

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS

Juliane Mossmann

Tratamento de água para reúso no beneficiamento de soro de leite

Passo Fundo

2018

Juliane Mossmann

Tratamento de água para reúso no beneficiamento de soro de leite

Dissertação de Mestrado apresentada para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos
Orientador: Vandré Barbosa Brião
Linha de pesquisa: Desenvolvimento de
processos biotecnológicos e não convencionais
na produção de alimentos.

Passo Fundo
2018

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

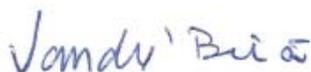
Tratamento de água para reuso no beneficiamento de soro de leite

Elaborada por

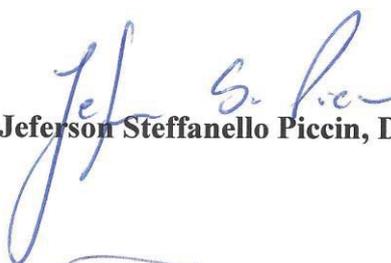
Juliane Mossmann

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora



Vandré Barbosa Brião, Dr., UPF
(Orientador/Presidente)



Jeferson Steffanello Piccin, Dr., UPF



Camila Baldasso, Dra., UCS

Passo Fundo, RS, Brasil 2018

CIP – Catalogação na Publicação

M913t Mossmann, Juliane
Tratamento de água para reúso no beneficiamento de soro
de leite / Juliane Mossmann. – 2018.
96 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Vandré Barbosa Brião.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2018.

1. Indústria de laticínios. 2. Águas residuais - Purificação.
3. Resíduos orgânicos – Purificação. I. Brião, Vandré Barbosa,
orientador. II. Título.

CDU: 664

*Dedico este trabalho à minha mãe e minha
irmã, Maria de Lourdes e Anelise Mossmann.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por ser refúgio nos momentos de dificuldade.

À minha mãe, Maria de Lourdes, alicerce desta conquista. Obrigada por ser tão dedicada e sempre nos incentivar na busca pelo conhecimento. Obrigada pelo seu amor e por nos ensinar a sempre enxergar além do horizonte.

À minha irmã, Anelise, que mesmo distante, sempre me apoiou e incentivou. Obrigada por fazer parte da minha vida.

Ao professor Dr. Vandr e Barbosa Brião, pela orienta o e confiança. Obrigada pela prontidão e por todo o conhecimento transmitido.

À empresa Laticínio Boavistense Ltda., pelo apoio e por cederem a matéria-prima para este estudo.

Aos meus colegas de trabalho, pela paciência, compreensão e suporte nos momentos em que me fiz ausente.

Aos professores do programa de Pós-Gradua o em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos compartilhados durante esta etapa de forma o. Em especial   professora Maria Tereza Friedrich, pelo auxílio nas análises cromatográficas.

  banca de avalia o desta disserta o pelas contribui es essenciais para o aperfei amento deste.

Aos funcionários João Barcelos e Clarice Ângela Alves, e aos bolsistas do Laboratório de Opera es Unitárias, em especial Ver nica Gamba, pela amizade e auxílio durante a realiza o dos experimentos.

Aos colegas de mestrado, pela amizade construída e pela alegria dos momentos em que passamos juntos.

E a todos que de alguma forma contribuir m com este trabalho, muito obrigada.

O conhecimento exige uma presença curiosa do sujeito em face do mundo. Requer uma ação transformadora sobre a realidade. Demanda uma busca constante. Implica em invenção e em reinvenção. (Paulo Freire)

RESUMO

A perspectiva ambiental em relação ao consumo de recursos hídricos tem impulsionado esforços quanto ao reúso de águas. Nas indústrias de alimentos onde o uso de água é fator fundamental nas etapas de processo, a recuperação e reutilização torna-se um desafio, em razão de que a água deve possuir padrões de potabilidade para que possa entrar em contato com alimentos e/ou equipamentos. As indústrias de beneficiamento de soro de leite são um exemplo do alto consumo de água. No processo de produção de concentrado proteico e de lactose, etapas adicionais de diafiltração são realizadas para a purificação destes produtos. A diafiltração é um processo que, quando não planejado adequadamente, torna a recuperação de compostos de soro de leite um tanto quanto oneroso sob a ótica da sustentabilidade. Uma vez que são utilizados volumes de água iguais aos volumes de soro processados, quantas vezes forem necessárias a fim de atingir elevado grau de pureza. Este trabalho avaliou o tratamento e a qualidade das águas residuais da diafiltração da proteína e lactose no processo de beneficiamento de soro de leite. O procedimento proposto para o tratamento das águas residuais, consiste em utilizar uma membrana de osmose inversa, seguida de adsorção com carvão ativado. Após o tratamento proposto, as águas residuais da diafiltração da proteína e as águas residuais da diafiltração da lactose apresentaram remoção de 100% para cor e turbidez, 99,53 e 99,90% de DQO e 99,72 e 99,63% de COT. Os resultados da análise microbiológica para as águas residuais da diafiltração da proteína e as águas residuais da diafiltração da lactose, ao final dos dois tratamentos propostos, demonstraram ausência de coliformes fecais e *Escherichia coli* em 100 ml de amostra. A osmose inversa apresentou um forte potencial para a recuperação das águas residuais da diafiltração do processo de beneficiamento de soro de leite. O carvão ativado como etapa complementar foi fundamental para a remoção de micropoluentes orgânicos responsáveis pelo odor característico das águas de diafiltração. As águas residuais recuperadas atingiram os padrões de potabilidade previstos na Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde e na Diretiva Europeia 95/83 EC. Assim, o uso das águas recuperadas neste estudo pode ser direcionado para qualquer finalidade, contribuindo para a redução de consumo de água potável.

Palavras-chave: Águas residuais. Osmose Inversa. Carvão Ativado.

ABSTRACT

The environmental perspectives regarding the consumption of water resources have been pushing for reuse of water. In food industries where water use is a key factor in the process steps, recovery and reuse becomes a challenge, as water must have potability standards so that it can come in contact with food and / or equipment . In the whey protein and lactose recovery process, the diafiltration steps are responsible for the high water consumption, since the water used should be in sufficient quantity for the purification of the concentrate product. Diafiltration is a process that, when not properly planned, makes recovery of whey compounds somewhat costly from a sustainability standpoint. This work evaluated the treatment and the quality of the residual waters of the diafiltration of the protein and lactose in the process of beneficiation of whey. The proposed procedure for the treatment of wastewater consists of using a reverse osmosis membrane followed by adsorption with activated carbon. After the proposed treatment, the residual waters of the diafiltration of the protein and the residual waters of the lactose diafiltration presented 100% removal for color and turbidity, 99.53 and 99.90% of COD and 99.72 and 99.63% of COT. The results of the microbiological analysis for the diafiltration residual waters of the protein and the lactose diafiltration residual waters showed absence of fecal coliforms and *Escherichia coli* in 100 ml of sample. The reverse osmosis presented a strong potential for the recovery of wastewater diafiltration process of whey processing. Activated charcoal as a complementary step was fundamental for the removal of organic micropollutants responsible for the characteristic odor of diafiltration waters. The recovered wastewater reached the potability standards set forth in Ministry of Health Consolidation Ordinance No. 5 and European Directive 95/83 EC. Thus, the use of recovered water in this study can be directed to any purpose, contributing to the reduction of consumption of drinking water.

Keywords: Wastewater. Reverse Osmosis. Activated Carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma adaptado da recuperação dos nutrientes do soro de leite com o uso de ultrafiltração e nanofiltração, e das correntes geradas.....	29
Figura 2 - Técnica de filtração utilizada e rejeição.	35
Figura 3. Filtração convencional e tangencial.....	36
Figura 4. Modelo das resistências.....	37
Figura 5. Mecanismo de fluxo osmótico.....	40
Figura 6. Fluxo de osmose inversa.....	40
Figura 7 - Representação esquemática de uma partícula de adsorção e o processo de adsorção.....	44
Figura 8 - Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.....	48
Figura 9 - Etapas de produção de proteína e lactose a partir do soro de leite e etapas de recuperação das águas residuais de diafiltração.....	50
Figura 10 - Piloto de filtração utilizado no experimento.....	51
Figura 11 - Esquema de adsorção em coluna de carvão ativado.....	53
Figura 12 - Remoção de cor e turbidez das águas residuais recuperadas.....	58
Figura 13 - Imagens de FTIR: a) carvão ativado antes das etapas de adsorção; b) carvão ativado após adsorção da água residual de UF tratada com OI; c) carvão ativado após adsorção da água residual de NF tratada com OI.....	61
Figura 14 - Comportamento do fluxo do permeado ao longo do tempo de operação da membrana de OI.....	62
Figura 15 - Balanço de massa sugerido para a recuperação de água.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão de potabilidade de água.....	33
Tabela 2 - Características para águas de reúso, segundo Environmental Protection Agency – EPA.....	34
Tabela 3-Propriedades da partícula de carvão ativado	47
Tabela 4 - Caracterização físico-químicas das águas residuais de ultrafiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.....	57
Tabela 5 - Caracterização físico-química das águas residuais de nanofiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.....	57
Tabela 6 - Resultados das análises microbiológicas das águas recuperadas	64
Tabela 7 - Características físico-químicas e microbiológicas das águas recuperadas em comparação com as legislações vigentes.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ADS = Adsorção

CIP – *Clean In Place*

COT – Carbono orgânico total

CPS – Concentrado proteico de soro

DBO – Demanda Bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

FC – Fator de concentração

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

J = fluxo

LC/MS = *Liquid Chromatography / Mass Spectrometry*

NF = Nanofiltração

NTU = unidade de turbidez

OI – Osmose Inversa

R_c = Resistência por colmatação

R_m = Resistência transmembrana

R_{pc} = Resistência polarização por concentração

R_t = Resistência total

UF = Ultrafiltração

UFC = Unidade formadora de colônia

V₀ = Volume inicial de alimentação

V_p = Volume de permeado

V_R = Volume de retido

μ = viscosidade da solução

ΔP = variação de pressão

Δπ = variação de pressão osmótica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 BENEFICIAMENTO DE SORO DE LEITE	27
2.2 REÚSO DE ÁGUA	30
2.2.1 Qualidade da água de reúso	33
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	35
2.3.1 Problemas que afetam o fluxo do permeado	38
2.3.2 Osmose inversa (OI)	39
2.3.3 Mecanismo de operação das membranas de OI	39
2.4 ADSORÇÃO	42
2.4.1 Cinética de adsorção	43
2.4.2 Fatores de interferência	44
2.4.2.1 <i>Área superficial</i>	<i>44</i>
2.4.2.2 <i>Características físico-químicas</i>	<i>45</i>
2.4.2.3 <i>pH</i>	<i>45</i>
2.4.2.4 <i>Temperatura</i>	<i>46</i>
2.4.3 Carvão ativado como adsorvente	46
3 MATERIAL E MÉTODOS	49
3.1 ETAPAS DO ESTUDO	49
3.1.1 Processamento do soro de leite e obtenção das águas residuais de diafiltração	49
3.1.2 Recuperação das águas residuais de diafiltração	49
3.2 MÉTODOS PARA RECUPERAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS	51
3.2.1 Osmose Inversa (OI)	51
3.2.2 Adsorção com carvão ativado	52
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	53
3.4.1 Determinação do L-lactato	54
3.4.2 Identificação dos grupamentos adsorvidos pelo carvão ativado	54

3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA	55
3.8 TRATAMENTO DOS DADOS	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS RECUPERADAS.....	57
4.3 QUALIDADE DA ÁGUA OBTIDA E ESTIMATIVA DE REÚSO	64
5 CONCLUSÃO.....	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO.....	79
APÊNDICE B – MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE L-LACTATO	97

1 INTRODUÇÃO

O reúso de águas é um desafio para todo o tipo de indústria. As indústrias de alimentos, por muito tempo foram relutantes em relação à esta prática, devido à preocupação com a qualidade da água recuperada e com a saúde pública. No entanto, os avanços científicos e o desenvolvimento de tecnologias com forte potencial para recuperação de águas, ampliaram as perspectivas de reúso.

O fator determinante é que, não há uma legislação que estabeleça parâmetros água de reúso que possa entrar em contato com alimentos ou com superfícies de equipamentos e utensílios posteriormente expostas ao produto durante o processamento. As legislações existentes estabelecem parâmetros apenas para água de abastecimento. Desta forma, pesquisas são necessárias para avaliar processos inovadores de tratamento e verificar se a qualidade destas águas tratadas atende as prerrogativas sanitárias que as indústrias de alimentos exigem, para que seja possível a redução do consumo de água potável durante etapas de processo.

As usinas de beneficiamento de soro de leite, são um exemplo do alto consumo de água durante o processamento. O fracionamento dos nutrientes do soro de queijo é uma importante estratégia para valorizar este produto, o qual é possível através da utilização de processos de separação por membranas. A ultrafiltração é um destes processos e devido à capacidade de reter macromoléculas, se enquadra facilmente para o uso na recuperação das proteínas do soro de leite. As membranas de nanofiltração, são utilizadas para recuperar a lactose proveniente da etapa inicial de ultrafiltração. Ao final do processo obtêm-se concentrados de proteína e lactose, os quais necessitam de etapas de purificação para remoção de impurezas e aumento da qualidade. As etapas de purificação são denominadas diafiltração ou diálise.

A diafiltração, consiste em adicionar aos processos de concentração que utilizam membranas de ultra ou nanofiltração, volumes de água pura na quantidade suficiente para a purificação dos compostos que estão sendo concentrados. Para se ter certeza do grau de pureza atingido, um ponto a ser seguido é a concentração de sólidos no composto concentrado durante as adições de água. Desta forma, não há uma quantidade pré-definida de água a ser utilizada. O que torna a diafiltração, quando não planejada adequadamente, responsável por um grande consumo de água com alto teor de pureza.

O enfoque dado em trabalhos anteriores a este, tais como ENDRES, 2016 e SEGUENKA, 2016, voltaram-se para a recuperação dos componentes nutricionais do soro de queijo. No entanto, além da recuperação desses nutrientes, surgiu a necessidade da redução do

consumo de água através da recuperação e reúso, para o processo tornar-se viável. Deste modo, pensar em um sistema de produção onde todas as correntes geradas possam ser recuperadas e aproveitadas, torna-se atraente do ponto de vista sustentável.

O tratamento das águas residuais de laticínios vem sendo estudado através do uso de membranas de osmose inversa. No entanto, a qualidade da água obtida por este tratamento, permitiu o uso restrito à limpeza de superfícies que não entram em contato com produtos alimentícios e abastecimento de caldeiras. Uma vez que as membranas são barreiras imperfeitas, possuem certas limitações na remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular, o que dificulta a redução da demanda química de oxigênio (DQO).

A DQO pode conter vários compostos passíveis de oxidação, como por exemplo, compostos orgânicos de baixo peso molecular. Substâncias como o diacetil (responsável pelo odor de manteiga) e dimetilsulfetos (organossulfurosos), derivados de ácido láctico (L-lactato), permanecem na água após o tratamento por processos de separação e fazem parte da composição da composição orgânica. Estes compostos estão associados ao odor desagradável da água recuperada.

A adsorção com carvão ativado é uma técnica comumente utilizada na remoção de matéria orgânica natural presente em água potável. O incremento desta técnica como uma etapa subsequente ao tratamento da água com membrana de osmose inversa, pode ser aplicada para a remoção destes compostos de menor peso molecular e reduzir a demanda química de oxigênio.

Dentro deste contexto, este trabalho encontra-se inserido na linha de pesquisa de Desenvolvimento de processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos, do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. A proposta desta pesquisa traz consigo uma alternativa para a recuperação das águas residuais das etapas de diafiltração do beneficiamento do soro de leite, pela combinação de osmose inversa seguida de adsorção em carvão ativado, possibilitando a reutilização da água e contribuir para a sustentabilidade hídrica do processo.

Desta forma, os objetivos específicos deste estudo foram:

- a) Avaliar a recuperação das águas residuais através da caracterização físico-química e microbiológica;
- b) Avaliar a qualidade das águas recuperadas através dos padrões físico-químicos e microbiológicos atingidos;
- c) Estimar o volume de água possível de ser recuperado através de um balanço de massa;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BENEFICIAMENTO DE SORO DE LEITE

O soro de leite, soro de queijo ou lactossoro é um subproduto oriundo da produção de queijos. É composto pela fração aquosa que se separa do coágulo formado durante a precipitação da fração proteica do leite (caseínas) (PAGNO et al., 2009; BALDASSO et al., 2011).

Os nutrientes que compõem o soro de leite são classificados em: proteínas solúveis, lactose, vitaminas e sais minerais, o que permite a sua caracterização como um subproduto com potencial de aplicação. O uso mais comum está associado à elaboração de bebidas lácteas. No entanto, o teor de água e a composição nutricional, permitem o emprego de tecnologias para fracionar e concentrar tais compostos com a finalidade de agregar valor ao subproduto e seus derivados (SGARBIERI, 2007, SOUZA et al., 2010, BALDASSO et al., 2011; ALVES, et al., 2014, SMITHERS, 2015; YADAV et al., 2016).

O valor intrínseco dos componentes do soro de leite, principalmente as proteínas, tem sido reconhecido baseado em vários estudos técnico-científicos sobre as suas propriedades nutricionais e funcionais (SGARBIERI, 2007; SMITHERS, 2015). Por outro lado, enquanto o foco está no fracionamento e purificação das proteínas, a recuperação da lactose também torna-se atraente, pois é o componente majoritário presente no soro. A lactose, assim como a proteína, possui propriedades funcionais de plasticidade, firmeza e sabor leve (SGARBIERI, 2007; SOUZA et al., 2010).

Estas evidências têm servido de suporte para o desenvolvimento de técnicas e/ou processos de recuperação dos componentes deste subproduto, com o intuito de transformá-los em ingredientes que possam ser utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica (BALDASSO et al., 2011; SMITHERS 2015,).

Os principais produtos obtidos pelo processo de beneficiamento de soro de leite incluem: soro de leite em pó desmineralizado, concentrados proteicos (CPS), hidrolisados proteicos (IPS) e permeado em pó (CORREIA et al., 2011).

A dessalinização do soro para sua comercialização pode ser feita com o uso de membranas de nanofiltração, uma vez que são comumente aplicadas para remoção de componentes aos quais as membranas de ultrafiltração não possuem seletividade, como é o caso da lactose e sais minerais (CUARTAS; URIBE et al., 2009).

