto final (corante de urucum);
- Avaliar possibilidade de alteração no processo industrial para minimização da carga mineral no efluente.
- Avaliar os fatores envolvidos na precipitação de sulfato com policloreto de alumínio (PAC)

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Meio Ambiente

Segundo Art (1998), meio ambiente pode ser definido como:

> *"soma total das condições externas circundantes no interior das quais um organismo, uma condição, uma comunidade ou um objeto existe. O meio ambiente não é um termo exclusivo; os organismos podem ser parte do ambiente de outro organismo"* (ART, 1998).

A humanidade sempre foi e será dependente ao meio ambiente, que fornece as condições essenciais para a sua sobrevivência. Os exemplos básicos dessas condições essenciais são a presença de água, ar, solo e climas favoráveis, o que indica uma dependência entre os seres vivos e o ambiente e torna indispensável à preservação dos recursos naturais para a presente e futura gerações (IBAMA, 2014).

O art. 3º, inciso III da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 (BRASIL, 1981), descreve a poluição ambiental como:

> *"a degradação do ambiente, resultante de atividades que direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, segurança e o bem estar das populações; criem condições adversas as atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições sanitárias do meio ambiente; e lancem matéria ou energia em desacordo com os padrões de qualidade ambiental estabelecidos"*

A atenção dada para os agravos ambientais, consequentes das destinações incorretas de resíduos, tem crescido gradativamente nos últimos anos conforme as descobertas e a racionalização dos seus danos cumulativos, o que acarretou a elaboração de inúmeras legislações ambientais, sendo elas municipais, estaduais e federais (MAZZER; CAVALCANTI, 2004).

Conforme as legislações ambientais vêm sendo mais rigorosas, com altas multas aos infratores, as indústrias iniciaram buscas por novos sistemas que

minimizem os impactos ambientais e que tenham custos compatíveis. Por meio da conscientização ambiental por parte dos consumidores e da sua responsabilidade indireta na compra, houve um aumento na procura por produtos de boa qualidade, oriundos de linhas de produção ecologicamente corretas, o que levou a incentivar o investimento pelas indústrias nesses procedimentos (MACEDO, 2000).

3.2. Benefícios da gestão ambiental aplicada nas empresas

LANNA (1995) descreve gestão ambiental como:

> *"gestão ambiental é o processo de articulação das ações dos diferentes agentes sociais que interagem em um dado espaço, visando garantir, com base em princípios e diretrizes previamente acordados/definidos, a adequação dos meios de exploração dos recursos ambientais/naturais, econômicos e socioculturais às especificidades do meio ambiente"*.

MEYER (2000) cita que o termo "gestão" possui como princípio facilitar o alcance de grandes benefícios minimizando esforços, através do aprimoramento dos recursos disponíveis. A responsabilidade das empresas referente à preservação do meio ambiente se tornou algo indiscutível. O mercado atual exige que as organizações evidenciem de forma clara que suas atividades buscam o menor impacto ambiental possível. Para isso, é necessária a aplicação de políticas ambientais agregadas a gestão empresarial (RIBÓ, 2000). Segundo KRAEMER (2004) a gestão ambiental trata da elaboração de políticas e estratégias ambientais a serem aplicadas junto à gestão da empresa. Para isso, é necessário planejamento e organização na conscientização da questão ambiental, para que futuramente a empresa possa alcançar o conceito de excelência ambiental e ganhar destaque no mercado.

De acordo com MEYER (2000) a gestão ambiental pode ser esquematizada do seguinte modo:

- Objeto: atender as necessidades humanas atuais junto a preservação do meio ambiente, para não prejudicar as futuras gerações.

- Meios: As alterações causadas no meio ambiente devido ao uso e/ou descarte dos materiais gerados devem ser mitigados através de um plano de ação definido conforme viabilidade técnica e econômica, onde as prioridades estejam precisamente definidas.
- Instrumentos: divulgação; treinamento e conscientização; controle; monitoramento; taxação; imposição; subsídio; e obras e ações mitigadoras.
- Base de atuação: diagnosticar e criar cenários dos possíveis problemas ambientais que poderão ocorrer, buscando suas soluções previamente.

Segundo MAZZER e CAVALCANTI (2004) em um mercado altamente competitivo, a gestão ambiental aplicada nas empresas ganhou grande destaque, pois possibilita a diminuição dos custos através do manejo correto de seus processos de produção, além de fornecer credibilidade perante aos consumidores e o mercado nacional e internacional, tornando-se algo notável e essencial para essas organizações. Preservar o meio ambiente tornou-se uma forma de estratégia, possibilitando a busca de melhoria na qualidade de vida da população, solucionando problemas ambientais, atendendo aos interesses dos consumidores e de certa forma utilizando como *ecobusiness* (SOUZA, 1993).

A gestão ambiental também tem sido caracterizada como um instrumento para facilitar a regularização das empresas em relação ao meio ambiente perante os órgãos ambientais públicos (KRAEMER, 2004). Entre os vários aspectos abordados na gestão ambiental, o tratamento dos efluentes gerados tem adquirido grande importância. Conforme ROHRICH e CUNHA (2004) no Brasil predomina-se o tratamento como última etapa dentro dos processos produtivos, através de tecnologias denominadas *end-of-pipe* (fim do tubo).

DERISIO (2000) cita que os resíduos líquidos gerados durante os processos industriais podem ser considerados um dos mais preocupantes tipos de poluição existentes. O crescimento industrial tem promovido um aumento na contaminação das águas e conseqüentemente uma maior degradação do meio ambiente. Isso torna o descarte dos efluentes gerados um dos maiores problemas paras as indústrias, que necessitam sempre buscar novas tecnologias e se

tornarem cada vez mais rigorosas com seus processos de lançamento de efluentes (FERREIRA , 2014).

Logo a gestão ambiental pode ser utilizada para a minimização dos efluentes gerados, onde a técnica empregada deve envolver:

- todos funcionários, de todos níveis hierárquicos e setores, sobre as responsabilidades inerentes aos objetivos a serem atingidos;
- programas de treinamento internos e externos;
- maior fiscalização buscando otimizar a produção
- e minimização de resíduos; e
- rigoroso programa de controle de qualidade evitando geração de produtos fora de especificação, que em caso de ocorrência devem ser reformulados (CAVALCANTI, 2009).

Portanto, a necessidade de um conhecimento sobre os processos empregados e efluentes gerados nas indústrias torna essencial para a tomada de decisões corretas.

3.3. Tratamento de efluentes industriais

Efluentes industriais são caracterizados como correntes líquidas ou suspensões provenientes dos processos produtivos, que devido as suas características se tornam impróprios, produtivamente e economicamente, para utilização dentro da mesma indústria, sendo assim descartados direta ou indiretamente em um corpo receptor (CAVALCANTI, 2009).

De acordo com Giordano (2004) a geração de efluentes ocorre por meio do uso da água, que possui variadas aplicabilidades dentro das indústrias, que podem ser tanto na utilização durante os processos de produção (resfriamento, geração de vapor, incorporação aos produtos, etc), quanto para fins sanitários e de limpeza. Contudo, essas utilizações da água, exceto a incorporação e perdas por evaporação, causam a sua contaminação resultando na geração de efluentes.

As poluições das águas, decorrentes dos processos de produção, ocorrem em razão das perdas nas formas de energia, produtos e matéria-prima, que ao incorporarem à água, modificam sua qualidade natural. Isso acontece devido à ineficiência nos processos produtivos, que devem sempre buscar o aprimoramento das técnicas empregadas, junto a um controle rígido e manutenção desses processos, aumentando assim sua eficiência industrial e consequentemente a eficiência ambiental (GIORDANO, 2004).

Os efluentes gerados são altamente diversificados, pois dependem de múltiplos fatores como concentração do poluente, tipos de processos utilizados, matérias-primas aproveitadas, entre outros, podendo assim empresas do mesmo ramo gerarem efluentes distintos devido às diferentes gestões empregadas nos processos (CAVALCANTI, 2009). Os efluentes, com valores em desacordo com os padrões estabelecidos pelas legislações vigentes, devem receber um tratamento para posteriormente serem despejados corretamente. Esse tratamento é necessário para que as concentrações de poluentes presentes no efluente atendam aos valores máximos permitidos pelas legislações ambientais, sanitárias e legais de lançamento empregadas a essas circunstâncias, e consequentemente evitando a degradação do meio ambiente (CAVALCANTI, 2009).

As indústrias ao gerarem os efluentes se tornam responsáveis pelo seu descarte. O pré-tratamento, realizado na própria indústria geradora, se torna essencial para o descarte indireto, pois possibilita que os sistemas de coletas não sejam danificados pelos compostos presentes no efluente, auxiliando também o tratamento posterior pelas estações de tratamento públicas, as quais recebem diversos tipos de efluentes e em quantidades muito superiores quando comparadas ao volume gerado individualmente pelas indústrias (CAVALCANTI, 2009).

GIORDANO (1999) *apud* GIORDANO (2004, p.6) cita ainda que para determinar os processos de tratamento, a serem utilizados, depende de diversos fatores como:

- a legislação ambiental regional;
- clima;

- cultura local;
- custos de investimento;
- custos operacionais;
- quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes industriais;
- qualidade do efluente tratado;
- segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes;
- explosões;
- geração de odor;
- interação com a vizinhança;
- confiabilidade para atendimento à legislação ambiental;
- possibilidade de reuso dos efluentes tratados.

De acordo com CAVALCANTI (2009) a descontaminação dos efluentes industriais é realizada por meio de metodologias físicas, químicas e biológicas que podem ser empregadas isoladamente ou em conjunto. Os processos físicos, onde é utilizada principalmente a força física, não são considerados exatamente depuradores, pois se caracterizam por processos de separação de fases ou molecular, transição de fases e transferência de fases. Entretanto, possui grande importância ao facilitar que essas fases recebam tratamentos específicos posteriormente. Os tipos de processos físicos mais usuais no tratamento de efluentes são: Gradeamento/Peneiramento; Sedimentação; Separação por gravidade diferencial; Flotação; Filtração; Aeração; *Stripping*; e Adsorção (Tabela 1).

TABELA 01. Processos físicos mais usuais para o tratamento de efluente

***Gradeamento ou peneiramento*:**
Processo de separação de sólidos grosseiros, através de grades ou peneiras, preservando os equipamentos e unidades posteriores.

Continua.

TABELA 01. Continuação.

Sedimentação:
Processo de decantação dos sólidos suspensos no efluente pela ação da gravidade.
Separação por gravidade diferencial:
Processo de separação de materiais com densidade real ou aparentemente inferior a da água, como óleos e graxas insolúveis e não emulsionados.
Flotação a ar dissolvido (DAF):
Processo de remoção de sólidos suspensos que apresentam aparentemente densidade inferior a da água, através da saturação do efluente com ar sob pressão (4 kg/cm²) depois de um tempo de detenção (3 minutos).
Filtração:
Processo de separação de mistura sólido-líquida através da passagem da fase líquida por um meio filtrante, acarretando a detenção de partículas finas em suspensão.
Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose reversa:
Processos de filtração avançados através de membranas semipermeáveis com porosidades diferentes.
Aeração:
Processo que força a ocorrência de *stripping* de compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou N-NH_3, que se trata da transferência do efluente para o ar através do contato dos mesmos.

Continua.

TABELA 01. Continuação.

Adsorção:
Processo que possibilita o acúmulo de poluentes dissolvidos no efluente através de um leito filtrante de uma superfície sólida.
Eletrodiálise (EDR):
Trata-se de um processo físico-químico que possibilita, através de membranas seletivas aniônicas e catiônicas, a separação parcial de componentes presentes no efluente por meio de uma corrente elétrica.

Fonte: CAVALCANTI, 2009

Os processos químicos possibilitam a remoção e/ou transformação dos poluentes em novos compostos, através de reações químicas forçadas pelos processos ou pela adição de produtos químicos. Os processos mais usuais são: correção do pH; precipitação química; oxidação/redução; e troca-iônica (CAVALCANTI, 2009), conforme mostra a Tabela 02.

TABELA 02. Processos químicos mais usuais para tratamento de efluentes.

Correção de pH:
A correção do pH possui diversas funcionalidades que podem ser para ajustar o efluente dentro dos padrões de lançamento direto ou indiretamente, condicionar e auxiliar processos de remoção de poluentes, entre outras. As correções podem ocorrer através da adição de substâncias ácidas, básicas ou CO_2.
Precipitação Química:
A precipitação química pode ser realizada através dos processos de Coagulação e Floculação que permitem a remoção de materiais coloidais e em suspensão presentes nos efluentes. Esses processos resultam na formação do lodo através da decantação ou flotação dos flocos gerados.

