



**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE ENGENHARIA E ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente**

Juliane Molossi

Pós-tratamento físico-químico de efluente de laticínio para remoção de fósforo

Passo Fundo

2013

Juliane Molossi

Pós-tratamento físico-químico de efluente de laticínio para remoção de fósforo

Orientador: Professor Vandré Barbosa Brião, Doutor.
Coorientador: Professor Marcelo Hemkemeier, Doutor.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente, sob orientação do Prof^o. Dr. Vandré. B. Brião.

Passo Fundo

2013

Juliane Molossi

Pós-tratamento físico-químico de efluente de laticínio para remoção de fósforo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente, sob orientação do Prof^o. Dr. Vandré. B. Brião.

Banca examinadora

Prof^o. Vandré Barbosa Brião, Doutor.
Orientador

Prof^o. Marcelo Hekemeier, Doutor.
Coorientador

Prof^a. Célia Regina Granhen Tavares, Doutora.
Universidade Estadual do Marigá – UEM

Prof^a. Vera Maria Cartana Fernandes, Doutora.
Universidade de Passo Fundo – UPF

Prof^a. Luciane Maria Colla, Doutora.
Universidade de Passo Fundo – UPF

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, Nelsir e Nair, por tudo que representam para mim.

Agradeço ao meu orientador Prof^o. Dr. Vandr e e ao meu coorientador Prof^o. Dr. Marcelo pela paciência e pelos ensinamentos repassados.

Agradeço a todos os professores e funcionários do PPeng pela convivência e pelos ensinamentos.

Agradeço ao funcionário da Engenharia de Alimentos João Barcelos pela ajuda nas práticas de laboratório.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas de trabalho pelo convívio e apoio e a todos que de alguma forma contribuíram.

AGRADEÇO SOBRETUDO A DEUS!

RESUMO

O crescimento acentuado de indústrias processadoras de leite com a sua grande geração de efluentes, ricos em nutrientes e carga orgânica, demanda também processos de tratamento mais eficientes para esta água residuária. A utilização de processos físico-químicos para o pós-tratamento em estações de tratamento de efluentes vem se mostrando uma alternativa atraente, de baixo custo e necessária para a implantação de sistemas de reuso de efluentes dentro da própria indústria visando a minimização de custos com processos que utilizam água não potável. O objetivo do trabalho foi realizar o pós-tratamento do efluente de laticínios por coagulação/floculação para a redução das diversas formas de fósforo presentes bem como avaliar a qualidade do efluente visando um possível reuso. O método consistiu em utilizar policloreto de alumínio (PAC), sulfato de alumínio e cloreto férrico visando identificar a concentração de cada coagulante com maior eficiência para remoção de fósforo e suas frações. Além disso, foram avaliados a remoção de Demanda Química de Oxigênio, Nitrogênio Total Kjeldhal, sólidos suspensos totais, cor e turbidez para o reuso do efluente. Os testes foram realizados com equipamento 'jar test'. Todos os coagulantes aplicados obtiveram bons índices de remoção para os parâmetros analisados. O PAC destacou-se do sulfato de alumínio e do cloreto férrico por apresentar uma remoção eficiente com baixas dosagens. Com a aplicação de 5 mg/L de PAC o fósforo total inicial passou de 2 mg/L para 0,70 mg/L. a DQO que inicialmente apresentava-se com uma concentração de 88,6 mg/L, com a aplicação de 5 mg/L de PAC obteve uma concentração final de 12,6 mg/L. Com a minimização da matéria orgânica e nutrientes como o fósforo, o pós-tratamento para o efluente de laticínio contribuirá de maneira a um despejo menos impactante ou à um reuso com um alto padrão de qualidade do efluente.

Palavras chave: tratamento físico-químico, fósforo, efluente de laticínio.

ABSTRACT

The increase of dairy industries and their major wastewater generation, rich in nutrients and organic load, arising from the processing of milk also promotes new treatment processes for this wastewater. The use of physical and chemical processes for post-treatment in wastewater treatment plants is proving an attractive alternative, inexpensive and necessary for the implementation of systems for wastewater reuse within the industry itself in order to minimize costs to processes using non-potable water. The aim of the study was the post-treatment of dairy effluents by coagulation/flocculation to reduce various forms of phosphorus present as well as evaluating the quality of the effluent seeking a possible reuse. The method consisted of using aluminum polychloride (PAC), aluminum sulfate, and ferric chloride to identify the concentration of each coagulant with greater efficiency for removal of phosphorus and its fractions. Furthermore, we evaluated the removal of Chemical Oxygen Demand, Total Kjeldahl Nitrogen, total suspended solids, color and turbidity of the effluent for reuse. The tests were performed with device "jar test". All applied coagulants achieved good removal rates for the parameters analyzed. The PAC stood out of aluminum sulfate and ferric chloride by presenting efficient removal with low dosages. With the application of 5 mg/L total phosphorus initial PAC has 2 mg/L to 0.70 mg/L. the COD initially presented with a concentration of 88.6 mg / L, with the application of 5 mg/L PAC obtained a final concentration of 12,6 mg/L. With the minimization of organic matter and nutrients such as phosphorus, post-treatment for dairy effluent could contribute to a less impactful dump or reuse one with a high standard of effluent quality.

Keywords: physical-chemical treatment, phosphorus, dairy effluent.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: O ciclo do fósforo | 15 |
| Figura 2: Resumo da obtenção das formas fracionadas de fósforo | 16 |
| Figura 3: Ânions do fósforo (a) ortofosfato, (b) pirofosfato ou dipolifosfato, (c) tripolifosfato, (d) trimetafosfato | 17 |
| Figura 4: Representação de uma partícula coloidal negativa | 21 |
| Figura 5: Aspecto dos flocos formados após a adição de sulfato de alumínio | 42 |
| Figura 6: Aspecto dos flocos formados após a adição de PAC | 44 |
| Figura 7: Aspecto dos flocos formados após a adição de cloreto férrico | 46 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Limites de fósforo de acordo com a vazão do efluente | 20 |
| Tabela 2: Faixas ótimas de pH para cada coagulante | 28 |
| Tabela 3: Caracterização do efluente..... | 35 |
| Tabela 4: Análises P-total após 1ª fase do tratamento físico-químico..... | 36 |
| Tabela 5: Caracterização das formas de fósforo..... | 38 |
| Tabela 6: Características físico-químicas do efluente após a adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 39 |
| Tabela 7: Características físico-químicas do efluente após a adição de FeCl_3 | 42 |
| Tabela 8: Características físico-químicas do efluente após a adição de PAC | 45 |

Lista de Abreviaturas

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA: Conselho Estadual do Meio Ambiente

DQO: Demanda Química de Oxigênio

ETE: Estação de Tratamento de Efluente

pH: Potencial Hidrogeniônico

P-Total: Fósforo Total

P-Total Solúvel: Fósforo Total Solúvel ou Fósforo Total Dissolvido

P-Total Suspenso: Fósforo Total Particulado ou Fósforo Total Suspenso

P-Orgânico: Fósforo Orgânico

P-Orgânico Solúvel: Fósforo Orgânico Solúvel

P-Orgânico Suspenso: Fósforo Orgânico Suspenso ou Fósforo Orgânico Particulado

rpm: Rotações por minuto

SST: Sólidos Suspensos Totais

NTK: Nitrogênio Total Kjeldhal

UASB: Reator anaeróbio de fluxo ascendente

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 2.1 Fósforo | 14 |
| 2.2 Fósforo em efluente de laticínio | 19 |
| 2.3 Remoção físico-química de fósforo..... | 20 |
| 2.3.1 Coagulação/Floculação..... | 21 |
| 2.3.2 Mecanismos químicos | 24 |
| 2.3.2.1 Adsorção específica | 24 |
| 2.3.3.2 Precipitação química | 25 |
| 2.4 Mecanismos de coagulação | 27 |
| 2.5 pH | 29 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 32 |
| 3.1 Local da pesquisa | 32 |
| 3.2 Amostra e coleta do efluente | 32 |
| 3.3 Coagulantes utilizados | 32 |
| 3.4 Procedimento experimental | 32 |
| 3.5 Eficiência de remoção..... | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 3.6 Análise estatística | 34 |
| 3.7 Determinações analíticas | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 4.1 Caracterização do efluente | 38 |
| 4.2 Avaliação da faixa de concentração dos coagulantes | 39 |
| 4.3 Caracterização das formas de fósforo | 43 |
| 4.3.1 Sulfato de alumínio | 45 |
| 4.3.2 Cloreto férrico | 49 |
| 4.3.3 PAC | 52 |
| 4.3.4 Possibilidades de reuso do efluente na indústria | 56 |
| 5 CONCLUSÕES | 60 |
| REFÊRENCIAS | 63 |

1 INTRODUÇÃO

O uso racional da energia e da matéria aliado ao controle da poluição e ao reuso de materiais pode gerar uma diminuição dos impactos negativos gerados pelo descontrole do crescimento populacional e diminuir a degradação dos recursos naturais. Desta forma, para enfrentar os enormes desafios que se impõem com as crescentes demandas futuras, as ferramentas com que se pode contar atualmente são o uso cada vez mais eficiente e integrado de todo e qualquer tipo de água, privilegiando-se também o reuso de efluentes.

As indústrias de laticínios de médio e grande porte são atividades de alto potencial poluidor, e muitas vezes instaladas em regiões próximas aos centros urbanos. Os efluentes gerados por essas atividades, se não devidamente tratados, contribuem negativamente para o desequilíbrio ambiental dos recursos hídricos locais e regionais e carecem atenção quanto aos processos de tratamento de efluentes. Neste trabalho dá-se prosseguimento a estudos anteriores que visavam o pós-tratamento de efluentes como forma de diminuir os impactos ambientais causados pela carga orgânica e nutrientes lançados nos corpos hídricos.

No processamento industrial do leite, as operações de limpezas e lavagens de tanques e equipamentos despejam elevados volumes de efluentes com um alto teor de matéria orgânica (BRIÃO; TAVARES, 2007; BASKARAN et al., 2003; VOURCH et al., 2005) e nutrientes (BRIÃO; TAVARES, 2007) ocasionando a depleção do oxigênio nos corpos hídricos receptores com consequentes riscos da vida aquática (DANALEWICH et al., 1998). Entre estes nutrientes, o fósforo é um contaminante preocupante, pois é um nutriente eutrofizante e pode atingir concentrações de até mesmo 150 mg.L^{-1} no efluente de algumas operações de processamento do leite (BRIÃO; TAVARES, 2007). A presença de fósforo nos efluentes brutos de laticínios pode ocorrer diferentes formas: orgânica; inorgânica complexa e ortofosfatos. A segunda forma são os polifosfatos, encontrados em detergentes, enquanto os ortofosfatos inorgânicos solúveis são os produtos finais do ciclo do fósforo e a forma de maior disponibilidade para uso biológico.

A eutrofização dos sistemas aquáticos tem sido acentuada pelo despejo de nutrientes, levando a proliferação e predominância de grupos de algas como o das cianobactérias, com graves consequências a saúde humana e ambiental, além da elevação dos custos no tratamento de águas destinadas ao abastecimento, devido à necessidade de remoção de material particulado, gosto e odor indesejáveis (BENNDORF et al., 1987).

O tratamento físico-químico em efluentes industriais é um passo importante na purificação da água, pois remove as substâncias em suspensão e coloidais. Devido a este aumento da poluição hídrica, os padrões de lançamento de efluentes e parâmetros de qualidade para distribuição de água para consumo e reuso estão se tornando cada vez mais rigorosos, o que significa urgência na eficácia de novos tratamentos que garantam um padrão cada vez maior de potabilidade e de qualidade para as águas (YANG et al. 2004).

Mediante uma legislação cada vez mais rigorosa e um quadro de escassez cada vez mais irreversível, investir em técnicas de tratamento eficazes e baratos e de alta eficiência torna-se indispensável uma vez que este efluente estaria sendo tratado e lançado no rio, estará sendo novamente utilizado em práticas como lavagens de calçadas, caminhões e outros utensílios favorecendo a própria indústria.

Tradicionalmente o tratamento de efluentes com contaminantes de natureza orgânica tem sido composto por processos biológicos. No entanto, em função do estabelecimento de padrões mais restritivos de qualidade dos corpos d'água e do lançamento de efluentes em corpos receptores, a adoção de processos físico-químicos combinados com os biológicos, objetivando a remoção de fósforo, tem tido uma elevada aceitação na concepção de estações de tratamento de efluentes (FILHO et al., 2009). A literatura traz algumas informações quanto aos processos físico-químicos aplicados à remoção de fósforo total, mas não elucida como esta remoção ocorre quando várias formas de fósforo encontram-se presentes.

Outros métodos para pós-tratamento de efluentes também apresentam-se como alternativas utilizadas em algumas indústrias, entre estes pode-se citar: o método foto eletroquímico, o tratamento com Fenton e foto-Fenton, o pós-tratamento com radiação ultravioleta, mas estes métodos muitas vezes apresentam custos elevados e não apresentam garantias para a qualidade final do efluente tratado. A utilização de coagulantes para polimento do efluente de lagoas de estabilização apresenta-se atualmente como uma solução rápida e de baixo custo de implantação, podendo produzir efluentes de excelente qualidade. Utilizando coagulantes como

sulfato de alumínio, cloreto férrico, polieletrólitos e outros, as cargas superficiais das algas podem ser anuladas e a suspensão coloidal formada por elas desestabilizada (HWANG et al., 2007).

A hidrólise dos sais de ferro e de alumínio, utilizados como coagulantes promove a formação de agregados, em flocos maiores para facilitar sua remoção, muito eficaz em águas para tratamento, reduzindo a concentração de partículas em suspensão, colóides e componentes orgânicos, promovendo a total precipitação destes componentes presentes no efluente. Além da eficiência da remoção elevada, uma vantagem da aplicação de processos físico-químicos, com a adição de coagulantes, em relação aos biológicos é sua grande flexibilidade, podendo ser facilmente adaptados em unidades já existentes (VARA, 2012; STEPHENSON, et al, 1996).

A eficácia dos processos de coagulação e floculação é influenciada pelo agente coagulante, a dose do coagulante, o pH, a força iônica, a concentração e a natureza dos compostos orgânicos presentes no efluente.

Em operações industriais de tratamentos de águas residuárias, principalmente em laticínios, os coagulantes químicos são amplamente utilizados para remoção de material em suspensão e coloidal, como, proteínas e óleos emulsionados (BABATOLA, et al, 2011; STEPHENSON, et al, 1996).

Portanto a utilização de processos físico-químicos na remoção de fósforo tem sido vista como uma alternativa relativamente consolidada, devido a sua facilidade de emprego, que pode ser de forma isolada uma vez que é possível controlar a eficiência do processo, independente das condições de operação da etapa de tratamento biológico (MARGUTTI et al., 2008).