Os concentrados proteicos possuem um teor de proteínas que variam entre 35 e 80 %, enquanto que os isolados são a forma mais pura das proteínas presentes no soro, contendo entre 80 e 95 % (BRANS et al., 2006). A recuperação de proteínas com alto grau de pureza, pode ser feita através de ultrafiltração por membranas, onde os compostos de baixa massa molar permeiam através da membrana que retém as moléculas de proteína (BRIÃO; TAVARES, 2007, BALDASSO et al., 2011, BRIÃO; TRAVARES, 2012). A lactose, os sais minerais, oligossacarídeos e os peptídeos passam através da membrana e dão origem ao permeado da ultrafiltração (DALLAS et al., 2014).

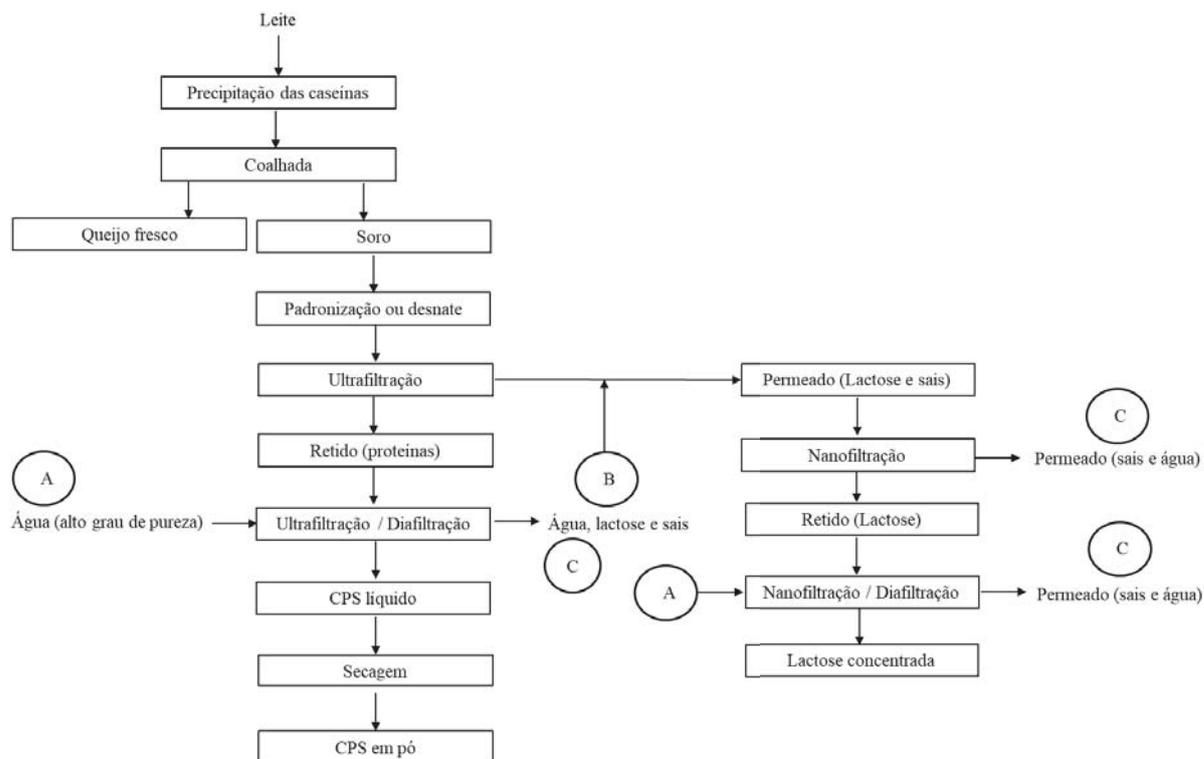
O permeado de ultrafiltração, possui uma demanda biológica entre 30.000 – 40.000 mg.O₂.L⁻¹, que o torna um poluente em potencial e o seu aproveitamento evita o aumento de custos com o tratamento nas estações de efluentes. Assim, este resíduo é comercializado após etapas de secagem e pode ser utilizado para diversos fins como: bebidas, produtos de panificação, isolamento de componentes como a lactose (ATRA et al. 2005, ZACARCHENCO et al., 2012). No entanto, novas tecnologias têm sido desenvolvidas, utilizando nanofiltração para purificação e concentração da lactose, componente majoritário do soro de leite (ATRA et al., 2005, SOUZA et al., 2010, SMITHERS, 2015, ALMEIDA et al., 2015).

A obtenção de concentrados de proteínas e lactose com alto grau de pureza está associada à etapas de diafiltração, que ocorrem em conjunto com os processos de ultra e nanofiltração. (HABERT et al., 2006; BALDASSO et al., 2011; SEGUENKA, 2016). A diafiltração é utilizada quando se deseja purificar um determinado soluto de uma solução, onde os contaminantes são compostos de dimensões menores do que as do soluto de interesse. Assim, os contaminantes vão sendo eliminados no permeado, enquanto a membrana retém o soluto de interesse. Ou seja, o processo de diafiltração pode ser considerado como uma “lavagem” do soluto (HABERT et al., 2006).

Nas etapas de diafiltração, é utilizada água com alto grau de pureza na mesma proporção do volume de soro alimentado ao processo. Esta etapa é repetida quantas vezes for necessário para purificar o composto concentrado. Assim, este fator torna-se preocupante ao considerarmos altos volumes de soro a serem processados (HABERT et al., 2006, BALDASSO et al., 2011, ZACARCHENCO et al., 2012, PAULEN et al., 2013).

A Figura 1 apresenta um fluxograma adaptado da recuperação dos nutrientes do soro de leite com o uso de ultrafiltração e nanofiltração, e das correntes geradas.

Figura 1 - Fluxograma adaptado da recuperação dos nutrientes do soro de leite com o uso de ultrafiltração e nanofiltração, e das correntes geradas.



Fonte: adaptado de Zacarchenco (2012) e Seguenka (2016).

As águas residuais desse tipo de indústria (correntes C) mostram composição variável, muitas vezes contendo diferentes concentrações de matéria orgânica (proteínas, carboidratos e lipídeos), sólidos em suspensão, óleos ou gorduras, sais monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^-), bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) e fósforo (P^{3+}) (VOURCH et al., 2008, ANDRADE et al., 2014, SUÁREZ; RIERA, 2015, SKOU et al., 2017).

As correntes C geradas no processo (Figura 1) consideradas como resíduo, são compostas por: água, sais e 0,1 a 0,3% de lactose. Esta composição, torna possível que esta corrente seja reciclada ou reutilizada para fins de limpeza e irrigação, ou ao menos, permite o despejo direto para o tratamento de efluentes (ATRA et al., 2005).

Desta forma, faz-se necessário o uso de técnicas que permitam a recuperação de águas residuais com tal característica. O reúso do permeado de membranas de osmose inversa é uma técnica atraente para a indústria de beneficiamento de soro de leite, porém para garantir o uso seguro, a qualidade da água deve ser garantida.

2.2 REÚSO DE ÁGUA

Os estabelecimentos processadores de alimentos são responsáveis por um elevado consumo de água. As indústrias de laticínios, por exemplo, geram uma quantidade estimada de 0,2 a 10 litros de água por litro de leite processado (CHOLLANGI; HOSSAIN, 2007, VOURCH et al., 2008, CASSANO et al., 2015). O uso de água está associado à etapas de produção, limpeza, pasteurização, refrigeração e geração de vapor (SARKAR et al., 2006, VOURCH et al., 2008, ANDRADE et al., 2015, SUÁREZ; RIERA, 2015).

Vourch et al., (2008), ao avaliar o uso de águas recicladas em 11 laticínios franceses, identificou que: em 7 destes são utilizados 30-375 m³/dia de vapor condensado tratado com osmose inversa e adsorção para alimentação de caldeira; em 5 plantas são utilizados 70-370 m³/dia de vapor condensado recuperado para recirculação em sistema de refrigeração; em aproximadamente metade das plantas 30-700 m³/dia de vapor condensado são utilizados para sistema de limpeza CIP e em enxágues intermediários; em 5 plantas são utilizados 8-250 m³/dia de vapor condensado para limpeza de pisos externos, caminhões e tanques isotérmicos dos caminhões. Com base nestes dados, percebe-se que em empresas onde não existe a prática de reúso de água, os volumes citados anteriormente correspondem ao consumo de água potável para tais necessidades. Ou seja, utiliza-se água potável para fins onde a potabilidade não é extremamente requerida.

O contexto global de disponibilidade de água e aumento dos custos com o consumo e tratamento de águas residuais, demanda a aplicação de técnicas para recuperação e reutilização. Deste modo, o volume de uso deste recurso natural e efluente gerado pode ser minimizado com o uso dos processos de separação por membranas (VOURCH et al., 2008, SUÁREZ et al., 2015, SKOU et al., 2017).

De acordo com Mierzwa e Hespanhol (2005): “reúso é a utilização dos efluentes tratados nas perspectivas estações ou unidades de tratamento, ou ainda, o uso direto de efluentes em substituição à fonte de água normalmente explorada.”. O uso desta prática reduz o consumo de água captada e a geração de efluentes, e muitas vezes, a qualidade dos efluentes tratados assemelha-se ou torna-se superior ao da água potável.

A prática de reúso pode ser implantada de duas maneiras:

- a) *reúso direto*: quando o efluente gerado é diretamente utilizado em alguma parte do processo, pois suas características são compatíveis com o padrão da água utilizada;
- b) *reúso indireto*: consiste na utilização de efluentes já submetidos a um processo de tratamento;

O uso dos processos de separação por membranas vem sendo amplamente avaliado na recuperação de águas residuais de condensados de etapas de concentração e secagem de leite e soro de leite, para reúso direto ou indireto na indústria de laticínios (BALLANEC et al., 2002, VOURCH et al., 2005; VOURCH et al., 2008; RIERA et al., 2013; SUÁREZ; RIERA, 2015, TUREK et al., 2016, SKOU et al., 2017). O campo de aplicação das águas residuais pode ser ampliado, uma vez atingidos os padrões de água potável após o tratamento. O consumo de água potável pode ser reduzido através do uso de águas de processo, como permeados de membranas e condensados de vapor. No entanto, os mais importantes riscos de qualidade da água reciclada estão relacionados à presença de bactérias e matéria orgânica (VOURCH et al., 2008, HUANG et al., 2015, SKOU et al., 2017).

A recuperação das águas residuais a partir de membranas de osmose inversa oferece vantagens como: altas taxas de recuperação, economia de espaço, redução de dosagem de produtos químicos no tratamento de efluentes e consiste em um sistema de operação simples e pode ser adaptado de modo contínuo aos processos de ultrafiltração e nanofiltração (SUÁREZ; RIERA, 2015). Entretanto, um fator a ser considerado é a limitação das membranas frente a retenção de matéria orgânica.

Seguenka (2016), provou que é possível a recuperação por osmose inversa dos permeados de nanofiltração e águas de diafiltração de proteína e lactose concentradas a partir do soro de leite, reduzindo em 92 e 96% a concentração de sais (sódio, potássio, magnésio e cálcio), 70 % e 73 % de cor, 82 % e 80 % de turbidez e 49 % e 70 % de matéria orgânica.

Suárez et al. (2014), utilizaram duas etapas de osmose inversa para tratamento de condensado do processo de pasteurização UHT e obtiveram uma redução de 86,8% de DQO e os valores permaneceram acima de 10 mg/L. Seguenka (2016) obteve, um residual de DQO em torno de 26,54 mg/L para permeados de diafiltração de proteína e lactose concentradas, após filtração por osmose inversa.

Vourch et al. (2005) avaliaram o desempenho de membranas de nanofiltração e osmose inversa no tratamento de águas residuais de laticínios simuladas com composições variáveis gordura, DQO, condutividade e pH. Ao final do estudo detectaram que, a água tratada por osmose inversa apresentou melhor qualidade. Contudo, o padrão de água atingido foi o mesmo das águas de vapor condensado, contendo um residual de DQO e COT que permite o uso restrito à esta finalidade.

O carbono orgânico total é um parâmetro que indica toda a matéria orgânica presente em uma amostra. Vourch et al., (2008) verificou a presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular como: acetona, acetoína, lactato e etanol, em amostras de condensado de vapor

provenientes da concentração de leite integral, leite desnatado e secagem de soro de leite. E relacionou com o teor de COT verificado nas mesmas. A presença destes compostos, mesmo que em quantidades menores, foi verificada também nos condensados de vapor após o tratamento com membrana de osmose inversa.

A qualidade das águas residuais de laticínios recuperadas com membrana de osmose inversa, mantém-se estável sob estocagem a temperatura ambiente por aproximadamente 5 dias. No entanto, a presença de micropoluentes orgânicos como o lactato, contribuem para a acidificação da água e redução do pH inicial de aproximadamente 6,8 para 4,5 (VOURCH et al., 2008).

O lactato é um isômero do ácido láctico, o qual pode ocorrer a partir de duas vias: fermentativa ou síntese química. A última resulta em uma mistura racêmica de L-lactato e D-lactato (EŞ, 2018). Durante a produção de queijos, ocorre a formação de ácido láctico pela via fermentativa. No entanto, a acidificação da matéria prima (leite in natura), causada pela carga microbiana inicial ou por condições inadequadas de conservação, contribuem para o desenvolvimento de ácido láctico. Tais compostos apresentam o grupo funcional C=OH, que conferem odor característico de rancidez às amostras de água.

Da mesma forma que no leite, o parâmetro acidez possui influencia na qualidade do soro lácteo. Uma vez que, ao ser processado fora dos parâmetros de qualidade exigidos pela legislação, ou com suas características no limite máximo do aceitável, implicará em produtos com características sensoriais e físico-químicas afetadas do ponto de vista da qualidade. Estes fatores irão interferir, conseqüentemente, nas características das águas residuais do processamento do soro de leite.

Uma maior qualidade das águas residuais recuperadas é possível através da inclusão de uma etapa posterior de tratamento das águas residuais após o uso da membrana de osmose inversa, que possibilite a remoção destes micropoluentes. Nesse contexto, algumas metodologias vêm sendo testadas para melhorar a qualidade das águas recuperadas de efluentes por osmose inversa, como a combinação de OI/Eletrodiálise (PÉREZ et al., 2010), OI/Fotoxidação (BAGASTYO et al., 2011) e OI/Fotocatálise (ZHOU et al., 2011). No entanto, os resultados obtidos apontaram residual de matéria orgânica e DQO que limitam o uso das águas recuperadas. De fato, é interessante pensar em um tratamento adicional como forma de “polimento” dessas águas recuperadas a fim de torná-las aptas ao reúso.

A adsorção com carvão ativado é uma técnica utilizada na remoção de matéria orgânica natural presente em água potável (QI; SCHIDEMAN, 2008, VELTEN et al., 2011, KOROTTA-GAMAGE; SATHASIVAN, 2017). O emprego do tratamento da água através de adsorção por

carvão ativado, possibilita a remoção de compostos orgânicos que não foram removidos por processos físicos (MIERZWA; HESPANHOL, 2005, VELTEN et al, 2011). O carvão ativado, é um material adsorvente de simples aplicação, possui a possibilidade de regeneração e pode ser aplicado em sinergia com outras tecnologias (ALTMANN et al, 2014).

A literatura reporta que Kegel et al. (2010), aplicaram membranas de osmose inversa seguida de adsorção com carvão ativado no tratamento de águas superficiais e obtiveram a remoção de 99% dos micropoluentes orgânicos presentes na água de abastecimento urbano.

A possibilidade de unir a técnica da membrana de osmose inversa com a operação de adsorção com carvão ativado, pode ser uma alternativa para o tratamento das águas residuais resultantes do processo de beneficiamento do soro de leite. Uma vez que, a redução da emissão de efluentes e a reutilização da água, torna-se primordial para que se alcance o desenvolvimento de um sistema produtivo com gestão de resíduos sustentável. Logo, o desafio está em alcançar padrões de qualidade das águas residuais recuperadas, de modo que seu uso possua maior amplitude.

2.2.1 Qualidade da água de reúso

A legislação brasileira não prevê parâmetros de qualidade para água de reúso, que possa entrar em contato com alimentos ou ser considerada apta ao consumo humano. Porém, para que esta possa entrar em contato com alimentos ou superfícies de preparo, deve possuir qualidade superior ou igual a da água potável. A Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, dispõe sobre os padrões de potabilidade da água definidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrão de potabilidade de água

Padrões Físico-Químicos	
Turbidez	≤ 5 NTU
Cor aparente	15 HZ
pH	6,0 – 9,5
Dureza total	500 mg/L
Gosto e odor	Intensidade 6
Sólidos dissolvidos totais	1000 mg/L
Padrões Microbiológicos	
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 mL
Coliformes totais	Ausência em 100 mL

Fonte: Adaptado de Portaria de Consolidação nº 5, do Ministério da Saúde.

Os parâmetros de DQO, carbono orgânico total (COT) e condutividade, não são contemplados pela legislação, porém são de grande importância para avaliar se a água recuperada pode ser reutilizada no processo de diafiltração. A presença de matéria orgânica e DQO indicam que há resíduos de compostos orgânicos (lactose, peptídeos e ácidos graxos), os quais reduzem a qualidade da água durante o armazenamento, e a condutividade é elevada quando há presença de sódio, potássio, magnésio e cálcio (VOURCH et al., 2005; RIERA et al., 2013).

A concentração de matéria orgânica e o carbono orgânico total não são estabelecidos pela legislação brasileira. No entanto, a Diretriz Europeia 98/83/EC prevê um limite máximo de 5,0 mg.L⁻¹, em águas de abastecimento urbano.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency – EPA), reconhecendo a necessidade de fornecer orientação nacional sobre regulamentos de reutilização de água e planejamento de programas, desenvolveu diretrizes abrangentes e atualizadas de reutilização de água. Segundo as diretrizes, o reúso de água na indústria de alimentos e bebidas pode ser aplicado às etapas de limpeza e saneamento, resfriamento, geração de vapor, transporte e limpeza de produtos. A Tabela 2, apresenta a sugestão de parâmetros de qualidade da água de acordo com o tipo de reúso.

Tabela 2 - Características para águas de reúso, segundo Environmental Protection Agency – EPA

Parâmetros	Torres de resfriamento	Reúso direto em reservatórios de água superficiais
	Concentrações	
Coliformes fecais (UFC/100 ml)	≤ 200	Ausência
pH	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5
DBO (mg.L ⁻¹)	≤ 30,0	NE
Sólido suspenso total (mg.L ⁻¹)	≤ 30,0	NE
Cloro residual livre (mg.L ⁻¹)	1	1
Turbidez (NTU)	NE	≤ 2
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	NE	≤ 2

Fonte: adaptado de EPA, 2012.

As tabelas acima citadas, demonstram que não há um parâmetro para águas recuperadas que possam ser utilizadas na indústria alimentícia. Neste contexto, nota-se a relevância de pesquisas que comprovem a possibilidade destas águas atingirem padrões de qualidade potáveis e que possam servir de embasamento para a elaboração de parâmetros legais para este tipo de água. Assim, será possível pensar em processos de produção de alimentos voltados à práticas sustentáveis dentro de sua integralidade.