Continua.

TABELA 02. Continuação

Oxi-redução:
O processo de oxi-redução envolve a transferência de elétrons entre moléculas, íons ou átomos. Essas reações são utilizadas no tratamento de efluentes, principalmente para a degradação química de compostos orgânicos. Segundo Cavalcanti (2009), compostos oxidantes como o peróxido de hidrogênio (água oxigenada) e o dióxido de cloro e redutores como o metabissulfito de sódio são utilizados para essas finalidades.
Troca-iônica:
Os processos de troca iônica são baseados na permeação de um efluente por um substrato sólido, contendo íons, denominado resina. Esse sistema permite que sejam removidas substâncias inorgânicas como metais pesados e íons como o íon amônio (NH_4^+).

Fonte: CAVALCANTI, 2009

Os processos biológicos tratam de atividades que favorecem a biodegradação de substâncias orgânicas, sendo convertidas em outras substâncias ou em gases que podem ser posteriormente absorvidos pelos microorganismos ou lançados na atmosfera. Os métodos biológicos podem ser divididos entre aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios mais utilizados são: lodos ativados; lagoas aeradas; lagoas de estabilização; filtros biológicos; e contactores biológicos rotativos. Já para o processo anaeróbio prevalecem os reatores anaeróbios de fluxo ascendente. (CAVALCANTI, 2009), conforme mostra a Tabela 03.

TABELA 03. Processos biológicos mais usuais para tratamento de efluentes.

Lodos ativados:
O processo de lodo ativado é realizado em tanques de aeração onde microorganismos degradam a matéria orgânica formando um lodo que é separado em tanques de decantação. Parte do lodo separado retorna ao tanque para a reutilização da biomassa formada.
Lagoas aeradas:
As lagoas aeradas tem como princípio a mesma forma de degradação da massa orgânica do efluente utilizado no processo de lodo ativado, com a exceção de que a fase decantada não é removida.
Lagoas de estabilização:
São processos de purificação aeróbios ou anaeróbios de efluentes realizados em grandes tanques escavados em terra.
Filtros biológicos:
Filtros biológicos são processos de purificação de efluentes por meio de uma biomassa fixada em um leito sólido de pedras ou plásticos.
Contactores biológicos rotativos:
São sistemas rotativos onde microorganismos na forma de biofilme fixo em um rotor parcialmente imerso, metaboliza o conteúdo orgânico do efluente. O giro do rotor faz com que os microorganismos também tenham contato com o oxigênio atmosférico.

Continua.

TABELA 3. Continuação.

Reator anaeróbico de fluxo ascendente:
Esse processo é realizado em um reator de leito fluidizado contendo a biomassa que metaboliza a matéria orgânica do efluente. Segundo Cavalcanti (2009), esse processo é menos eficiente na remoção da matéria orgânica que os processos aeróbios como lodo ativado, mas torna-se viável como pré-tratamento de processos aeróbios.

Fonte: CAVALCANTI, 2009

Apesar de alguns processos serem mais usuais, Giordano (2004) aponta que uma grande preocupação para as industriais é a de atender os padrões de despejo de seus efluentes conforme as legislações ambientais vigentes, que muitas vezes são complexas devido a sua grande variabilidade para cada Estado.

Em consequência dessa variabilidade muitas vezes uma estação de tratamento aplicada a indústrias com a mesma atividade, porem de localidades diferentes, pode se tornar inviável, pois o efluente tratado pode não corresponder aos parâmetros estabelecidos para as diferentes regiões (GIORDANO, 2004).

3.4. Legislações vigentes no Estado de São Paulo para lançamento de efluentes em redes de coleta

A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), descreve em seu art. 4º, incisos IX e X, os conceitos de lançamento direto e indireto, onde, lançamento direto é caracterizado como a condução do efluente a um corpo receptor de forma direta, enquanto o lançamento indireto é considerado quando a condução do efluente, submetido a um tratamento ou não, ocorre por meio de uma rede coletora antes de alcançar o corpo receptor.

A legislação vigente para o Estado de São Paulo para lançamentos indiretos é regida pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1976a), que aborda em seu capítulo I, nos artigos 1°, 2°, 3° e 4°, as seguintes

disposições preliminares conforme regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976 (SÃO PAULO, 1976b):

> "Art. 1º - O sistema de prevenção e controle da poluição do meio ambiente passa a ser regido na forma prevista neste Regulamento.
>
> Art. 2º - Fica proibido o lançamento ou a liberação de poluentes nas águas, no ar ou no solo.
>
> Art. 3º - Considera-se poluente toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo:
>
> I - com intensidade, em quantidade e de concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes;
>
> II - com características e condições de lançamentos ou liberação, em desacordo com os padrões de condicionamento e projeto estabelecidos nas mesmas prescrições;
>
> III - por fontes de poluição com características de localização e utilização em desacordo com os referidos padrões de condicionamento e projeto;
>
> IV - com intensidade, em quantidade e de concentração ou com características que, direta ou indiretamente, tornem, ou possam tornar ultrapassáveis os padrões de qualidade do meio-ambiente, estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes;
>
> V - que, independentemente, de estarem enquadrados nos incisos anteriores, tornem ou possam tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde; inconvenientes ao bem estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade.
>
> Art. 4º - São consideradas fontes de poluição todas as obras, atividades, instalações, empreendimentos, processos, operações, dispositivos móveis ou imóveis, ou meios de transporte que, direta ou

> indiretamente, causem ou possam causar poluição ao meio ambiente."

Conforme ainda o Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1976a), as indústrias devem possuir a conscientização das normas estabelecidas em seu capítulo II, seção II, artigos 19, 19-A, 19-B, 19-C, 19-D, 19-E, 19-F, onde dispõe sobre os padrões estabelecidos de emissão em sistemas públicos de esgoto.

Para o presente trabalho, será analisado com maior atenção o art. 19-A que trata dos padrões de lançamento dos efluentes em sistema de esgotos, o qual deve possuir tratamento adequado, e que apresenta em seu inciso VIII, alínea "j", a concentração máxima de sulfato estabelecida em 1000 mg/L. Esse valor deve ser respeitado para avaliar os estudos de minimização das altas concentrações de sulfato decorrentes da extração de corante da semente de urucum.

3.5. Processo de extração de corante do Urucum

3.5.1. O Urucum

Segundo HELD (2013) o primeiro relato de urucum (*Bixa orellana* L) no Brasil foi feito em trecho da carta de Pero Vaz de Caminha, escrita em 1º de maio de 1500, ao rei Dom Manuel (*apud* HELD, 2013), que descreve:

> *“E segundo diziam esses que lá foram, folgavam com eles. Neste dia os vimos mais de perto e mais à nossa vontade, por andarmos quase todos misturados. Ali, alguns andavam daquelas tinturas quartejados, outros de metades, outros de tanta feição, como em pano de armar, e todos com os beiços furados, e muitos com os ossos neles, e outros sem ossos. Alguns traziam uns ouriços verdes, de árvores, que, na cor, queriam parecer de castanheiros, embora mais pequenos. E eram cheios duns* ***grãos vermelhos pequenos, que, esmagando-os entre os dedos, faziam tintura muito vermelha****, de que eles andavam tintos. E quanto mais se molhavam, tanto mais vermelhos ficavam*.”

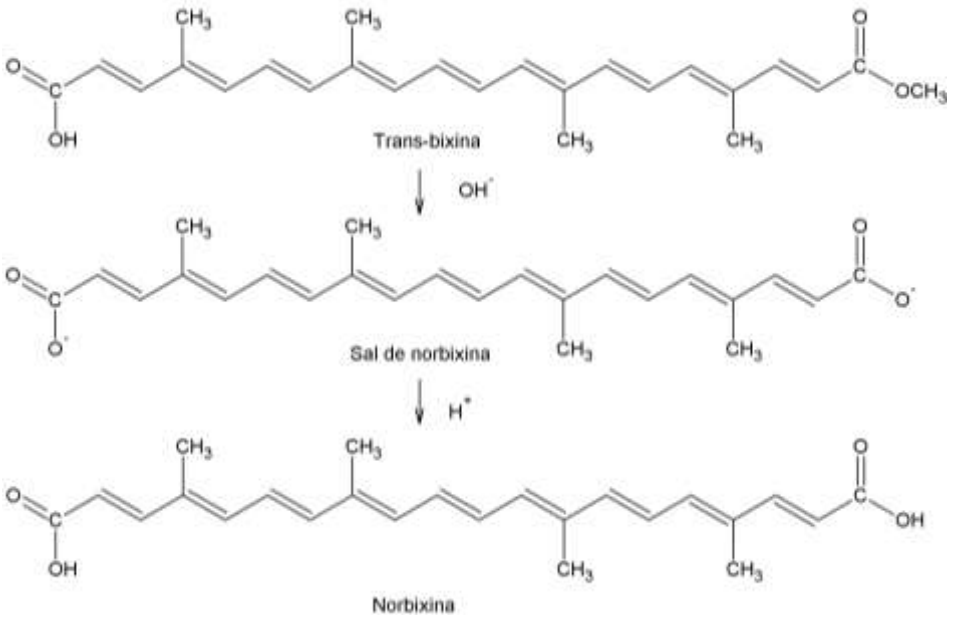
O Urucum, urucueiro ou urucuzeiro é definido no Novo Dicionário da Língua Portuguesa (FERREIRA, 1986) como uma:

> *"Arvoreta da família das bixáceas (Bixa orellana), habitante da mata e cultivada extensamente, de folhas grandes e moles, e cujos frutos são cápsulas vermelhas ou amarelas, cobertas de longas pontas secas e cheias de sementes pequenas. O arilo, que envolve as sementes, fornece matéria corante vermelha especial, que era usada pelos índios para pintar o corpo, e que protege a pele da radiação ultravioleta. Essa matéria é de largo emprego na culinária como colorante e condimento, sob a forma de pó".*

Segundo a FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (2006), a produção de sementes de urucum no Brasil em 1991 foi estimada em 5.000 toneladas. Atualmente, a semente de urucum é matéria-prima para o corante natural mais utilizada pela indústria de alimentos e o Brasil é o maior produtor mundial dessas sementes, com uma produção em 2011 estimada em 12.400 toneladas. Isso faz do Brasil também o maior consumidor mundial de corantes de urucum (PRODETEC, 2011).

O pigmento que está presente em maior concentração na semente de urucum é um carotenoide denominado bixina (metil, hidrogênio 9'-*cis*-6,6'-diapocaroteno-6,6'-dioato), representando mais de 80% dos carotenóides totais presentes nessas sementes (PRESTON e RICKARD, 1980). Apesar de a bixina ser insolúvel em água, ela tem a propriedade de reagir com soluções fortemente alcalinas, dando origem a um pigmento denominado "sal de norbixina", que nessa forma é solúvel em meio básico (GIRIDHAR; VENUGOPALA; PARIMALAN; 2014).