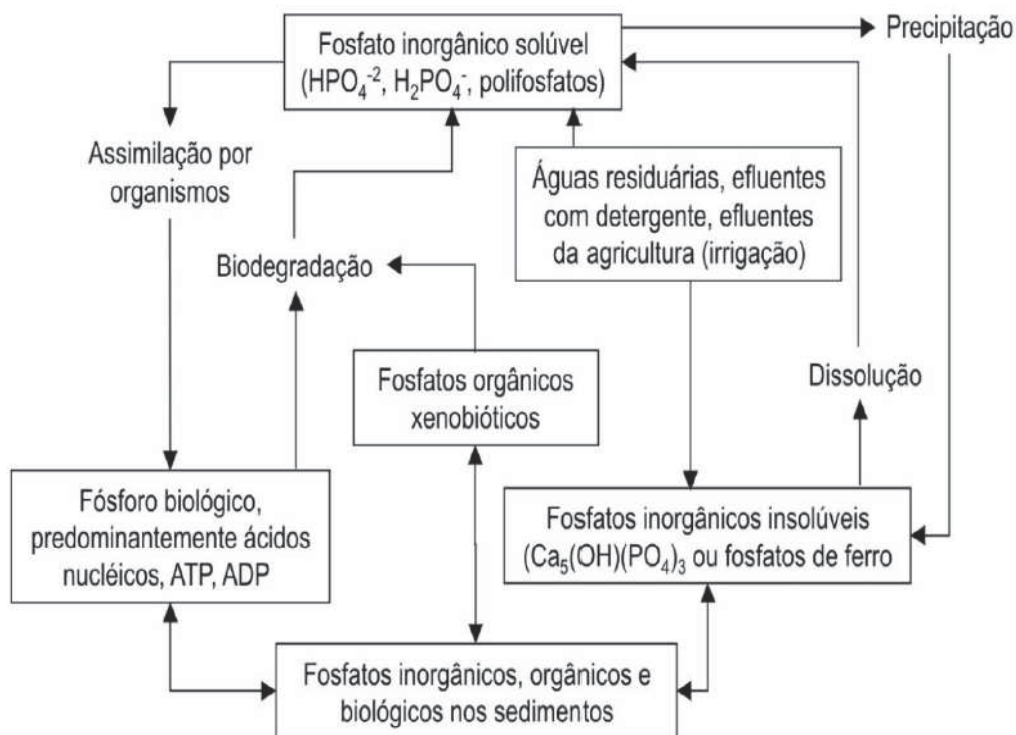
O objetivo geral foi realizar o pós-tratamento físico-químico do efluente de laticínios para a melhoria de sua qualidade, avaliando a remoção do fósforo em suas diferentes formas. Os objetivos específicos do trabalho foram caracterizar o efluente tratado de uma ETE de laticínio, testar três diferentes coagulantes para determinação das dosagens ótimas de remoção de fósforo total e suas frações, bem como avaliar a qualidade deste efluente tratado visando um possível reuso para o mesmo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fósforo

Nos efluentes brutos de laticínios, há quantidades substanciais de fósforo, nas formas: orgânica; inorgânica complexa (polifosfatos), como aquelas utilizadas em detergentes; e ortofosfato inorgânico solúvel, este como produto final no ciclo do fósforo, a forma mais prontamente disponível para uso biológico. Durante o processo de tratamento biológico, os compostos orgânicos são degradados, podendo disponibilizar ortofosfatos solúveis e polifosfatos que, quando hidrolisados, podem ser convertidos em ortofosfatos. Em um efluente orgânico bem estabilizado, submetido ao tratamento secundário, o ortofosfato é a forma predominante do fósforo, que pode ser removido por processos de precipitação química ou absorvido por plantas e microrganismos (BLACK, 1980 apud LOURES, 2005). A Figura 1 apresenta o ciclo do fósforo.

Figura 1: O Ciclo do fósforo.



Fonte: (MANAHAN, 1994 apud LIMA, 2003)

Segundo Margalef (1983) apud Araripe et al. (2006), o fósforo está presente na água na forma de fosfato e, considerando que a energia de formação dos fosfatos é muito grande (-306,2 kcal/mol), não se pode pensar em sua redução sob as condições em que se encontram nas águas naturais. Assim, o fósforo na água, recicla na forma de fosfato, e com muita facilidade, pois seus ésteres são facilmente hidrolisados, permitindo que as algas o absorvam com bastante rapidez, sendo que na água apresenta-se principalmente em três formas:

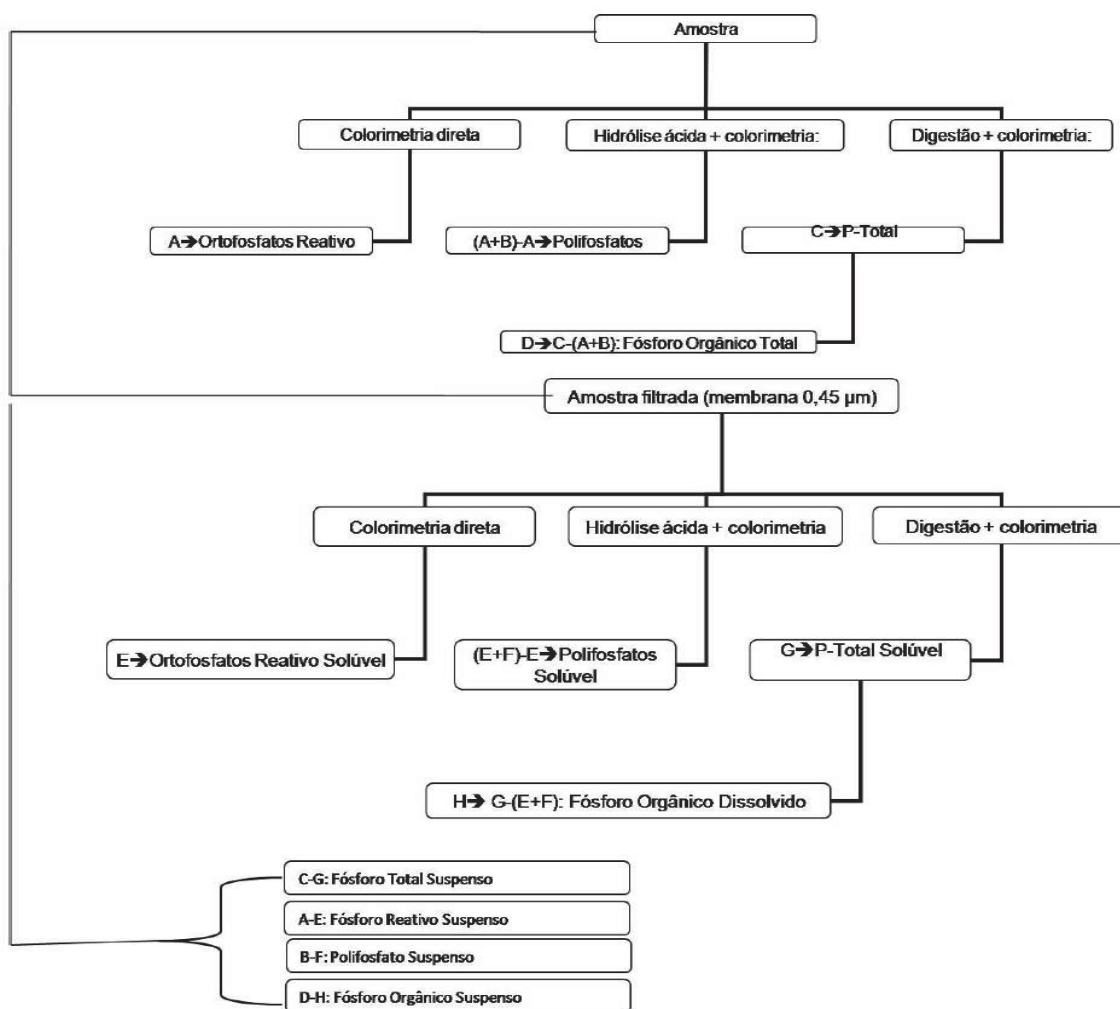
- a) Fosfato orgânico: fósforo que compõe as moléculas orgânicas;
- b) Ortofosfato (fosfato inorgânico): radicais PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , que combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas;
- c) Polifosfato ou fosfato condensado (fosfato inorgânico): polímeros de ortofosfato (GUALBERTO, 2009).

O fósforo está presente nas formas solúvel e particulada. Para obtenção da forma particulada é utilizado um filtro de 0,45 micrometros no qual o efluente é filtrado.

A Figura 2 mostra o resumo esquemático para a obtenção das formas fracionadas do fósforo.

A remoção de nutrientes de águas residuárias, entre eles o fósforo, tem sido uma preocupação fundamentada na necessidade de proteção dos corpos receptores. Isto por que o lançamento de efluentes contendo grandes quantidades de nutrientes causa o desequilíbrio ecológico de águas superficiais devido ao crescimento anormal de algas e por consequência a diminuição dos níveis de oxigênio resultando assim na morte de microorganismos e macroorganismos. Esse conjunto de fenômenos é conhecido por eutrofização (GASPAR, et al., 2003; PATRICIO et al. 2004). Loures et al. (2005), registraram que a concentração crítica inicial para o estabelecimento de efeitos de eutrofização em lagos pode ser tão baixa como $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo.

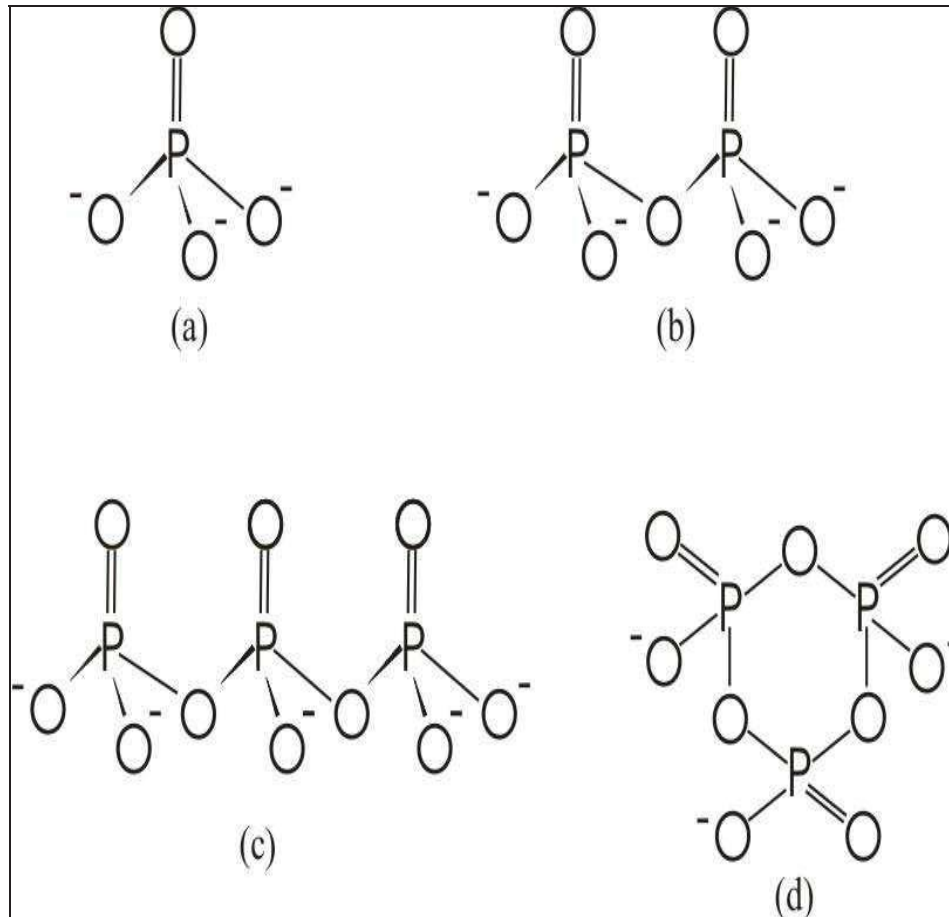
Figura 2: Resumo da identificação das formas fracionadas do fósforo.



Fonte: Adaptado de APHA (2005)

A Figura 3 apresenta os principais ânions fosfato, encontrados em efluentes.

Figura 3: Ânions do fósforo (a) ortofosfato, (b) pirofosfato ou dipolifosfato, (c) tripolifosfato, (d) trimetafosfato .



Fonte: OSÓRIO; OLIVEIRA, 2001 apud FARIA, 2006.

A preocupação com a problemática da eutrofização refletiu nas legislações que regem os padrões de lançamento de efluentes. A Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, estabelece o limite de 0,020 a 0,15 mg L⁻¹ de fósforo para fósforo total, de acordo com a classificação das águas doces em classes 1, 2 e 3, estabelecendo que, não havendo metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final para este parâmetro no efluente a ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, o padrão de qualidade a ser obedecido será aquele que consta na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado (BRASIL, 2005). No Estado do Rio Grande do Sul os padrões de lançamento de efluentes líquidos são regidos pela Resolução n°128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente. Os parâmetros estabelecidos por esta

resolução estão na Tabela 1, que mostra os limites estabelecidos para a concentração de Fósforo e/ou a eficiência do processo de remoção conforme a faixa de vazão para o descarte do efluente (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

Tabela 1: Limites estabelecidos para Fósforo de acordo com a vazão do efluente.

| Faixa de vazão (m ³ /d) | Fósforo | |
|------------------------------------|-----------------------|----------------|
| | Concentração (mg P/L) | Eficiência (%) |
| Q < 200 | - | - |
| 200 ≤ Q < 500 | - | - |
| 500 ≤ Q < 1 000 | - | - |
| 1 000 ≤ Q < 2 000 | 3 | 75 |
| 2 000 ≤ Q < 10 000 | 2 | 75 |
| 10 000 ≤ Q | 1 | 75 |

Fonte: Adaptado de RIO GRANDE DO SUL (2006)

2.2 Fósforo em efluente de laticínios

É grande o número de empresas que lançam seus efluentes nos cursos d' água, sem nenhum tipo de tratamento ou apresentam estações totalmente despreparadas. A contribuição dessas empresas em termos de poluição hídrica é bastante significativa. Dados do estado de Minas Gerais mostram que existem 1253 indústrias que atuam formalmente no setor de laticínios, sendo que 90% delas são de pequeno e médio porte. O problema agrava-se quando consideramos que a maioria destas empresas, não só no estado de Minas Gerais, mas em todas as regiões com maior produção de leite, não possui pessoal preparado para lidar com as mudanças necessárias à implementação de tecnologias limpas e com a operação de sistemas de tratamento de efluentes (MACHADO et al., 2002).

Outro aspecto grave na questão das pequenas e médias indústrias de laticínios é a destinação dada à parcela não aproveitada do soro do queijo, em virtude do seu lançamento direto nos cursos d' água, o que constitui o mais importante impacto ambiental gerado por estas indústrias, devido ao alto teor de matéria orgânica e nutrientes, que provocam o consumo de

oxigênio, podendo chegar até a exaustão do corpo hídrico. O processo de beneficiamento do leite gera um volume de efluentes líquidos no mínimo três vezes maior, dos quais mais de 90% desse montante não recebe qualquer tipo de tratamento. Isso se deve ao fato de muitos laticínios serem de pequeno e médio porte, com dificuldades financeiras para manter pessoal especializado (CAMPOS et al., 2004).

Segundo Brião e Tavares (2007), em termos operacionais são destacados os seguintes procedimentos como críticos na geração de efluentes, conforme apresenta o Quadro 1.

Quadro 1: Operações e despejos gerados em laticínios.

| Operação | Despejos |
|---|---|
| Lavagem de caminhões tanque | Efluente concentrado em leite com elevada carga orgânica; |
| Pasteurização | Soluções alcalinas e ácidas muito concentradas; |
| Coagulação, corte, homogeneização e drenagem | Grande volume de água para remover soro e coágulos de queijo. Efluente rico em matéria orgânica; |
| Limpeza de equipamentos (mesas, prensas, formas, dessoradores, tanques) | Elevada quantidade de água utilizada. Efluente rico em sólidos do leite, coágulos, detergentes e desinfetantes; |
| Setor de embalagens | Água de lavagem de equipamentos e pisos; |

Fonte: Adaptado de Brião e Tavares (2003).

Brião e Tavares (2007) ressaltam dois que aspectos devem ser observados para implantação de tratamento de efluentes nas indústrias de laticínios. O primeiro é que o soro e o leiteiro devem ser considerados matéria-prima que podem ser utilizados para o processamento de inúmeros outros produtos, portanto estes não devem ser descartados nas estações de tratamento para que não ocorra elevação de custos de implantação e operação do sistema de tratamento, além de prejudicar o bom funcionamento do reator biológico. Somente o soro, devido ao seu alto teor de poluentes (concentração de matéria orgânica de 100 a 200 vezes maior que o esgoto doméstico) se for misturado ao efluente industrial, pode inviabilizar economicamente o sistema de tratamento.

O segundo aspecto refere-se às diversas medidas de controle de produção que devem ser adotadas pelas indústrias de laticínios, com o intuito de reduzir a carga orgânica do efluente.