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

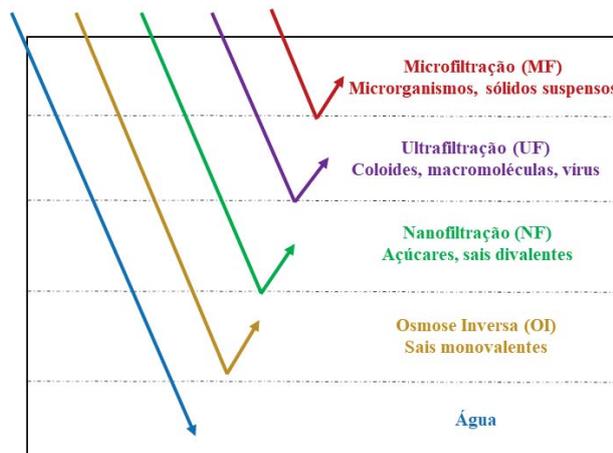
Os desenvolvimentos significativos das tecnologias de separação por membranas iniciaram em 1960 e muitos foram os avanços até então. Estas tecnologias, possuem diversas aplicações como: purificação de água e produtos lácteos, dessalinização de água do mar, recuperação de águas residuais, produção de bebidas, recuperação de componentes como proteínas. Muitas são as contribuições dos processos de separação por membranas para o desenvolvimento tecnológico, uma vez que ampliaram a capacidade de reestruturar processos de produção, proteção do meio ambiente e da saúde pública e fornecem novas tecnologias para um crescimento sustentável (BRIÃO; TAVARES, 2007; TAMINE, 2013, HEYANG; ZHEN, 2015, GOH et al., 2016;).

As membranas são caracterizadas como barreiras semisseletivas ou semipermeáveis. A performance da membrana é caracterizada pela retenção de espécies dissolvidas (moléculas ou íons), dispersas (coloides) ou suspensas (partículas) e pelo fluxo de permeado (HANKINS; SINGH, 2016). A corrente permeada é constituída por componentes que possuem dimensões menores que os poros da membrana, permitindo a passagem. A corrente retida ou concentrada por sua vez, é composta pelos componentes com dimensões maiores às dos poros da membrana (HABERT, et al., 2006).

A capacidade seletiva das membranas está associada ao tamanho da espécie e os tamanhos dos poros da membrana, como é o caso das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

A Figura 2 apresenta a técnica de filtração utilizada e a rejeição.

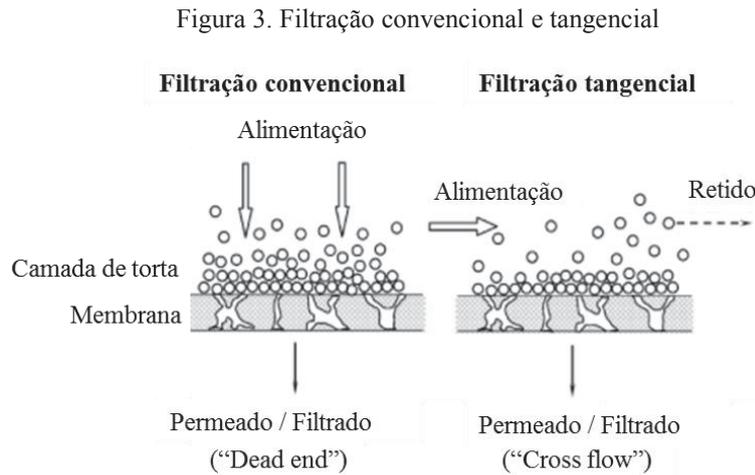
Figura 2 - Técnica de filtração utilizada e rejeição.

	Tamanho do poro	Pressão
 <p>Microfiltração (MF) Microorganismos, sólidos suspensos</p>	> 0,1 μm	1- 3 bar
<p>Ultrafiltração (UF) Coloides, macromoléculas, vírus</p>	0,1 μm a 2 nm	3 – 10 bar
<p>Nanofiltração (NF) Açúcares, sais divalentes</p>	< 2 nm	10 – 40 bar
<p>Osmose Inversa (OI) Sais monovalentes</p>	densa	10 – 80 bar
<p>Água</p>		

Fonte: Adaptado de Tamine (2013).

A passagem das espécies químicas através das membranas de filtração, ocorre devido a aplicação de gradientes de pressão, concentração, temperatura e potencial elétrico. Assim, os processos de separação por membranas podem ser operados em dois modos básicos: filtração convencional (*dead-end*) ou tangencial (*cross flow*), como apresentado na Figura 3 (HABERT et al., 2006, TAMINE, 2013).

A Figura 3 apresenta o mecanismo de filtração convencional e tangencial.



Fonte: Adaptado de Tamine (2013).

O fluxo no qual a solução escoou pela membrana pode ser apresentado da seguinte maneira pela Equação 1:

$$J = \frac{1}{\mu \cdot R_m} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

sendo:

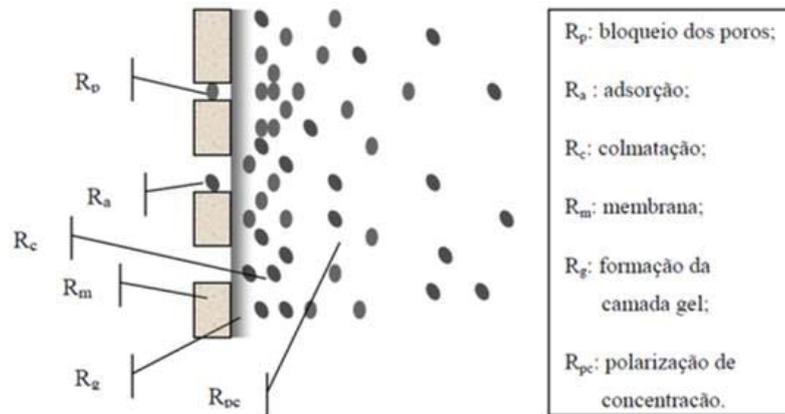
μ = viscosidade da solução

R_m = resistência ao transporte através da membrana

À medida em que a solução é concentrada, o fluxo do permeado diminui. Isso ocorre devido à resistência à transferência de massa através da membrana. O esquema da resistência total (R_T), explica a resistência apresentada pela membrana, onde o bloqueio de poros, a adsorção nos poros da membrana, a camada gel e a concentração de polarização, são parcelas que, somadas, resultam na oposição ao movimento do permeado.

A Figura 4 apresenta o modelo das resistências.

Figura 4. Modelo das resistências



Fonte: Mulder (1996).

A resistência total é em geral atribuída a três parcelas, conforme a Equação 2 (BRIÃO; TAVARES, 2007):

$$R_t = R_m + R_{pc} + R_c \quad (2)$$

O termo R_m apresenta a resistência à permeação da membrana. Ao se realizar testes com água pura, é possível determinar R_m , de modo que R_{pc} e R_c se tornem nulos.

O fator de concentração (FC) é um fator limitante do processo, pois está diretamente ligado ao fluxo de permeado. Esta variável indica a redução de fluxo à medida que a solução é concentrada.

Atra et. al (2005), define a FC conforme a Equação 3:

$$FC = \frac{V_O}{V_R} = \frac{V_O}{(V_O - V_P)} \quad (3)$$

Onde:

V_O = Volume inicial de alimentação (L)

V_R = Volume do retido (L)

V_P = volume do permeado (L)

A taxa de recuperação é um parâmetro que determina a eficiência do processo de filtração e está diretamente relacionada ao FC, conforme mostra a Equação 4, proposta por Suárez et al. (2014).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{FC - 1}{FC} \times 100 \quad (4)$$

2.3.1 Problemas que afetam o fluxo do permeado

O fluxo das membranas pode ser afetado por um fenômeno denominado polarização por concentração, que ocorre devido ao acúmulo de soluto sobre a interface da membrana. Os solutos dissolvidos total ou parcialmente na solução de alimentação e sob pressão, entram em contato com a superfície da membrana por transporte convectivo. O solvente e as partículas com dimensões menores que os poros da membrana permeiam por ela, enquanto que os solutos com peso molecular maior ficam retidos na superfície. Neste fenômeno ocorre um aumento da concentração de solutos na interface da membrana, o qual é superior à concentração da solução que está sendo filtrada (MULDER, 1991; BALDASSO, 2008).

Na filtração convencional, a solução escoia perpendicularmente através da superfície da membrana, que resulta na deposição de retidos sobre a superfície da membrana, formando fenômeno de polarização por concentração. Por isso, opta por se utilizar o método tangencial de filtração, pois desta forma o fluxo da solução alimentada escoia tangencialmente à superfície da membrana e o permeado escoia através na membrana na direção perpendicular. A filtração tangencial associada à forças de pressão e vazão de alimentação diminuem a deposição de compostos na superfície da membrana (HABERT et al., 2006, TAMINE, 2013).

A polarização por concentração é reversível. No entanto, quando o estado estacionário é atingido, o fluxo através da membrana é menor quando comparado ao inicial. Porém, não diminui mais no decorrer do processo e cessa quando este deixa de operar. Quando um declínio de fluxo é observado, mesmo após a fase estacionária, é decorrente de outro fenômeno denominado *fouling* (MULDER, 1996).

Incrustações ou *fouling* também são comuns e podem ser causadas por adesão de microrganismos e formação de camada de gel, neste caso ocorre a deposição de partículas coloidais e moléculas orgânicas e inorgânicas na interface da membrana. Este fenômeno inclui adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta, e são mais comuns nas membranas de micro e ultrafiltração (MULDER, 1996, HABERT et al., 2006).

A ocorrência do *fouling* pode ser diminuída através do aumento da velocidade tangencial de vazão do líquido, a qual promove turbulência. A agitação causada auxilia no arraste de uma parte dos sólidos acumulados na superfície da membrana, permitindo um aumento da taxa de permeação (BALDASSO, 2008).

2.3.2 Osmose inversa (OI)

As membranas de osmose inversa são comumente de característica densa assimétrica e a abertura dos poros são menores que 2 nm, o que confere seletividade frente à solutos de baixo peso molecular. Em geral, a ordem de seletividade para cátions segue: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ e para ânions: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- = \text{F}^-$. Com este tipo de membranas a dessalinização de água tornou-se um processo potencialmente prático, e dentro de poucos anos, as pequenas plantas de demonstração foram instaladas. No processo, a água pressurizada contendo sais dissolvidos é alimentada à membrana, onde os sais ficam retidos em sua estrutura enquanto que a água escoou como permeado de baixa pressão (BAKER, 2006, HABERT et al., 2006, TAMINE, 2013).

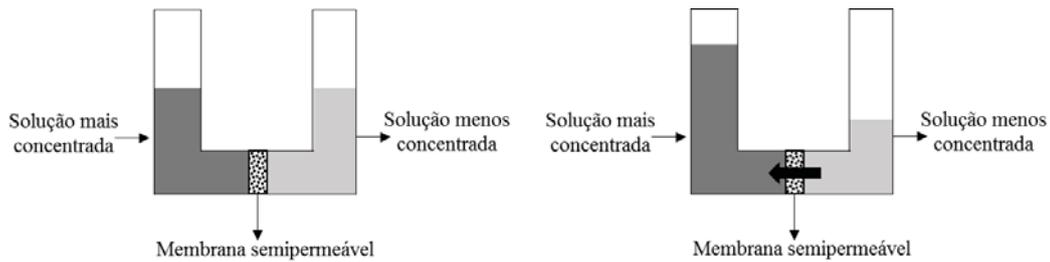
O processo pelo qual as membranas de osmose inversa operam assemelha-se ao mecanismo osmótico, o qual considera o gradiente de concentração dos solutos. No entanto, é necessária a aplicação de pressão maior que a pressão osmótica, sobre a solução com maior concentração, para que possa haver a separação.

2.3.3 Mecanismo de operação das membranas de OI

O processo de osmose ocorre quando duas soluções com diferentes concentrações são colocadas em um mesmo recipiente separados por uma membrana semipermeável. A transferência do solvente puro para a solução mais concentrada ocorre espontaneamente, até que ocorra o equilíbrio osmótico (Figura 5).

A Figura 5 apresenta o mecanismo de fluxo osmótico.

Figura 5. Mecanismo de fluxo osmótico



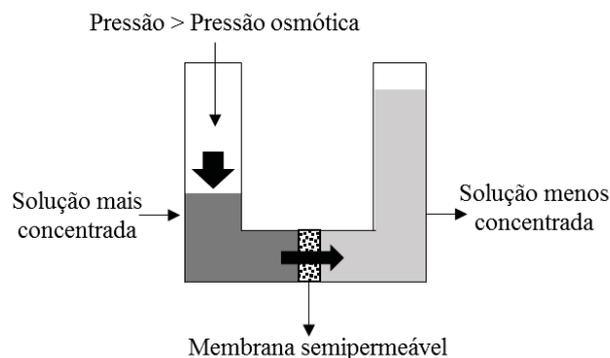
Fonte: adaptado de Tamine (2013).

Quando o equilíbrio osmótico é atingido, é possível chegar a uma situação onde a queda do potencial químico do solvente devido à presença do soluto é equivalente ao aumento do potencial químico, devido ao aumento de pressão no sistema. Nesse caso, não há mais força motriz para o transporte do solvente no sentido do solvente puro para solução, ou da solução diluída para a concentrada (HABERT et al. 2006; TAMINE, 2013).

No mecanismo da osmose inversa é necessário aplicar uma pressão, que seja superior à pressão osmótica, sobre a solução mais concentrada, conforme demonstrado na Figura 6. Deste modo, a fração mais concentrada será forçada a passar pela membrana semipermeável para a solução menos concentrada, onde os compostos ficam retidos na membrana e um permeado com baixa concentração de solutos é alcançado (HABERT, et al. 2006; TAMINE, 2013).

A Figura 6 apresenta um esquema do fluxo de osmose inversa.

Figura 6. Fluxo de osmose inversa



Fonte: adaptado de Tamine (2013).

Para Habert et al. (2006), a pressão osmótica é uma propriedade associativa entre a sua intensidade e o número de íons, moléculas ou partículas presentes na solução. Portanto, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de solução de solutos de baixa massa molar será muito maior do que as de soluções de macromoléculas ou suspensões. Por esta razão, as pressões mais comuns aplicadas nas operações com membranas de OI na recuperação de

águas residuais variam entre 10 e 20 bar (VOURCH et al., 2008, SUÁREZ et al., 2014, SUÁREZ; RIERA, 2015, SEGUENKA, 2016).

A pressão de funcionamento tem um impacto direto no fluxo de permeado, enquanto que a velocidade tangencial minimiza a polarização de concentração na corrente de retido, que tem um impacto sobre o fluxo de permeado e a eficiência de separação (BRIÃO et al., 2014).

A aplicação dos processos de separação por membranas possui vantagens de seletividade, economia de energia, facilidade de escalonamento e simplicidade de operação. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento em uma planta podem ser obtidos em laboratório e ser reproduzidos em escala industrial (HABERT et al., 2006, VOURCH et al., 2008, TAMINE, 2013).

Dentre os processos de separação por membranas, a osmose inversa é um método que vem ocupando um amplo espaço na recuperação de águas residuais e tratamento de água potável. Suárez et al. (2014), após avaliar a qualidade de condensado do processo de pasteurização UHT, recuperado com membrana de osmose inversa, afirmam que este método é o mais eficaz e assegura a qualidade da água.

Vourch et al. (2008), avaliou o tratamento de condensados de vapor provenientes da concentração de leite integral, leite desnatado e secagem de soro de leite através de membranas de osmose inversa, e obteve valores de carbono orgânico total (COT) igual a $6,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para o permeado obtido. No entanto, ao observar a qualidade destas águas após um período de estocagem de 5 dias, identificou uma redução do pH inicial de 6,5 para aproximadamente 4,5. A acidificação da água ocorreu devido à presença de moléculas de baixo peso molecular (lactato e etanol), resultante da degradação de resíduos de lactose. Tais compostos permanecem presentes, devido à baixa rejeição da membrana de osmose inversa frente à compostos orgânicos de baixo peso molecular.

Os poluentes orgânicos presentes nas águas residuais são geralmente componentes hidrofóbicos, os quais possuem uma maior afinidade frente as membranas de osmose inversa. Isso faz com que sejam adsorvidos e fragmentados mais facilmente pela membrana, contribuindo para o aumento do transporte através destas e conseqüentemente, uma menor rejeição (KIMURA et al., 2003).

O acréscimo de uma etapa subsequente de polimento das águas recuperadas com membranas de osmose inversa torna-se então necessária, para a remoção destes compostos de baixo peso molecular, responsáveis pela redução do tempo de vida útil dessas águas. A operação de adsorção utilizando carvão ativado, por exemplo, é comumente utilizada na remoção de poluentes orgânicos de baixo peso molecular e odor em água potável (QI; SCHIDEMAN, 2008,

VELTEN et al., 2011, KOROTTA-GAMAGE; SATHASIVAN, 2017) e apresenta-se como uma alternativa de tratamento.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação utilizada para diversos fins, tanto na área acadêmica quanto na área industrial. Um exemplo clássico da aplicação na indústria, é o uso para a remoção de cloro presente na água potável, com o intuito de reduzir os danos que podem ser causados aos equipamentos, devido à presença de cloro na água. Para isso, geralmente utiliza-se uma coluna contendo carvão ativado como material adsorvente.

A operação de adsorção é um processo espontâneo do ponto de vista da termodinâmica, que ocorre na superfície entre o soluto presente no líquido que está sendo tratado, e a superfície de uma fase sólida na qual o soluto fica acumulado. O material a ser adsorvido é denominado adsorvato, enquanto que o material sobre o qual o soluto é depositado denomina-se adsorvente. A migração dos componentes de uma fase para outra, ocorre através da diferença entre o potencial químico entre o líquido tratado e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

O adsorvente é composto por micropartículas empacotadas em um leito fixo através do qual passa a fase líquida alimentada. Este processo ocorre continuamente até que não haja mais transferência do adsorvato para o adsorvente, ou seja, o processo entra em equilíbrio. Deste modo, quanto maior for a superfície do adsorvente, maior será a eficiência de adsorção (RUTHVEN, 1984).