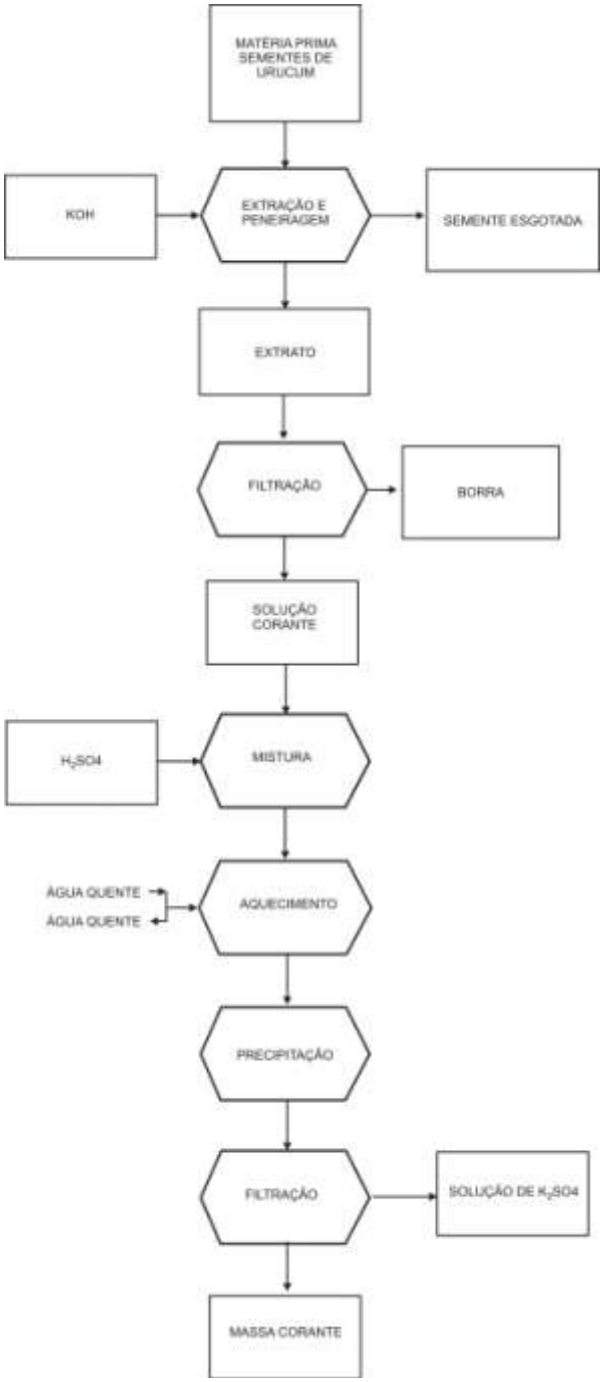
Quando a solução alcalina contendo o "sal de norbixina" é acidificada há formação de outro carotenoide denominado norbixina, que precipita nessas condições, pois é insolúvel em soluções ácidas (CARVALHO, 1992; CANTO *et al.*, 1991), conforme Figura 1.



Fonte: Carvalho, 1992. Adaptado pelo Autor.

Figura 1 - Fórmulas estruturais e reações propostas para a produção de corantes a partir de sementes de urucum

Essas propriedades da bixina são utilizadas pelas indústrias de corantes para a produção de uma pasta de urucum, que é utilizada como base para a produção de uma vasta formulação de corantes para alimentos. Nesse processo (Figura 2) as sementes de urucum são colocadas em um extrator contendo solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH). A mistura é agitada e os grãos são separados por peneiragem. O extrato é encaminhado para um tanque e as sementes retornam para novo processo de extração. Os extratos obtidos de sucessivas extrações são encaminhados a uma centrífuga para a separação de impurezas co-extraídas, como pedaços de sementes, galhos, etc. A seguir, o extrato alcalino é acidificado pela adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para a precipitação de uma massa corante. A massa precipitada é separada por filtração e encaminhada para a formulação de diferentes tipos de corantes (JOSÉ; REBOUÇAS, 1990).



Fonte: José; Rebouças, 1990. Adaptado pelo Autor conforme visita técnica em indústria produtora de corante

Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo de extração do corante de urucum.

Desse processo resulta uma grande quantidade de água com elevada concentração de íons Sulfato $[SO_4]^{2-}$, que pode ser explicada pelas Equações 1 e 2:

$$2.KOH + H_2SO_4 \leftrightarrows K_2SO_4 + 2.H_2O \quad (1) \qquad \text{Eq. 1}$$

$$K_2SO_4 \leftrightarrows 2[K]^+ + [SO_4]^{2-} \quad (2) \qquad \text{Eq. 2}$$

A gestão dessa água residual é atualmente um dos maiores problemas para essas indústrias. Cada tonelada de semente processada gera aproximadamente 2,5 m^3 dessa água, com uma carga de $[SO_4]$ equivalente a 3% (m/V) ou 30.000 ppm (mg/L). Uma indústria trabalhando com processamento diário de 10 toneladas de sementes tem o desafio de gerir aproximadamente 25 m^3 de água contendo cerca de 750 kg de $[SO_4]$.

3.5.2. O Sulfato

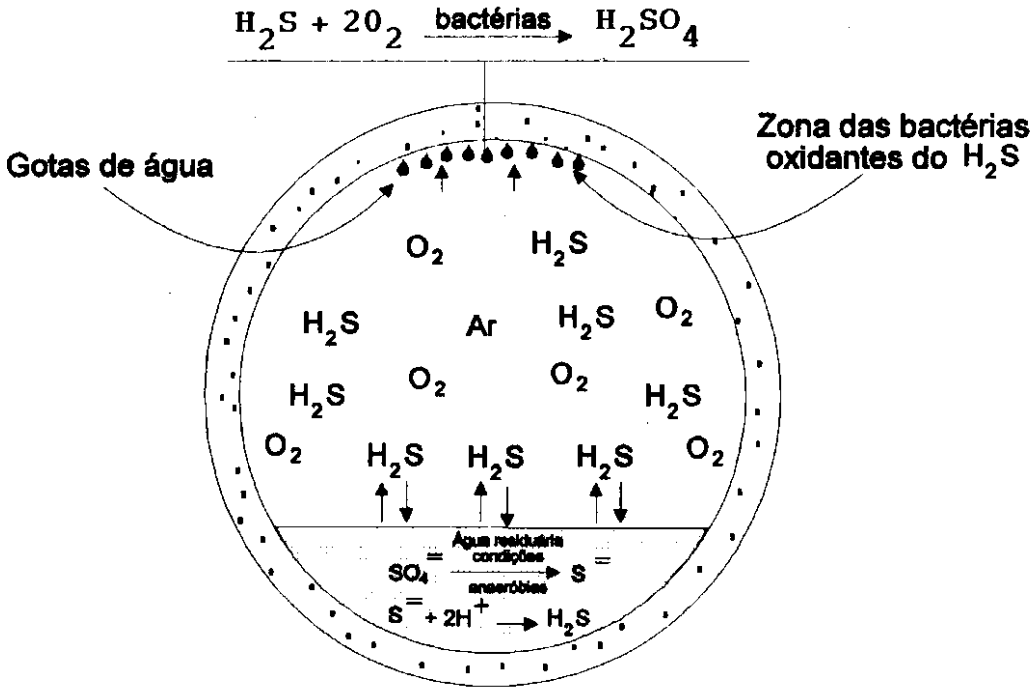
O sulfato trata-se do ânion SO_4^{-2}, um dos estados de oxidação do enxofre (S^0), e um dos mais abundantes íons presente na natureza. A formação do sulfato se dá pela dissolução de rochas e solos e por meio da oxidação de sulfeto em águas subterrâneas (PIVELI; KATO, 2006). Piveli e Kato (2006) citam também que em águas superficiais o sulfato origina-se a partir dos lançamentos provenientes de esgotos domésticos e efluentes industriais. Já em águas tratadas é originado a partir da ação de coagulantes (sulfato de alumínio, sulfato férrico, sulfato ferroso e caparrosa clorada).

As águas com altas concentrações de sulfato geram um sabor amargo e quando ingerida pode ocasionar efeitos laxativos e desidratação tanto em seres humanos quanto animais (BASTOS, 2014).

Segundo estudo realizado pela *World Health Organization* (2004) as concentrações de sulfato entre 250-500 mg/L já apresentam alterações no sabor da água. O estudo cita também que não há definição clara para um limite de concentração em que o sulfato possa causar efeitos prejudiciais à saúde humana.

Entretanto, conforme dados obtidos através de cobaias e voluntários, estima-se que concentrações entre 1000-1200 mg/L cause efeitos laxativos, porém não há evidência de diarreia, desidratação ou perca de peso.

Além disso, em concentrações altas o sulfato pode ocasionar nas indústrias problemas com incrustações em caldeiras e trocadores de calor. Nas redes coletoras, em trechos que apresentam baixa declividade, propícios ao depósito de matéria orgânica, as bactérias anaeróbias redutoras de sulfato o transformam em sulfeto, ocasionando a exalação de gás sulfídrico (H_2S), que ao entrar em contato com a umidade das paredes internas possibilita a formação de ácido sulfúrico, acarretando problemas como corrosão, odor e toxidade (PIVELI; KATO, 2006). A Figura 3 apresenta um esquema dos problemas que podem ser gerado pelo sulfato na rede coletora.



Fonte: Piveli; Kato, 2006.

Figura 3 - Reações devido a presença de sulfato em rede coletora.

A formação de gás sulfídrico ocorre também nas zonas anaeróbias de recursos hídricos, devido aos lançamentos indiscriminados de águas residuais,

prejudicando o processo natural de autodepuração do local (SARTI *et al., 2008)*. Atualmente o sulfato tem acarretado um novo problema, esse problema surgiu junto ao desenvolvimento de novos reatores anaeróbios, onde a presença do sulfato, ao ser reduzido, converte-se em sulfeto o qual prejudica a atividade das metanobactérias, que também necessitam disputar substratos com as sulfo-bactérias, minimizando assim a eficiência dos reatores (PIVELI; KATO, 2006).

A Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), estabelece como limite máximo de sulfato presente nas águas doces enquadradas como classe I, II e III, que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, o valor de 250 mg/L. Já para o lançamento de efluentes em redes coletoras a presença de sulfato é fixado em 1000 mg/L conforme Art. 19-A do Decreto Nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1976a). O sulfato possui atualmente uma grande empregabilidade em diversas atividades como: produção de fertilizantes, substâncias químicas, tinturas, vidros, papeis, sabões, tecidos, fungicidas, inseticidas, na mineração, polpa de madeira, metal e galvanização industriais, em tratamento de esgoto, processamento de couro, entre outros (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

A separação de sulfato é relativamente complexa sendo na maioria dos casos necessário a busca pela minimização da emissão desse ânion nas fontes poluidoras. Muitos dos processos empregados para remoção de sulfato de efluentes se apresentam inviáveis efetivamente e economicamente (FERREIRA, 2011).

3.5.3. Processos de tratamento de efluentes empregados para remoção de íons de sulfato (SO_4)

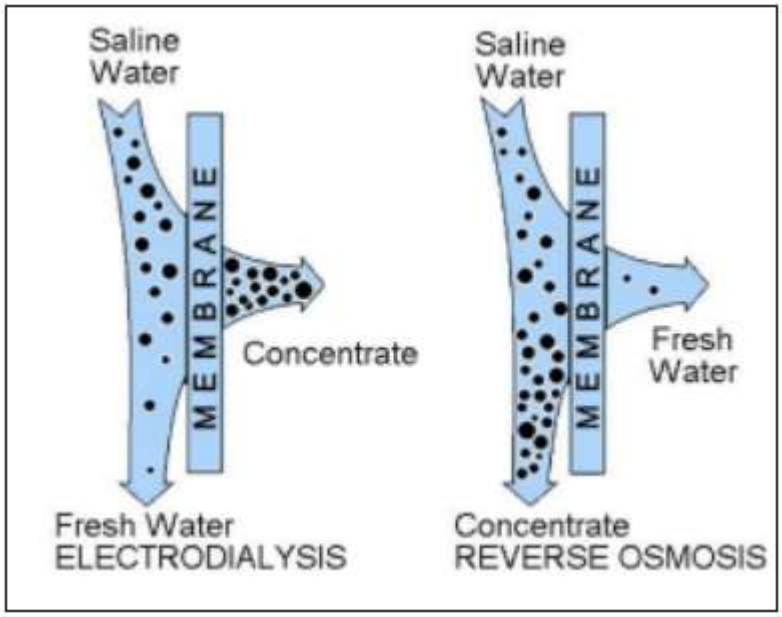
Atualmente há diversos tipos de tratamentos de efluentes voltados para a minimização da concentração de íons de sulfato, entre eles se destacam a precipitação química, utilização de membranas semi-impermeáveis, colunas de troca-iônica e remoção biológica (CADORIN, 2008).

Separação por membranas

A procura por tratamentos de efluentes com membranas semi-impermeáveis vem aumentando ao longo dos anos. Isso ocorre devido a maior facilidade na aquisição, diminuição dos preços e melhores rendimentos comparados a outros tratamentos (CADORIN, 2008).

Segundo International Network for Acid Prevention - INAP (2003), os principais métodos que utilizam membranas para a separação de sulfatos são a osmose reversa e a eletrodiálise.

As membranas possuem distintas aplicações para cada processo. Na Eletrodiálise os íons dissolvidos do poluente passam pela membrana devido à utilização de um campo elétrico, diminuindo a concentração do poluente presente na água. Na osmose reversa são utilizadas bombas de alta pressão que forçam a água passar pela membrana, que retêm os poluentes purificando a água (INAP, 2003). A Figura 4 apresenta de forma simplificada a principal diferença entre essas duas técnicas.