Os efluentes de indústrias de laticínios apresentam algumas características que merecem consideração especial: como a ampla variação de vazão, carga, composição, temperatura, pH, alta demanda de oxigênio e vários nutrientes. Portanto em relação aos esgotos domésticos, os efluentes da indústria leiteira são consideravelmente mais concentrados além de degradarem mais rapidamente (DE ASSIS, 2006).

2.3 Remoção físico-química de fósforo

O fósforo presente em águas pode encontrar-se na forma solúvel ou suspensa. O objetivo da precipitação é converter a forma solúvel em espécies insolúveis contendo fósforo, facilitando a sua remoção. Os coagulantes metálicos são adicionados para precipitar e aumentar as remoções de fósforo no efluente, muitas vezes já tratado pelo processo biológico, mas que não obteve uma eficiência de remoção satisfatória. (BRATBY, 2006).

A remoção físico-química remove ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico que participam das reações de precipitação bem como de adsorção.

O fósforo no momento da precipitação através da adição do sal de metal é separado do efluente antes ou no momento da descarga no interior da massa de água. Neste último caso o fósforo é fixado por formação de precipitado e incorporado na zona de lama.

Em estações de tratamento de efluentes a adição de produtos químicos geralmente é realizada e vários locais no interior da estação de tratamento, gerando três etapas: na etapa primária ocorre a clarificação e a remoção de sólidos grosseiros; na etapa secundária ocorre a precipitação, gerando a formação do lodo nos decantadores, na qual ocorre a remoção do fósforo e a etapa terciária na qual o efluente passa pelo polimento final. (BRATBY, 2006; MARGUTTI et al., 2008).

2.3.1 Coagulação/Floculação

Estudos determinaram que a maior parte do fósforo despejado (50 a 80%) está contido nos sólidos suspensos. Assim, um mecanismo que possa remover uma grande quantidade de sólidos

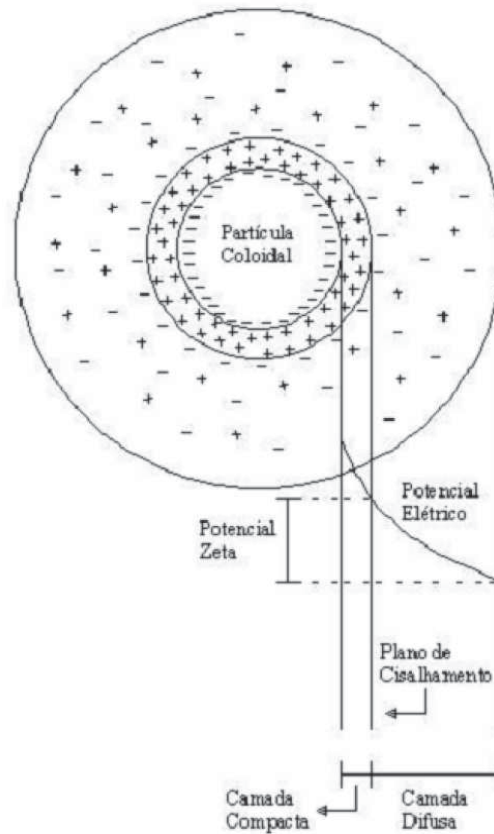
suspensos também irá contribuir para redução do nível global de fósforo (LOFGREN et al. 1989), e por esse motivo, processos de coagulação/floculação tem sido utilizados para este fim. Neste sistema, os agentes coagulantes reduzem a camada do potencial Zeta, levando à aproximação e aglomeração dos colóides com consequente remoção do fósforo. O potencial Zeta é utilizado para avaliar a estabilidade e a tendência à floculação de sistemas coloidais, uma vez que pode ser considerado um parâmetro razoável para medir a magnitude das interações repulsivas entre partículas coloidais. A medida do potencial zeta, ou potencial eletrocinético, corresponde à determinação da carga eletrostática superficial de pequenas partículas sólidas dispersas em água (colóide). A maioria dos colóides na natureza tem carga negativa, e a magnitude dessa carga determina a estabilidade do colóide (Di Bernardo, 1993).

As forças eletrostáticas atraem os íons de carga contrária ao colóide, enquanto que a agitação térmica e o movimento browniano são responsáveis pela distribuição homogênea na massa líquida. Esse sistema composto de cargas, superfície do colóide e camada do sinal contrário, é chamado de dupla camada (ERNEST et al., 1995).

A Figura 4 representa o comportamento da configuração da Dupla Camada Elétrica presente em um colóide.

A utilização de coagulantes para polimento do efluente de lagoas de estabilização apresenta-se atualmente como uma solução rápida e de baixo custo de implantação, podendo produzir efluentes de excelente qualidade. Aliado ao polimento físico-químico, a regeneração e reciclo dos coagulantes presentes no lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água (ETA) se apresenta como uma interessante opção nos casos em que o lodo possua aptidão à regeneração. Além da minimização dos resíduos, da recuperação dos coagulantes do lodo de ETAs e dos benefícios do tratamento físico-químico de esgoto, a utilização dos coagulantes regenerados de lodos de ETAs resulta ainda na redução de até 50% dos resíduos sólidos gerados em uma ETA, configurando-se ainda na prática de uma solução conjunta de lodos de ETAs e ETEs na área da ETE. O tratamento terciário pela via físico-química no efluente de uma lagoa facultativa, quanto à remoção de algas, fósforo entre outros, mediante a utilização de coagulantes comerciais pode ser uma solução viável (ROCHA et al., 1999).

Figura 4: Representação de uma partícula coloidal negativa, com uma nuvem de cargas positivas ao seu redor.



Fonte: SENA, 2005.

Segundo Friedman (1977), apud Rocha et al. (1999), as algas podem ser descritas como biocolóides hidrofílicos com carga elétrica superficial negativa. Coagulação e floculação químicas, seguidas de sedimentação ou flotação são métodos confiáveis e econômicos que realizam a remoção de algas de efluentes. Utilizando coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico, polieletrólitos e outros, as cargas superficiais das algas podem ser anuladas e a suspensão coloidal formada por elas desestabilizada. Friedman (1977) apud Rocha et al. (1997), ainda estudou a remoção de algas através de coagulação – floculação – sedimentação, utilizando cal como coagulante nas concentrações de 300 a 500 mg/l. Os resultados deste estudo mostraram eficiências de remoção de sólidos suspensos de 80% a 90%. Ensaio de coagulação-floculação-

flotação, tendo como agente coagulante o sulfato de alumínio na dosagem de 300 mg/L, produziram uma remoção de 90% de sólidos suspensos.

Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto de polialumínio ($\text{Al}(\text{OH})_x(\text{Cl})_y$) e polímeros catiônicos. O tipo e a dosagem do coagulante dependem de alguns fatores como a natureza dos sólidos suspensos e as características químicas da água afluenta. A seleção do coagulante e do auxiliar de floculação a ser usado no tratamento de água é geralmente baseada em questões econômicas, juntamente com confiabilidade, segurança e modo de armazenamento do material (DE ASSIS, 2006).

Alguns dos agentes coagulantes inorgânicos que se pode usar para o tratamento de efluentes são os seguintes:

a) Sulfato de Alumínio – Coagulante mais utilizado pelo seu baixo custo e facilidade de obtenção, podendo ser usado no estado líquido ou em pó. Coagulante que reage com a alcalinidade natural da água.

b) Cloreto Férrico – Coagulante eficiente para águas muito macias e coradas (pH baixo), cuja acidez dificulta uma coagulação eficiente apenas com o sulfato de alumínio ou para águas com gás sulfídrico (cheiro e sabor). Oxidante que reage com a alcalinidade natural das águas e com a cal.

c) Policloreto de alumínio - o policloreto de alumínio apresenta vantagens na floculação em relação aos demais coagulantes inorgânicos não prepolimerizados, principalmente pela maior concentração do elemento ativo (Al_2O_3). O policloreto de alumínio é um polímero mineral de peso molecular elevado é produzido em alguns países e é conhecido como PAC (*Poly Aluminium Chloride*) (PAVANELLI, 2001; SRIVASTAVA et al ., 2005).

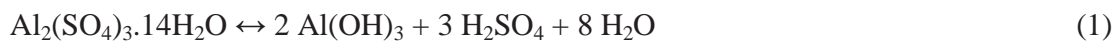
2.3.2 Mecanismos químicos

2.3.2.1 Adsorção específica

Neste mecanismo ocorre a adsorção específica dos fosfatos na superfície dos precipitados hidróxi-metálicos, ocorrendo a separação do fósforo (BRATBY, 2006).

Os dois principais íons metálicos adicionados são o ferro e o alumínio, que formarão os compostos insolúveis aos quais os fosfatos adsorverão.

Teoricamente, 1g sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, remove 0,5g de alcalinidade expressa em mg CaCO_3/L . Os íons Al^{3+} resultantes da sua dissociação na água reagem com os íons OH^- inerentes à alcalinidade natural da água e formam um precipitado de natureza gelatinosa (hidróxido de alumínio), responsável pela floculação das impurezas, equação 1.



Teoricamente, 1g de cloreto férrico, FeCl_3 , remove 0,92 g de alcalinidade expressa em mg CaCO_3/L e 0,72 g de cal agregada. Coagulante muito utilizado por ser de fácil acesso no mercado, equações 2 e 3.



Policloreto de alumínio - é um sal de alumínio prepolimerizado, de fórmula bruta $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ na qual a relação $m/3n \cdot 100$ representa a basicidade do produto. Em função dessa basicidade, o policloreto de alumínio, durante a hidrólise, libera, em igualdade de dosagem de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do cloreto de alumínio e dos coagulantes tradicionais como sulfato de alumínio e cloreto férrico, devido ao seu estado prepolimerizado e à característica de sua estrutura molecular condensada com pontes de oxigênio entre os átomos de alumínio.

2.3.2.2 Precipitação química

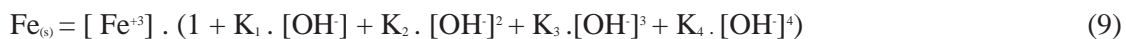
Neste mecanismo os fosfatos participam de forma direta do precipitado químico obtido, tais como complexos hidroximetalfosfatos. Por exemplo, com a adição de íons férricos e ferrosos pode levar a formação de $\text{Fe}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{3-3x}(\text{H}_2\text{O})$ (BRATBY, 2006).

A precipitação química de fósforo é tradicionalmente realizada utilizando sais de alumínio. Os sais de alumínio levam à formação de produtos complexos insolúveis contendo fósforo, os quais precipitam (BRATBY, 2006).

Segundo Marguti et al. (2008), o ferro quando adicionado em meio aquoso participa da reação de hidrólise, formando espécies polinucleares e mononucleares solúveis. O íon ferro III (Fe^{3+}), ao precipitar, formando o fosfato férrico e o hidróxido de ferro, torna-se insolúvel. A concentração de Fe^{3+} solúvel presente em meio aquoso depende da constante de equilíbrio expressa nas equações 6 e 7. Jensen (2003) apud Marguti et al. (2008) trazem valores de k_{sp1} e k_{sp2} para a constante de equilíbrio que equivalem respectivamente a $10^{-26,4}$ e $10^{-37,11}$.



Pode-se estimar a máxima concentração solúvel do ferro em sua fase líquida, utilizando-se do somatório de suas espécies quando hidrolisadas, conforme forma ilustrativa demonstrada na equação 8. A equação 9, demonstra o cálculo para as concentrações molares do ferro na forma de Fe^{+3} (IBID, 2008).



Em casos onde a solubilidade do ferro for controlada pelo fosfato férrico, Marguti et al. (2008), dizem que as concentrações de Fe^{+3} podem ser calculadas de acordo com a equação 10, porém se o controle se der pelo hidróxido férrico, as concentrações de Fe^{+3} devem ser calculadas de acordo com a equação 11.

$$Fe_{(s)} = (k_{sp1}/[PO_4^{-3}]) \cdot (1 + K_1[OH^-] + K_2[OH^-]^2 + K_3[OH^-]^3 + k_4[OH^-]^4) \quad (10)$$

$$Fe_{(s)} = (k_{sp1}/[OH^-]^3) \cdot (1 + K_1[OH^-] + K_2[OH^-]^2 + K_3[OH^-]^3 + k_4[OH^-]^4) \quad (11)$$

A solubilidade do ferro controlada pelo fosfato férrico e considerando o balanço de massa para ambos os elementos, ferro e fósforo em meio aquoso, o equilíbrio, pode ser representado pelas equações 12 e 13 (IBID, 2008).

$$Fe_T = Fe_s + Fe_p \quad (12)$$

$$P_T = P_s + P_p \quad (13)$$

As equações 13 e 14 representam:

Fe_T e P_T = concentração de ferro e fósforo total na fase líquida

Fe_s e P_s = concentração de ferro e fósforo solúvel na fase líquida

Fe_p e P_p = concentração de ferro e fósforo precipitado

Ibid (2008), comenta que as concentrações molares de ferro e fósforo precipitado são equivalentes, 1 mol de Fe (ferro) requerido para a precipitação de 1 mol de P (fósforo) conforme a equação 14.

$$P_p = Fe_p \quad (14)$$

Conhecendo as concentrações totais de ferro (Fe_T) e fósforo (P_T), na fase líquida, restam quatro incógnitas Fe_s , P_s , Fe_p e P_p e quatro equações 11, 12, 13 e 14 as quais permitem determinar diagramas de solubilidade do ferro e fósforo para diferentes condições de pH. (MARGUTI et al., 2008).

2.4 Mecanismos de Coagulação

Masschelein (1992) apud De Assis (2006), estudou e pesquisou os mecanismos de coagulação. O autor relata que grande parte das partículas presentes no efluente encontram-se carregadas eletricamente com carga negativa. Os íons positivos dissolvidos no efluente, atraídos pela carga elétrica da partícula, formam uma camada “rígida”, compacta, denominada camada de *Stern*, que se caracteriza por mover-se junto com o colóide. No plano de cisalhamento da camada dos íons positivos se inicia a camada difusa, ou camada de *Gouy-Chapman*, onde a concentração de íons diminui com o aumento da distância em relação à superfície da partícula.

A camada difusa resulta da atração eletrostática de contra-íons, da repulsão eletrostática de íons de carga igual a da partícula e da difusão térmica ou molecular. Em função da distribuição de cargas da partícula, ao longo da camada difusa desenvolve-se uma diferença de potencial que é responsável por manter as partículas de cargas similares afastadas, evitando a agregação das mesmas. A predominância de um mecanismo de coagulação depende do valor do pH de coagulação, do coagulante usado e sua dosagem, das características de qualidade do efluente, da carga e da concentração das partículas. (MARGUTTI et al. 2008)

Para O’Melia (1972) apud De Assis (2006) a desestabilização do colóide por um eletrólito indiferente (sais simples, como cloreto de sódio) pode ser realizada pela ação dos íons de carga positiva. Assim, a adição de sais muda a concentração iônica, que reduz a diferença de potencial elétrico, que é o responsável pelas forças de repulsão que se deseja eliminar ou reduzir. Reduzindo as forças de repulsão entre os colóides, as forças de atração de Van Der Waals predominam. Esse mecanismo é conhecido como compressão da dupla camada elétrica. A eficiência da coagulação aumenta com a carga iônica do coagulante, assim, quanto maior for a carga do íon positivo, menor será a quantidade necessária de coagulante.

Di Bernardo et al, 2002, destaca que, nesse mecanismo, mesmo se o coagulante for adicionado em excesso, o colóide não é reestabilizado, pois esse não incorpora mais contra-íons do que sua carga superficial permite, e que quanto maior a carga elétrica do íon positivo, maior será a redução da carga do colóide e mais rápida sua desestabilização.