As operações de adsorção podem ser distinguidas em física e química, de acordo com as forças envolvidas. As forças de adsorção física consistem em forças intermoleculares (forças de Van der Waals), propriedade fundamental de toda matéria, complementadas por contribuições eletrostáticas, fator determinante para adsorventes polares. A adsorção física independe da propriedade de atração da molécula do adsorvente e do adsorvato e a troca de elétrons não ocorre durante este tipo de adsorção. As moléculas do adsorvato são ligadas ao adsorvente por forças de Van der Waals fracas. Quando ocorre a adsorção física, as moléculas do adsorvato atingem a superfície do adsorvente e a força residual, resultante do desequilíbrio entre as forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, forma um campo de força que atrai e aprisiona a molécula (RUTHVEN, 1984, ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

A adsorção química, possui um grau de força maior e envolve transferência ou partilha de elétrons, do mesmo modo como ocorrem as ligações químicas (KOUYOUMDJIEV, 1992). Na adsorção química o processo é frequentemente irreversível, pois ocorre a substituição do

sólido e a substância adsorvida, enquanto que na adsorção física há apenas uma atração entre as moléculas. Estas duas formas interagem durante a adsorção. No entanto, dificilmente é possível distingui-las (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

São vários os tipos de materiais adsorventes encontrados comercialmente, como: a sílica gel, alumina ativada e carvão ativado. Entre os materiais mais recentes estudados, citam-se os aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. Porém, cada um possui suas características específicas, as quais levam a diferenças significativas nas propriedades de adsorção.

Os sistemas de Carvão Ativado Granular (CAG), demonstram ser um eficiente sistema utilizado na remoção de compostos orgânicos. Seu uso mais comum está associado à remoção de componentes que conferem gosto e odor à água, pesticidas e matérias orgânicas dissolvidas (CHOWDHURY et al, 2013). O modo de operação aplicado com maior frequência na indústria utiliza uma coluna empacotada com o adsorvente de forma que seja fixa, por onde a mistura irá percolar, adsorvendo ou removendo um ou mais componentes da mistura. Decorrido um determinado tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, a coluna atingirá uma saturação, sendo necessária a troca ou regeneração (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

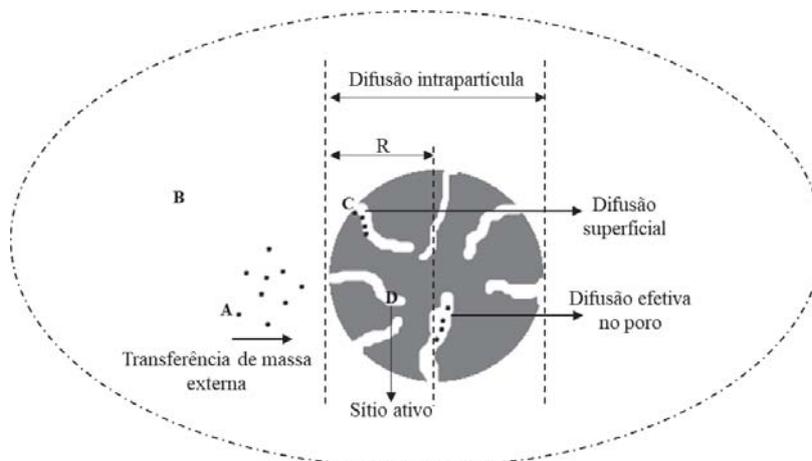
O modo como ocorre a operação de adsorção é definido pela cinética de adsorção. A qual consiste na velocidade com que os adsorventes são adsorvidos pelo material adsorvente, até atingir o equilíbrio. Porém, o equilíbrio não ocorre instantaneamente, pois a taxa de adsorção é limitada pelo mecanismo de transferência de massa e pelas propriedades do adsorvente e do adsorbato (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

2.4.1 Cinética de adsorção

Em uma operação de adsorção, o mecanismo de transferência de massa ocorre em três etapas: transferência de massa externa, difusão intrapartícula e adsorção em sítios ativos (DOTTO et al., 2017)

A Figura 7 apresenta uma partícula de adsorção e as fases de transferência de massa durante o processo de adsorção.

Figura 7 - Representação esquemática de uma partícula de adsorção e o processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Dotto et al. (2017).

A transferência de massa entre o soluto e o líquido (A-B) e a adsorção entre o soluto e os sítios ativos (D) ocorre de forma espontânea. As moléculas presentes na fase líquida são transferidas para a superfície adsorvente (B-C), também através de transferência de massa. A difusão no volume efetivo dos poros descreve o transporte do adsorvato (moléculas / íons) na fase líquida dentro da partícula. Finalmente, a adsorção em sítios ativos é relativa à interação do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. Neste contexto, os modelos de transferência de massa difusional são construídos com base nas três etapas consecutivas acima mencionadas: transferência de massa externa, difusão intrapartícula (difusão efetiva de volume de poros, difusão superficial ou uma combinação de ambos os mecanismos) e adsorção em um sítio ativo, e eles representam realisticamente a cinética de adsorção (DOTTO et al., 2017).

A operação de adsorção depende de vários fatores, como por exemplo a natureza do adsorvente, os grupos funcionais presentes na sua superfície, a densidade, o tamanho e distribuição dos poros (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

2.4.2 Fatores de interferência

2.4.2.1 Área superficial

O tamanho da área superficial tem influência no processo de adsorção. A capacidade de adsorção é maior com o aumento deste fator. Contudo, uma área de superficial grande em um volume limitado provoca o surgimento de um grande número de poros de tamanho pequeno. O tamanho dos microporos também é fator limitante, uma vez que determina a capacidade de o soluto acessá-lo (VETTER et al., 2007; ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

2.4.2.2 *Características físico-químicas*

As características físico-químicas do adsorvente são muito importantes. Em geral, o grau de adsorção é maior com o aumento do peso molecular e o número de grupos funcionais presentes na superfície. O grau de solubilidade do soluto também é fator de interferência, pois a alta solubilidade do soluto no solvente faz com que as forças de atração entre eles sejam maiores que as forças de atração entre o soluto e o adsorvente (ÇEÇEN; AKTAS, 2012, CHOWDHURY et al., 2013).

A polaridade do material adsorvente é outro fator de importância. Uma vez que, solutos polares serão mais fáceis adsorvidos por adsorventes polares e a mesma regra serve para solutos e adsorventes apolares (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

A extensão da ionização na superfície do carvão ativado é determinada pela dissociação entre grupos ácidos e bases fracos. Os íons de hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos pelo material adsorvente. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares entre a solução onde se encontra o soluto, a presença de íons na solução pode influenciar no processo (SCHNEIDER, 2008; ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

Agrupamentos iônicos são melhores adsorvidos nessas condições. A presença de grupos substituintes na superfície, também afetam a capacidade de adsorção do material, principalmente quando se trata de compostos orgânicos. A posição destes agrupamentos e o arranjo espacial definem o grau de adsorção do adsorvente (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

A porosidade é a característica mais importante do adsorvente, pois adsorção nos poros internos do material adsorvente depende muito da acessibilidade. O número de poros, o formato e o tamanho definem a capacidade de adsorção do adsorvente. O processo de adsorção inicia através dos macroporos, os quais servem como canal de acesso aos poros menores (mesoporos e microporos) (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

2.4.2.3 *pH*

As moléculas orgânicas carregadas negativamente são melhores adsorvidas a valores de pH acima de 7,0, as carregadas com íons positivos necessitam de pH abaixo deste valor. Enquanto que moléculas orgânicas neutras, são adsorvidas em uma faixa de pH neutro, às citadas anteriormente. Em geral, a adsorção em fase líquida de poluentes orgânicos melhora com o decréscimo dos valores de pH, ou seja, abaixo de 6,0. Isto resulta da neutralização das

cargas negativas na superfície do carvão, que reduzem os obstáculos da difusão e conduzem a um maior número de sítios ativos, facilitando a adsorção (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

2.4.2.4 Temperatura

As reações de adsorção são exotérmicas e com isso, um aumento da temperatura diminui a capacidade de adsorção. Por outro lado, como são reações que ocorrem na ordem dos calores de condensação, variações de redução na temperatura não interferem no processo (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

O primeiro passo para um sistema de adsorção eficiente, é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, capacidade, durabilidade e disponibilidade. O carvão ativado é um exemplo de material adsorvente utilizado para diversas finalidades, tanto em tratamento de gases quanto de líquidos (CHOWDHURY et al., 2013).

2.4.3 Carvão ativado como adsorvente

O carvão ativado é um material de carbono que apresenta elevada porosidade e uma extensa área de material particulado, com capacidade para captar impurezas de gases e líquidos. Este material pode ser obtido através de pirólise, combustão parcial ou decomposição térmica de uma variedade de substâncias carbônicas. A sua forma granular possui uma grande superfície interna e poros pequenos, enquanto que sob forma de pó, os diâmetros dos poros são maiores e as superfícies internas menores (BANSAL; GOYAL, 2005).

Na caracterização do carvão ativado, deve ser considerada a distribuição do tamanho dos poros (Tabela 3), uma vez que tem-se observado uma maior capacidade de adsorção aos tamanhos de poros que correlacionam-se com as dimensões das moléculas do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

A Tabela 3 apresenta as propriedades da partícula de carvão ativado.

Tabela 3-Propriedades da partícula de carvão ativado

Propriedades	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	< 2	2– 50	>50
Volume específico dos poros (cm ³ /g)	0,15 – 0,7	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial (m ² /g)	100 - 1000	10 - 100	0,5 – 2
Massa específica da partícula de carvão (g/cm ³): 0,6 – 0,8			
Porosidade do carvão: 0,4 – 0,6			

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

A adsorção de moléculas pelo carvão ativado está relacionada aos tamanhos de poros e também às características da superfície. O carvão ativado possui microporos com dimensões moleculares menores que 2 nm. A energia de adsorção na superfície destes poros é muito maior, quando comparado ao mesoporo e macroporos, devido à sobreposição de forças de adsorção das paredes opostas dos microporos. Eles fazem parte de 95% da superfície do carvão ativado e são responsáveis pela adsorção de gases e vapor (BANSAL; GOYAL, 2005).

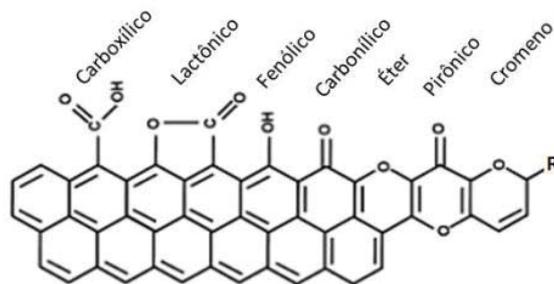
O mesoporo compreende 5% da área superficial do carvão ativado e possui diâmetros entre 2 a 50 nm. Estes poros são caracterizados por formar a condensação capilar entre o adsorvente e o adsorbato. São responsáveis por conduzir o as moléculas do adsorbato para a cavidade dos microporos (BANSAL; GOYAL, 2005).

Os macroporos servem como canal de acesso para as moléculas do adsorbato para as estruturas inferiores (mesoporos e microporos) (BANSAL; GOYAL, 2005).

A superfície do carvão ativado é quase sempre composta por uma grande quantidade de oxigênio e hidrogênio, além de enxofre, nitrogênio e halogênios. Estas estruturas são derivadas carbonização irregular, da ativação ou de tratamentos subsequentes (BANSAL; GOYAL, 2005). Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado (Figura 8) podem interferir na adsorção do adsorbato. Por isso, são passíveis de serem modificados por tratamentos térmicos e químicos para aumentar a capacidade de adsorção do composto que se deseja (RUTHVEN, 1984).

A Figura 8 apresenta os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

Figura 8 - Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado



Fonte: Adaptado de Luz (2012)

Os átomos de oxigênio e hidrogênio encontrados na superfície do carvão são responsáveis pela capacidade de molhabilidade, polaridade, acidez e propriedade físico-químicas como: reações catalíticas, elétricas e químicas. Os grupos superficiais oxigenados ácidos presentes na superfície, estabelecem pontes de hidrogênio entre a água presente na solução e podem formar aglomerados que impedem a passagem das moléculas de adsorção nos microporos. Assim, a ausência de grupos superficiais oxigenados ácidos é favorável para que haja a adsorção de compostos orgânicos presentes na solução, independentemente da polaridade (VILLACANA et al., 2006). Por outro lado, o carvão quimicamente ativado possui uma superfície menos hidrofóbica e mais carregada negativamente. O tratamento químico acrescenta à superfície uma quantidade de grupos funcionais ácidos que realçam a adsorção frente a solutos aromáticos (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

O potencial do carvão ativado e das técnicas de adsorção vem sendo demonstrado em diversos usos, como por exemplo: na remoção de corantes de águas residuais de indústrias têxteis (SANTHI et al., 2010, RECK et al., 2018), remoção de DQO em águas residuais (HUGGINS et al., 2016; THOMPSON et al., 2016); remoção de micropoluentes em água potável (KOVALOVA et al., 2012, HU et al., 2015, MEINEL et al., 2016, ZIETZSCHMANN et al., 2016), oxidação de sulfato aquoso (LEMOS et al., 2012), tratamento de águas residuais de indústrias químicas (LIU et al., 2012).

A técnica preferencialmente utilizada para a remoção de componentes orgânicos hidrofóbicos de águas é a adsorção com carvão ativado (HUGGINS et al., 2010). Desta forma, o uso da osmose inversa e a subsequente operação de adsorção parece ser complementar e a sua combinação pode resultar em uma remoção de uma grande parte de micropoluentes orgânicos, os quais podem sofrer degradação e conferir odor indesejado às águas recuperadas. Assim, torna-se possível alcançar padrões de qualidade de água de reúso.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ETAPAS DO ESTUDO

3.1.1 Processamento do soro de leite e obtenção das águas residuais de diafiltração

O soro de leite fluido e desnatado foi fornecido pela empresa Laticínio Boavistense Ltda, localizada no município de Nova Boa Vista – RS. Foram realizadas duas coletas de soro e duplicata de experimento.

O soro foi submetido à etapas de ultrafiltração para a concentração das proteínas. O permeado da UF foi submetido à nanofiltração para a concentração de lactose. Em ambos processos (ultrafiltração e nanofiltração), realizou-se três etapas de diafiltração para realizar a purificação dos produtos. A metodologia utilizada foi proposta por Baldasso et al. (2011) e adaptada por Seguenka (2016). As condições de trabalho foram: Ultrafiltração: 2 bar de pressão e vazão de alimentação 100 L/h. Nanofiltração: 20 bar de pressão e vazão de alimentação de 88 L/h. A Figura 9, ilustra os processos de obtenção de proteína e lactose e a etapa de diafiltração, onde foram identificadas e coletadas as águas residuais.

3.1.2 Recuperação das águas residuais de diafiltração

Em um segundo momento, as águas das 2ª e 3ª etapas de diafiltração da proteína, foram unidas em uma amostra denominada “Água residual de UF”. Do mesmo modo, as águas das 2ª e 3ª etapas de diafiltração da lactose, foram unidas em uma amostra denominada “Água residual de NF”. As duas águas residuais foram submetidas separadamente, à operação com osmose inversa e adsorção com carvão ativado, conforme ilustrado na Figura 9. A primeira água de diafiltração foi descartada, sendo tratada como um efluente de processo. Da mesma forma que foi realizada duplicata da etapa de obtenção de amostra, foi realizada também duplicata da etapa de tratamento de águas residuais com membrana de OI e adsorção com carvão ativado.

A Figura 9 apresenta as etapas do estudo onde é obtida a proteína e a lactose a partir do processo de separação por membranas, seguido das etapas de diafiltração com posterior recuperação das águas residuais de diafiltração.

3.2 MÉTODOS PARA RECUPERAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS

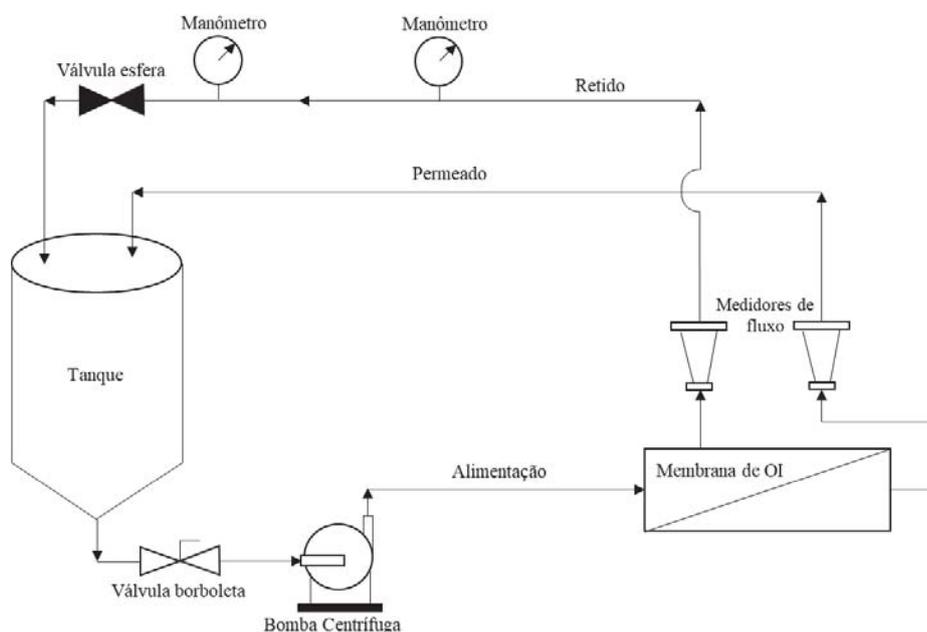
3.2.1 Osmose Inversa (OI)

O experimento de filtração foi realizado em um módulo piloto de filtração tangencial (Figura 10) da WGM Systems, do Laboratório de Operações Unitárias da Universidade de Passo Fundo. O módulo foi operado utilizando uma membrana de osmose inversa, aplicando uma pressão de 20 bar e um fluxo de 2000 L/h, conforme sugerido por Brião et al. (2014).

A membrana utilizada é de poliamida, de configuração espiral, com rejeição a NaCl de 99,3% e área de 1,8 m² (Modelo 2538-HRX-VYV da marca KOCH Membrane Systems). A Figura 10 apresenta o equipamento piloto utilizados nas etapas de filtração.

A Figura 10 apresenta o piloto de filtração utilizado no experimento.

Figura 10 - Piloto de filtração utilizado no experimento



Fonte: O Autor (2018).

O piloto de filtração é composto de um tanque de aço inoxidável com capacidade para 150 litros, onde as águas residuais foram alimentadas. Através de uma bomba centrífuga, as águas foram conduzidas para a membrana separando o permeado do retido. O retido retornou ao tanque de alimentação e o permeado foi coletado através de tubulação específica. As medidas de fluxo do permeado e vazão de alimentação, foram controladas manualmente com auxílio de

cronômetro e dos medidores de fluxo presentes no equipamento. O equipamento possui um trocador de calor, onde a água fria (0 a 4 °C), permite manter a temperatura controlada a 26 °C.