Fonte: INAP, 2003.

Figura 4 - Esquema de eletrodialise e osmose reversa para a separação de sais em água.

Entretanto, a implantação e operação desses tratamentos requerem um alto custo, além de necessitar de uma boa manutenção já que as membranas são altamente danificadas por sais de cálcio e magnésio, diminuindo sua vida útil e consequentemente diminuindo a eficiência do processo (CADORIN, 2008).

Colunas de troca iônica

O processo de troca iônica consiste na substituição de íons indesejáveis em um efluente por quantidade equivalente de espécie iônica que apresentam menor perigo. (RIANI, 2008)

Nos tratamentos envolvendo colunas de troca iônica, o efluente é eluído através de colunas contendo uma fase estacionária contendo íons que irão promover a troca de cátions (resínas catiônica) ou ânios (resínas aniônicas), (RIANI, 2008).

Segundo Cadorin (2008), A resina mais utilizada para o tratamento de íons sulfato é a GYP-CIX®, sendo que para concentrações superiores a 2000 ppm é necessário um pré-tratamento do efluente.

Remoção biológica

A remoção biológica de sulfatos é realizada pelas chamadas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Os sistemas de remoção biológica são compostos basicamente por uma fonte de carbono para as BRSs, um suporte poroso como areia ou cascalho e um reagente neutralizador como o calcário. Nesses sistemas as BRSs oxidam a fonte de carbono em bicarbonato e reduz o íon sulfato a sulfeto de hidrogênio. O bicarbonato aumenta a alcalinidade do efluente e favorece precipitação de minerais carbonatados e a produção de H_2S auxilia na precipitação de sulfetos metálicos. As BRSs são importantes pela conversão do íon sulfato para sulfeto de hidrogênio. (CADORIN, 2008).

Precipitação química

O tratamento por precipitação química ocorre por meio da adição de reagentes precipitantes para a remoção dos poluentes. Esse tipo de tratamento apresenta custos relativamente mais baixos quando relacionado a outros tipos de

tratamentos, pois empregam reagentes mais baratos e operação simplificada. (CADORIN, 2008)

Segundo ainda INAP (2003) os processos mais conhecidos para os tratamentos de sulfato em drenagens ácidas de minas (DAM) por precipitação química são: neutralização com cal e carbonato de cálcio, adição de sais de bário, processo SAVMIN® e CESR®.

Cadorin (2008) apresenta o tratamento com policloreto de alumínio para a separação de sulfato em efluente ácido de minas e indica uma remoção de até 86% do sulfato presente no efluente.

Apesar de alguns tratamentos se mostrarem mais efetivos do que outros, muitas vezes a sua implantação e operação tornam inviáveis economicamente, sendo necessária uma avaliação dos parâmetros do efluente e a concentração de íons que se deseja alcançar, para que posteriormente seja definido qual o melhor tipo de tratamento a ser empregado ao efluente gerado (CADORIN, 2008).

Sendo assim, é preciso buscar alternativas para o tratamento do efluente industrial com alto teor de sulfato, originado durante a produção de corante de urucum.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Matérias-primas

- **Efluente**

As amostras de efluente foram obtidas junto a uma empresa produtora de corante. A empresa produz a pasta corante por meio da extração dos pigmentos de sementes de urucum com KOH e precipitação com H_2SO_4.

- **Sementes de urucum**

Foram utilizadas duas amostras de sementes de urucum, sendo uma amostra da safra de 2013 e outra de 2014. A amostra da safra de 2013 foi colhida no banco de germoplasma do Instituto Agronômico (IAC), localizado no Polo Regional Centro Norte da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, no município de Pindorama, SP. A amostra da safra de 2014 foi obtida junto a uma empresa de corantes que a adquiriu de produtores de urucum do oeste paulista.

4.1.2. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados no estudo obedeceram à pureza necessária às metodologias. Cada método, apresentado a seguir, detalha os reagentes e solventes utilizados.

4.1.3. Equipamentos

Os laboratórios onde foram realizados os ensaios possuem Sistema de Qualidade certificado com base nas normas NBR-ISO-9001 e trabalham em ambiente que atendem à norma NBR-ISO-17025. Para tanto, todos os equipamentos de medição são calibrados e rastreados a padrões internacionais e verificados periodicamente.

Os equipamentos utilizados nos ensaios estão apresentados junto à descrição das metodologias.

4.2. Estudos dos processos

4.2.1. Estudo de alteração do processo de produção do corante

4.2.1.1. Avaliação de alteração do processo

Para minimizar o impacto dos efluentes gerados a partir do processo de produção do corante de urucum foi avaliada a possibilidade de alteração no processo de extração dos pigmentos da semente, com a finalidade de minimizar o teor de sulfato presente no efluente. Para isso foi estudada a diminuição da quantidade de KOH utilizado no processo de extração, o que consequentemente diminui a quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) necessário para a acidificação do extrato e precipitação da massa corante, conforme as equações 1 e 2.

Para cada grama de KOH utilizado no processo de extração é necessária aproximadamente a mesma massa de H_2SO_4 para a separação do pigmento. Diminuindo a quantidade de KOH na etapa de extração diminui proporcionalmente a mesma massa de H_2SO_4 na etapa de acidificação. Para que o rendimento industrial não fosse comprometido com a diminuição de KOH, foi introduzido o aquecimento da solução extratora na primeira etapa do processo.

Dois métodos de produção do corante foram estudados para verificar o rendimento de ambos no processo de extração dos pigmentos das sementes e a influência do aquecimento na degradação desses pigmentos. Para isso foi utilizado um reator encamisado, com capacidade para 600ml acoplado a um sistema de circulação de água com controle de temperatura, marca Logen, modelo LS-540. A agitação foi realizada por um eixo com pás transversais movido por um agitador com controle de velocidade, marca IKA, modelo RW-20 DZM (Figura 5).

Os processos foram aplicados em sementes das safras de 2013 e 2014 de modo a garantir que a alteração sugerida no processo tenha a mesma eficiência em amostras com diferentes teores de pigmentos.

- **Metodo A (Extração a quente)**

Uma massa de 200g de sementes de urucum foi adicionada ao reator contendo 200ml de uma solução de KOH 3% (m/v) a uma temperatura de 50^{o}C. A primeira extração foi realizada por 30 minutos a uma agitação constante de aproximadamente 700 rpm. A temperatura foi mantida a 50^{o}C durante toda essa etapa por meio de circulação de água quente. Após 30 minutos a semente foi separada do extrato com o uso de uma peneira com malha de 1mm. O extrato foi quantificado e encaminhado para a análise de pigmentos. O reator foi ajustado para uma temperatura de 25^{o}C e a semente voltou ao sistema de extração. A extração dessa segunda etapa foi realizada com 200ml de água por um período de 15 minutos. Após esse período a semente foi novamente separada do extrato com o uso da peneira e o processo de extração com água foi repetido mais duas vezes a 25^{o}C. Em cada uma dessas etapas os extratos eram quantificados e encaminhados para a análise. A Figura 6 apresenta o fluxograma básico desse processo.

- **Método B (Extração a frio)**

Para esse processo, a mesma massa de semente de urucum (200g) foi adicionada ao reator contendo 200ml de uma solução de KOH 3% (m/v) a uma temperatura de 25^{o}C. A primeira extração foi realizada por 30 minutos a uma agitação constante a aproximadamente 700 rpm. Após 30 minutos a semente foi separada do extrato com o uso de uma peneira com malha de 1mm. Esse processo foi repetido por mais duas vezes e os extratos foram quantificados e encaminhados para análise da concentração de pigmento extraído. A Figura 6 apresenta o fluxograma básico desse processo.

Figura 5 - Equipamento usado no estudo de extração dos pigmentos das sementes.

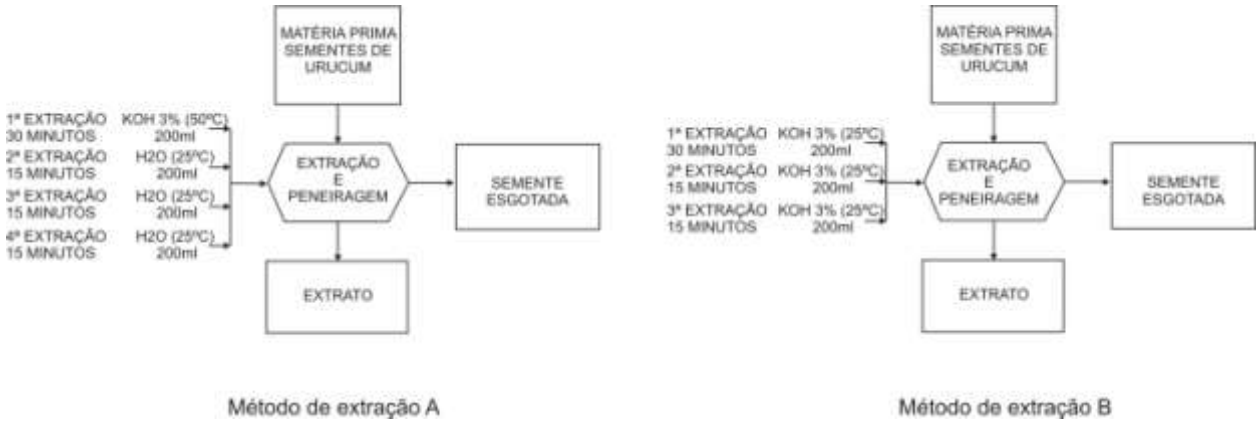


Figura 6 - Fluxogramas básicos dos processos de extração dos pigmentos das sementes avaliados nesse projeto.

4.2.1.2. Análise de sensibilidade econômica

Para avaliar o impacto do tipo de processamento nos custos do tratamento de efluentes foi realizado um estudo de sensibilidade econômica envolvendo os processos de extração a frio (com três etapas de extração) e a quente (com quatro etapas de extração), conforme já apresentado anteriormente. Para isso foram estabelecidos os fluxogramas quantitativos básicos (Figuras 7 e 8) para uma unidade industrial com capacidade para processar dez toneladas de sementes dia, trabalhando 260 dias por ano em regime de dois turnos diários de trabalho. Foi estimada uma produção anual de 325.000 kg de massa corante de urucum com 30% de bixina. Foram levantados os custos dos equipamentos de processamento, equipamentos auxiliares, insumos, mão-de-obra e construção civil. Também foi considerada para esses cálculos uma semente com concentração de bixina igual a 3%.

a) Estimativa de custos fixos e variáveis

Os custos fixos oneram a empresa independentemente da quantidade de corante produzido, sendo necessário para o funcionamento normal da empresa. Foram considerados custos fixos os seguintes itens:

- Mão-de-obra fixa
- Encargos sociais
- Depreciação
- Seguros
- Juros sobre o investimento total (11%)
- Eventuais

Os custos variáveis alteram de acordo com a quantidade de corante produzida. Foram considerados custos variáveis os seguintes itens:

- Mão-de-obra variável
- Encargos sociais
- Manutenção
- Energia elétrica
- Matéria-prima
- Ingredientes

- Material de limpeza
- Combustíveis
- Água
- Material de embalagem
- Paletes
- Eventuais

b) Estimativa de custos total e custo unitário

Com base nos valores calculados para os custos fixo e variável foram calculados o custo total e o custo unitário. O custo unitário é calculado pela divisão do custo total pela quantidade de corante produzida.