Entretanto, os coagulantes mais utilizados, os sais de alumínio e de ferro, quando adicionados à água, sofrem reações de hidrólise produzindo espécies hidrolisadas em solução, que não são íons indiferentes, e hidróxidos, que precipitam quando o limite de solubilidade é

excedido. A formação e equilíbrio entre as espécies hidrolisadas dependem da dosagem do coagulante e do pH de coagulação. A equação 5 refere-se a reação de hidrólise do cloreto férrico sendo esta a responsável pela formação do hidróxido de ferro, que possui ação coagulante sobre as partículas (SCHOENHALS, 2006).



A equação 6 refere-se à reação de hidrólise do sulfato férrico:



No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, o íon positivo adicionado não é um íon indiferente e tem maior afinidade pela superfície da partícula do que pela água, sendo adsorvido na superfície do coloide reduzindo sua carga, e, as forças de repulsão, podendo neutralizar a carga da partícula ou promover sua restabilização (reversão de carga) se houver disponibilidade de coagulante e superfície livre no colóide, já que, segundo, a adsorção de íons na superfície do colóide não é regida pela carga superficial da partícula. Assim, qualquer energia que se aplique no sistema provocará a agregação das partículas. Como para a formação posterior do floco a partícula não precisa ser necessariamente neutralizada, alguns pesquisadores preferem denominar esse mecanismo de adsorção e desestabilização de cargas (MASSCHELEIN, 1992 apud DE ASSIS, 2006).

Uma vez desestabilizadas, por um ou mais dos mecanismos de coagulação, as partículas têm a oportunidade de se unir por sucessivas colisões até formar flocos. A rapidez com que ocorre a formação dos flocos depende do tamanho das partículas em relação ao estado de agitação do líquido, da concentração das mesmas e do seu grau de desestabilização, que é o que permite que as colisões sejam efetivas para produzir aderência (MCCONHACHIE et al., 1999).

2.5 Influência do pH

Para cada coagulante existe uma zona de pH ótima, onde ocorre o máximo de precipitação. Os sais de ferro têm algumas vantagens relativamente aos sais de alumínio, tais

como a formação de flocos mais pesados e a possibilidade de utilização para uma gama de pH mais ampla (MCCONHACHIE et al., 1999).

A escolha do coagulante adequado depende da natureza da água a tratar, do custo e da facilidade de obtenção, em termos comerciais e físicos. A eficácia do coagulante depende também de outros fatores, tais como, quantidade de coagulante, presença de certos íons, tempos de reação, temperatura e agitação (condiciona a homogeneidade da solução) (DI BERNARDO et al., 2002). A Tabela 2 mostra alguns coagulantes mais utilizados e suas faixas ótimas de pH.

Tabela 2: Faixas ótimas de pH para cada coagulante

| Coagulante | pH |
|-------------------------|------------|
| Sulfato de alumínio | 5,0 – 8,0 |
| Cloreto férrico | 5,0 – 11,0 |
| Policloreto de Alumínio | 6,0 – 8,5 |

Fonte: (RASÕES, 2008)

2.6 Reuso de efluentes na indústria

Dentre as temáticas ligadas a água, merece especial atenção a questão do reuso na indústria. Tal fato justifica-se tanto pelos aspectos quantitativos, pois estima-se que cerca de 23% do uso da água seja industrial enquanto que 8%, humano. Quanto pelos qualitativos visto que uma grande gama de poluentes pode estar associada as diversas tipologias industriais, assim a estratégia de tratamento e reuso de efluentes industriais possui grande potencial de amenizar as questões de desperdício e mau uso da água principalmente nas indústrias (PIRES 2009).

De acordo com Mancuso (2003) o reaproveitamento ou reuso da água é o processo pelo qual a água tratada é reutilizada para a mesma ou outra finalidade. De maneira geral a prática do reuso implica em identificar as demandas para o efluente disponível e avaliar os requisitos de qualidade exigidos na aplicação de interesse confrontando com as características do efluente disponível.

Considerando os aspectos ambientais, a implantação de um programa de reuso de efluentes pode contribuir para a preservação dos recursos hídricos favorecendo o desenvolvimento sustentável. Sob a ótica social, reduzir a captação de água gerando um incremento de disponibilidade hídrica a população e no aspecto econômico o reuso pode reduzir os custos com insumos, como água, energia e produtos químicos e ainda racionalizar custos operacionais e de manutenção.

Devido aos elevados custos da água industrial associados as crescentes demandas, têm levado as indústrias cada vez mais a avaliar as possibilidades de reuso dos seus efluentes. De acordo com o Manual da Conservação e Reuso da Água na Indústria (HESPANHOL et al, 2007), o reuso dentro da própria indústria pode ser feito, por exemplo, em cascata ou com efluentes tratados. Na reuso em cascata o efluente em um determinado processo industrial é diretamente utilizado, sem tratamento, pois atende aos requisitos de qualidade exigidos pelo processo subsequente, porém a reutilização de efluentes tratados é a forma de reuso mais utilizada na indústria e consiste na utilização de efluentes gerados na própria indústria, após tratamento adequado para obtenção da qualidade necessária aos usos pré-estabelecidos. O potencial de reuso dos efluentes tratados é avaliado através do aumento da concentração de contaminantes que não são eliminados pelas técnicas de tratamento empregadas. Muitas vezes para viabilizar o reuso é necessário um pós-tratamento a fim de compatibilizar a concentração de poluentes específicos com o processo o qual será encaminhado. (HESPANHOL et al, 2007).

A escolha dos processos de tratamento de águas residuárias é de fundamental importância para o sucesso do empreendimento. Por isso, esta deve ser bastante criteriosa e fundamentada na caracterização adequada do efluente a ser tratado, no conhecimento das técnicas de tratamento existentes e nas necessidades e requisitos de qualidade da aplicação do reuso proposto, bem como na estimativa de custos (METCALF; EDDY, 2003).

A qualidade do efluente é definida em função de características físicas, químicas, microbiológicas e radioativas. Para cada tipo de aplicação, o grau de qualidade exigido pode variar significativamente (SAUTCHUK, 2004). Os tipos de tratamentos mais usuais empregados quando se tem como objetivo o reuso são: adsorção em carvão ativado; oxidação com ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio; floculação; separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nano filtração e osmose inversa); troca iônica; destilação e precipitação (MIERZWA; HESPANHOL, 2005; MET CALF; EDDY, 2003).

A escolha de uma ou a combinação entre duas ou mais técnicas sempre dependerá do potencial de cada tecnologia a envolvida na redução do contaminante de interesse e da qualidade da água de reuso que se necessita (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

O estabelecimento de padrões de qualidade de águas industriais deve levar em consideração aspectos inerentes à proteção do produto fabricado, como contaminações químicas e biológicas, manchas, corrosão, fatores ligados a proteção dos equipamentos industriais, bem como fatores voltados à eficiência dos processos, tais como formação de incrustações, depósitos, espumas, etc. (FRANCO, 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local da Pesquisa

O efluente para processo físico-químico foi proveniente da ETE de um laticínio da região de Passo Fundo.

A pesquisa foi realizada nos laboratórios de Operações unitárias e de Aulas práticas do prédio L1, Engenharia de Alimentos, no Campus I, da Universidade de Passo Fundo.

3.2 Amostra e Coleta do efluente

A amostra foi o efluente tratado de uma indústria de laticínios que possui como etapas de tratamento: dois tanques para resfriamento, pois o efluente chega a ETE com uma temperatura elevada, peneira, tanque de equalização, flotador, sistema de lodo ativado, decantadores e as lagoas de polimento final. A ETE possui uma vazão de 700 m³/d.

As coletas foram realizadas nos meses de março e maio de 2012, na calha Parshall, na saída da lagoa de polimento. O efluente foi coletado em recipientes de 50 litros, fechados e armazenados sob refrigeração à 5°C.

3.3 Coagulantes utilizados

Os coagulantes utilizados foram o cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio comerciais. Após a dosagem em diferentes concentrações, aguardava-se a sedimentação dos flocos e eram coletadas amostras do sobrenadante para que fossem realizados os ensaios analíticos de determinação da concentração final do fósforo em suas diferentes frações e calculada a eficiência de remoção de cada forma de fósforo.

3.4 Procedimento experimental

O efluente foi submetido ao tratamento físico-químico de coagulação, floculação e sedimentação em batelada em recipiente de 1 L, com o uso de *Jar Test*, Para todos os ensaios foram utilizados tempos de 115 segundos com rotação de 120 rpm para mistura rápida e tempo de

10 minutos com rotação de 40 rpm para a etapa de mistura lenta. Os tempos utilizados para os coagulantes foram adotados a partir da otimização do coagulante cloreto férrico (FeCl_3) para a comparação das eficiências entre ambos (BACCARIN, 2009). O pH foi mantido in-natura. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O trabalho ocorreu em duas etapas, citadas nos itens 3.4.1 e 3.4.2.

3.4.1 Etapa preliminar

Esta etapa foi necessária para se determinar uma faixa de concentração das dosagens dos coagulantes; nesta etapa somente o fósforo total foi avaliado como variável de resposta.

O método consistiu em aplicar crescentes dosagens do coagulante observando-se visualmente a formação do floco e se o mesmo possuía boa velocidade de sedimentação.

Um mL de coagulante era dosado sob agitação rápida seguida da agitação lenta, e observava-se visualmente se havia a formação de flocos consistentes. Após, era parada a agitação e deixava-se a mistura em repouso e observava-se se o floco sedimentava com facilidade. O pH era monitorado à medida que o coagulante era dosado.

Foram selecionadas três concentrações de cada coagulante para a execução da segunda fase.

3.4.2 Segunda fase

Após a primeira fase, novos ensaios foram realizados com as três concentrações de cada coagulante selecionadas, e, além do fósforo total, avaliou-se todas as formas de fósforo como variável de resposta. Além das diferentes formas de fósforo, foram determinadas também a cor, turbidez, bem como as concentrações da Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio Kjeldahl e sólidos suspensos no efluente inicial e final.

3.5 Eficiência de Remoção

As eficiências de remoção foram calculadas utilizando-se a equação 15.

$$E = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (15)$$

Sendo:

E = Eficiência de remoção (%).

Cf = Concentração final de DQO, ST, Fósforo Total, Cor e Turbidez, após o tratamento físico-químico (mg.L-1).

Ci = Concentração inicial de DQO, ST, Fósforo Total, Cor e Turbidez, determinados na caracterização do efluente (mg/L).

3.6 Análise estatística dos resultados

Para a determinação da melhor condição experimental (coagulante e concentração), foi realizada a comparação de médias das eficiências de remoção por meio do teste de Tukey com significância de 5%.

3.7 Determinações analíticas

3.7.1 Fósforo total

A análise de fósforo total foi realizada pelo método de oxidação com o uso de persulfato e após colorimetria, conforme descrito nos métodos 4500-P “B” e 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.2 Fósforo total solúvel

Após filtração a amostra foi submetida ao método de oxidação com o uso de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e após determinada por colorimetria, conforme descrito nos métodos 4500-P “B” e 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.3 Fósforo total particulado

A diferença entre o Fósforo Total e o Fósforo Total Solúvel foi assumida como a concentração do Fósforo Total Particulado, conforme método 4500-P “A”, tabela de análise de frações de fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.4 Ortofosfato reativo

A concentração do ortofosfato reativo foi determinada por colorimetria, conforme método 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.5 Ortofosfato reativo solúvel

Após filtração a amostra foi determinada por colorimetria, conforme métodos 4500-P “B” e 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.6 Ortofosfato reativo particulado

A diferença entre o Ortofosfato Reativo e o Ortofosfato Reativo Solúvel foi assumida como a concentração do Ortofosfato Reativo Particulado, conforme método 4500-P “A”, tabela de análise de frações de fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.7 Polifosfato

A amostra foi submetida a uma hidrólise ácida e depois teve a concentração determinada pelo método calorimétrico, conforme métodos 4500-P “B” e 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.8 Polifosfato solúvel

Após filtração a amostra foi submetida à hidrólise ácida e posterior análise calorimétrico, conforme métodos 4500-P “B” e 4500-P “E” em APHA et al (2005).

3.7.9 Polifosfato particulado

A diferença entre o Polifosfato e o Polifosfato Solúvel foi assumida como a concentração de Polifosfato Particulado, conforme método 4500-P "A", tabela de análise de frações de fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.10 Fósforo orgânico

A diferença entre a soma dos Ortofosfatos e Polifosfatos pelo Fósforo Total resultou na quantidade de Fósforo Orgânico presente, conforme método 4500-P "A", tabela de análise de frações de fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.11 Fósforo orgânico solúvel

A diferença entre a soma dos Ortofosfatos Reativos Solúveis e Polifosfatos Solúveis pelo Fósforo Total Solúvel resultou na quantidade de Fósforo Orgânico Solúvel presente, conforme método 4500-P "A", tabela de análise de frações de fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.12 Fósforo orgânico particulado

A diferença entre o Fósforo Orgânico e o Fósforo Orgânico Solúvel foi assumida como a concentração de Fósforo Orgânico Particulado, conforme método 4500-P "A", tabela de análise de frações em fosfatos em APHA et al (2005).

3.7.13 Demanda química de oxigênio

A análise de DQO foi realizada por refluxo fechado, através do método colorimétrico, conforme descrito no método 5220 "D" em APHA et al (2005).

3.7.14 Sólidos suspensos totais

Os sólidos suspensos foram determinados por gravimetria após a filtração do efluente em membrana de fibra de vidro com poros de 0,45 micrometros, conforme descrito no método 2540 "B" em APHA et al (2005).

3.7.15 pH

A análise de pH foi realizada pelo método eletrométrico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente

A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas do efluente tratado do laticínio.

Tabela 3: Características físico-químicas do efluente tratado do laticínio

| Parâmetros analisados | Concentração |
|-----------------------|--------------|
| P-total (mg/L) | 2,00 |
| DQO (mg/L) | 88,6 |
| SST (mg/L) | 65,0 |
| NTK (mg/L) | 4,80 |
| pH | 7,80 |
| cor (uH) | 0,64 |
| turbidez (NTU) | 44,8 |

O efluente da ETE do laticínio apresentava um residual de matéria orgânica (representado pela Demanda Química de Oxigênio) na ordem de 88,6 mg/L. Do mesmo modo, devido à última etapa de tratamento ser realizada por uma lagoa facultativa, com a presença de algas, e estas acarretaram um acréscimo de sólidos suspensos (65 mg/L). A Resolução nº 128/2006 do Consema, estabelece que para uma vazão de lançamento de 700 m³/d, na qual a indústria em estudo opera, o limite máximo de lançamento de DQO seja de 260 mg/L e de SST, 80 mg/L, demonstrando que o laticínio está dentro da faixa permitida pela legislação estadual. O efluente tratado apresentava valores de cor e turbidez típicos de lagoas facultativas, segundo Von Sperling (2005), efluentes que apresentam concentrações de cor acima de 0,25 uH e turbidez acima de 40 NTU requerem etapas de tratamento para sua remoção sendo que a coagulação química apresenta-se como um tratamento eficiente. Segundo Consema o efluente não deve conferir mudança de coloração ao corpo hídrico receptor.

O NTK está presente em uma baixa concentração, 4,80 mg/L no efluente, demonstrando um tratamento eficiente. A legislação estadual determina que o lançamento de NTK em corpos hídricos receptores seja menor que 20 mg/L ou que a eficiência de remoção seja maior ou igual à 75%.

O efluente tratado apresentou ainda um pH na faixa neutra e uma concentração de fósforo total de 2 mg/L, sendo este considerado um valor baixo devido ao efluente já ter passado por

métodos físico-químicos e biológicos de tratamento. A legislação do Consema não estabelece limite de lançamento para fósforo na vazão do efluente lançado diariamente no corpo hídrico receptor, pelo laticínio.

4.2 Etapa preliminar: avaliação inicial da faixa de concentração para a dosagem dos coagulantes

À medida que os diferentes coagulantes foram dosados, a observação visual permitiu identificar flocos consistentes e com boas propriedades de sedimentação durante o Jar Test realizado para cada coagulante. As três concentrações selecionadas foram:

- a) Cloreto férrico: 50 mg/L, 55 mg/L e 60 mg/L;
- b) Sulfato de alumínio: 80 mg/L, 85 mg/L e 90 mg/L;
- c) Policloreto de alumínio: 5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L.