O protocolo de realização dos ensaios ocorreu da seguinte forma: a membrana limpa foi instalada no equipamento e o fluxo foi medido com permeado; as águas residuais foram alimentadas separadamente e a execução foi realizada conforme descrito acima; após a filtração de cada água residual, a membrana foi submetida à enxágue e em seguida à limpeza alcalina (NaOH/pH = 11) e limpeza ácida (HNO₃/pH = 2); em seguida, foi realizado o enxágue e a verificação da recuperação do fluxo medido inicialmente.

Foram adicionados ao tanque de alimentação do equipamento 100 litros de águas residuais reduzindo este volume a 14 litros (volume mínimo que o equipamento suporta), sendo o fator de concentração do processo 7,14.

A coleta das amostras foi realizada antes e após o tratamento com membrana de osmose inversa, para as águas residuais de UF e águas residuais de NF.

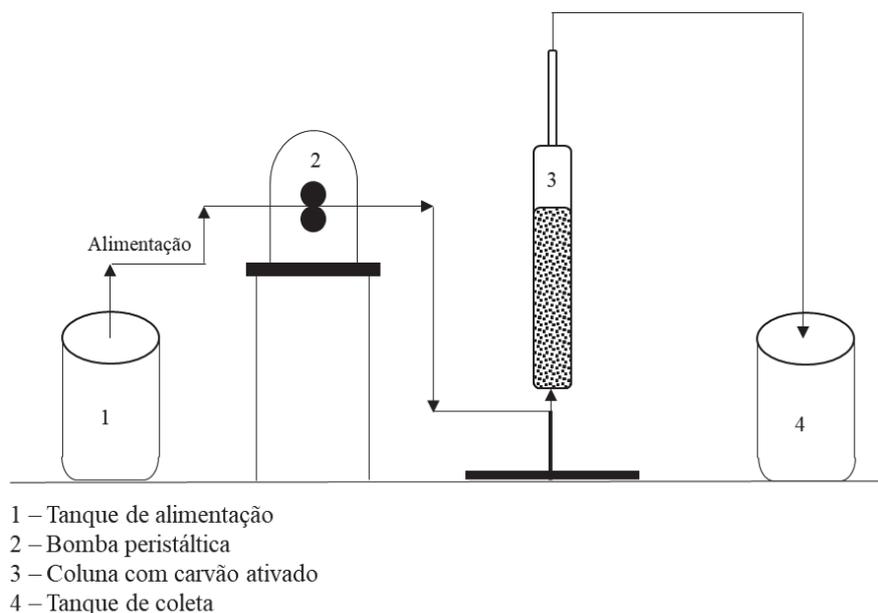
3.2.2 Adsorção com carvão ativado

As águas residuais, após o tratamento com OI foram submetidas à adsorção em coluna de carvão ativado, com uma altura de leito fixo de 15 cm e vazão de alimentação de 5 mL/min, conforme sugerido por Piccin (2013). O carvão utilizado no processo é do tipo comercial da marca VETEC.

Antes de ser utilizado, 100 gramas do carvão ativado foi submetido à lavagem com 200 ml de solução de HCl 1 mol/L, a 50°C por 30 minutos. Em seguida, o carvão foi enxaguado 10 vezes com água deionizada à temperatura de fervura. Após o enxágue, o carvão foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas. O método de preparo do carvão ativado foi seguido de acordo com o proposto por Chern e Chien (2002).

A Figura 11 apresenta o esquema de adsorção utilizado no estudo.

Figura 11 - Esquema de adsorção em coluna de carvão ativado



Fonte: O Autor (2018).

A solução líquida no tanque de alimentação (1), é percolada de baixo para cima na coluna de adsorção (3), através de uma bomba peristáltica (2). A vazão é ajustada manualmente com auxílio de cronômetro por volumetria. A coluna de adsorção foi construída em vidro borossilicato e diâmetro interno útil de 25 mm e altura variável de até 300 mm. O líquido é coletado pela parte superior, em um tanque de coleta (4).

As amostras foram coletadas antes da operação de adsorção e ao final do tempo de 38 horas de adsorção, para as águas para as águas residuais de UF e águas residuais de NF.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As águas residuais de ultrafiltração e nanofiltração foram avaliadas quanto à suas características físicas e químicas antes e após as etapas de tratamento por OI e após a operação de adsorção. As análises foram realizadas em triplicata e os parâmetros avaliados e metodologias utilizadas estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Caracterização físico-química das amostras de estudo antes e após os tratamentos propostos

Parâmetros	Metodologia
Turbidez	Analisada por Turbidímetro Portátil (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008)
Cor	Métodos colorimétricos 2120 C e 2130 B (APHA, 2000).
pH	Potenciômetro (pH METER TEC-2) de marca TECNAL
Condutividade	Condutivímetro (TEC-4MP, TECNAL)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Por espectrofotometria (APHA, 2000)
Carbono Orgânico Total (COT)	Método colorimétrico (SMWW 22° Ed, 2012)
Sólidos Dissolvidos Totais	Método gravimétrico (SMWW 22° Ed, 2012)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	Método Respirométrico Simplificado Oxitop (MERCK)
Dureza Total	Método titulométrico (LANARA, 1981)

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

As análises de Sólidos Dissolvidos Totais, DBO e Dureza Total, foram realizadas apenas nas amostras de água final recuperada, para obter-se um comparativo com as legislações de potabilidade vigentes.

3.4.1 Determinação do L-lactato

A concentração de L-Lactato foi analisada nas águas residuais de UF e NF antes e após o tratamento com membrana de osmose inversa e após a adsorção com carvão ativado, em triplicata. Foi utilizada cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em série (LC/MS), em equipamento da marca Shimadzu. A metodologia seguida foi adaptada de Chuang et al (2009) e segue descrita no APÊNDICE B.

3.4.2 Identificação dos grupamentos adsorvidos pelo carvão ativado

O carvão ativado antes e após as etapas de adsorção realizadas para as duas amostras de águas residuais (UF e NF) após tratamento com membrana de OI, foi analisado em equipamento de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento (modelo Cary 630, marca Agilent Technologies), foi operado utilizando o método

com pastilhas de KBr. Esta análise foi realizada com o intuito de identificar os grupamentos adsorvidos pelo carvão.

3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

As análises microbiológicas foram realizadas apenas nas amostras de água final recuperada, ou seja, para as águas residuais de UF e NF após adsorção, para obter-se um comparativo com as legislações de potabilidade vigentes. As análises *Escherichia coli* e coliformes totais foram realizadas em triplicata, pelo método de inoculação de superfície em placas Petrifilm (fornecidos pela 3M do Brasil).

3.8 TRATAMENTO DOS DADOS

O cálculo das médias e desvio padrão dos resultados foi realizado em software estatístico (STATISTICA 7.0).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS RECUPERADAS

A Tabela 4, apresenta a caracterização físico-química das águas residuais ultrafiltração (água bruta), das águas residuais após osmose inversa e após adsorção.

Tabela 4 - Caracterização físico-químicas das águas residuais de ultrafiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.

	Água residual UF* (Água bruta)	Água residual UF + OI** (Tratamento 1)	Água residual UF + OI + ADS*** (Tratamento 2)
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	539,42±111,15	5,28±1,08	2,53±0,25
C.O.T (mg.L ⁻¹)	366,91±0,26	<1,0±0,00	<1,0±0,00
Cor (HZ)	5,0±1,02	0±0,00	0±0,00
Turbidez (NTU)	3,20±0,13	0,10±0,00	0,10±0,00
pH	5,20±0,07	5,34±0,05	4,00±0,07
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	197,8±8,56	23,7±1,14	60,7±0,95
L-Lactato (mg.L ⁻¹)	36,62±5,8	0,06±0,00	0,05±0,00

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

*Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína

**Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína após osmose inversa

*** Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína após osmose inversa e adsorção em carvão ativado

A Tabela 5, apresenta a caracterização físico-química das águas residuais nanofiltração (água bruta), das águas residuais após osmose inversa e após adsorção.

Tabela 5 - Caracterização físico-química das águas residuais de nanofiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.

	Água residual NF* (Água bruta)	Água residual NF + OI** (Tratamento 1)	Água residual NF + OI + ADS*** (Tratamento 2)
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	1591,42±53,05	3,84±0,47	1,45±0,23
C.O.T (mg.L ⁻¹)	277,2±0,12	<1,0±0,00	<1,0±0,00
Cor (HZ)	24,0±0,93	0±0,00	0±0,00
Turbidez (NTU)	3,90±0,10	0,10±0,05	0,10±0,05
pH	5,34±0,05	5,60±0,05	3,90±0,05
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	302,1±6,58	27,7±1,03	43,0±1,15
L-Lactato (mg.L ⁻¹)	24,79±1,27	0,09±0,01	0,05±0,00

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

*Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose

**Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose após osmose inversa

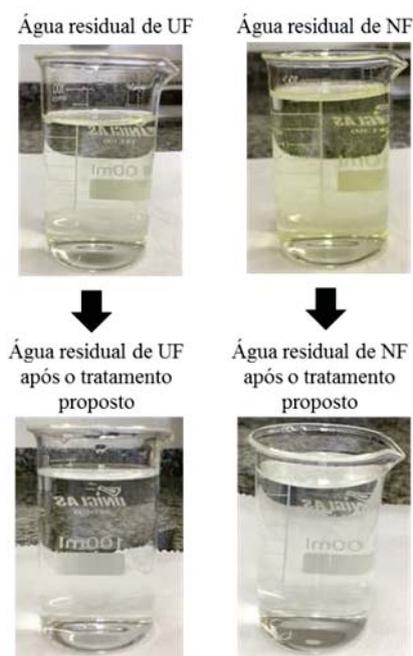
*** Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose após osmose inversa e adsorção em carvão ativado

As características distintas e o desvio padrão elevado para os resultados de DQO nas amostras de águas residuais brutas, são indicativos da heterogeneidade das amostras de soro coletadas e por consequência, das águas residuais geradas durante o beneficiamento do soro de leite. Nas indústrias de laticínios apresentam características muito diferentes. Riera et al (2013), apresenta um resumo sobre a heterogeneidade dessas águas. Vourch et al, (2008), caracterizaram amostras de águas residuais de laticínios com valores de DQO entre 380 – 59.100 mg/L, COT entre 96 – 2460 mg/L e condutividade entre 350 – 46.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As águas residuais das diafiltrações (água residual UF e água residual NF), apresentam características dentro desses intervalos.

As tabelas 4 e 5 apontam que as águas recuperadas após osmose inversa possuem características muito próximas de potabilidade, exceto para o parâmetro pH. Apesar disso, ambas as águas recuperadas apresentaram valores de DQO que foram melhorados com a etapa seguinte de adsorção com carvão ativado.

A Figura 12, apresenta a remoção de cor e turbidez das águas residuais recuperadas por osmose inversa seguida de adsorção com carvão ativado.

Figura 12 - Remoção de cor e turbidez das águas residuais recuperadas



Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

A remoção da cor e turbidez foi de 100% para as duas amostras de água recuperadas, sendo este um fator positivo, uma vez que a legislação brasileira para água potável (Portaria de

Consolidação N° 5), define um valor máximo de 15 Hz e 5 NTU para turbidez. Os valores de turbidez verificados em 0,10 após os tratamentos propostos referem-se ao limite de detecção do método utilizado.

A redução da condutividade para as duas amostras de água recuperada foi de 88,01 e 90,83% para a água residual da UF e da NF, respectivamente. Estes resultados estão dentro do esperado, pois membranas de OI possuem alta seletividade frente a solutos de baixo peso molecular, como sais monovalentes e bivalentes. No entanto, após o tratamento das águas com carvão ativado, a condutividade aumentou em 60,95% para a água residual da diafiltração da proteína e 35,58% para a água residual da diafiltração de lactose. O aumento da condutividade está relacionado à presença de íons H^+ em solução, devido à acidificação do carvão ativado. Uma maior concentração de H^+ livre em solução, facilita a transferência de elétrons. Ainda assim, os resultados permanecem abaixo dos limites máximos aceitos pela Portaria de Consolidação N° 5 e Diretiva Europeia 98/83 EC.

O pH inicial observado para as águas residuais antes do tratamento com osmose inversa, manteve-se na faixa entre 5,20 a 5,30. Após o tratamento com osmose inversa, os valores de pH encontram-se entre 5,30 e 5,60 para as duas amostras de água recuperadas. Observa-se que não houve variação para os valores de pH após o primeiro tratamento, pois a acidificação dos permeados de OI deve-se à repulsão eletrostática entre a membrana e os solutos (SUAREZ et al., 2014). Após a adsorção o pH reduziu em aproximadamente 25 a 30%, devido à lavagem química a qual o carvão foi submetido. O procedimento de limpeza do carvão é necessário para a remoção de impurezas e aumento da disponibilidade dos agrupamentos da superfície. A limpeza ácida torna a superfície do carvão protonada pela adição de íons H^+ , que permite uma maior troca de elétrons.

Para que a água possa ser reutilizada no processo, é necessário que se faça a correção do pH. Este processo é simples, uma vez que indústrias processadoras de alimentos já possuem o hábito de realizar esta operação para corrigir pH e níveis de cloro residual livre, para atingir parâmetros legais vigentes. A instalação de dosadores automáticos e medidores de pH em linha podem simplificar a operação.

A presença de DQO nas amostras está associada à resíduos de lactose, peptídeos e ácidos graxos, os quais possuem características hidrofóbicas que permitem uma maior rejeição pela membrana de osmose inversa, que por sua vez, possui característica hidrofílica. Vourch (2008) e Suárez e Riera (2015) propõe que a água deve atender os parâmetros de potabilidade exigidos para entrar em contato com alimentos e/ou as superfícies de utensílios e equipamentos. Apesar da legislação brasileira e a Diretiva Europeia não preverem parâmetros de DQO para água

potável, os valores encontrados foram de 2,53 para água residual de UF e 1,45 mg.L⁻¹ para água residual de NF, após o tratamento com osmose inversa e adsorção com carvão ativado.

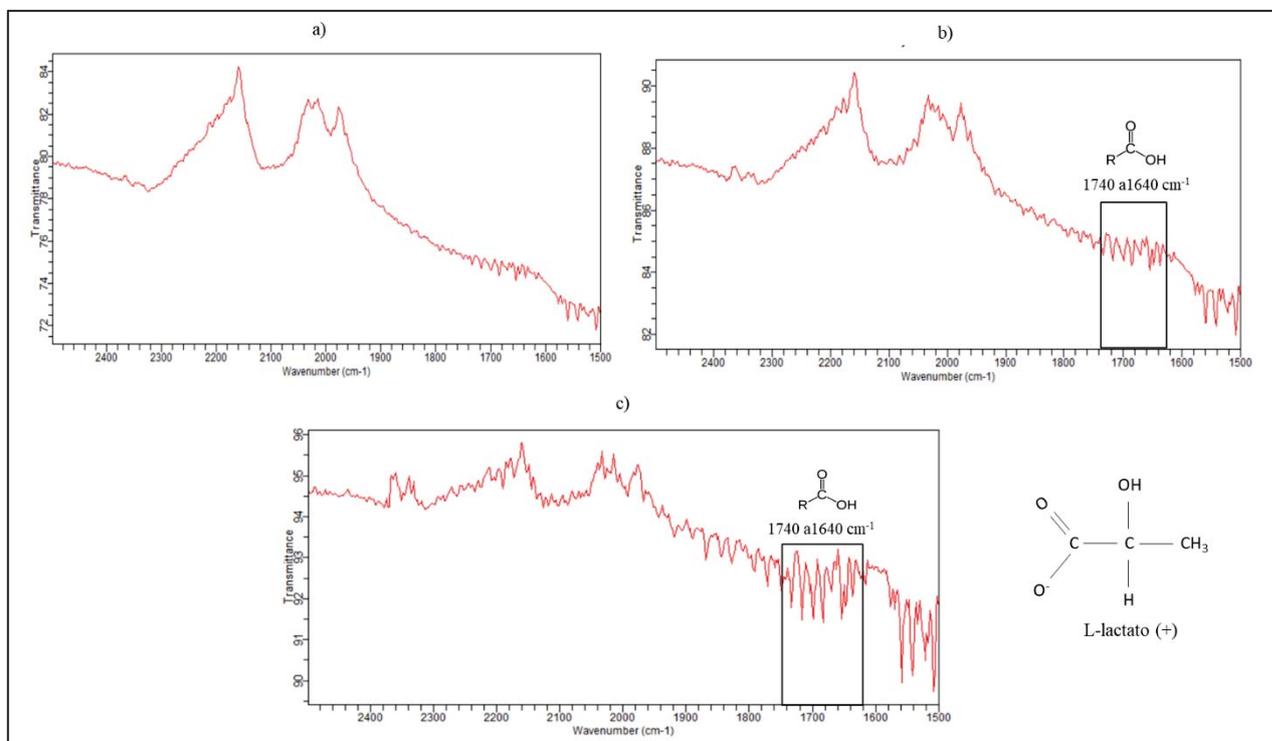
A recuperação das águas a partir da filtração com membrana de osmose inversa, possibilitou a remoção na faixa de 99 a 99,7% para DQO e o tratamento complementar com adsorção, reduziu ainda deste parâmetro em aproximadamente 50%. Balannec et al, (2002), Vourch et al, (2005), Suárez et al, (2014) e Suárez e Riera (2015), identificaram rejeição de DQO na faixa de 98,9 e 99,5%.

Os resultados encontrados na literatura para concentração de carbono orgânico total em águas residuais de laticínios recuperadas, apresentam valores entre 5 e 17 mg.L⁻¹ (VOURCH, et al., 2005; RIERA et al., 2013). As águas recuperadas neste estudo, apresentaram resultados inferiores a 1 mg.L⁻¹. O carbono orgânico total é constituído por uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. No processo de secagem do soro, por exemplo, a presença de lactose e etanol correspondem 10 a 50% do percentual de COT encontrado. Vourch et al, (2008) identificaram a presença de lactato, etanol, acetona e acetoina, na proporção de 20 a 70% em condensados de vapor do processo da secagem de soro de leite. Estes compostos estão relacionados à rancidez característica das águas residuais de laticínios.

O odor característico das águas residuais das indústrias lácteas, também foi identificado por Brans et al., (2004) e Vourch et al., (2008). Este problema está relacionado à presença de compostos voláteis como etanol, acetona, acetoina e outros em concentrações mais baixas como o dimetilsulfeto. Tais compostos são provenientes da gordura do leite e da degradação da proteína, induzido por tratamentos térmicos intensos (SUÁREZ, et al., 2014). Estes compostos fazem parte da fração hidrofóbica da matéria orgânica presente nas águas residuais. Por possuírem um baixo peso molecular, tem acesso a um grande percentual de volume dos poros do carvão ativado, o que justifica sua completa remoção (VELTEN et al., 2011).