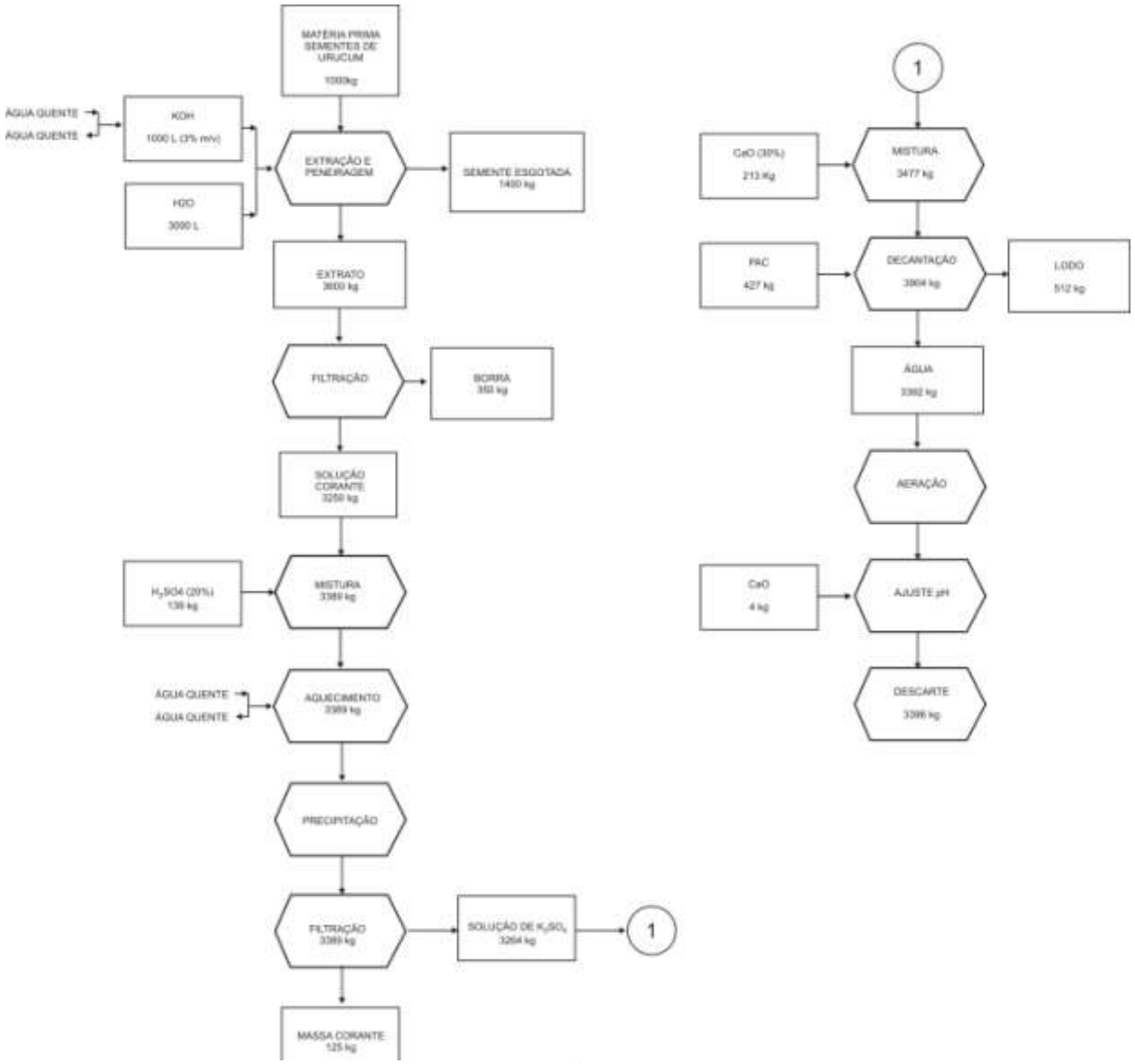
c) Estimativa do custo variável consumido com o tratamento de efluentes

Para o cálculo do custo variável consumido com o tratamento de efluentes foram considerados os seguintes itens:

- Mão-de-obra variável
- Encargos sociais
- Manutenção
- Energia elétrica
- Ingredientes
- Material de limpeza
- Combustíveis
- Pagamento para retirada do lodo gerado
- Eventuais

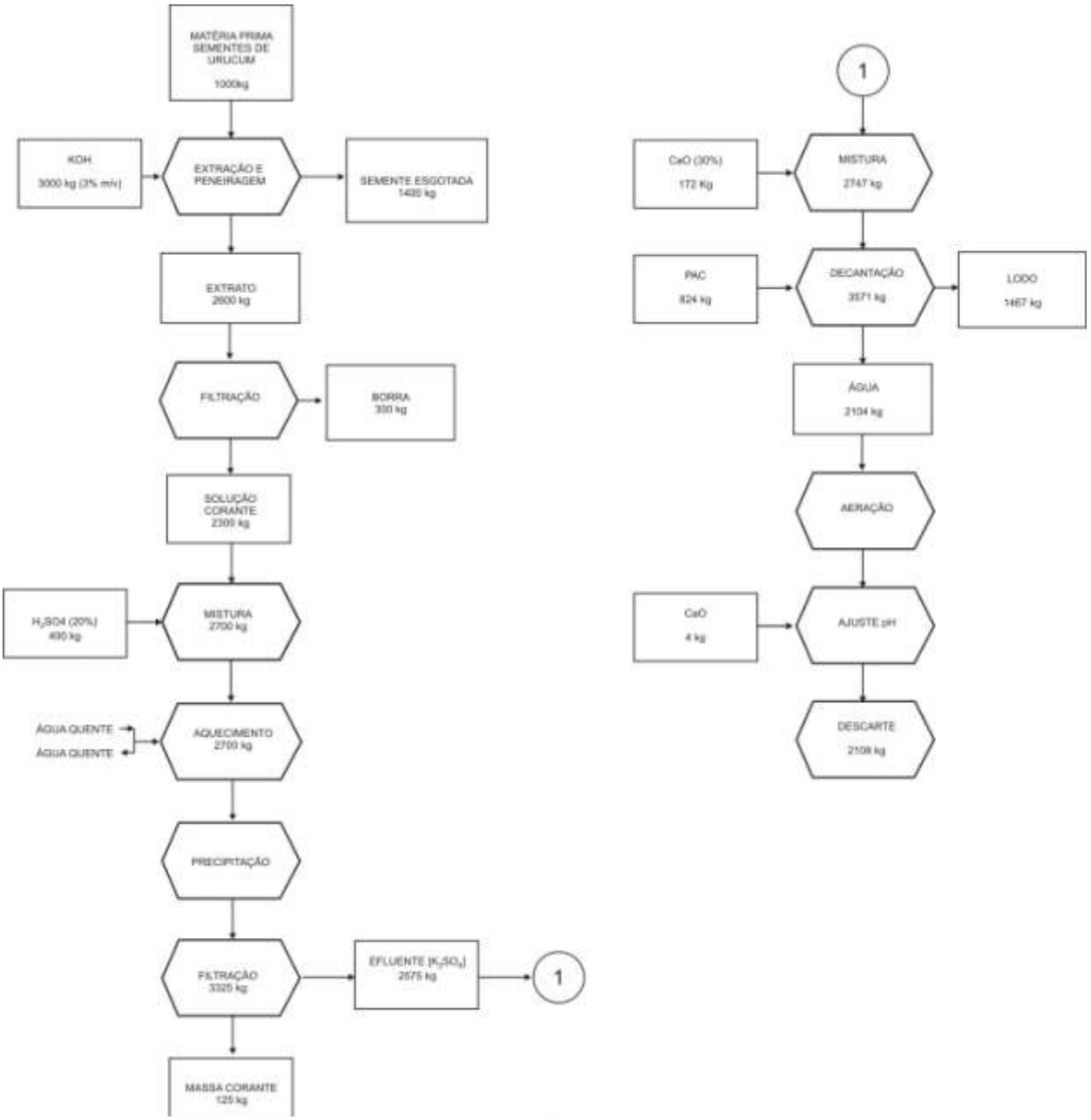
d) Cálculo do impacto do tratamento do efluente no custo total

O impacto do tratamento do efluente no custo total dos produtos obtidos pelas duas tecnologias (extração “a quente” e “a frio”) foi calculado dividindo o custo anual consumido com o tratamento do efluente pela estimativa de custo total do processo.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 7 - Fluxograma quantitativo básico do processo de extração “a quente” do corante de urucum utilizado para a análise de sensibilidade econômica.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 8 - Fluxograma quantitativo básico do processo de extração “a frio” do corante de urucum utilizado para a análise de sensibilidade econômica.

4.2.2. Estudo do tratamento do efluente

Para o estudo de tratamento do efluente foi feita uma opção de precipitação do sulfato com policloreto de alumínio (PAC).

Para avaliar o impacto de fatores como o pH do efluente, a temperatura e o volume de PAC na eficiência da precipitação do sulfato foi conduzido um planejamento fatorial completo 2^3 (Tabelas 4 e 5), utilizando os seguintes valores:

TABELA 4. Planejamento fatorial completo (2^3) utilizado para avaliar o impacto do pH do efluente, temperatura e volume do PAC na eficiência de separação do sulfato.

Fatores	Níveis codificados		
	-1	0	+1
Volume de PAC (ml)	2	6	10
pH	2	5	8
Temperatura (^oC)	15	25	35

TABELA 5. Ordem dos ensaios do planejamento fatorial completo (2^3).

Ensaio	Volume PAC (ml)	pH	Temperatura (^oC)
7	-1	-1	-1
3	1	-1	-1
6	-1	1	-1
2	1	1	-1
4	-1	-1	1
9	1	-1	1
8	-1	1	1
10	1	1	1
1	0	0	0
5	0	0	0
11	0	0	0

Como resultado foi avaliado a concentração do sulfato na água de descarte e o volume de lodo formado.

O processo foi conduzido em um reator encamizado com capacidade para 600ml acoplado a um sistema de controle de temperatura por circulação de água marca Logen, modelo LS 540. A agitação foi realizada por meio de um eixo tipo hélice ligado a um agitador com controle de velocidade marca IKA, modelo RW-20 DZM. A temperatura foi continuamente controlada com o uso de um termopar marca Instruterm, modelo S-03K, acoplado a um termômetro digital marca Instruterm, modelo TH-95. O pH foi monitorado com o uso de um pHmetro marca Denver Instrument, modelo UP-25.

Um volume de 400ml do efluente foi adicionado ao reator e a temperatura foi elevada ao valor estabelecido pelo planejamento fatorial. Após a estabilização da temperatura, o pH do efluente foi ajustado ao valor determinado para o ensaio com a adição de CaO hidratado diluído em água na proporção de 30% (m/V). Em seguida foi adicionado o volume estabelecido para o PAC (16% a 18% Al_2O_3) e a agitação foi mantida por 5 minutos. Depois desse período o Efluente tratado foi transferido para uma proveta de 500 ml onde, após o volume ser medido, foi deixado em repouso para a separação do material precipitado. Após duas horas o volume precipitado foi visualmente medido e separado por filtração em papel de filtro qualitativo (80g). A água separada foi encaminhada para análise de sulfato.

4.3. Métodos analíticos

4.3.1. Caratenóides totais expressos como sal de Norbixina e/ou Bixina em semente de urucum

- **Objetivo do método**

Determinar carotenoides totais expressos como sal de Norbixina e/ou Bixina em semente de urucum

- **Princípio do método**

O método analítico baseia-se na saponificação da bixina em sal de norbixina com solução sabão, diluição em solução de hidróxido de potássio (KOH) e detecção e quantificação espectrofotométrica (SILVA, 2007).

- **Equipamentos**

  - Balança analítica;
  - Espectrofotômetro UV/VIS;
  - Pipetador automático;
  - Chapa de aquecimento;

- **Materiais**

  - Erlemeyer de 300mL;
  - Pipeta de Pasteur;

- Espátulas;
- Balão volumétrico de 100mL;

- **Soluções e Reagentes**

- Óleo de mamona;
- Solução de hidróxido de potássio 45%. Pesar 45g de hidróxido de potássio p.a. e diluir para 100mL com água deionizada;
- Solução de hidróxido de potássio 0,5%. Pesar 0,5g de hidróxido de potássio p.a. e diluir para 100mL com água deionizada;
- Solução sabão com óleo de mamona. Misturar 290mL de óleo de mamona com 100mL de hidróxido de potássio 45% e 190mL de água deionizada. Aquecer em bico de Busen até a mistura tornar-se clara;
- Solução sabão de trabalho. Misturar 46,7mL de solução sabão, 131mL de solução de hidróxido de potássio 45% e 1L de água deionizada.

- **Execução do ensaio**

- Pesar 10g ± 0,2g de sementes de urucum inteiras em erlemeyer de 300mL. Anotar o peso do erlemeyer vazio e com as sementes;
- Adicionar 60 mL de “solução sabão” de trabalho e aquecer em bico de Busen até ebulição com agitações ocasionais. Manter em ebulição por cerca de dois minutos;
- Esfriar a temperatura ambiente;
- Pesar o erlemeyer com as sementes e a “solução sabão” de trabalho e corrigir o peso da solução para cerca de 250g com água deionizada. Anotar o peso;
- Agitar em agitador magnético por 10 minutos;
- Transferir uma alíquota de 1mL para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com solução de hidróxido de potássio 0,5%. Agitar bem;
- Diluir 0,5mL da solução anterior para 5mL com solução de hidróxido de potássio 0,5%. Agitar em agitador de tubos;
- Proceder a leitura à 453nm. Se necessário utilizar outra diluição para a absorbância ficar entre 0,3 e 0,7;

- Utilizar como branco a solução de hidróxido de potássio 0,5%.