As Figuras 5, 6 e 7 mostram o aspecto dos flocos formados nas diferentes dosagens dos coagulantes utilizados.

Figura 5: Aspecto dos flocos formados após a adição de sulfato de alumínio para o pós-tratamento do efluente de laticínio

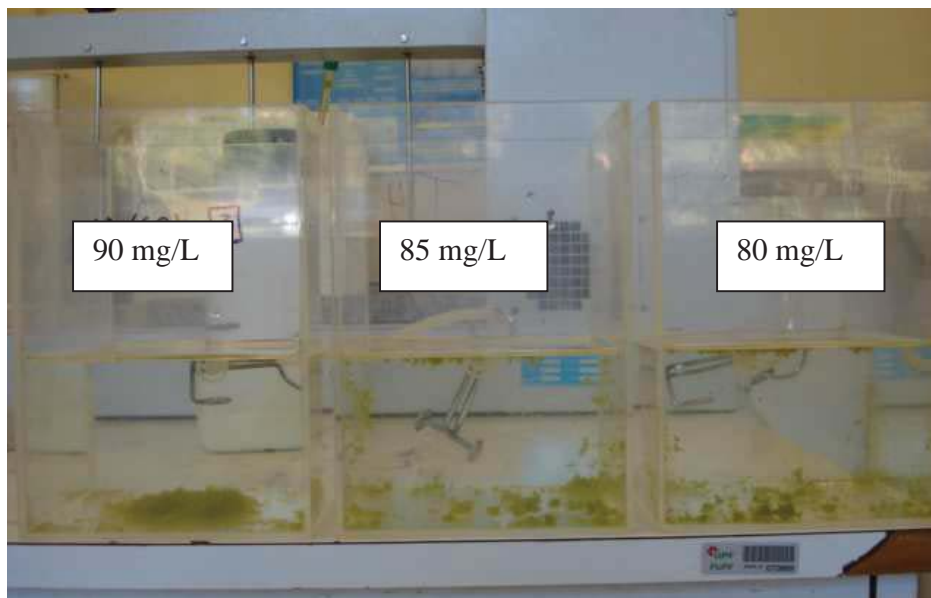


Figura 6: Aspecto dos flocos formados após a adição de policloreto de alumínio para o pós-tratamento do efluente de laticínio

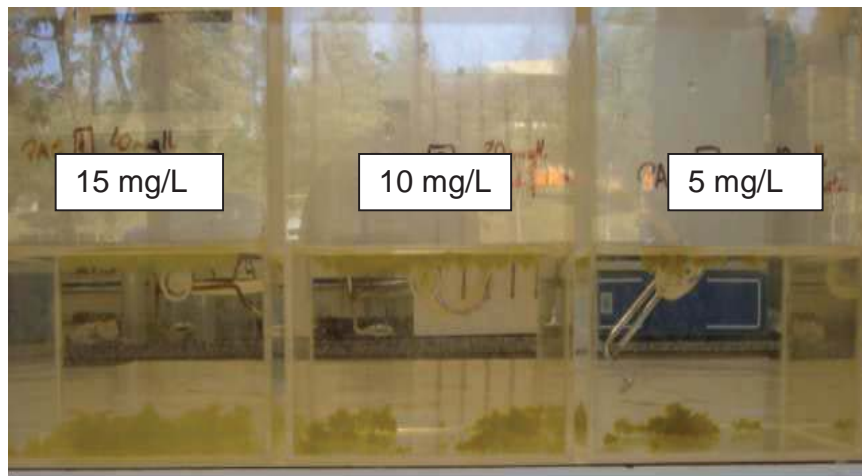
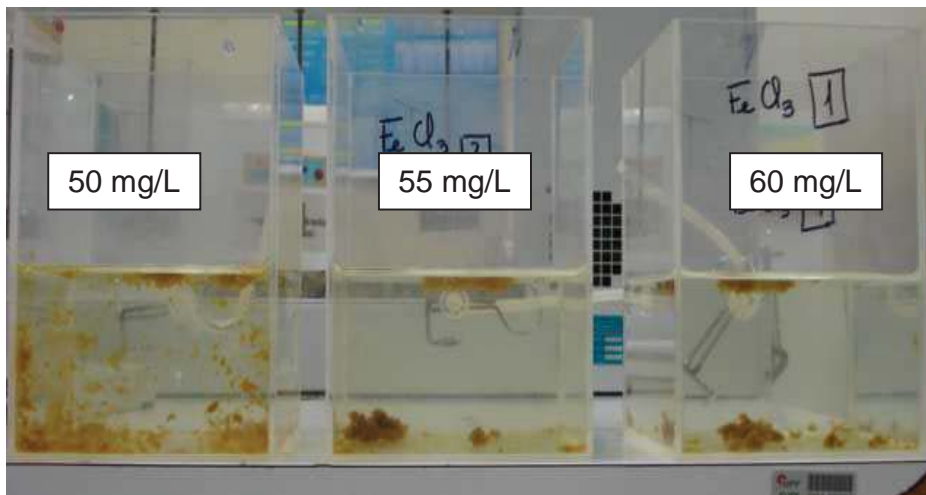


Figura 7: Aspecto dos flocos formados após a adição de cloreto férrico para o pós-tratamento do efluente de laticínio



Foi possível observar um floco disperso quando dosados 50 mg/L de cloreto férrico (Figura 7) e 80 mg/L de sulfato de alumínio (Figura 5), e a dosagem maior (60 mg/L de Fe_2Cl_3 e 90 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) permitiu produzir um floco mais pesado e com melhor sedimentação. Quanto à utilização do PAC, a dosagem de 5 mg/L produziu um floco bem formado, agregado e com boa sedimentação, e com dosagens maiores o lodo produzido encontrava-se mais disperso (Figura 7).

Observa-se que ao aplicar o coagulante cloreto férrico acima da concentração de 60 mg/L, o processo físico-químico perde eficiência, gerando a desagregação dos flocos e devido ao coagulante possuir cor marrom em solução, este passa a conferir coloração também ao efluente. (Figura 7).

Nos ensaios com o coagulante PAC, a coagulação e formação de flocos foi observada a partir da adição de 5mg/L no efluente. A medida que maiores concentrações do coagulante foram adicionadas estas etapas mostraram-se menos eficientes formando flocos menos agrupados e mais leves. Visualmente este coagulante conferiu a água uma melhor clarificação quando comparado aos outros coagulantes em estudo.

Aplicando concentrações menores de 80 mg/L de sulfato de alumínio as etapas de coagulação e floculação ocorrem de forma mais lenta, os flocos formados são de baixo peso, menor tamanho e pouca agregação. Aplicando concentrações acima de 90 mg/L ocorreu a desestabilização da solução coloidal e a desagregação dos flocos, tornando ineficiente o processo físico-químico.

A concentração de fósforo total em cada um destes ensaios é apresentada na Tabela 4, bem como a eficiência de remoção média de cada coagulante.

Tabela 4: Concentrações de P-total no efluente tratado e eficiências de remoção na etapa preliminar do trabalho

| Coagulante | Dosagem de coagulante (mg/L) | P (mg/L) | Eficiência de remoção (%) |
|---|------------------------------|----------|---------------------------|
| FeCl ₃ | 50 | 0,81 | 60,0 ±1,0 ^a |
| | 55 | 0,76 | 61,6 ±0,5 ^a |
| | 60 | 0,70 | 65,0 ±1,0 ^b |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 80 | 0,70 | 63,3 ±1,5 ^a |
| | 85 | 0,72 | 65,3 ±1,5 ^a |
| | 90 | 0,59 | 72,0 ±1,0 ^b |
| PAC | 5 | 0,70 | 67,6 ±1,0 ^a |
| | 10 | 0,67 | 64,2 ±0,5 ^a |
| | 15 | 0,77 | 62,6 ±0,5 ^a |

A remoção de fósforo total superou 60% para todas as dosagens de todos os coagulantes, mostrando que o processo físico-químico é uma boa alternativa para a redução deste parâmetro em efluentes de laticínios. A condição que obteve a maior remoção de fósforo foi quando dosados 90 mg/L de sulfato de alumínio, atingindo-se 72%. Contudo, uma vez que o efluente já possuía uma baixa concentração de fósforo, somente pequenas diferenças ocorreram entre as concentrações de fósforo total nos efluentes tratados. As concentrações finais de fósforo oscilaram entre 0,59 mg/L e 0,81 mg/L, mostrando que o processo físico-químico consegue realizar o pós-tratamento para o ajuste deste parâmetro.

A concentração inicial de fósforo total no efluente foi de 2 mg/L, considerada uma concentração baixa. A legislação estadual (Consema) estabelece para esta concentração de lançamento de fósforo uma eficiência de remoção de 75%, porém para uma faixa de vazão de lançamento entre 2000 a 10 000 m³/d de efluente tratado, sendo que a indústria na qual o efluente foi coletado lança no corpo hídrico receptor 700 m³/d de efluente, contudo observa-se altos índices de remoção de fósforo com a aplicação dos coagulantes, mostrando uma boa eficiência do tratamento físico-químico, atingindo níveis de remoção dentro das faixas estabelecidas pela legislação.

A remoção de P-total quando dosados 60 mg/L do coagulante cloreto férrico difere estatisticamente das demais atingindo a melhor eficiência de remoção, obtendo o índice de 65,3%.

As concentrações aplicadas para o coagulante sulfato de alumínio apresentaram valores estatisticamente iguais para 80 mg/L e 85 mg/L. A concentração de 90 mg/L diferiu estatisticamente das demais atingindo um índice de remoção para P-total de 72%.

Referente ao agente coagulante PAC as concentrações 5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L aplicadas ao efluente em estudo, todas apresentaram a mesma eficiência de remoção estatisticamente. Portanto é economicamente viável a utilização da concentração de 5 mg/L.

Assim, as concentrações com melhor desempenho de eficiência de remoção para P-total foram estabelecidas, sendo estas:

- a) 60 mg/L do coagulante cloreto férrico (FeCl₃).
- b) 90 mg/L do coagulante sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃).
- c) 5 mg/L do coagulante policloreto de alumínio-PAC (Al₂ (OH) nCl_{6-n}).

Estas concentrações serão utilizadas na segunda etapa do trabalho para caracterização, análise e verificação da eficiência de remoção de todas as frações de fósforo presentes no efluente.

4.3 Caracterização das formas de fósforo

Na segunda etapa da pesquisa, com as dosagens dos coagulantes já estabelecidas, foi realizada a caracterização e posterior remoção através do processo físico-químico para todas as frações de fósforo presentes no efluente.

A Tabela 5 apresenta a caracterização do efluente tratado da indústria e a porcentagem de cada forma de fósforo em relação a sua fração presente no efluente.

Tabela 5: Caracterização das formas de fósforo do efluente tratado pela indústria de laticínios

| Parâmetros analisados | Concentração(mg/L) | Porcentagem (%) |
|-----------------------|--------------------|-----------------|
| P-total | 2,00 | 100 |
| P-total solúvel | 1,87 | 93,5 |
| P-total suspenso | 0,14 | 6,5 |
| Polifosfato | 1,58 | 100 |
| Polifosfato solúvel | 1,46 | 92,4 |
| Polifosfato suspenso | 0,12 | 7,5 |
| Ortofosfato | 0,35 | 100 |
| ortofosfato solúvel | 0,32 | 91,4 |
| Ortofosfato suspenso | 0,03 | 8,5 |
| P-orgânico total | 0,13 | 100 |
| P-orgânico dissolvido | 0,09 | 69 |
| P-orgânico suspenso | 0,04 | 30 |

A Tabela 5 mostra que os polifosfatos representam a maior fração (79%), sendo que as formas de ortofosfato e de fósforo orgânico representam menores parcelas (17% e 6%). Observa-se ainda que a forma solúvel é predominante em todas as parcelas (fósforo total e orgânico, bem como para polifosfato e ortofosfato). Desta forma solúvel, observa-se ainda que os polifosfatos representam a maior proporção, com uma concentração de 1,46 mg/L no efluente.

As fontes de fósforo em efluente de laticínios são basicamente o próprio leite diluído nas águas de lavagens (BRIÃO, 2000), pois o leite contém cerca de 1000 mg/L deste elemento, sendo 36% na forma orgânica e o restante na forma de fosfatos e polifosfatos (VEISSEYRE, 1988). E ainda, os fosfatos encontram-se complexados em misturas de caseína e fosfolipídios que constituem os glóbulos de gordura (BYLLUND, 1995). Logo, a baixa concentração de todas as frações de fósforo na forma suspensa pode ser explicada devido à ETE do laticínio possuir um processo físico-químico como segunda etapa de tratamento (adição de PAC com flotação), sendo o fósforo suspenso removido junto com o material suspenso, colóides protéicos e junto à gordura flotados. Nisso, as frações solúveis passarão para o processo biológico (lodo ativado e lagoas de polimento) em maior proporção.

Quanto à fração solúvel do fósforo, foi observada uma maior fração de polifosfatos do que ortofosfatos. A principal fonte de polifosfatos em efluentes de laticínios pode ser atribuída à adição destes compostos na estabilização do leite no processamento do leite UHT. E, por outro lado, o ortofosfato é a forma direta de uso dos microorganismos em processos biológicos, e por isso sua concentração é menor no efluente tratado. Por outro lado, os polifosfatos, mesmo na forma solúvel, têm difícil utilização biológica, e por isso foi observada uma maior concentração destes no efluente tratado.

Os polifosfatos, são a fração de fósforo com maior porcentagem presente no efluente. As vias pelas quais os polifosfatos são incorporados ao efluente de laticínio podem dar-se de várias maneiras. O leite que chega a unidade de processamento já possui quantidades substanciais de fosfato de cálcio e proteínas que incorporam fósforo às águas de lavagem de tanques, tubulações e caminhões da indústria bem como a adição de aditivos com polifosfatos e estabilizantes ao leite UHT, que promovem um prazo de validade maior ao produto. Outra via de incorporação de polifosfatos a água que chega a ETE para tratamento, são os detergentes que são utilizados na lavagem dos tanques, tubulações e utensílios da indústria de processamento de produtos lácteos.

Na ETE, os polifosfatos não são facilmente hidrolisados, e portanto, não são assimilados pelo processo biológico, resultando numa carga maior desta fração de fósforo na jusante da ETE do efluente tratado.

4.3.1 Sulfato de alumínio

A Tabela 6 apresenta as concentrações obtidas de DQO, NTK, SST, cor, turbidez, P-total e suas frações solúvel e suspensa, ortofosfato e suas frações solúvel e suspensa, polifosfato e suas frações solúvel e suspensa e P-orgânico total e suas frações solúvel e suspensa após o efluente ser submetido à adição do coagulante sulfato de alumínio.