A análise de FTIR realizada no carvão ativado antes e após o uso nas etapas de adsorção, apontou a presença de grupamentos C=OH. Este grupamento está presente no composto L-lactato encontrado nas amostras de águas antes das etapas de adsorção. A Figura 13 apresenta um gráfico de intensidade *versus* frequência para as amostras de carvão ativado antes e depois dos ensaios de adsorção.

Figura 13 - Imagens de FTIR: a) carvão ativado antes das etapas de adsorção; b) carvão ativado após adsorção da água residual de UF tratada com OI; c) carvão ativado após adsorção da água residual de NF tratada com OI.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

O espectro FTIR do carvão antes do ensaio de adsorção (Figura 15a), apresentou sinais de estiramento entre 1780 a 1680 cm^{-1} e 1560 a 1500 cm^{-1} , em uma frequência de transmitância entre 72 e 76. Bandas entre 1690 e 1760 cm^{-1} indicam estiramento de ligações C=O (SKOOG, 2002).

Após a adsorção da água de ultrafiltração tratada pela osmose inversa, o espectro obtido para o carvão apresentou bandas médias entre 1740 e 1660 cm^{-1} , em uma frequência de transmitância entre 84 e 86 (Figura 15b). Estiramentos com forte intensidade nestas bandas indicam a presença de aldeídos, ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos (C=O) (SKOOG, 2002).

O espectro obtido para o carvão após a adsorção da água de nanofiltração tratada pela osmose inversa, apresentou estiramentos com maior intensidade de transmitância nas bandas entre 1740 e 1660 cm^{-1} . Observou-se a frequência de transmitância para os grupos aldeídos, ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos, entre 90 e 95, conforme apresentado na Figura 15c.

As imagens obtidas através do FTIR que indicam a presença de grupamentos C=O no carvão ativado após as etapas de adsorção, associadas à remoção do composto L-lactato das

águas residuais tratadas evidenciada através de análise cromatográfica, demonstram haver uma relação entre as duas análises.

O L-lactato foi identificado nas águas residuais avaliadas neste estudo antes de serem submetidas aos tratamentos propostos, e a concentração encontrada foi de 24,79 a 36,62 mg/L. Após a filtração por osmose inversa e a adsorção em carvão ativado, estas concentrações reduziram a 0,05 mg/L, o que indica uma remoção de aproximadamente 99,6 e 99,8%.

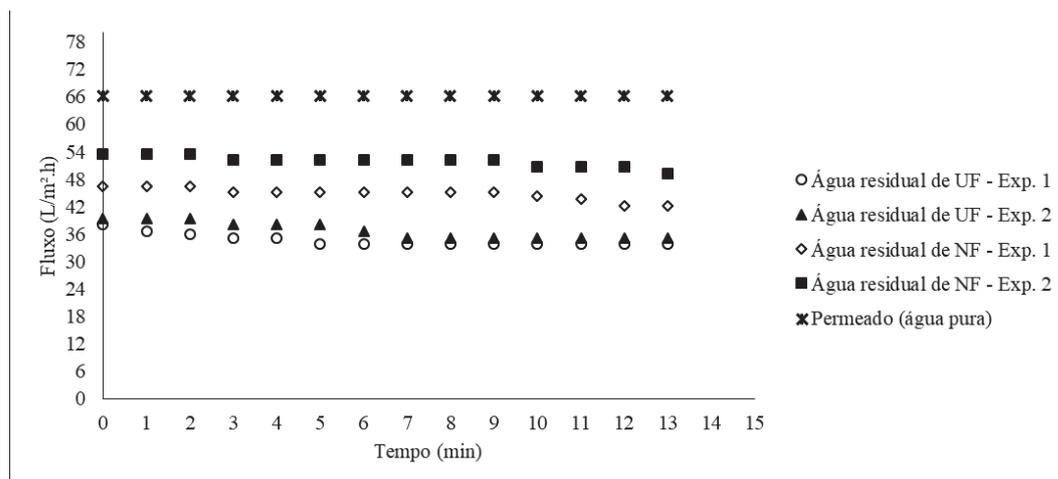
A recuperação das águas residuais através da membrana de osmose inversa, tanto de UF quanto de NF foi de 86%, operando com um fator de concentração calculado de 7,14. O fator de concentração (FC) está diretamente relacionado ao fluxo e é considerada uma variável limitante do processo. Ou seja, à medida em que a solução é concentrada, ocorre um declínio no fluxo do permeado. (SUÁREZ; RIERA, 2015).

4.1.2 Fluxos dos permeados de osmose inversa

O comportamento do fluxo dos permeados das águas residuais de UF e NF, durante o tratamento por membrana de osmose inversa é apresentado na Figura 12.

A Figura 13 apresenta o comportamento do fluxo do permeado ao longo do tempo de operação da membrana de osmose inversa.

Figura 14 - Comportamento do fluxo do permeado ao longo do tempo de operação da membrana de OI



Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

A membrana de OI apresentou medida de fluxo com água pura de 66,19 L/m².h. Quando comparado aos verificados para as águas residuais, indica que houve uma redução de 46,8% para a água residual de ultrafiltração e 38,3% para a água residual de nanofiltração. Logo,

comprova-se que a água resultante das diafiltrações da proteína possui compostos com pesos moleculares superiores aos presentes nas águas de diafiltração da lactose. Na composição das águas residuais de ultrafiltração contém lactose, sais e alguns aminoácidos e peptídeos de baixo peso molecular, que tornam sua composição mais carregada. Enquanto que as águas residuais da nanofiltração da lactose, possuem em sua composição uma grande quantidade de sais (sódio, cálcio, magnésio, potássio) e resíduos de lactose (BALDASSO et al., 2011; SEGUENKA, 2016). Desta forma, as características distintas das águas residuais estão diretamente relacionadas à diferença de fluxo entre elas.

Os fluxos iniciais das águas residuais de UF foram de 38,03 e 39,43 L/m².h, para o primeiro experimento e sua duplicata. Ao término do tempo de filtração (13 min) os fluxos reduziram para 33,80 e 35,21 L/m².h, em ambos experimentos. O decréscimo do fluxo ao longo do tempo de operação é um comportamento típico dos processos de separação por membranas, e pode estar associado ao efeito de polarização por concentração e/ou *fouling*. Vourch et al. (2008), ao recuperar condensados de concentração e secagem de leite e soro de leite, observou reduções no fluxo causados por estes dois efeitos. No entanto, nota-se que o fluxo no decorrer do tempo de operação da membrana de osmose inversa para as duas amostras de água residual de UF, apresentou redução entre 10 e 11%. O que demonstra não haver efeito significativo de polarização por concentração ou *fouling* durante o tempo de realização dos experimentos. Deste modo, a membrana de osmose inversa pode ser operada por tempos prolongados sem apresentar declínio acentuado de fluxo.

Os permeados das águas residuais de NF, tratados com a membrana de osmose inversa, apresentaram-se superiores aos encontrados para as águas residuais de UF. No experimento 1, o fluxo inicial foi de 46,48 L/m².h, enquanto que para a duplicata de experimento o valor encontrado foi de 53,52 L/m².h. No período final da recuperação das águas residuais de NF por osmose inversa, os fluxos reduziram para 40,84 e 49,29 L/m².h. A diferença de fluxo entre as amostras tratadas pela membrana de osmose inversa, corresponde à variação da composição das águas residuais.

A operação da membrana de osmose inversa até o fator de concentração máximo obtido (7,14), permitiu a recuperação das águas residuais de UF e NF, com características físico-químicas muito próximas aos parâmetros de qualidade de água potável. Porém, com os resultados evidenciados, nota-se que a etapa de adsorção é necessária para a redução da carga orgânica das águas residuais recuperadas.

4.2 CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS DAS ÁGUAS RECUPERADAS

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises microbiológicas realizadas para as águas finais recuperadas da ultrafiltração da proteína e nanofiltração da lactose.

Tabela 6 - Resultados das análises microbiológicas das águas recuperadas

	Água residual de UF recuperada	Água residual NF recuperada
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml
Coliformes totais	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

Os resultados das análises microbiológicas das águas residuais de UF e NF apresentados na Tabela 6, indicam ausência em 100 ml para coliformes totais e *E. coli*. Deste modo, a remoção de patógenos é possível através do uso de osmose inversa como etapa de tratamento, devido a sua seletividade frente às dimensões de bactérias patógenas. O tamanho dos poros da membrana de osmose inversa (0,0001 a 0,001 nm), permite a retenção de bactérias e vírus em geral, os quais possuem dimensões entre 300 - 10.000 nm e 30 – 300 nm, respectivamente (MULDER, 1991; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2006; SHANNON et al., 2008; HUANG et al., 2015; PYPE et al., 2016).

Desta forma, as características microbiológicas das águas residuais recuperadas atendem aos padrões microbiológicos requeridos pelas legislações vigentes (Portaria de Consolidação nº5, de 28 de Setembro de 2017, do Ministério da Saúde e Diretiva Europeia 98/83 EC). No entanto, para que sejam mantidas estas características na etapa seguinte de adsorção com carvão ativado, condições de higiene e assepsia de tubulações e reservatórios devem ser garantidas.

4.3 QUALIDADE DA ÁGUA OBTIDA E ESTIMATIVA DE REÚSO

A Tabela 7, apresenta as características das duas amostras de água recuperadas em comparação aos padrões de água potável estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 7 - Características físico-químicas e microbiológicas das águas recuperadas em comparação com as legislações vigentes

	Água residual de UF recuperada	Água residual NF recuperada	Água Potável
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	2,53	1,45	NE ^(1,2)
C.O.T (mg.L ⁻¹)	<1,0	<1,0	5 ⁽¹⁾
Cor (HZ)	0	0	15 ^(1,2)
Turbidez (NTU)	0,10	0,12	1 ⁽¹⁾
pH	4,00	3,90	6.5-9.5 ^(1,2)
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	60,7	43,0	2500 ⁽¹⁾
Sólidos dissolvidos totais (mg.L ⁻¹)	22,0	32,00	1000 ⁽²⁾
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	3,00	3,00	NE ^(1,2)
Dureza total (mg.L ⁻¹)	<10,00	<10,00	500 ⁽²⁾
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml ⁽²⁾
Coliformes totais	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml ⁽²⁾

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

(1) Portaria de Consolidação nº5 – Anexo XX – Ministério da Saúde

(2) Diretiva Europeia 98/83 EC

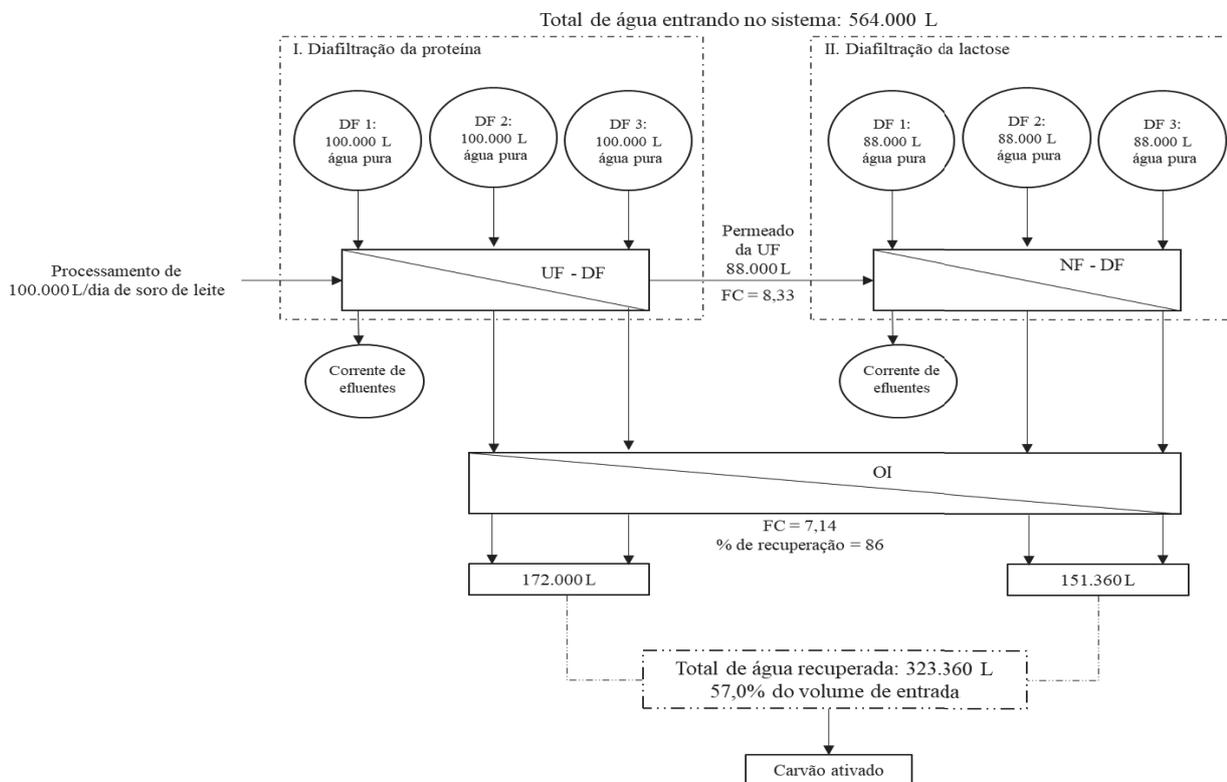
(NE) – Não especificado

A osmose inversa seguida de adsorção com carvão ativado foram eficientes na recuperação das amostras tratadas. Ambas atendem os parâmetros físico-químicos e microbiológicos preconizados pelas legislações vigentes (Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017, do Ministério da Saúde e Diretiva Europeia 98/83 EC), exceto para o parâmetro pH. No entanto, esta variável pode ser corrigida antes do uso propriamente dito.

Segundo WHO (2011), a natureza e a forma dos padrões de água potável podem variar entre os países e regiões. Não existe uma abordagem única que seja universalmente aplicável. É essencial para o desenvolvimento e implementação de padrões de legislação levar em consideração a capacidade dos órgãos reguladores do país em questão. Abordagens que podem funcionar em um país ou região não serão necessariamente aplicáveis em outros países ou regiões. Um esforço contínuo deve ser feito para manter qualidade da água potável no nível mais alto possível. O julgamento da segurança ou do nível aceitável de risco em circunstâncias particulares, é uma questão em que a sociedade como um todo tem um papel a desempenhar.

A Figura 14, sugere um exemplo de uma empresa que processe 100.000 L/dia de soro de leite, onde são recuperadas as correntes das duas últimas etapas de diafiltração do processo de purificação da proteína e lactose.

Figura 15 - Balanço de massa sugerido para a recuperação de água



Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

A cada litro de soro alimentado ao processo, são utilizados 5,64 L de água pura. Ao final do dia, estima-se 564.000 L de efluentes gerados. Com o sistema proposto neste estudo para a recuperação das águas residuais deste processo, é possível a recuperação de 57% do total de água utilizado. As características desta água recuperada, conforme apresentado na tabela 7, permitem o uso direto. Assim, o consumo de água potável pode ser significativamente reduzido pela reutilização das águas residuais de processo.

A recuperação das águas residuais de processo, ao invés do descarte para o tratamento de efluentes, é uma prática sábia. Dependendo da qualidade obtida, a água de reúso recuperada pode ser otimizada para uso interno em diversas etapas como alimentação de caldeira, torres de resfriamento, sistema de limpeza CIP, reconstituição de produtos em pó, água de lavagem de massa de queijo (RIERA et al., 2013). No entanto, as barreiras legais estabelecidas pelos órgãos fiscalizadores quanto à qualidade da água utilizada, impossibilitam o uso deste tipo de água para contato direto. Porém em muitos casos, como o deste estudo por exemplo, a qualidade da água recuperada atende aos padrões de potabilidade exigidos.

Desta forma, faz-se necessária uma avaliação dos órgãos fiscalizadores quanto à qualidade que águas recuperadas possam atingir, de modo que seja verificado o potencial das tecnologias utilizadas na recuperação. Diretrizes para o reúso deste tipo de água devem ser estabelecidas para que a prática de reúso na indústria alimentícia permita a redução de consumo de um recurso natural que se encontra cada vez mais escasso.

5 CONCLUSÃO

A água tratada no sistema de osmose inversa seguido de carvão ativado, atinge os padrões de potabilidade necessários que permitem seu destinado a qualquer uso: água de processo, etapas de higienização de equipamentos e tubulações no sistema CIP, água de primeiro enxágue, alimentação de caldeiras e torres de resfriamento. Entretanto, para que possa entrar em contato direto com alimentos e/ou superfícies de equipamentos e utensílios, torna-se necessária a permissão dos órgãos fiscalizadores.

O sistema para tratamento de água residual proposto neste estudo, torna o processamento do soro de leite viável sob a ótica da sustentabilidade, uma vez que 57% da água utilizada no processo é recuperada.

A membrana de osmose inversa é eficiente na remoção de contaminantes patogênicos da água residual recuperada.

A osmose inversa e a subsequente adsorção em carvão ativado, são complementares para que a recuperação das águas residuais da diafiltração da proteína e diafiltração da lactose do soro de leite seja possível. Os resultados de DQO e COT, demonstram que a membrana de osmose inversa possui um forte potencial para recuperação de águas residuais. E a adição da etapa de adsorção em carvão ativado é necessária para que ocorra a remoção de micropoluentes orgânicos responsáveis pelo odor característico das águas de diafiltração, tornando a água recuperada com padrões de potabilidade.

Há uma relação entre a composição do carbono orgânico total e a presença de L-lactato nas amostras, pode-se afirmar que, à medida que a variável COT reduziu nas amostras de água submetidas ao tratamento proposto, a concentração de L-Lactato reduziu na mesma proporção. O que indica, que o composto derivado da oxidação do ácido láctico, L-lactato, é parte constituinte da composição do carbono orgânico total.