- **Quantificação**

Utilizar coeficiente de extinção ($E_{1cm}^{1\%}$) = 2850 (453nm)

- **Cálculos**

Concentração de carotenóides totais expressos como “sal de norbixina” (g/100mL) = Absorbância da amostra ÷ 2850. Considerar as diluições feitas no extrato para a leitura espectrofotométrica.

Para converter os resultados para carotenóides totais expressos como Bixina multiplicar o resultado obtido como carotenóides totais expressos como “sal de norbixina” por 1,16.

- **Expressão dos resultados**

Expressar os resultados como gramas de carotenóides totais expressos como “sal de norbixina” (ou bixina) por 100g de sementes

4.3.2. Determinação de teor de sulfato

- **Objetivo**

Determinar o teor de sulfato

- **Princípio do método**

Fundamenta-se na precipitação do sulfato como sulfato de bário, em solução ligeiramente acidificada com ácido clorídrico e a quente, mediante adição de cloreto de bário (ANGELUCCI; MANTOVANI, 1984).

- **Equipamentos**

- Balança analítica;
- Chapa de aquecimento;

- Mufla;
- Estufa.

- **Materiais**

- Balão volumétrico de 100 ml;
- Pipetador automático;
- Cápsula de porcelana;
- Erlenmeyer de 250 ou 300 ml;
- Béquer de 500 ml;
- Dessecador;
- Baqueta;
- Funil;
- Papel de filtro com baixo teor de cinza.

- **Soluções e Reagentes**

- Ácido clorídrico (HCL 37%) concentrado;
- Solução de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) a 50%;
- Solução de cloreto de bário ($BaCl_2.2H_2O$) a 10%;
- Branco analítico;
- Solução de nitrato de prata ($AgNO_3$).

- **Execução do ensaio**

- Pesar de 5 a 10 g de amostra homogeneizada, em cápsula de porcelana limpa e seca;
- Adicionar 10mL da solução de nitrato de magnésio;
- Secar lentamente em estufa;
- Incinerar em mufla a 500 ± 20 ºC até coloração branca;
- Remover a cápsula da mufla e deixar esfriar em dessecador;
- Adicionar água e ácido clorídrico à cinza até solubilização (entre 1 a 3mL);
- Aquecer à ebulição a solução e filtrar, lavando bem o papel de filtro;

- Recolher o filtrado em béquer de 150 mL;
- Aquecer à ebulição;
- Adicionar 10 mL da solução de cloreto de bário, gota a gota, com agitação constante;
- Continuar a ebulição por aproximadamente 5 minutos e deixar durante 5 horas ou maius em chapa aquecida;
- Decantar através de papel de filtro com baixo teor de cinza;
- Lavar bem o filtro com água quente até a eliminação de todo cloreto livre, utilizando para isso nitrato de prata como indicador;
- Transferir o filtro para um cadinho previamente tarado e pesado, e incinerar em mufla a 500 ± 20 ºC;
- Pesar cadinho com cinzas e efetuar os cálculos conforme Equação 3.

- **Cálculos**

$$\frac{g}{100g}de\ sulfato = \frac{100\ x\ g\ Sulfato\ de\ Bário\ x\ 0{,}4116}{g\ da\ amostra}\ (3) \qquad \text{Eq. 3}$$

- **Expressão dos resultados**

Expressar o teor do sulfato em g/100g.

4.3.3. Umidade

- **Objetivo**

Determinar o teor de umidade utilizando método gravimétrico.

- **Princípio do método**

O método baseia-se na determinação indireta da água apresente na amostra por gravimetria. A água é eliminada por aquecimento em estuda e massa do resíduo seco é determinada. A umidade é calculada pela diferença da massa da amostra antes e após a secagem (ZENEBON; PASCUET, 2005).

- **Equipamentos**

  - Balança analítica;
  - Estufa;

- **Materiais**

  - Cápsula de alumínio;
  - Dessecador;
  - Pistilo de vidro;
  - Areia tratada.

- **Execução do ensaio**

  - Pesar ou pipetar a quantidade de amostra em cpasulas de alumínio, previamente tarada;
  - Colocar na estufa por tempo e temperatura pré-determinado;
  - Retirar da estufa. Colocar em dessecador, deixar esfriar até à temperatura ambiente e pesar. Repetir a operação até obter peso constante.

- **Cálculos**

$$g\ de\ umidade/100\ g = \frac{(m1 - m2)\ x\ 100}{m0} \quad (4) \qquad \text{Eq. 4}$$

m1 = massa da placa + amostra úmida

m2 = massa da placa + amostra seca

m0 = massa de amostra

- **Expressão dos resultados**

Expressar o teor de umidade em g/100 g ou g/100 mL.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo de alteração no processo de produção do corante

5.1.1. Avaliação de alteração do processo

A Tabela 5 apresenta a caracterização das duas amostras de sementes de urucum utilizada no estudo de alteração no processo de produção do corante. A amostra da safra de 2013 apresentou uma concentração de pigmentos muito inferior à amostra da safra de 2014. Essa diferença é explicada em parte pela degradação do pigmento das sementes durante o período de estocagem e pela variação da concentração de pigmentos e diferentes variedades de urucum. A umidade inferior a 10% garante a ausência de crescimento de fungos durante o período de estocagem.

TABELA 5. Caracterização das sementes de urucum das safras de 2013 e 2014 utilizadas nesse estudo.

Semente	Umidade (g/100g)	Carotenóides totais expressos em norbixina (g/100g)
Safra 2013	8,01 ± 0,27	2,02 ± 0,12
Safra 2014	8,94 ± 0,04	4,93 ± 0,19

Média de duas repetições analíticas simultâneas e independentes e (±) estimativa de desvio padrão.

A Figura 9 apresenta a evolução da extração de pigmentos nas diferentes etapas dos processos estudados. Ficou evidente que a alteração sugerida no processo não comprometeu a remoção dos pigmentos das sementes, com uma eficiência superior a 95% para todos os processos estudados.

Observou-se que em sementes com menor concentração de pigmentos a primeira etapa de extração para ambas as metodologias apresentou o maior rendimento, removendo aproximadamente 50% dos pigmentos presentes, seguida da segunda etapa com uma remoção de pouco mais de 40%, totalizando nessas duas etapas uma extração acumulada superior a 90%. A terceira etapa de extração removeu aproximadamente 4% de pigmentos em ambas os processos. Uma quarta etapa de extração foi aplicada apenas no processo a quente, que utiliza apenas água a partir da segunda etapa. A utilização de uma quarta etapa

no processo a frio, que utiliza soluções de KOH em todas as etapas de extração geraria um aumento de sulfato no efluente para um aumento do rendimento industrial insignificante.

Quando o processo foi aplicado em sementes com elevado teor de pigmentos o rendimento comportou-se de modo diferente. A primeira etapa gera uma menor quantidade de extrato. Esse menor volume é ocasionado pela alta densidade do extrato que gera uma dificuldade na separação durante o processo de peneiragem. Assim, a segunda etapa de extração torna-se a de melhor rendimento, principalmente pela remoção de parte dos pigmentos retidos pela semente na primeira etapa. Diferentemente dos resultados observados com sementes com baixo teor de pigmentos, quando se trabalha com sementes com elevada concentração de carotenóides, a terceira etapa de extração é muito importante para ambos os processos e representa uma remoção de boa parte dos pigmentos (16% para a extração a frio e 23% para a extração a quente). Essas três etapas de extração acumulam uma percentagem de remoção de pigmentos superior a 90%, similar ao observado com semente com baixo teor de carotenóides.

De forma a garantir uma extração superior a 95% foi necessário introduzir na extração a frio uma quarta etapa, mesmo com o evidente aumento de sulfato no efluente. Assim, com ambas as metodologias com quatro etapas de extração foi possível remover mais de 97% dos pigmentos presentes.

Com os resultados desses estudos é possível recomendar a extração dos pigmentos das sementes de urucum com o processo a quente que gera uma concentração de sulfato de três a quatro vezes inferior ao processo a frio, com o mesmo rendimento industrial. O aumento de custo devido à energia necessária para o aquecimento do solvente no processo de extração a quente é compensado pela diminuição nos custos dos solventes utilizados nesse processo e no tratamento do efluente gerado (veja a análise de sensibilidade econômica de ambos os processos).

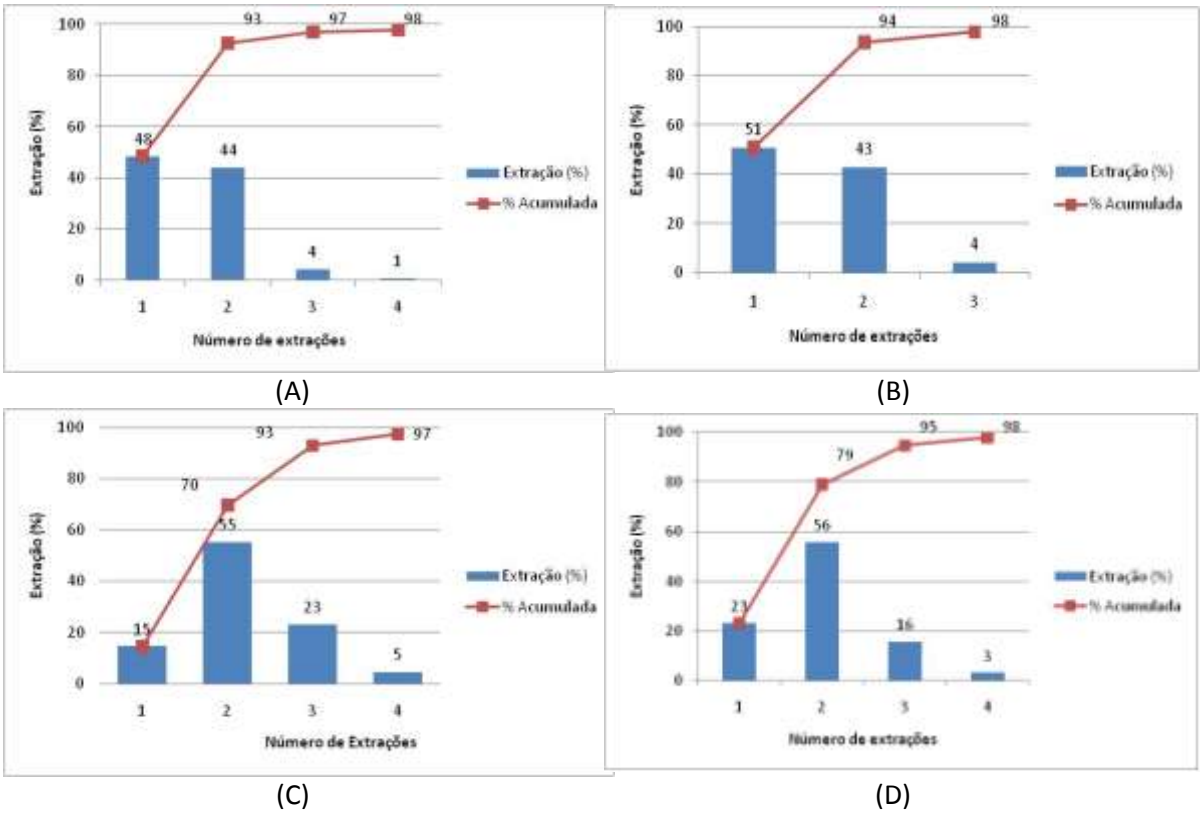


Figura 9 - Resultados do estudo de extração de pigmentos de sementes de urucum utilizando o processo “a quente” (A) e (C) e “a frio” (B) e (D), com sementes da safra de 2013 (A) e (B) e 2014 (C) e (D). A descrição dos processos e a caracterização das sementes estão no texto desse relatório.

5.1.2. Análise de sensibilidade econômica

A Tabela 6 apresenta a estimativa de custo fixo anual para ambos os processos de extração.

TABELA 6 - Estimativa de custo fixo anual para ambos os processo de extração.