Tabela 6: Características físico-químicas do efluente após a adição de sulfato de alumínio em diferentes concentrações

| Parâmetros analisados | Dosagem de coagulante | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------|------------|
| | 80 mg/L | 85 mg/L | 90 mg/L |
| DQO (mg/L) | 20,0±0,55 | 20,0±0,28 | 22,4±0,86 |
| NTK (mg/L) | 2,90±0,10 | 3,0±0,13 | 2,37±0,08 |
| SST (mg/L) | 19,3±3,21 | 15,0±0,6 | 25,3±1,5 |
| Cor (uH) | 0,28±0,01 | 0,30±0,01 | 0,27±0,01 |
| Turbidez (NTU) | 16,20±1,0 | 14,0±0,10 | 10,12±0,2 |
| P-total (mg/L) | 0,70±0,03 | 0,72±0,02 | 0,59±0,02 |
| Ortofosfato (mg/L) | 0,18±0,01 | 0,21±0,01 | 0,18±0,01 |
| Polifosfato (mg/L) | 0,40±0,01 | 0,40±0,01 | 0,10±0,02 |
| P-orgânico total (mg/L) | 0,10±0,005 | 0,08±0,005 | 0,08±0,005 |
| Ortofosfato solúvel (mg/L) | 0,16±0,02 | 0,20±0,005 | 0,16±0,01 |
| Polifosfato solúvel (mg/L) | 0,37±0,01 | 0,37±0,01 | 0,28±0,02 |
| P-total solúvel (mg/L) | 0,67±0,02 | 0,63±0,01 | 0,53±0,01 |
| P-orgânico solúvel (mg/L) | 0,07±0,01 | 0,06±0,01 | 0,06±0,01 |
| P-total suspenso (mg/L) | 0,03±0,02 | 0,06±0,02 | 0,03±0,02 |
| Ortofosfato suspenso (mg/L) | 0,02±0,01 | 0,01±0,01 | 0,02±0,02 |
| Polifosfato suspenso (mg/L) | 0,02±0,02 | 0,02±0,005 | 0,01±0,005 |
| P-orgânico suspenso (mg/L) | 0,02±0,01 | 0,02±0,02 | 0,02±0,01 |

A Tabela 6 mostra que com a aplicação de 80 mg/L e 85 mg/L a concentração final de DQO após o tratamento físico-químico foi de apenas 20 mg/L. Aplicando-se 90 mg/L do coagulante sulfato de alumínio o residual de matéria orgânica é de 22,4 mg/L. Estes índices

demonstram que o tratamento físico-químico foi eficiente, pois remove grande parte da matéria orgânica ainda presente no efluente.

O nitrogênio total Kjeldahl (NTK) apresentava-se numa concentração baixa no efluente coletado (4,8 mg/L), o que demonstra um efluente de boa qualidade. Com a dosagem de sulfato de alumínio de 80 mg/L e 85 mg/L as concentrações finais ficaram próximas a 3 mg/L. Aplicando-se 90 mg/L deste coagulante ocorre uma redução na concentração final de NTK, 2,37 mg/L.

Os SST apresentavam-se inicialmente em uma concentração de 65,0 mg/L. Com a aplicação do coagulante sulfato de alumínio na concentração de 90 mg/L a concentração final de SST obtida foi de 25,3 mg/L. Aplicando-se 85 mg/L do mesmo coagulante foi obtida a menor concentração final de SST, sendo esta 15 mg/L. Vale destacar que a remoção de SST também está associada a remoção de DQO. Portanto um tratamento físico-químico que promova a remoção de sólidos em suspensão também irá incorporar matéria orgânica na massa precipitada, removendo também a DQO.

Quanto à remoção de cor, a aplicação das concentrações 80 mg/L, 85 mg/L e 90 mg/L do coagulante sulfato de alumínio promoveram aproximadamente o mesmo percentual de remoção, em torno de 45%, sendo que a concentração final ficou próxima à 0,29 uH para as três concentrações aplicadas, após o tratamento físico-químico. O sulfato de alumínio é um coagulante clássico e tradicional para tratamento físico-químico de efluentes. O mesmo tem sido utilizado para produção de água potável e testado em trabalhos para clarificação de águas.

A turbidez do efluente tratado apresentou valores decrescentes com o aumento da dosagem do coagulante. Quando dosados 80 mg/L, a turbidez obteve a concentração de 16,20 mg/L. com a aplicação de 90 mg/L de sulfato de alumínio observa-se a menor concentração após o tratamento físico-químico, obtendo-se 10,12 mg/L de turbidez final.

As concentrações finais de fósforo total permaneceram dentro de uma pequena faixa, oscilando entre 0,72 mg/L e 0,59 mg/L, com remoções na ordem de 65% e 72%. A maior parte deste fósforo residual encontrava-se na forma solúvel, pois após a dosagem do sulfato de alumínio a diferentes dosagens, as concentrações de deste nutriente solubilizadas oscilaram entre 0,67 mg/L e 0,53 mg/L quando o sulfato de alumínio foi aplicado nas dosagens de 80 mg/L e 90 mg/L, respectivamente.

O fósforo suspenso representava uma pequena parcela (0,14 mg/L, ou 6,5% do P-total) do fósforo total presente no efluente tratado da indústria de laticínios. Após o tratamento físico-químico com o sulfato de alumínio, apenas um residual de fósforo suspenso foi observado.

O efluente tratado da indústria de laticínios apresentava uma concentração de ortofosfatos de 0,35 mg/L, sendo a segunda maior fração de fósforo presente no efluente. As diferentes dosagens de sulfato de alumínio não promoveram diferentes remoções de ortofosfato, observando-se uma constância de valores na concentração final obtida. As concentrações de 85 mg/L e 90 mg/L obtiveram concentrações finais de 0,18 mg/L de ortofosfato. Aplicando-se 85 mg/L a concentração final de ortofosfato foi de 0,21 mg/L após o tratamento físico-químico. Para o ortofosfato reativo solúvel observa-se que as aplicações de 80 mg/L e 90 mg/L obtiveram a mesma concentração final, 0,16 mg/L. Aplicando-se 85 mg/L houve um pequeno acréscimo na concentração obtida, 0,20 mg/L. Quanto ao ortofosfato suspenso, pequenas concentrações residuais abaixo de (0,02 mg/L) foram observadas após as aplicações do coagulante sulfato de alumínio, sendo consideradas muito baixas e não causando influência para o efluente em caso de lançamento ou reuso.

O ortofosfato é o produto final do ciclo do fósforo e é a forma mais prontamente disponível para o uso biológico. Numa ETE durante o processo de tratamento biológico do efluente os compostos orgânicos são degradados disponibilizando ortofosfatos solúveis que são hidrolisados e facilmente removidos pelo processo biológico de tratamento. Em um efluente bem estabilizado, submetido ao tratamento secundário o ortofosfato pode ser também removido por processos de precipitação química.

A concentração inicial de polifosfatos no efluente era de 1,58 mg/L. Analisando a Tabela 6 observa-se que após a adição de sulfato de alumínio nas dosagens de 80 mg/L e 85 mg/L, a concentração final deste parâmetro foi de 0,40 mg/L, representando uma remoção de 74%. Aplicando-se 90 mg/L houve um decréscimo na concentração final de polifosfato no efluente após o tratamento físico-químico, obtendo-se a concentração de 0,10 mg/L (remoção de 93%). Referente ao polifosfato solúvel observa-se que a aplicação de 80 mg/L e 85 mg/L de sulfato de alumínio a mesma concentração final, 0,37 mg/L. Contudo aplicando-se 90 mg/L do coagulante sulfato de alumínio a concentração obtida foi de 0,28 mg/L para o polifosfato solúvel, seguindo a mesma tendência do polifosfato. O polifosfato suspenso, após o tratamento físico-químico com sulfato de alumínio apresentou concentrações abaixo de 0,02 mg/L, sendo consideradas muito

baixas. O polifosfato é a forma de fósforo que se apresenta em maior concentração devido a suas formas de incorporação no efluente, portanto seus índices de remoção também apresentam percentuais elevados.

O fósforo em efluentes pode ser encontrado na forma de fósforo orgânico, quando este está associado a compostos contendo carbono em sua estrutura molecular (MARGUTI et al. 2008). No efluente em estudo o fósforo orgânico total apresenta a menor concentração dentre as formas de fósforo presentes. Analisando a Tabela 6 observa-se que as concentrações aplicadas do coagulante sulfato de alumínio, 80 mg/L, 85 mg/L e 90 mg/L, obtiveram concentrações finais semelhantes de fósforo orgânico total com 0,10 mg/L, 0,08 mg/L e 0,08 mg/L, respectivamente.

Para o fósforo orgânico dissolvido as concentrações finais com a aplicação do coagulante sulfato de alumínio ficaram abaixo de 0,07 mg/L. Para a forma suspensa o fósforo orgânico após o tratamento físico-químico com este coagulante, obteve concentrações muito baixas sendo praticamente desprezíveis.

Comparando-se as eficiências de remoção entre as formas de fósforo, observa-se altos índices de eficiência de remoção para a fração dos polifosfatos e ortofosfatos, que encontram-se em maior porcentagem no efluente em estudo. Isto, associado ao fato de que no efluente já tratado estas formas encontram-se preferencialmente na forma compostos de baixo peso molecular e tendem a ser mais facilmente removidos por processos de coagulação química quando comparados com compostos orgânicos de maior peso molecular, tipicamente presentes em efluentes.

A utilização de sais de alumínio para o tratamento físico-químico é uma prática realizada pelos laticínios, principalmente para o pré-tratamento de processos biológicos. O uso de sulfato de alumínio é atraente pelo seu baixo custo e pelas boas eficiências obtidas para a remoção de sólidos suspensos e coloidais. Para o pós-tratamento, o sulfato de alumínio promoveu a remoção de sólidos suspensos, DQO e nitrogênio, e a Tabela 6 mostra que a remoção de fósforo pode ocorrer pelas três vias citadas por Bratby (2006). No entanto, devido à maior fração do fósforo ser solúvel, é provável que a precipitação química tenha maior participação para esta remoção, formando hidroximetalfosfatos. Por outro lado, devido à remoção dos sólidos suspensos e formação de lama, o fósforo poderia também ter sido adsorvido nestes flocos, sendo removido por esta via. Observa-se ainda, que, devido à pequena fração do fósforo suspenso (6,5%), a coagulação deste material particulado teria menor efeito na remoção de fósforo do efluente de

laticínio estudado. Observa-se ainda que o sulfato de alumínio foi efetivo na remoção de todas as formas de fósforo, e, independente de seu estado (suspensão ou solúvel), vários mecanismos e vias de remoção podem estar envolvidos.

O efluente obtido após o tratamento apresentou uma qualidade superior àquele obtido somente com os processos da ETE (sistema físico-químico seguido de lodo ativado e lagoas de estabilização). Contudo, observou-se ainda uma carga orgânica residual (DQO aproximada de 20 mg/L), o que indica que a reutilização direta desta corrente deveria ser estudada com cuidado. De qualquer modo, para usos menos nobres, poder-se-ia avaliar esta possibilidade.

4.3.2 Cloreto férrico

A Tabela 7 apresenta as concentrações obtidas de DQO, NTK, SST, cor, turbidez, P-total e suas frações solúvel e suspensa, ortofosfato e suas frações solúvel e suspensa, polifosfato e suas frações solúvel e suspensa e P-orgânico total e suas frações solúvel e suspensa após o efluente ser submetido à adição do coagulante cloreto férrico.

Tabela 7: Características físico-químicas do efluente após o adição de cloreto férrico em diferentes concentrações

| Parâmetros analisados | Dosagem de coagulante | | |
|----------------------------|-----------------------|------------|------------|
| | 50 mg/L | 55 mg/L | 60 mg/L |
| DQO (mg/L) | 16,8±0,55 | 17,2±0,28 | 18,2±0,25 |
| NTK (mg/L) | 3,3±0,2 | 2,37±0,3 | 3,0±0,2 |
| SST (mg/L) | 16,0±1 | 14,3±1,5 | 15,6±1,50 |
| Cor (uH) | 0,35±0,005 | 0,37±0,03 | 0,36±0,02 |
| Turbidez (NTU) | 16,9±0,28 | 15,33±1,17 | 16,6±0,5 |
| P-total (mg/L) | 0,81±0,01 | 0,76±0,01 | 0,70±0,02 |
| Ortofosfato (mg/L) | 0,24±0,01 | 0,20±0,01 | 0,16±0,01 |
| Polifosfato (mg/L) | 0,48±0,01 | 0,42±0,02 | 0,36±0,01 |
| P-orgânico total (mg/L) | 0,08±0,01 | 0,11±0,01 | 0,11±0,005 |
| Ortofosfato solúvel (mg/L) | 0,22±0,02 | 0,19±0,01 | 0,14±0,02 |
| Polifosfato solúvel (mg/L) | 0,46±0,01 | 0,36±0,01 | 0,31±0,02 |
| P-total solúvel (mg/L) | 0,69±0,02 | 0,69±0,01 | 0,61±0,01 |

| | | | |
|-----------------------------|------------|------------|------------|
| P-orgânico solúvel (mg/L) | 0,04±0,01 | 0,07±0,005 | 0,08±0,01 |
| P-total suspenso (mg/L) | 0,11±0,01 | 0,07±0,02 | 0,09±0,005 |
| Ortofosfato suspenso (mg/L) | 0,02±0,01 | 0,01±0,01 | 0,03±0,005 |
| Polifosfato suspenso (mg/L) | 0,01±0,01 | 0,06±0,02 | 0,04±0,01 |
| P-orgânico suspenso (mg/L) | 0,04±0,005 | 0,04±0,005 | 0,04±0,005 |

A Tabela 7 mostra que as diferentes dosagens de cloreto férrico não promoveram melhores diferentes remoções de DQO, sendo que concentração final deste parâmetro oscilou entre 16,8 mg/L e 18,2 mg/L. Semelhante ao sulfato de alumínio, o cloreto férrico remove DQO devido à remoção dos sólidos suspensos, pois somente uma pequena concentração (entre 14 mg/L e 16 mg/L) deste parâmetro permaneceu no efluente após o pós-tratamento com este coagulante.

As concentrações finais de NTK no efluente pós-tratado com cloreto férrico foram semelhantes às aquelas obtidas com sulfato de alumínio, na faixa de 3 mg/L. O NTK apresentava-se em uma concentração baixa no efluente tratado da indústria de laticínios (4,8 mg/L), e após o tratamento físico-químico com o coagulante a base de ferro observa-se remoções foram próximas à 50% resultando em um efluente de boa qualidade, podendo ser reutilizado dentro da própria indústria para um fim menos nobre.

Observa-se que a cor apresentou uma constância de valores para as concentrações obtidas após a dosagem de cloreto férrico. Para as três aplicações do coagulante nas concentrações 50 mg/L, 55 mg/L e 60 mg/L as concentrações finais de cor obtidas foram 0,35 uH, 0,37 uH e 0,37 uH, respectivamente. Vale ressaltar que o agente coagulante cloreto férrico em solução apresenta coloração marrom e quando aplicado conferiu com marrom ao efluente em estudo.

A turbidez apresentava-se inicialmente no efluente coletado na concentração de 44,8 NTU. Aplicando-se 55 mg/L do agente coagulante cloreto férrico obteve-se a menor concentração final, 15,33 NTU. Com a aplicação de 50 mg/L e 60 mg/L deste coagulante observa-se concentrações finais semelhantes, próximas à 16, 8 NTU.

Para o P-total, observa-se um pequeno decréscimo em sua concentração no efluente pós-tratado com o aumento da dosagem do coagulante. Contudo, essa faixa é muito pequena, de modo que os resultados não permitem concluir que houve uma maior remoção deste parâmetro para maiores dosagens de cloreto férrico. O P-total solúvel manteve a mesma tendência do P-total e obteve sua menor concentração final (0,61 mg/L), com a aplicação de 60 mg/L de cloreto férrico, indicando esta concentração do coagulante como ideal para remoção destas frações de

fósforo. O P-total suspenso obteve valores de concentração semelhantes, após o tratamento físico-químico com o coagulante cloreto férrico, próximos a 0,09 mg/L. Observa-se que as proporções de fósforo solúvel e suspenso foram mantidas no efluente pós-tratado, de modo que a maior parcela permaneceu sendo a fração solúvel.

O ortofosfato apresentava uma concentração de 0,35 mg/L no efluente tratado, e a aplicação do coagulante cloreto férrico promoveu uma remoção deste composto em suas formas solúvel e suspensa. Estas concentrações finais de ortofosfato foram muito próximas daquelas obtidas com sulfato de alumínio. Estas concentrações observadas são extremamente baixas e não geram problemáticas para um reuso do efluente.