A remoção do odor das águas recuperadas identificada após a etapa de adsorção foi relacionada à presença de L-lactato. Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante identificar a presença de compostos alcoólicos e a remoção destes. Bem, como o tempo de saturação do material utilizado para adsorção e o cálculo da viabilidade de implantação deste sistema em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, K. N.; ALVIM, T. C.; SOUZA, A. R. M.; LACERDA, G. E.; ALVIM, F. A. L. S.; ALVIM, J. C. Hidrólise enzimática da lactose de permeado de soro. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 70, p. 55-63, 2015.
- ALTMANN, J. RUHL, A.C., ZIETZSCHMANN, F., JEKEL, M. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water Research**, v. 55, p. 185-193, 2014.
- ALVES, M.P.; MOREIRA R.O.; RODRIGUES, P. H. J.; MARTINS, M. C. F.; PERRONE, I. T.; CARVALHO, A. F. (2014). Soro de leite: tecnologias para processamento de coprodutos. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 69, p. 212-226, 2014.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), **Standard methods for the examination of water and wastewater**, A Joint Publication of the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF), 20th edition, 2005.
- ANDRADE, L. H., MENDES, F. D. S., ESPINDOLA, J. C., AMARAL, M. C. S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v.126, p.21-29, 2014.
- ATRA, R.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E.; BALINT, A. Investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 325-332, 2005.
- BAGASTYO, A.I.; KELLER, J.; POUSSADE, Y.; BATSTONE, D.J. Characterisation and removal of recalcitrants in reverse osmosis concentrates from water reclamation plants. **Water Research**, v. 45, p. 2415-2427, 2011.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. California:Wiley, p. 596, 2006.
- BALANNEC, B.; GÉSAN-GUIZIOU, G.; CHAUFER, B.; RABILLER-BAUDRY, M.; DAUFIN, G. Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. **Desalination**, v. 147, p. 89-94, 2002.
- BALDASSO, C. **Concentração, purificação e fracionamento de proteínas do soro lácteo através do processo de separação por membranas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, p. 381-386, 2011.
- BANSAL, R.C., GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC Press, 520p. 2005.
- BRANS, G.; SCHROEN, C.G.P.H.; SMAN, R.G.M.; BOOM, R.M. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 243, p. 263-272, 2004.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação Nº 5 - Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, 28 de setembro de 2017.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA). **Métodos analíticos oficiais para o controle de Produtos de Origem Animal e seus ingredientes**. II - Métodos físicos e químicos. LANARA. Brasília, 1981. 123p.

BRIÃO, V.B.; TAVARES, C.R.G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reuso de efluentes de laticínios. Nota Técnica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, p. 134-138, 2007.

BRIÃO, V.B.; TAVARES, C.R.G. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. Nota Científica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, p. 352-362, 2012.

BRIÃO, V.B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E.B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D.P.C. Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil. **Desalination**, v. 344, p. 402-411, 2014.

CASSANO, A.; RASTOGI, N.K.; BASILE, A. **Advance in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications**. Elsevier, 2015.

ÇEÇEN, F., AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment**. Turkey: Wiley, 406p. 2012.

CHAUDHURI, A., JOGDAND A. Permeate flux decrease due to concentration polarization in a closed roto-dynamic reverse osmosis filtration system. **Desalination**, v. 402, p. 152-161, 2017.

CHERN, J. M., CHIEN, Y. W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Water Research**, v. 36, p. 647-655, 2002.

CHOLLANGI, A., HOSSAIN, M. Separation of proteins and lactose from dairy wastewater. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p.398–404, 2007.

CHOWDHURY, Z.K. **Activated carbon: solutions for improving water quality**. United States of America: American Water Works Association, 318p. 2013.

CHUANG, C. K., WANG, T.J., YEUNG, C. Y., LIN, D. S., LIN, H. Y., LIU, H. L., HO, H. T., HSIEN, W. S., LIN, S. P. A method for lactate and pyruvate determination in filter-paper dried blood spots. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8947-8952, 2009.

CORREIA, L.F.M., MAUBOIS, J.L., CARVALHO, A.F. Aplicações de tecnologias de membranas em laticínios. **Revista Indústria de Laticínios**, v.15, p.74-78, 2011.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION – CEU. (1998) COUNCIL DIRECTIVE (98/83/EC) of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal of the European Communities**, L330/32- L3330/54. 5 dez. 1998.

- CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; SORIANO-COSTA, E.; MENDOZA-ROCA, J.A.; IBORRA-CLAR, M.I., LORA-GARCÍA, J. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. **Desalination**, v. 241, p. 244-255, 2009.
- DALLAS, D.C.; WEINBORN, V.; DE MOURA BELL, J.M.L.N.; WANG, M.; PARKER, E.A.; GUERRERO, A.; HETTINGA, K.A.; LEBRILLA, C.B.; GERMAN, J.B.; BARILE, B. Comprehensive peptidomic and glycomic evaluation reveals that sweet whey permeate from colostrum is a source of milk protein-derived peptides and oligosaccharides. **Food Research International**, v. 63, p. 203-209, set., 2014.
- DOTTO, G.L., SALAU, N.P.G., PICCIN, J.S., CADAVAL, T.R.S., PINTO, L.A.A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: BONILLA-PETRICIOLET et al. *Adsorption Process for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing, 2017.
- ENDRES, C.M. **Produção de xarope hidrolisado de lactose do permeado de soro de leite e aplicação em bebida láctea fermentada**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2016.
- EPA (United State Environmental Protection Agency). Guidelines for Water Reuse. Washington/D.C. USA. 643f. 2012.
- EŞ, I., KHANEGHAH, A. M., BARBA, F. J., SARAIVA, J. A., SANT'ANA, A. S., MOHAMMAD, S., HASHEMI, B. Recent Advancements in Lactic Acid Production - A Review. **Food Resesearch International**, v. 106, *In Press, accepted manuscript*, 2018.
- GOH, P.S., MATSUURA, T., ISMAIL, A.F., HILAL, N. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**, v. 391, p. 43-60, 2016.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 180p. 2006.
- HANKINS, N.; SINGH, R. **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**. Introduction to Membrane Process for Water Treatment. Elsevier: 2016.
- HEYANG, Y.; ZHEN, H. Integrating membrane filtration into bioelectrochemical systems as next generation energy-efficient wastewater treatment Technologies for water reclamation: A review. **Bioresource Technology**, v.195, p.202-209, 2015.
- HUANG, H., MIN, J.H., LU, H. JAKTAR, K., YU, C., JIANG, S.C. Evaluation of methods for reverse osmosis membrane integrity monitoring for wastewater reuse. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 161-168, 2015.
- HU, J., SHANG, R., HEIJMAN, B., RIETVELD, L. Reuse of spent granular activated carbon for organic micro-pollutant removal from treated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.160, p. 98-104, 2015.
- HUGGINS, T.M., HAEGER, A., BIFFINGER, J.C., REN, Z.J. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and reource recovery. **Water Research**, v.94, p.225-232, 2016.

- IAL (Instituto Adolfo Lutz). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos/** coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020 p.
- IMBROGNO, J., KEATING, J. J., KILDUFF, J., BELFORT, G. Critical aspects of RO desalination: A combination strategy. **Desalination**, v. 401, p. 68-87, 2016. 94
- KEGEL, F.S., RIETMAN, B.M., VERLIEFDE, A.R. Reverse osmosis followed by activated carbono filtration for eficiente removal organic micropollutants from river bank filtrate. **Water Science and Technology**, v.61, p.2603-2610, 2010.
- KIMURA, K., DREWES, J., WATAMBE, Y. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes – na artifact leading to overestimation of rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 221, p.89, 2003.
- KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbono.** Technische Universiteit Eindhoven, 1992.
- KOROTTA-GAMAGE, S. M., SATHASIVAN, A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. **Chemosphere**, v. 167, p. 120-138, 2017.
- KOVALOVA, L., KNAPPE, D.R.U., LEHNBERG, K., KANZER, C., HOLLENDER, J. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. **Environ Sci Pollut Res.**, v.20, p. 3607-3615, 2013.
- LEMOS, B., TEIXEIRA, I.F., MESQUITA, J.P., RIBEIRO, R.R., DONNICI, C.L., Lago, R.M. Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. **Carbon**, v. 50, p.1386-1393, 2012.
- LIU, Q.S., WANG, P., ZAHO, S.S., ZHANG, W. Treatment of an industrial chemical wastewater using a granular activated carbon adsorption-microwave regeneration process. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 87, p.1004-1009, 2012.
- MEINEL, F., ZIETZSCHMANN, F., RUHL, A.S., SPERLICH, A., JEKEL, M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water Research**, v.91, p. 97-103, 2016.
- MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso.** São Paulo: Oficina de textos, 2005.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** 2. ed. USA: Kluwer Academic Pub, 1996.
- PAGNO, C.H.; BALDASSO, C.; TESSARO, I.C.; FLORES, S.H.; JONG, E.V. Obtenção de concentrados proteicos de Soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas. **Alimentos e Nutrição**, v.20, p.231-239, 2009.
- PAULEN, R., JELEMENSKÝ, M., FIKAR, M., KOVÁCS, Z. Optimal balancing of temporal and buffer costs for ultrafiltration/ diafiltration processes under limiting flux conditions. **Journal of membrane Science**, v. 444, p. 87-95, 2013.

PÉREZ, G.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. **Water Research**, v. 44: p. 2763-2772, 2010.

PICCIN, J. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PYPE, M.L., DONOSE, B.C., MARTÍ, L., PATUREAU, D., WERY, N., GERNJAK, W. Virus removal and integrity in aged RO membranes. **Water Research**, v.90, p.167-175, 2016.

QI, S., SCHIDEMAN, L. C. An overall isotherm for activated carbon adsorption of dissolved natural organic matter in water. **Water Research**, v. 42, p. 3353-3360, 2008.

RIERA, F.A; SUÁREZ, A., MURO, C. Nanofiltration of UHT flash cooler condensates from a dairy factory: Characterisation and water reuse potential. **Desalination**, v. 309, p. 52-63, 2013.

RUTHVEN, D.M. **Principles fo adsorption and adsorption process**. Wiley, 1984.

RECK, I.M., PAIXÃO, R.M., BERGAMASCO, R., VIEIRA, M.F., VIEIRA, A.M.S. Removal of tartrazine of aqueous solutions using adsorbents based on activated carbono and *moringa oleífera seeds*. **Journal of Cleaner Production**, v. 10, p. 85-97, 2010.

SANTHI, T., MANONMANI, S., SMITHA, T. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbono prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 178-186, 2010.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, V.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse, **Desalination**, Amsterdam, v. 195, n. 1-3, p. 141-152, 2006.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SEGUENKA, B. **Produção de concentrado proteico e lactose de soro de leite por processos de separação por membranas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2016.

SHANNDON, M.A., BOHN, P.W., ELIMELECH, M., GEORGIADIS, J.G, MARINAS, B.J., MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, p.301-310, 2008.

SGARBIERI, V.C. Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite. **Revista de Nutrição**, v. 17, p. 397-409, 2007.

SINGH, S., HENDERSON, R.K., BAKER, A., STUETZ, R.M., KHAN, S.J., Characterisation of reverse osmosis permeates from municipal recycled water systems using fluorescence spectroscopy: implications for integrity monitoring. **Journal of Membrane Science**, p. 180-189, 2012

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOU, P.B., KHAKIMOV, B., HANSEN, T.H., AUNSBJERG, S.D., KNOCHER, S., THAYSEN, D., VAN DEN BERG, F. Chemical characterization by gas chromatography-mass spectrometry and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy of membrane permeates from an industrial dairy ingredient production used as process water. **Journal of Dairy Science**, v. 101, p. 1–12, 2017.

SMITHERS, G.W. Whey and whey-proteins – ‘from gutter to gold’. **International Dairy Journal**, v.18, p.695-704, 2008.

SMWW, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Method 2540-G., 22^o Edition, 2012,

SOUZA, R. R.; Bergamasco, R.; Costa, S. C.; Feng, X.; Faria, S. H. B.; Gimenes, M. L. Recovery and purification of lactose from whey. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, p. 1137–1143, 2010.

SUÁREZ, A.; FIDALGO, T.; RIERA, F.A. Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 204–211, 2014.

SUÁREZ, A.; RIERA, F. A. Production of high-quality water by reverse osmosis of milk dairy condensates. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1340–1349, 2015.

TAMINE, A.Y. **Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications**. Blackwell Publishing Ltd., 2013.

THOMPSON, K.A., SHIMABUKU, J.P.K., KEARNS, J.P., KNAPPE, D.R.U., SUMMERS, R.S., COOK, S.M. Environmental comparison of biochar and activated carbon for tertiary wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, p.11253-11562, 2016.

TUREK, M., MITKO, K., PIOTROWSKI, K., DYDO, P., LASKOWSKA, JAKÓBIK-KOLON, A. Prospects for high water recovery membrane desalination. **Desalination**, v. 401, p.180-189, 2016.

VELTEN, S., KNAPPE, D. R.U., TRABER, J., KAISER, H. P., GUNTEN, U., BOLLER, M., MEYLAN, S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. **Water Research**, v. 45, p. 3951-3959, 2011.

VETTER, T.A.; PERDUE, E.M.; INGALL, E.; KOPRIVNJAK, J.F.; PFROMM, P.H. Combining reverse osmosis and electrodialysis for more complete recovery of dissolved organic matter from seawater. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p.383-387, 2007.

VILLACAÑAS, F., PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 293, p. 128–136, 2006.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. **Desalination**, v. 172, p. 245–256, 2005.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v. 219, p. 190-202, 2008.

WANG, X. M., LI, X. Y. A unified model for quantification of concentration polarization (CP) of particles during cross-flow membrane filtration. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 407, p. 99– 107, 2012.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Membrane Systems for Wastewater Treatment**. New York. Wef Press and McGraw-Hill, 2006.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. 564p., 2011.

YADAV, J.S.S., YAN, S., AJILA, C.M., BEZAWADA, J., TYAGI, R.D., SURAMPALLI, R.Y. Food-grade single-cell protein production, characterization and ultrafiltration recovery of residual fermented whey proteins from whey. **Food and Bioproducts Processing**, v.99, p.156–165, 2016.

ZACARCHENCO, P. B.; DENDER, A. G. F. V.; SPADOTI, L. M.; GALLINA, D. A.; TRENTO, F. K. H. S.; SILVA, A. T. Permeado de soro. **Leite e Derivados**, v. 131, p. 48-55, 2012.

ZHOU, T; LIM, T.T; CHIN, S.S; FANE, A.G. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p. 932-939, 2011.

ZIETZSCHMANN, F., STÜTZER, C., JEKEL, M. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater e Aligning breakthrough curves and capacities. **Water Research**, v. 92, p. 180-187, 2016.

APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO

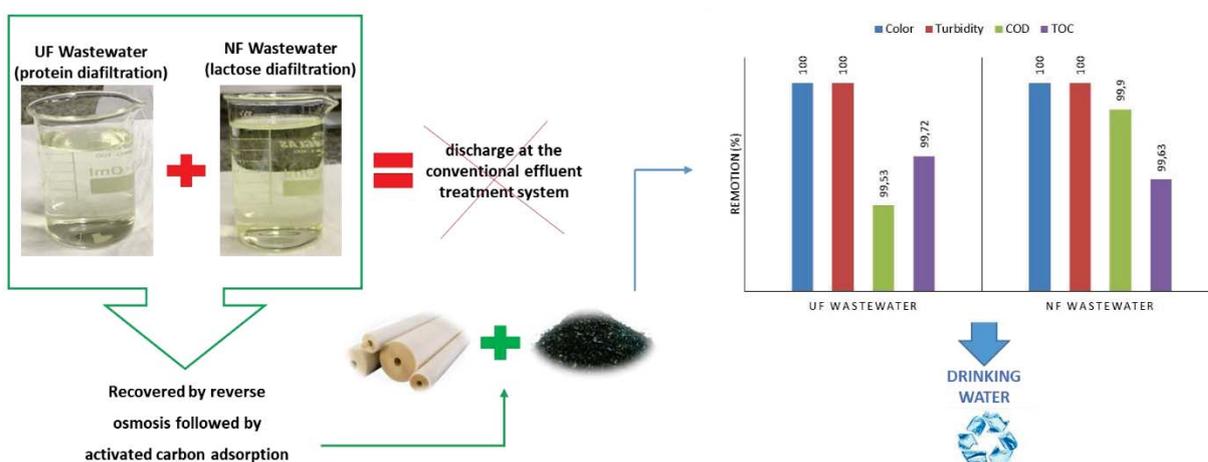
PRODUÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL A PARTIR DE ÁGUAS DE DIÁLISE DE SORO DE LEITE

Juliane Mossmann^{1*}, Vandré Barbosa Brião¹, Verônica Gamba.

¹Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade de Passo Fundo. Endereço: Rodovia BR 285, km 171. CEP: 99052-900. Caixa Postal 611. Passo Fundo. Rio Grande do Sul. Brasil. Tel (+55) 54 3316 8269.

*Autor correspondente: Email: julimossmann@gmail.com

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

This work evaluated the treatment and the quality of the wastewater of the protein ultrafiltration and lactose nanofiltration, recovered from the whey processing. This was possible by treatment of wastewater by reverse osmosis membrane, followed by adsorption with activated carbon. The reverse osmosis membrane presented a strong potential for the recovery of ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) wastewater. Activated carbon as a complementary step, was fundamental for the removal of organic micropollutants responsible for the characteristic odor of wastewaters. The system proposed by this work, removed 100% of color and turbidity for the two samples of recovered water, 99,53 and 99,90% of COD and 99,72 and 99,63% of COT for UF wastewater and NF wastewater, respectively. The wastewater recovered by reverse osmosis membrane followed by adsorption on activated carbon, reached potability standards.

Keywords: wastewater, reuse, reverse osmosis, activated carbon.

1 INTRODUÇÃO

O reúso de águas é um desafio para todo o tipo de indústria. Nas indústrias de alimentos, inclusive laticínios, a disponibilidade de água é fator fundamental para seu funcionamento. A água que entra em contato com alimento ou com superfícies de equipamentos deve possuir padrão de qualidade potável, o que torna um desafio a recuperação de uma parte ou a totalidade desta água consumida (MAVROV et al., 2001; BRIÃO e TAVARES, 2007; ANDRADE et al., 2015; SUÁREZ e RIERA, 2015).

Nas indústrias de beneficiamento de soro de leite, onde é feita a recuperação de proteína e lactose através do processo de separação por membranas, o maior consumo de água está associado às etapas de purificação destes produtos. A purificação de concentrados de proteínas e lactose é possível através da diafiltração, a qual ocorre em conjunto com os processos de ultra e nanofiltração (HABERT et al., 2006; BALDASSO et al., 2011). Na diafiltração, é utilizado um volume de água com alto teor de pureza na mesma proporção do volume de soro alimentado ao processo. Esta etapa é repetida quantas vezes for necessário para purificar o composto concentrado. Este fator torna-se preocupante ao considerarmos altos volumes de soro a serem processados (BALDASSO et al.; 2011; ZACARCHENCO et al.; 2012; PAULEN et al., 2013).

Um cálculo simples de estimativa de consumo de água pode ser feito. Se a capacidade de produção diária for aproximadamente 100.000 L/dia. Considerando-se um fator de concentração de 8,33 apenas na etapa de purificação da proteína, utilizam-se aproximadamente 300.000 L/dia de água pura. Logo, a recuperação deste volume de água utilizado torna-se imprescindível. O desafio maior é atingir a padrões de qualidade da água recuperada, para que esta possa ser reutilizada no processo.