Custo Fixo Anual	R$
Mão-de-obra fixa	1.105.800,00
Encargos sociais	663.480,00
Depreciação	389.360,30
Seguros	54.005,90
Juros sobre o investimento total (11%)	568.568,10
Eventuais	54.066,70
Total	2.785.281,00

As Tabelas 7 e 8 apresentam o custo variável anual para o processo de extração “a frio” e “a quente” respectivamente.

TABELA 7. Estimativa de custo variável anual para o processo de extração “a frio”.

Custo Variável Anual (Extração “a frio”)	R$
Mão-de-obra variável	434.880,00
Encargos sociais	260.928,00
Manutenção	85.474,00
Energia elétrica	297.984,00
Matéria-prima	10.585.250,00
Ingredientes	7.155.460,00
Material de limpeza	36.092,80
Combustíveis	240.947.20
Água	zero
Material de embalagem	136.077,50
Paletes, caixas plásticas e paletes box	3.900,00
Eventuais	37.507,60
Total	19.278.501,00

TABELA 8. Estimativa de custo variável anual para o processo de extração “a quente”.

Custo Variável Anual (Extração “a quente”)	R$
Mão-de-obra variável	434.880,00
Encargos sociais	260.928,00
Manutenção	85.474,00
Energia elétrica	297.984,00
Matéria-prima	10.585.250,00
Ingredientes	2.472.964,00
Material de limpeza	36.092,80
Combustíveis	367.445.00
Água	zero
Material de embalagem	136.077,50
Paletes, caixas plásticas e paletes box	3.900,00
Eventuais	40.569,70
Total	14.721.565,00

As Tabelas 9 e 10 apresentam a estimativa dos custos de tratamento de efluentes para os processos de extração dos pigmentos das sementes de urucum “a frio” e “a quente”, respectivamente. Esses custos foram calculados com base no consumo dos insumos convencionalmente utilizados pelas indústrias de corante.

TABELA 9. Estimativa de custo variável anual para o tratamento de efluentes no processo de extração “a frio”.

Custo variável anual para o tratamento de efluente (Extração “a frio”)	R$
Mão-de-obra variável	108.720,00
Encargos sociais	65.232,00
Manutenção	21.368,50
Energia elétrica	74.496,00
Ingredientes	2.097.056,00
Material de limpeza	9.023,20
Combustíveis	60.236,80
Pagamento para retirada do lodo gerado	872.898,00
Eventuais	8.476,50
Total	3.317.507,00

TABELA 10. Estimativa de custo variável anual para o tratamento de efluentes no processo de extração “a quente”.

Custo variável Anual para o tratamento de efluente (Extração “a quente”)	R$
Mão-de-obra variável	108.720,00
Encargos sociais	65.232,00
Manutenção	21.368,50
Energia elétrica	74.496,00
Ingredientes	1.130.857,00
Material de limpeza	9.023,20
Combustíveis	91.860,60
Pagamento para retirada do lodo gerado	425.828,00
Eventuais	9.267,70
Total	1.936.653,00

Com base nesses valores foram calculados o Custo Total e o Custo Unitário utilizando as seguintes fórmulas:

$$CT = CF + CV_1 + CV_2 \quad (5) \qquad \text{(Eq. 5)}$$

$$CU = CT/MP \quad (6) \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Onde:

CT = Custo Total

CF = Custo Fixo

CV_1 = Custo variável anual para a produção da massa corante.

CV_2 = Custo variável anual para o tratamento de efluentes.

CU = Custo Unitário (para produzir 1kg de massa corante)

MP = Massa corante produzida por ano

Para o processo de processo de extração “a frio” o Custo Total e o Custo Unitário foram calculados com base nos seguintes valores:

CT = R$ 2.785.281,00 + R$ 19.278.501,00 + R$ 3.317.507,00

CT = R$ 25.381.289,00

CU = R$ 25.381.289,00/325.000

CU = R$ 78,10/kg

Para o processo de processo de extração “a quente” o Custo Total e o Custo Unitário foram calculados com base nos seguintes valores:

CT = R$ 2.785.281,00 + R$ 14.721.565,00 + R$ 1.936.653,00

CT = R$ 19.443.499,00

CU = R$ 19.443.499,00/325.000

CU = R$ 59,80/kg

O impacto do tratamento do efluente (%) no custo de produção para ambas as tecnologias foram calculados da seguinte forma:

$$\text{Impacto (\%)} = CV_2 \times 100 / CT \quad (7) \qquad \text{Eq. 7}$$

Processo de extração “a frio”
Impacto (%) = R$ 3.317.507,00 x 100 / R$ 25.381.289,00
Impacto (%) = 13,07%

Processo de extração “a quente”
Impacto (%) = R$ 1.936.653,00 x 100 / R$ 19.443.499,00
Impacto (%) = 9,96%

Portanto, o custo do tratamento de efluente no processo de extração ”a quente” tem um menor impacto (9,96%) no custo de produção da massa corante de urucum do que o processo de extração “a frio” (13,07%). Além disso, a diminuição do consumo de reagentes na extração dos pigmentos (KOH), na precipitação da pasta (H_2SO_4) e no tratamento do efluente (CaO e Policloreto de Alumínio) afeta diretamente no custo de produção da massa corante, com o menor custo para o processo de extração “a quente” (R$ 59,80/kg de pasta).

5.2 Estudo do tratamento do efluente

A Tabela 11 apresenta a caracterização do efluente utilizado no estudo de separação do $[SO_4]^{-2}$.

TABELA 11. Caracterização do efluente utilizado no estudo de separação do $[SO_4]^{-2}$

Material	Matéria seca (g/100ml)	pH	$[SO_4]^{-2}$ (ppm)	Pigmentos[1] (g/100ml)
Efluente industrial[2]	3,46 (0,01)	1,34 ± 0,04	15.784 ± 227	0,22 ± 0,01

[1] Carotenóides totais, expressos como norbixina. Média de no mínimo duas repetições analíticas simultâneas e independentes; (±) estimativa de desvio padrão. [2] Efluente industrial (coletado em 17/08/2014).

Os Resultados dos ensaios estabelecidos pelo planejamento fatorial completo (2^3) utilizado para avaliar o impacto do pH do efluente, temperatura e volume do PAC na eficiência de separação do sulfato estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12. Resultados dos ensaios do planejamento fatorial completo (2^3).

Ensaio	Fatores estudados			Água	Lodo	Volume da água (ml)	Volume do lodo (ml)
	Volume PAC (ml)	pH	Temperatura (^oC)	$[SO_4]^{2-}$ (ppm)	$[SO_4]^{2-}$ (ppm)		
7	-1	-1	-1	14.578	1.206	375	25
3	1	-1	-1	11.893	3.891	395	20
6	-1	1	-1	12.204	3.580	373	43
2	1	1	-1	8.635	7.149	353	68
4	-1	-1	1	15.270	514	353	18
9	1	-1	1	8.795	6.989	375	25
8	-1	1	1	11.328	4.456	355	50
10	1	1	1	9.532	6.252	305	70
1	0	0	0	10.778	5.006	370	30
5	0	0	0	11.286	4.498	375	35
11	0	0	0	11.598	4.186	370	30

Foram avaliados: a concentração de sulfato ($[SO_4]^{2-}$) na água de descarte e o volume do lodo gerado como resposta à variação dos fatores estudados no planejamento fatorial. As análises de variância (Tabela 13 e 14) indicaram houve regressão e que não há falta de ajustes nos modelos propostos para as duas avaliações. Os diagramas de Pareto apresentados nas Figuras 10 e 11 indicam que apenas o pH, o volume de PAC, afetam significativamente (p>5%) na concentração de sulfato na água na quantidade de lodo gerado. Observa-se ainda que o volume do PAC apresentou maior nível de significância na diminuição da concentração do sulfato na água, enquanto que o pH teve maior influência no volume de lodo gerado. A Temperatura, na faixa de trabalho usada nesse estudo, não apresentou influência significativa nos resultados.

As Figuras 12 e 13 apresentam as interpretações geométricas dos efeitos dos fatores do planejamento fatorial completo 2^3 para a concentração de sulfato na água de descarte e para o volume do lodo obtido. Fica evidente que, dentro da faixa de trabalho desse estudo, o PAC apresentou maior eficiência na separação do sulfato na água de descarte quando se trabalhou em pH mais elevados. Quando o aspecto avaliado é o volume de lodo gerado, o PAC também foi mais eficiente quando se trabalhou em pH mais elevado.

TABELA 13. Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base na concentração de sulfato na água de descarte.

FATORES	GL	SQ	QM	F	F (□=0,05)
Regressão	5	39.890.197	7.978.039	9,03	5,05
Resíduo	5	4.419.072	883.814		
Falta de ajuste	3	4.076.469	1.358.823	7,93	19,16
Erro Puro	2	342.603	171.301		
Total	10	44.309.269			

TABELA 14. Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base no volume de lodo gerado.

FATORES	GL	SQ	QM	F	F (□=0,05)
Regressão	5	3279,499	655,899	20,48	5,05
Resíduo	5	160,137	32,027		
Falta de ajuste	3	143,470	47,823	5,74	19,16
Erro Puro	2	16,667	8,333		
Total	10	3439,636			

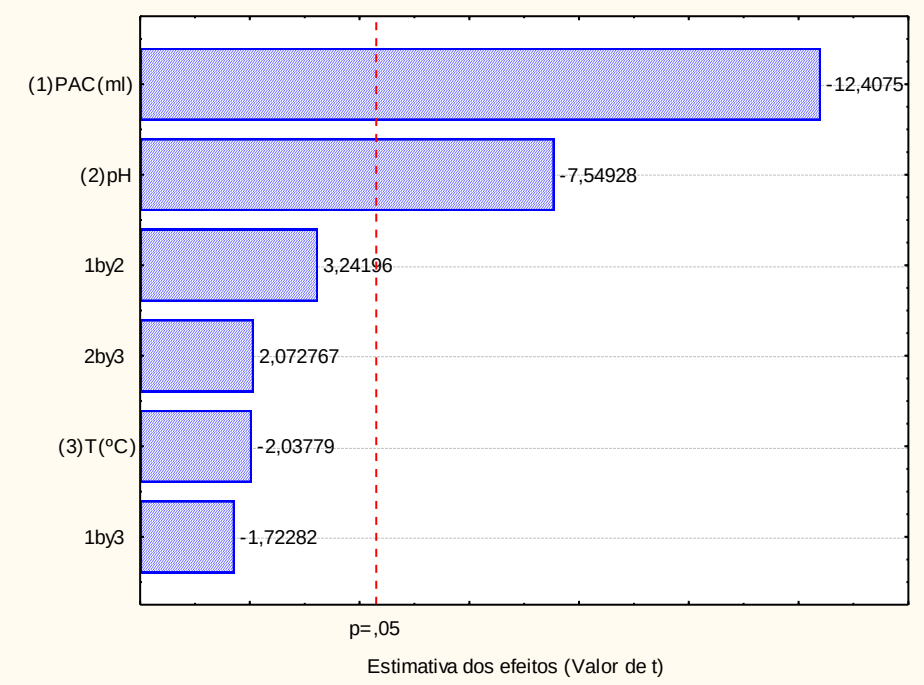


Figura 10 - Diagrama de Pareto dos fatores estudados no planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base concentração de sulfato na água de descarte.

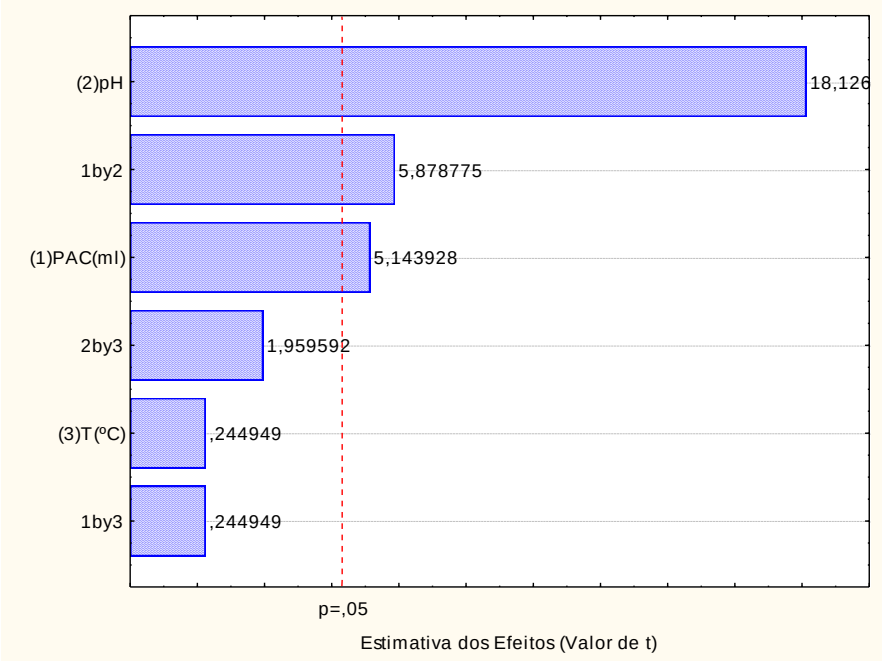


Figura 11 - Diagrama de Pareto dos fatores estudados no planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base no volume de lodo gerado.