Referente ao polifosfato, o qual encontrava-se no efluente em maior concentração se comparado as outras formas de fósforo, observou-se um decréscimo gradativo (embora dentro de uma pequena faixa) nas concentrações finais com o aumento da dosagem do coagulante. Com a aplicação de 50 mg/L de cloreto férrico a concentração de polifosfato foi de 0,48 mg/L. Aplicando-se 55 mg/L do mesmo agente coagulante a concentração final obtida foi de 0,42 mg/L de polifosfato, contudo com a aplicação de 60 mg/L de cloreto férrico obteve-se uma concentração de 0,36 mg/L de polifosfato. Da mesma forma o polifosfato solúvel seguiu tendência do polifosfato e obteve seu melhor índice de remoção com a aplicação de 60 mg/L de cloreto férrico, obtendo uma concentração final de 0,31 mg/L, indicando esta concentração do agente coagulante cloreto férrico como ideal na remoção destas formas de fósforo. O polifosfato suspenso obteve concentrações muito baixas após o tratamento físico-químico com o coagulante cloreto férrico. Devido à maior concentração de polifosfatos no efluente, seria interessante focar a melhor dosagem de coagulante primando a remoção deste constituinte. Quando dosados 60 mg/L de cloreto férrico, a remoção do polifosfato foi de 77%, enquanto a remoção de fósforo total foi de 65%. Logo, contribui positivamente para o controle de fósforo total nas ETEs, colaborando para que se consiga atingir os padrões de emissão estabelecidos pela legislação.

Para o P-orgânico total observa-se concentrações baixas após o tratamento físico-químico, pois esta forma de fósforo apresenta-se no efluente em menor concentração se comparada as outras formas. Observa-se que com a aplicação de 55 mg/L e 60 mg/L de cloreto férrico as concentrações obtidas foram de 0,11 mg/L. Com a aplicação de 50 mg/L deste coagulante a concentração obtida foi de 0,08 mg/L. O P-orgânico dissolvido e o P-orgânico suspenso

obtiveram valores de concentração muito baixos após a aplicação do coagulante, sendo praticamente desprezíveis.

Semelhante ao sulfato de alumínio, o cloreto férrico promoveu uma remoção de todas as formas de fósforo. As vias de remoção podem estar associadas à precipitação química (removendo fósforo solúvel), adsorção nos flocos formados ou mesmo pela coagulação direta de fósforo orgânico. Como esta última é apenas uma fração mínima (6,5% do P-total), é de se esperar que tenha contribuído em menores proporções para a remoção do fósforo do efluente do laticínio. Quanto à precipitação química, os hidróxidos de ferro e fosfatos férricos formados tem efeito direto na remoção do fósforo, pois os complexos insolúveis contendo ferro/fósforo dependem destas constantes de solubilidade.

4.3.3 Policloreto de alumínio (PAC)

A Tabela 8 apresenta as concentrações obtidas para DQO, NTK, SST, cor, turbidez, P-total e suas frações solúvel e suspensa, ortofosfato e suas frações solúvel e suspensa, polifosfato e suas frações solúvel e suspensa e P-orgânico total e suas frações solúvel e suspensa após o efluente ser submetido à adição do coagulante PAC.

A Tabela 8 mostra que pequenas dosagens do coagulante PAC promoveu remoções de DQO acima de 80%, de modo que o efluente tratado apresentou apenas 12,6, 14,2 e 15,1 mg/L de DQO com as dosagens de aplicando-se 5 mg/L, 10 e 15 mg/L, respectivamente.

O coagulante PAC é amplamente utilizado no processo de tratamento de efluentes. Comparado com coagulantes tradicionais, tais como o alúmen ($AlCl_3$) pode remover partículas de matéria orgânica (DQO) com vantagens inerentes de um menor consumo de alcalinidade, menor produção de lamas e menos dependente de pH. Sabe-se que o PAC contém espécies catiônicas com forte capacidade de formação de agregados o que contribui para sua superioridade na coagulação e precipitação (HU et al. 2006). Análogo aos outros coagulantes, a remoção da DQO pode estar associada à remoção dos sólidos suspensos, havendo a clarificação e remoção de turbidez, e em consequência, restando apenas um valor residual de carga orgânica no efluente tratado.

Tabela 8: Características físico-químicas do efluente após o adição de policloreto de alumínio em diferentes concentrações.

| Parâmetros analisados | Dosagem de coagulante | | |
|------------------------------|-----------------------|------------|------------|
| | 5 mg/L | 10 mg/L | 15 mg/L |
| DQO (mg/L) | 12,6±0,11 | 14,2±0,23 | 15,1±0,3 |
| NTK (mg/L) | 2,37±0,11 | 2,57±0,12 | 2,61±0,07 |
| SST (mg/L) | 13,3±1,15 | 15,6±0,57 | 14,6±0,57 |
| Cor (uH) | 0,22±0,005 | 0,25±0,01 | 0,22±0,02 |
| Turbidez (NTU) | 8,41±1,66 | 9,14±1,72 | 14,8±0,52 |
| P-total (mg/L) | 0,70±0,04 | 0,67±0,01 | 0,77±0,01 |
| Ortofosfato (mg/L) | 0,10±0,03 | 0,12±0,01 | 0,18±0,01 |
| Polifosfato (mg/L) | 0,43±0,03 | 0,42±0,01 | 0,46±0,01 |
| P-orgânico total (mg/L) | 0,11±0,01 | 0,13±0,01 | 0,12±0,005 |
| Ortofosfato solúvel (mg/L) | 0,08±0,02 | 0,07±0,01 | 0,16±0,01 |
| Polifosfato solúvel (mg/L) | 0,38±0,01 | 0,38±0,01 | 0,39±0,01 |
| P-total solúvel (mg/L) | 0,60±0,05 | 0,62±0,01 | 0,64±0,01 |
| P-orgânico dissolvido (mg/L) | 0,08±0,005 | 0,12±0,005 | 0,08±0,01 |
| P-total suspenso (mg/L) | 0,05±0,005 | 0,03±0,01 | 0,10±0,01 |
| Ortofosfato suspenso (mg/L) | 0,01±0,01 | 0,05±0,01 | 0,02±0,01 |
| Polifosfato suspenso (mg/L) | 0,05±0,03 | 0,04±0,005 | 0,08±0,005 |
| P-orgânico suspenso (mg/L) | 0,03±0,005 | 0,02±0,01 | 0,03±0,005 |

O NTK apresentava-se em uma concentração baixa na efluente coletado (4,80 mg/L). Observa-se que com a aplicação de 10 mg/L e 15 mg/L obteve-se concentrações de 2,57 mg/L e 2,61 mg/L de NTK, respectivamente, contudo aplicando-se 5 mg/L de PAC obteve-se 2,37 mg/L de NTK. Estes valores de concentração obtidos demonstram que o tratamento físico-químico é eficiente e permite um reaproveitamento do efluente na própria indústria.

Analisando os resultados referentes à cor, a Tabela 8 mostra uma constância de valores para as concentrações obtidas com apenas um pequeno acréscimo quando da aplicação de 10 mg/L de PAC obtendo-se 0,25 uH de cor. Aplicando-se 5 mg/L e 15 mg/L do coagulante PAC as

concentrações finais obtidas foram de 0,22 uH. Destaca-se que entre os coagulantes aplicados o PAC obteve as menores concentrações finais de cor.

Analisando a Tabela 8 para a turbidez observa-se que aplicando-se 15 mg/L de PAC a concentração obtida foi de 14,8 NTU. Com a aplicação de 5 mg/L do mesmo agente coagulante a concentração obtida para turbidez foi de 8,41 mg/L, admitindo assim que a concentração de 5 mg/L de PAC remove com maior eficiência a turbidez presente no efluente.

Na maioria dos casos a turbidez de águas naturais a água é causada por partículas de argila e a cor é devido à decomposição de matéria orgânica. Geralmente, as partículas que determinam a turvação não são separadas por sedimentação ou através de filtração tradicional. A estabilidade da suspensão coloidal em águas ocorre devido à carga elétrica da superfície da partícula, em função disso a hidrólise de sais de alumínio utilizados como coagulantes primários promovem uma coagulação e formação de agregados eficiente em águas para tratamento reduzindo a concentração de partículas em suspensão e dissolvendo os componentes orgânicos. Afirmação que justifica a alta eficiência de remoção de turbidez em função da alta taxa de remoção de sólidos suspensos. O alto índice de remoção de matéria orgânica que os coagulantes conferiram ao efluente possibilita o reuso desta água para fins de tratabilidade e potabilidade (VARA, 2012).

A concentração de fósforo total no efluente pós-tratado foi semelhante para todas as dosagens de PAC, atingindo-se concentrações inferiores a 0,77 mg/L e semelhante ao sulfato de alumínio e cloreto férrico. Portanto o uso da concentração de 5 mg/L do agente de coagulação PAC torna-se economicamente viável na remoção de P-total. O P-total solúvel segue a mesma tendência de P-total e obtêm sua menor concentração, 0,60 mg/L, com a aplicação de 5 mg/L de PAC. Observa-se um acréscimo nas concentrações com a aplicação de 10 mg/L e 15 mg/L de PAC, obtendo-se concentrações de 0,62 mg/L e 0,64 mg/L de P-total solúvel. O P-total suspenso obteve valores de concentração muito baixos após o tratamento físico-químico com o coagulante PAC. As concentrações podem ser consideradas não significativas em termos de reuso ou lançamento do efluente.

Analisando a Tabela 8, observa-se que a concentração de ortofosfato no efluente tratado foi de de 0,18 mg/L com a aplicação de 15 mg/L do coagulante PAC. Aplicando-se 10 mg/L do mesmo coagulante a concentração de ortofosfato obtida foi de 0,12 mg/L, contudo com a aplicação de 5 mg/L de PAC houve um decréscimo na concentração obtida para esta forma de

fósforo, sendo esta 0,10 mg/L. Referente ao ortofosfato solúvel observa-se que as aplicações de PAC nas concentrações de 5 mg/L e 10 mg/L obtiveram concentrações finais semelhantes sendo 0,08 mg/L e 0,07 mg/L, respectivamente, justificando o uso do agente coagulante PAC na concentração 5 mg/L. Para o ortofosfato suspenso observa-se que após o tratamento físico-químico com PAC, as concentrações obtidas foram muito baixas não apresentando valores significativos.

Para o polifosfato, que inicialmente apresentava-se em maior concentração no efluente coletado (1,58 mg/L), as dosagens de 5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L de PAC produziram efluentes com concentrações semelhantes (0,43 mg/L, 0,42 mg/L e 0,46 mg/L, respectivamente). Referente ao polifosfato solúvel observou-se uma constância de valores nas concentrações obtidas após o tratamento físico-químico com a aplicação do coagulante PAC. Estas pequenas concentrações não demonstram serem problemáticas em caso de lançamento ou mesmo quando se pensa em um reuso deste efluente para fins menos nobres, como lavagem de pisos ou jardinagem.

Analisando a Tabela 8, observa-se que a remoção de P-orgânico total não foi significativa com a aplicação do coagulante PAC. Comparando-se a concentração inicial, do efluente coletado na indústria (0,13 mg/L) com as concentrações finais obtidas após o pós-tratamento (cerca de 0,12 mg/L).

Em contraste com os polifosfatos, o P-orgânico total e suas frações encontravam-se em menor porcentagem no efluente em estudo e em função disso apresentam menores eficiências de remoção devido a estarem presentes na fase solúvel na forma de compostos orgânicos de alto peso molecular.

O uso do PAC torna-se competitivo pois com dosagens inferiores (5 mg/L) obtém-se resultados semelhantes às altas dosagens necessárias de sulfato de alumínio (80 mg/L). As menores dosagens do PAC se explicam pela sua estrutura, pois o mesmo é um polímero mineral de peso molecular elevado. Logo, o mesmo atua como coagulante e contribui também na formação do floco, agindo como um auxiliar de floculação (polímero de alto peso molecular), estabilizando o floco e permitindo a sua formação com menores dosagens.

O pós-tratamento físico-químico do efluente de laticínio com PAC produziu um efluente com excelente qualidade, sendo esta qualidade semelhante àquela obtida com os demais coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico). Os mecanismos de remoção do fósforo

quando utilizado o PAC podem estar associados às vias apresentadas no uso do sulfato de alumínio, e o mesmo possibilitou a precipitação de formas fosfatadas solúveis e suspensas do efluente. A remoção dos compostos solúveis, contudo, aparentemente foi de maior importância para a remoção do fósforo total devido à esta fração ser a maior parcela presente no efluente.

4.3.4 Possibilidades de reuso do efluente pós-tratado na indústria

O processo de pós-tratamento do efluente do laticínio em estudo promoveu não somente a remoção do fósforo, mas também uma melhoria na qualidade do efluente final. A baixa carga orgânica com o uso de PAC (12,6 mg/L de DQO), associada às baixas concentrações de sólidos suspensos, fósforo e nitrogênio permitem o uso desta água para fins não potáveis.

Não há uma legislação específica para reuso de águas industriais. A exigência de qualidade da água depende para qual uso e em qual setor industrial a mesma será destinada ao consumo. Assim, diferentes usos como consumo humano, lavagem de pisos, alimentação de caldeiras, lavagens de equipamentos e a utilização em cada processo industrial específico exigem diferentes padrões de qualidade. Diferentes alternativas podem ser utilizadas para tratar efluentes para o reuso, dado que diferentes podem ser as necessidades e tendências de cada atividade produtiva ou região onde está inserida esta atividade. Ballanec et al. (2002) e Mavrov et al. (2000) relatam que para o reuso de águas dentro das salas de produção de laticínios, estas devem possuir um padrão de qualidade similar aos padrões de água potável. Contudo, outros destinos podem ser dados para efluentes com qualidades superiores de modo a se reduzir o uso de água potável.

A produção de água de boa qualidade dentro de padrões de mundiais de potabilidade torna-se cada vez mais onerosa. Ao mesmo tempo a adoção de tarifas vem gradualmente dificultando o uso de água potabilizada para processos industriais. Logo, considerando a limitação dos mananciais de superfície é provável que as águas subterrâneas venham a ser preferencialmente destinadas ao abastecimento público. Em decorrência destas tendências, uma alternativa para a atividade industrial é a utilização das águas de reuso ou os efluentes tratados (NASCIMENTO, 2012). Uma possibilidade para o reuso do efluente final pós-tratado poderia ser a reposição de águas de torres de resfriamento. A qualidade desta água está muito relacionada com os sais presentes, mas FIESP (2005) cita que a presença de matéria orgânica

deve ser inferior a 75 mg/L de DQO e fósforo inferior a 1,0 mg/L. Estes valores são associados aos sistemas de resfriamento prediais, mas podem ser utilizados como referência para as torres de resfriamento industriais.

Segundo Fane (1996), há três estratégias para a reutilização de águas. A primeira é a aplicação das tecnologias de remoção de poluentes nas fontes, como águas do mar, subterrâneas e superficiais, incluindo processos de dessalinização, tratamento de águas de abastecimento e remediação. A segunda estratégia consiste em aplicar as técnicas de tratamento aos efluentes dos processos, de modo a torná-los passíveis para o reuso, reciclo ou disposição (fim de tubo). Por fim, o tratamento integrado, aplicado dentro dos processos, de modo a minimizar e reduzir a geração de resíduos (prevenção à poluição). O pós-tratamento deste trabalho encontra-se dentro da segunda estratégia citada por Fane (1996), e pode auxiliar na redução do consumo de águas de boa qualidade para fins menos nobres.

Um gama de processos foi desenvolvido visando a redução de custos e a melhoria da qualidade dos efluentes, tendo obtido melhores resultados aqueles que utilizaram com sucesso esses métodos. Dentre estes, destaca-se o tratamento físico-químico que pode ser implantado em unidades de tratamento já existentes, com baixo custo, fácil operação e um bom desempenho no tratamento de efluente de laticínio para reuso, como mostra o estudo realizado, com diversos parâmetros analisados e excelentes remoções, demonstrando a possibilidade de reaproveitamento do efluente dentro da própria indústria em diversos setores. (FILHO, 2009).

O reuso de efluentes tratados para fins não potáveis tem sido cada vez mais aceito. A viabilidade desta alternativa tem sido comprovada. Enquanto o tratamento de efluentes convencional tem como objetivo natural atender aos padrões de lançamento, a motivação para o reuso é a redução de custos e muitas vezes a asseguuração do abastecimento de água.