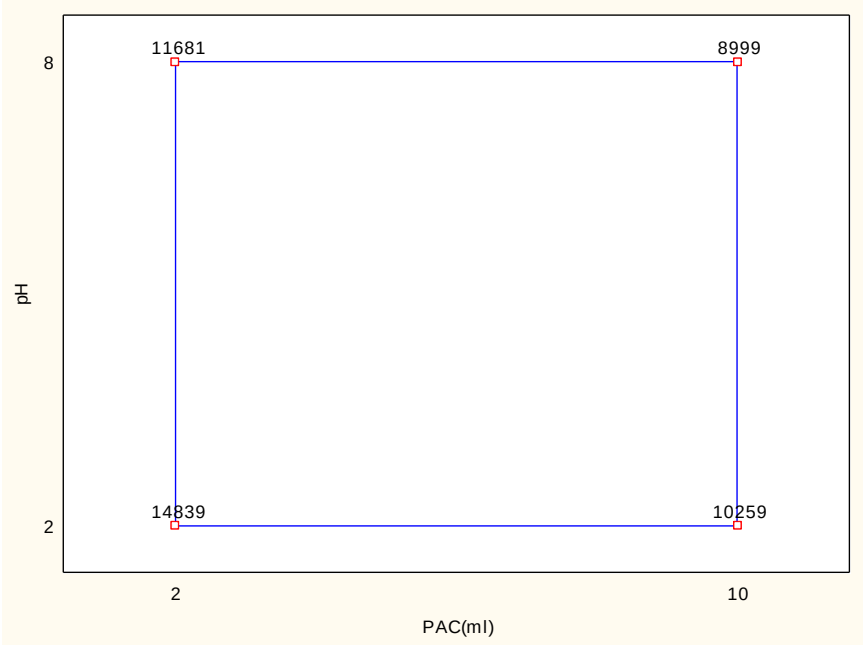


Figura 12 - Interpretação geométrica dos efeitos dos fatores no planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base concentração de sulfato (ppm) na água de descarte.

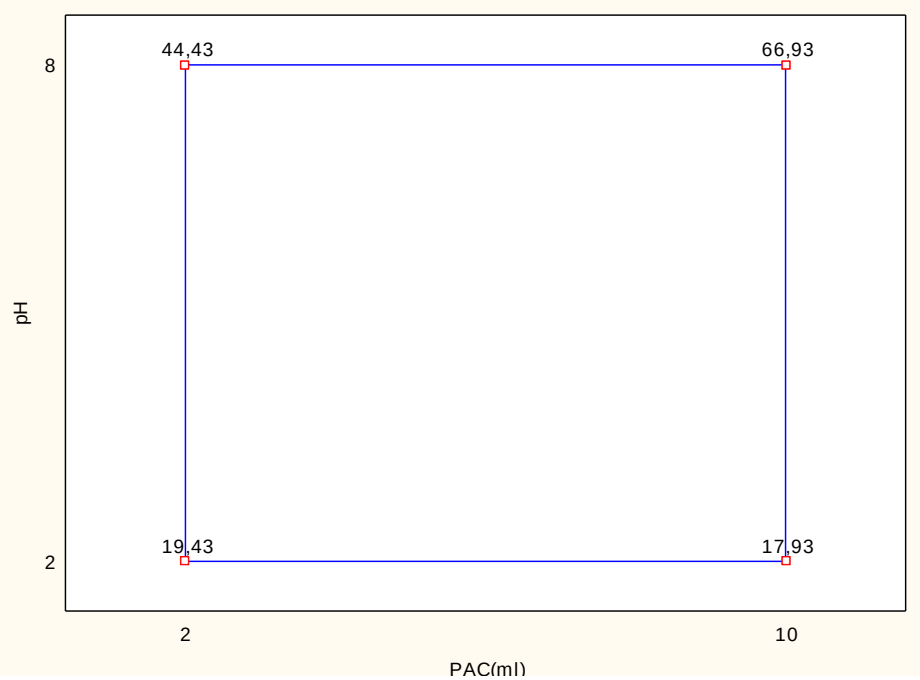


Figura 13 - Interpretação geométrica dos efeitos dos fatores no planejamento fatorial completo 2^3 do estudo de tratamento do efluente, com base no volume (ml) de lodo gerado.

6. CONCLUSÃO

- A alteração proposta no processo de extração de corante, diminuindo o uso de KOH e portanto diminuindo geração de sulfato no efluente foi eficiente, não diminuindo o rendimento do processo;
- A análise de sensibilidade econômica indicou uma diminuição no impacto do custo do tratamento do efluente no custo de produção da massa corante de 13,7% para 9,96%, com a alteração do processo de extração do pigmento das sementes de urucum proposto nesse estudo;
- A alteração no processo também indicou uma diminuição no custo de produção da massa corante de aproximadamente 23%;
- O estudo dos fatores envolvidos na precipitação do íon sulfato com a utilização de policloreto de alumínio indicou que o pH do efluente e o volume do PAC apresentaram influência significativa enquanto que a variação da temperatura não influenciou significativamente nesse processo.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGENCIA PRODETEC. **Urucum como nova alternativa para o agronegócio do nordeste**. Agência PRODETEC. Disponível em: <http://www.agenciaprodetec.com.br/estudos-e-pesquisas/271-urucum-como-nova-alternativa-para-agronegocio-do-nordeste.html>. Acesso em: 13 mar. 2014.

ANGELUCCI, E; MANTOVANI, D.M.B. **Análise de minerais em alimentos**. Campinas, ITAL, 1984. p. 50-51.

ART, W. H. **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. São Paulo: UNESP/Melhoramentos, 1998.

BASTOS, F. C. F. Tratamento de efluentes com elevado teor de sulfatos. **TecHoje**. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/1117>. Acesso em: 24 mar. 2014.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Brasília, DF, 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938compilada.htm> Acesso em: 6 jun. 2014.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 14 mar. 2014.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em: 14 mar. 2014.

CADORIN, L. M. **Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008

CAMINHA, P. V. Carta ao Rei de Portugal, Dom Manuel. 1500 *apud* HELD, A. A. V. **Turismo em terras indígenas**: Atravessando o portal com respeito. 176f. Dissertação (Mestrado em Turismo) – Mestrado da Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

CANTO, W. L.; DE OLIVEIRA, V. P.; CARVALHO, P. R. N.; GERMER, S. P. M. **Produção e Mercado de Urucum no Brasil**. Estudos Econômicos – Alimentos Processados. n°28, Campinas, São Paulo, 1991.

CARVALHO, P. R. N, Corante de urucum hidrossolúveis. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, Vitória da Conquista, v.1, r.1, p. 242-243, 1992.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. [s.I.]: Editora J.E. Cavalcanti, 2009. 453p.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Annatto Extracts: Chemical and Technical Assessment. 2006. Disponível em:: <ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/cta_annatto.pdf>. Acesso em: 13 Mar. 2014.

FERREIRA, A. B. H. **Novo Dicionário da Língua Portuguesa**. 2 ed. Rio de Janeiro, Editora Nova Fronteira, 1986.

FERREIRA, A. P. R.; FERREIRA, O. M. **Tratamento de efluentes de uma base de armazenamento de combustíveis: Estudo da eficiência**. Engenharia Ambiental – Programas de Graduação. Produção Acadêmica (TCC). Disponível em: <http://www.pucgoias.edu.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA BASE DE ARMAZENAMENTO DE COMBUSTÍVEIS - ESTUDO DA EFICIÊNCIA.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2014.

FERREIRA, B. C. S.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Remoção de sulfato de efluentes industriais por precipitação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16, n.4, p.361-368, out/dez 2011.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Mato Grosso: Apostila da ABES, 2004. 81p.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1999 *apud* GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Mato Grosso: Apostila da ABES, 2004. 81p.

GIRIDHAR, P.; VENUGOPALAN, A.; PARIMALAN, R. A Review on Annatto Dye Extraction, Analysis and Processing – A Food Technology Perspective. **Journal of Scientific Research & Reports**. V. 3, N. 2, p. 327-348, 2014.

HELD, A. A. V. **Turismo em terras indígenas**: Atravessando o portal com respeito. 176f. Dissertação (Mestrado em Turismo) – Mestrado da Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/14714/1/2013_AlmirDeAmorimVonHeld.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2014.

IBEMA - Instituto Brasileiro da Ecologia e Meio Ambiente. **Ecologia**. [s.d]. Disponível em: <http://www.ibema.org.br/ecologia.shtml> Acesso em: 6 jun. 2014.

INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION; Treatment of Sulphate in Mine Effluents. 2003. Disponível em: <http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf >. Acesso em: 27 set. 2014.

JOSÉ, A. R. S.; REBOUÇAS, T.N. H., **A cultura do urucum no Brasil**. Vitória da Conquista: Universidade estadual do sudoeste da Bahia, 1990.

KRAEMER, M. E. P. **Gestão Ambiental: Um enfoque no desenvolvimento sustentável**. Itajaí, Santa Catarina: Univali, 2004. Disponível em: <http://gerencia.ambientebrasil.com.br/midia/anexos/453.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2014.

LANNA, A. E. L. **Gerenciamento de bacia hidrográfica: aspectos conceituais e metodológicos**. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1995. 171 p.

MACÊDO, J. A. B. As indústrias farmacêuticas e o Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Fármacos & Medicamentos**, v.1, n.4, p.46-50, 2000. Disponível em: <http://www.aguaseaguas.com.br/images/stories/pdf/2000-03.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2014.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. Introdução à gestão ambiental de resíduos. **Infarma – Ciências Farmacêuticas**, v.16, n.11-12, p.67-77, 2004. Disponível em: <http://www.resol.com.br/textos/i04-aintroducao.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2014.

MEYER, M. M. **Gestão ambiental no setor mineral**: Um estudo de caso. 2000. 175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/78228/176152.pdf?sequence=1>. Acesso em: 21 mar. 2014.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2006. 285p.

PRESTON, H. D.; RICKARD, M. D. Extraction and Chemistry on annatto. **Food Chemistry**. V.5; p.47-56, 1980.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor. São Paulo, 2008, 117p.

RIBÓ, J. A certificação do sistema de gerenciamento ambiental na comunidade européia. In: FRANKENBERG, C. L. C.; RAYA-RODRIGUEZ M. T.; CANTELLI M. (Coords.). **Gerenciamento de Resíduos e Certificação Ambiental**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2000. 399p.

ROHRICH, S. S.; CUNHA, J. C. A Proposição de uma Taxonomia para Análise da Gestão Ambiental no Brasil. **Revista de Administração Contempôranea**, Curitiba, v.8, n.4, p.81-97, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rac/v8n4/v8n4a05.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2014.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial, São Paulo, 1976. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf> Acesso em: 14 mar 2014.

SÃO PAULO. **Lei nº 997, de 31 de maio de 1976**. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo, 1976. Disponível em: <http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1976/lei-997-31.05.1976.html>. Acesso em: 13 mar. 2014.

SARTI, A.; SILVA, A. J.; CÔRTES, R. S.; FORESTI, E. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.13, n.1, p. 15-22, jan/mar 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v13n1/a03v13n1.pdf >. Acesso em: 18 mar. 2014.

SILVA, M.G. Análises de pigmentos em sementes de urucum. In: **Anais da I reunião da cadeia produtiva do urucum**. Campinas, ITAL, 2007. p. 79-83.

SOUZA, M. T. S. Rumo à prática empresarial sustentável. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v.33, n.4, p.40-52, 1993. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rae/v33n4/a05v33n4.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Sulfate in Drinking-water**. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf >. Acesso em: 28 mar. 2014.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.