Para implantar o sistema de reuso, deve-se complementar o sistema de tratamento de efluente existente. A complementação tem como objetivo garantir a qualidade do efluente tratado com o uso a que estiver destinado (FILHO, 2009).

O reuso de águas tem sido incentivado por uma série de leis e resoluções governamentais. Visando ao suporte institucional e técnico para a gestão ambiental do país, surge a Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. Posteriormente é elaborada a Constituição de 1988 que estabelece que a água é um bem da União e que compete a ela e aos estados registrar,

acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos em seus territórios. Com base na Constituição de 1988, elaborou-se através da Lei 9.433 de 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que define a água como um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico, cuja gestão deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades. O Capítulo IV da Lei 9.433 trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança por este uso. A cobrança pelo uso da água é também um incentivo a sua racionalização visando a melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis (NASCIMENTO, 2012).

De acordo com HESPANHOL et al.(2007), a NBR 13.969, de setembro 1997 da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – foi o primeiro critério sugerido que tratou de reuso de águas no Brasil. Essa norma trata da construção e operação de tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos, e no item 5.6 - aborda o reuso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

Através da Lei 9.984 de julho de 2000, foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA), entidade federal de implementação de Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), que promove o desenvolvimento desse sistema como previsto no inciso XIX do art. 21 da Constituição e criado pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Em 2005, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), embasado nas Leis 9.433/97 e 9.984/00, publicou a Resolução nº 54 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável. No artigo 3º desta Resolução são definidas cinco modalidades de reuso de água: o reuso para fins urbanos, para fins agrícolas e florestais, para fins ambientais, para fins industriais e, por fim, o reuso na aquicultura.

Apesar de não haver legislações para prever expressamente o reuso de água, é implícito o crescente interesse pelo tema. Considerando os aspectos de qualidade e quantidade de água, os altos custos do tratamento de água e ainda que a prática de reuso não objetiva apenas a racionalização, mas também a preservação do meio ambiente torna - se importante estabelecer diretrizes, critérios e padrões de qualidade e procedimentos que regulem a prática de reuso no Brasil.

Para águas de reuso, apenas para reuso em atividades agrícolas e florestais, a qualidade da água é prevista em lei (Resolução CNRH nº121, 2010). Para uso industrial, não há definições de critérios de qualidade regulamentada. Em 2005, a FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo) editou um documento conhecido como Manual de Conservação e Reuso de Água para a Indústria, onde são apresentadas propostas com os requisitos de qualidade para água de uso industrial para algumas aplicações industriais, tais como: padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e geração de vapor, uso na indústria farmacêutica, indústria têxtil, papel e celulose, produtos químicos e ferro e aço. Ainda não foram estabelecidos padrões de referência para as aplicações industriais deste estudo, para tanto se faz necessário devido à especificidade dos processos produtivos, acompanhamento e avaliação em campo (FRANCO, 2007).

Neste sentido, deve-se considerar o reuso de efluentes como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios, e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água. Dentro dessa ótica, os efluentes tratados têm um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas para diversos fins, sejam estes de irrigação, agrícolas ou industriais.

Dessa forma, grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reuso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade.

5 CONCLUSÕES

O efluente tratado da empresa apresentava baixas concentrações de DQO (88 mg/L), sólidos suspensos (65 mg/L), nitrogênio Kjeldahl (4,8 mg/L) e cor (0,64 uH). Contudo, o mesmo possuía mediana turbidez (44 NTU). A concentração de fósforo total no efluente foi de apenas 2,0 mg/L, e a forma de fósforo solúvel foi predominante (1,87 mg/L), sendo a maior parcela representada pelos polifosfatos (1,58 mg/L). Fósforo orgânico encontrava-se em menores frações (6,5%).

Os três coagulantes produziram excelentes resultados para o pós-tratamento do efluente, atingindo resultados semelhantes para a remoção de fósforo. Contudo, o sulfato de alumínio na concentração 90 mg/L obteve a melhor remoção para fósforo total com uma concentração final de 0,59 mg/L. Contudo, a alta dosagem deste coagulante comparado com o PAC pode ser uma barreira para o seu uso.

Os três reagentes utilizados (sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio) para o pós-tratamento físico-químico do efluente de laticínio removeram as diversas formas de fósforo. Precipitação química, coagulação e adsorção específica podem ser vias de remoção deste composto, pois as formas suspensa e solúvel foram reduzidas após o processo.

A remoção de ortofosfato foi semelhante para todas as dosagens dos três coagulantes, O coagulante PAC na concentração 5 mg/L obteve a melhor remoção de ortofosfato, e o efluente pós-tratado apresentou concentração finais entre 0,10 mg/L e 0,16 mg/L para as melhores dosagens.

O sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico apresentaram remoções semelhantes de nitrogênio Kjeldahl, sólidos suspensos, cor e turbidez. O PAC, contudo, necessitou de pequenas dosagens (5 mg/L) para produzir resultados semelhantes aos demais coagulantes (90 mg/L de sulfato de alumínio e 60 mg/L de cloreto férrico). O efluente final, após a dosagem de PAC, apresentou uma concentração de NTK de 2,37 mg/L, 13,3 mg/L de sólidos suspensos e 0,70 de fósforo total. O pós-tratamento físico-químico do efluente de laticínios produziu baixas

concentrações finais de DQO, destacando-se a concentração de 5 mg/L do coagulante PAC que obteve uma concentração de 12,6 mg/L de DQO final.

O processo físico-químico por coagulação/floculação seguido de sedimentação para o pós-tratamento de efluente de laticínio apresentou-se vantajoso, pela possibilidade de ser um tratamento rápido e eficaz com resultados satisfatórios para a remoção de DQO, NTK, SST, cor, turbidez e fósforo nas suas diferentes formas. O efluente final apresentou um alto padrão de qualidade, havendo a possibilidade de reuso para lavagem de pisos, jardinagem ou mesmo reposição de torres de resfriamento.

Sugestões para trabalhos futuros

- a) Realizar análise de custos para um sistema de reuso de efluente;
- b) Usar outros tipos de coagulantes;
- c) Avaliar outros tempos para floculação e sedimentação.

REFERÊNCIAS

- ARARIPE, M. N. B. A.; SEGUNDO, L. F. F.; LOPES, J. B.; ARARIPE, H. G. A.; Efeito do cultivo de peixes em tanques de rede sobre o aporte de fósforo para o ambiente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.8, nº2, p. 156-165, 2006.
- BABATOLA, J. O.; OLADEPO, K. T.; LUKMAN, S.; OLARINOYE, N. O.; Failure Analysis of a Dissolved Air Flotation treatment plant in a dairy industry. **Journal Analysis and Prevention**. V. 11, p. 110-122, 2011.
- BACCARIN, L. I. P. Pós-tratamento de efluente sanitário para remoção de fósforo. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo – RS, 2011.
- BALLANEC, Béatrice; GÉSAN-GUIZIOU, Geneviève; CHAUFER, Bernard; RABILLER-BAUDRY, Murielle; DAUFIN, Geoges. **Treatment of dairy process waters by membrane operation for water reuse and milk constituents concentration**. Desalination, Amsterdam: Elsevier Science, 2002, v. 147, p. 89 – 94.
- BANU, J. R.; KHAC-UAN, D.; KALIAPPAN, S.; YEDM, I. T.; Effect of Alum on Nitrification during simultaneous phosphorous removal in anoxic/oxic reactor. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**. V.14, p. 543-548, 2009.
- BRATBY, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. **London: IWA Publishing**, 2006.
- BENNDORF, J.; PUTZ, K.; Control of eutrophication of lakes and reservoirs by means of Pré-Dams-II. Validation of the phosphate removal model and size optimization. **Water Research**. V 21, nº 7, p. 839-842, 1987.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357/2005. Disponível em : www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acesso em 05 nov. 2011.
- BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; Geração de efluentes nas indústrias de laticínios: atitudes preventivas e oportunidades. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- CAMPOS, C. M. M.; DE LUIZ, F. A. R.; BOTELHO, C. G.; DAMASCENO, L. H. S.; Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V 5, nº7, p. 376-385, 2004.

CARVALHO, G. R.; VIEIRA, S. B. K.; DUARTE, M. M.; GUIMARÃES, T. F. A.; SPANIOL, C. M. O.; Análise da concentração da produção mundial de leite entre 1992 e 2007. X Minas Leite, Juiz de Fora, MG, novembro, 2008.

CHAUDHARI, P. K.; MISHRA, I. M.; CHAND, S.; Decolourization and removal of chemical oxygen demand (COD) with energy recovery: Treatment of biodigester effluent of a molasses based alcohol distillery using inorganic coagulants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V 296, n 1-3, p. 238-247, 2007.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Consema n° 128/2006. Disponível em: < <http://www.sema.rs.gov.br/sema/html/pdf/Resolucao128Eflu-entes.pdf>>. Acesso em: 05 junho 2013.

DANALEWICH, J. R.; PAPAGIANNIS, T. G.; BELYEA, R. L.; TUMBLESÓN, M. E.; RASKIN, L.; Characterization of dairy waste streams, current treatment practices and potential for biological nutrient removal. **Water Research**. V. 32, n 12, p. 3555-3568, 1998.

DE ASSIS, R. S. S.; Remoção de *Microcystis Aeruginosa e Microcistinas* por flotação por ar dissolvido – estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes. UB, Brasília, DF, setembro, 2006.

DE JULIO, M. D.; FIORAVANTE, D. A.; FILHO, O. S.; JULIO, T. S. D.; OROSKI, F. I.; Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluenta à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **Holos Environment**, v9, n°2, Ponta Grossa, PR, 2009.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L.; Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. São Carlos. RIMA, p. 17 – 117, 2002.

EL SAMRANI, A. G.; et al.; Clarification of Municipal Sewage with Ferric Chloride: The Nature of Coagulant Species. **Water Research** . v. 38, n.3, p. 756-768, 2004.

ERNEST, A. N.; BONNER, J. S.;AUTENRIETH, R. L. Determination of particle collision efficiencies for flocculent transport models. **Journal of Environmental Engineering**. V. 121, n 4, p. 320-329, 1995.

FARIA, O. L. V.; **Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada seqüencial (RBS) associada à precipitação química**. Tese Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial – UFP. Pelotas, RS, 2006.

FANE, A.G. Membranes for water production and wastewater reuse. Desalination, Amsterdam: **Elsevier Science Publisher B.V**, 1996, v.106, p. 1 – 9.

FIESP/SESI/SENAI/IRS. Conservação e reuso da água em edificações. São Paulo: Prol Editora Gráfica, 2005.

- FILHO, S. S. F.; MARGUTI, A. L.; PIVELI, R. P.; Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química. São Paulo, SP, 2009.
- GASPAR, P. M. F.; PIVELI, R. P.; SOBRINHO, P. A.; Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistema de lodos ativados visando a remoção biológica de nitrogênio associado a remoção físico-química de fósforo. XXVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, SP, 2003.
- GHIGLIAZZA, R.; LODI, A.; ROVATTI, M.; Phosphorus removal in aerated stirred tank reactor. **Bioprocess Engineering**. V. 20, p. 257-262, 1999.
- HU, C.; LIU, H.; QU, J.; Coagulation properties of an electrochemically prepared polyaluminum chloride containing active chlorine. **Chinese Science Bulletin**. V. 51, p. 1955-1960, 2006.
- HWANG, J. E.; MO, J.; JEGAL, J.; KIM, I.; Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Water Research**. V 72, n 2, p. 240-245, 2007.
- YANG, H.; CUI, F.; ZHAO, Q.; MA, C.; Study on cogulation property of metal polysilicate coagulants in low turbidity water treatment. **Journal of Zhejiang University Science**. V.13, p. 721-726, 2004.
- LEE, S. H.; Application of MCMFIT (Mixing Cell Model Fit) for phosphorus transport in saturated soil column. **Journal of Civil Engineering**. V.2, p. 195-202, n°2, 1998.
- LOFGRENS, S.; BOSTROM, B.; Interstitial water concentrations of phosphorus, iron and manganese in a shallow, eutrophic swedish lake – implications for phosphorus cycling. **Water Research**. V 23, n 9, p. 1115-1125, 1989.
- LOURES, A. P. S.; SOARES, A. A.; MATOS, A. T.; CECON, P. R.; PEREIRA, O. G.; Remoção de fósforo em sistemas de tratamento de esgoto doméstico, por escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v10, n°3, UFCG, Campina Grande, PB, 2005.
- MCCONHACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A.; SUTHERLAND, J. D. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**. V 33, n.6, p.1425-1434, 1999.
- MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; Tratamento de efluentes líquidos em pequenas e médias indústrias de laticínios. UFMG, Belo Horizonte, MG, 2002.
- MANN, James G.; LIU, Y. A. Industrial water reuse and wastewater minimization. New York : **McGraw Hill**, 1999. 523 p.
- MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: <http://www.cileite.com.br/panorama/especial10.html>. Acesso em 10 out. 2011.

- MARAIS, G.; Observation supporting phosphate removal by biological excess uptake. **Water Science & Technology**. V. 15, p. 15-41, 1983.
- MARGUTI, A. L.; FILHO, S. S. F.; PIVELI, R. P.; Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processo de precipitação química com cloreto férrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.13, nº 4, p. 395-404, 2008.
- MAVROV, V.; FÄNHRICH, A.; CHMIEL, H. **Treatment of low-contaminated wastewater from the food industry to produce water of drinking water quality for reuse**. Desalination, Amsterdam: Elsevier Science, 1997, v.113, p. 197 – 203.
- MONTEGGIA, L. O.; TESSELE, F.; **Remoção físico-química de algas e fósforo de efluentes de lagoa de alta taxa**. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- MULKERRINS, D.; DOBSON, A. D. W.; COLLERAN, E.; Parameters affecting biological phosphate removal from wastewater. **Environment International**. V. 30, p. 249-259, 2004
- PATRICIO, J.; ULANOWICZ, M. A. P.; MARQUES, J. C.; Ascendency as an ecological indicator: a case study of estuarine pulse eutrophication. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V 60, n 1, p. 23-25, 2004.
- PAVANELLI, G. (2000). **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.
- RASÕES, M. A. A.; Estudo sobre a precipitação química de fósforo como forma de remediação do estado trófico da lagoa de Furnas, São Miguel – Açores. Lisboa, Portugal, 2008.
- ROCHA, M. L. A. F.; RIBEIRO, E. N.; VERONEZ, F. A.; RORIZ, G. M.; GONÇALVES, R. F.; Remoção de algas, DQO, fósforo e coliformes do efluente de lagoas facultativas através de coagulação, floculação e decantação. UFES, Vitória, ES, 1999.
- SPERLING, M. V.; **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3 ed. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos. UFMG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, MG, 2005.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M.; Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. **Colloids and Surfaces** Vol. 260, p.17-28, 2005.
- STEPHENSON, J. R.; SHELDON, J. B. D.; Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research**. V 30, n. 4, p.781-792, 1996.
- TZOUPANOS, N. D.; ZOUBOULIS, A. I.; Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. **Water Research**. V 45, n. 12, p. 3614-3626, 2011.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M.; Contribuição da cidade de Botucatu/SP, com nutrientes, fósforo e nitrogênio na eutrofização da represa de Barra Bonita. São Paulo, SP, 1997.

VARA, S.; Screening and evaluation of innate coagulants for water treatment: a sustainable approach. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**. V.29, p. 478-485, 2012.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. 3a ed., vl. 1 Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. UFMG: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**, MG, 2005.

ZHAO, X. L.; HE, X. D.; XUE, P. P.; ZHANG, N.; WU, W.; LI, R.; Effects of soil stoichiometry of the CaCO₃/available phosphorus ratio on plant density in *Artemisia ordosica* communities. **Chinese Science Bulletin**. V. 57, p. 492-499, 2011.

ZHONGLIAN, Y., BAOYU, G., QINYAN, Y.; Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al₂(SO₄)₃ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment. **Chemical Engineering Journal**. V 165, n. 1, p. 122-132, 2010.