A recuperação das águas residuais do beneficiamento de soro de leite é possível por meio de membranas de osmose inversa (BALANEC et al., 2002; GARCÍA-FIGUERUELO et al., 2008; VOURCH et al., 2008; RIERA et al., 2013; AYDINER et al., 2014; SUÁREZ et al., 2014; SUÁREZ e RIERA, 2015). No entanto, compostos com peso molecular menores do que os poros da membrana ainda acabam por permeá-las, o que resulta em um residual de DQO e COT elevado para caracterizar a água com padrões de potabilidade (KIMURA et al., 2003). Por este motivo, outras metodologias foram testadas para melhorar a qualidade da água recuperada por osmose inversa: combinação de NF/OI (AKOUM et al., 2004), NF/OI (VOURCH et al., 2005) e OI/OI (VOURCH et al., 2008).

Vourch et al., (2008) verificou a presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular: acetona, acetoína, lactato e etanol, em amostras de condensado de vapor provenientes da concentração de leite integral, leite desnatado e secagem de soro de leite. Segundo ele, tais compostos estão relacionados ao teor de COT obtido nas análises das águas recuperadas. Após o tratamento destas águas residuais com membranas de osmose inversa, estes compostos ainda foram evidenciados, mesmo que em quantidades menores (<2 mg/L).

O lactato é um isômero do ácido láctico, o qual pode ocorrer a partir de duas vias: fermentativa ou síntese química. A última resulta em uma mistura rancêmica de L-lactato e D-lactato (EŞ, 2018). Durante a produção de queijos, ocorre a formação de ácido láctico pela via fermentativa. No entanto, a acidificação da matéria prima (leite in natura), causada pela carga microbiana inicial ou por condições inadequadas de conservação, contribuem para o desenvolvimento de ácido láctico. Tais compostos estão associados ao odor característico de rancidez às amostras de água (VOURCH et al., 2008).

O acréscimo de uma etapa subsequente de polimento das águas recuperadas com membranas de osmose inversa torna-se então necessária, para a remoção destes compostos de baixo peso molecular. A operação de adsorção utilizando carvão ativado, por exemplo, é comumente utilizada na remoção de micropoluentes orgânicos, odor em água potável (QI; SCHIDEMAN, 2008; VELTEN et al., 2011; KOROTTA-GAMAGE; SATHASIVAN; 2017) e apresenta-se como uma alternativa de tratamento. O carvão ativado, é de simples aplicação, possui a possibilidade de regeneração e pode ser aplicado em sinergia com outras tecnologias (ALTMANN et al., 2014).

O objetivo deste estudo, a partir da recuperação das águas residuais das etapas de diafiltração do beneficiamento do soro de leite com um sistema de osmose inversa seguida de adsorção com carvão ativado, foi avaliar a qualidade da água obtida através da caracterização físico-química em cada etapa de recuperação e da caracterização microbiológica das águas finais recuperadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Etapas do estudo

O estudo foi realizado em duas etapas:

a) Produção de proteína e lactose e obtenção das águas residuais de diafiltração:

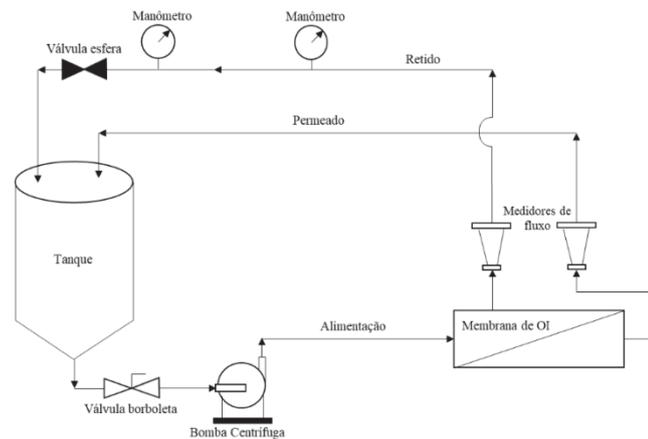
O soro de leite fluido e desnatado foi fornecido pela empresa Laticínio Boavistense Ltda, localizada no município de Nova Boa Vista – RS. Foram realizadas duas coletas de soro e um experimento para cada amostra coletada. A concentração das proteínas do soro foi feita com membrana de ultrafiltração. O permeado da UF foi submetido à nanofiltração para a concentração de lactose. Em ambos processos (ultrafiltração e nanofiltração), realizou-se três etapas de diafiltração para realizar a purificação dos produtos. A metodologia utilizada foi proposta por Baldasso et al. (2011) e adaptada por Seguenka (2016). As condições de trabalho foram: Ultrafiltração: 2 bar de pressão e vazão de alimentação 100 L/h. Nanofiltração: 20 bar de pressão e vazão de alimentação de 88 L/h. A Figura 1, ilustra os processos de obtenção de proteína e lactose e a etapa de diafiltração, onde foram identificadas e coletadas as águas residuais.

Em um segundo momento, as águas das 2ª e 3ª etapas de diafiltração da proteína, foram unidas em uma amostra denominada “Água residual de UF”. Do mesmo modo, as águas das 2ª e 3ª etapas de diafiltração da lactose, foram unidas em uma amostra denominada “Água residual de NF”, conforme apresentado na Figura 1.

b) Recuperação das águas residuais de diafiltração

As duas águas residuais foram submetidas separadamente, à operação com osmose inversa e adsorção com carvão ativado, conforme ilustrado na Figura 1. A primeira água de diafiltração foi descartada, sendo tratada como um efluente de processo. Cada amostra de soro coletada e processada, gerou duas amostras de águas residuais (UF e NF). Foram realizadas duplicatas das etapas de tratamento destas águas residuais com membrana de OI e adsorção com carvão ativado.

Figura 17 - Esquema do equipamento de filtração piloto utilizado no estudo



Fonte: O Autor (2018).

O piloto de filtração é composto de um tanque de aço inoxidável com capacidade para 150 litros, onde as águas residuais foram alimentadas. Através de uma bomba centrífuga, as águas foram conduzidas para a membrana separando o permeado do retido. O retido retornou ao tanque de alimentação e o permeado foi coletado através de tubulação específica. As medidas de fluxo do permeado e vazão de alimentação, foram controladas manualmente com auxílio de cronômetro e dos medidores de fluxo presentes no equipamento. O equipamento possui um trocador de calor, onde a água fria (0 a 4 °C), permite manter a temperatura controlada a 26 °C.

O protocolo de realização dos ensaios ocorreu da seguinte forma: a membrana limpa foi instalada no equipamento e o fluxo foi medido com permeado; as águas residuais foram alimentadas separadamente e a execução foi realizada conforme descrito acima; após a filtração de cada água residual, a membrana foi submetida à enxágue e em seguida à limpeza alcalina (NaOH/pH = 11) e limpeza ácida (HNO₃/pH = 2); em seguida, foi realizado o enxágue e a verificação da recuperação do fluxo medido inicialmente.

Foram adicionados ao tanque de alimentação do equipamento 100 litros de águas residuais reduzindo este volume a 14 litros (volume mínimo que o equipamento suporta), sendo o fator de concentração do processo 7,14. A coleta das amostras foi realizada antes e após o tratamento com membrana de osmose inversa, para as águas residuais de UF e águas residuais de NF.

O desempenho da membrana foi avaliado em termos de fluxo de permeado (J_P , L/h.m²), dado pela relação entre a vazão de alimentação (Q , L/h) e a área da membrana de filtração (A , m²), Equação 1.

$$J_P = \frac{Q}{A} = \frac{V}{t \cdot A} \quad (1)$$

Onde:

V = volume de permeado (L)

t = tempo necessário para permear o volume de alimentação (h)

À medida em que a solução é concentrada, o fluxo do permeado diminui. Por isso, o fator de concentração (FC) está diretamente relacionado ao fluxo, sendo considerada uma variável limitante do processo. O FC foi calculado através da Equação 2, sugerida por Atrá et al., (2005).

$$FC = \frac{V_0}{V_R} = \frac{V_0}{(V_0 - V_P)} \quad (2)$$

Onde:

V_0 = volume inicial da alimentação (L)

V_R = volume do retido (L)

V_P = volume do permeado (L)

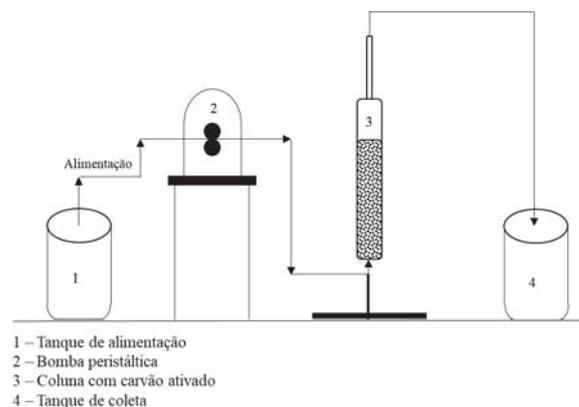
A taxa de recuperação é um parâmetro que determina a eficiência do processo de filtração e está diretamente relacionada ao FC, conforme mostra a Equação 3, proposta por Suárez et al., (2014).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{FC - 1}{FC} \times 100 \quad (3)$$

2.2.3 Adsorção com carvão ativado

As águas residuais, após o tratamento com OI foram submetidas à adsorção em coluna de carvão ativado (Figura 3), com uma altura de leito fixo de 15 cm e vazão de alimentação de 5 mL/min, conforme sugerido por Piccin (2013). O carvão utilizado no processo é do tipo comercial da marca VETEC e a granulometria retido em malha 400 mesh. Antes de ser utilizado, 100 gramas do carvão ativado foi submetido à lavagem com 200 ml de solução de HCl 1 mol/L, a 50°C por 30 minutos. Em seguida, o carvão foi enxaguado 10 vezes com água deionizada à temperatura de fervura. Após o enxágue, o carvão foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas. O método de preparo do carvão ativado foi seguido de acordo com o proposto por Chern e Chien (2002). As etapas de adsorção foram realizadas separadamente para cada amostra de água residual, após o tratamento com membrana de osmose inversa.

Figura 18 - Esquema de adsorção com carvão ativado utilizado no estudo



Fonte: O Autor (2018).

A solução líquida no tanque de alimentação (1), é percolada de baixo para cima na coluna de adsorção (3), através de uma bomba peristáltica (2). A vazão é ajustada manualmente com auxílio de cronômetro por volumetria. A coluna de adsorção foi construída em vidro borosilicato e diâmetro interno útil de 25 mm e altura

variável de até 300 mm. O líquido é coletado pela parte superior, em um tanque de coleta (4). As amostras foram coletadas antes da operação de adsorção e ao final do tempo de 38 horas de adsorção, para as águas para as águas residuais de UF e águas residuais de NF.

2.3 Caracterização físico-química e microbiológica das amostras

A demanda química de oxigênio (DQO), foi realizada por espectrofotometria (APHA, 2000). O Carbono orgânico total (COT), foi determinado por colorimetria (SMWW 22° Ed, 2012). A turbidez, analisada por turbidímetro portátil (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O parâmetro cor foi analisado segundo métodos colorimétricos 2120 C e 2130 B (APHA, 2000). O pH foi analisado em potenciômetro (pH METER TEC-2) de marca TECNAL. A condutividade analisada em condutivímetro (TEC-4MP, TECNAL). A análise de sólidos dissolvidos totais foi avaliada pelo método gravimétrico (SMWW 22° Ed, 2012). A dureza total avaliada através de titulometria (LANARA, 1981). A determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), foi realizada através do método respirométrico simplificado oxitop (MERCK). A quantificação de *Escherichia coli* e coliformes totais foram determinados por meio de placas Petrifilm (fornecidos pela 3M do Brasil).

2.3.1 Determinação do L-Lactato

As águas residuais da diafiltração de UF e NF antes e após o tratamento proposto por este estudo foram avaliadas quanto a presença de L-Lactato, através de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas em série (LC/MS), em equipamento da marca Shimadzu. O método foi adaptado ao proposto por Chuang et al, (2009). No sistema LC-MS/MS foi utilizado cromatografia em fase reversa com coluna analítica XR-ODS III (150 x 2,0 mm x 2,0 μ m), marca Shimadzu, fase móvel constituída de: Fase móvel A: água com 0,1% de ácido trifluoracético e B: metanol, no modo isocrático. Vazão da fase móvel: 0,3 mL min^{-1} ; Volume de injeção: 10 μ L; Fonte de ionização: ESI; Analisador de massas do tipo triplo quadrupolo, operando no modo MS/MS; Tempo da análise cromatográfica: 3 min; Temperatura da coluna: 40 °C; Voltagem capilar: 4,5 kV; Temperatura de dessolvatação: 400 °C; Vazão do gás de dessolvatação (N_2): 600 L h^{-1} ; Vazão do spray: 80 L h^{-1} ; Vazão do gás de colisão (Argônio): 0,10 mL min^{-1} ; Temperatura da fonte: 150 °C. A espectrometria de massas em série foi utilizada no modo de varredura SRM e ionização por eletronebulização no modo positivo. Para estas otimizações foi utilizada solução analítica na concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. A partir destas injeções foram definidos os íons característicos de cada composto estudado, os quais foram monitorados no modo SRM no quadrupolo (Q1) e no quadrupolo (Q3) foi realizada a varredura do íon produto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características físico-químicas das águas recuperadas

A Tabela 1, apresenta a caracterização físico-química das águas residuais ultrafiltração (água bruta), das águas residuais após osmose inversa e após adsorção com carvão ativado.

Tabela 8 - Caracterização físico-químicas das águas residuais de ultrafiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.

	Água residual UF* (Água bruta)	Água residual UF + OI** (Tratamento 1)	Água residual UF + OI + ADS*** (Tratamento 2)
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	539,42±111,15	5,28±1,08	2,53±0,25
C.O.T (mg.L ⁻¹)	366,91±0,26	<1,0±0,00	<1,0±0,00
Cor (HZ)	5,0±1,02	0±0,00	0±0,00
Turbidez (NTU)	3,20±0,13	0,10±0,00	0,10±0,00
pH	5,20±0,07	5,34±0,05	4,00±0,07
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	197,8±8,56	23,7±1,14	60,7±0,95
L-Lactato (mg.L ⁻¹)	36,62±5,8	0,06±0,00	0,05±0,00

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

*Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína

**Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína após osmose inversa

*** Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da proteína após osmose inversa e adsorção em carvão ativado

A Tabela 5, apresenta a caracterização físico-química das águas residuais nanofiltração (água bruta), das águas residuais após osmose inversa e após adsorção.

Tabela 9 - Caracterização físico-química das águas residuais de nanofiltração antes e após tratamento por osmose inversa e carvão ativado.

	Água residual NF* (Água bruta)	Água residual NF + OI** (Tratamento 1)	Água residual NF + OI + ADS*** (Tratamento 2)
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	1591,42±53,05	3,84±0,47	1,45±0,23
C.O.T (mg.L ⁻¹)	277,2±0,12	<1,0±0,00	<1,0±0,00
Cor (HZ)	24,0±0,93	0±0,00	0±0,00
Turbidez (NTU)	3,90±0,10	0,10±0,05	0,10±0,05
pH	5,34±0,05	5,60±0,05	3,90±0,05
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	302,1±6,58	27,7±1,03	43,0±1,15
L-Lactato (mg.L ⁻¹)	24,79±1,27	0,09±0,01	0,05±0,00

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

*Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose

**Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose após osmose inversa

*** Água residual da 2ª e 3ª etapa de diafiltração da lactose após osmose inversa e adsorção em carvão ativado

As características distintas e o desvio padrão elevado para os resultados de DQO observados para as águas residuais brutas, são indicativos da heterogeneidade das amostras de soro coletadas e por consequência, das águas residuais geradas durante o beneficiamento do soro de leite. Nas indústrias de laticínios apresentam características muito diferentes. Riera et al (2013), apresenta um resumo sobre a heterogeneidade dessas águas. Vourch et al, (2008), caracterizaram amostras de águas residuais de laticínios com valores de DQO entre 380 – 59.100 mg/L, COT entre 96 – 2460 mg/L e condutividade entre 350 – 46.400 µS/cm. As águas residuais das diafiltrações (água residual UF e água residual NF), apresentam características dentro desses intervalos.

As tabelas 4 e 5 apontam que as águas recuperadas após osmose inversa possuem características muito próximas de potabilidade, exceto para o parâmetro pH. Apesar disso, ambas as águas recuperadas apresentaram valores de DQO que foram melhorados com a etapa seguinte de adsorção com carvão ativado.

A remoção da cor e turbidez foi de 100% para as duas amostras de água recuperadas, sendo este um fator positivo, uma vez que a legislação brasileira para água potável (Portaria de Consolidação N° 5), define um valor máximo de 15 Hz e 5 NTU para turbidez. Os valores de turbidez verificados em 0,10 após os tratamentos propostos referem-se ao limite de detecção do método utilizado.

A redução da condutividade para as duas amostras de água recuperada foi de 88,01 e 90,83% para a água residual da UF e da NF, respectivamente. Estes resultados estão dentro do esperado, pois membranas de OI possuem alta seletividade frente a solutos de baixo peso molecular, como sais monovalentes e bivalentes. No entanto, após o tratamento das águas com carvão ativado, a condutividade aumentou em 60,95% para a água residual da diafiltração da proteína e 35,58% para a água residual da diafiltração de lactose. O aumento da condutividade está relacionado à presença de íons H^+ em solução, devido à acidificação do carvão ativado. Uma maior concentração de H^+ livre em solução, facilita a transferência de elétrons. Ainda assim, os resultados de condutividade permanecem baixos e dentro dos limites estabelecidos (Portaria de Consolidação N°5, do Ministério da Saúde ; Diretiva Europeia 95/83 EC).

O pH inicial observado para as águas residuais antes do tratamento com osmose inversa, manteve-se na faixa entre 5,20 a 5,30. Após o tratamento com osmose inversa, os valores de pH encontram-se entre 5,30 e 5,60 para as duas amostras de água recuperadas. Observa-se que não houve variação para os valores de pH após o primeiro tratamento, pois a acidificação dos permeados de OI deve-se à repulsão eletrostática entre a membrana e os solutos (SUAREZ et al., 2014). Após a adsorção o pH reduziu em aproximadamente 25 a 30%, devido à lavagem química a qual o carvão foi submetido. O procedimento de limpeza do carvão é necessário para a remoção de impurezas e aumento da disponibilidade dos agrupamentos da superfície. Para que a água possa ser reutilizada no processo, é necessário que se faça a correção do pH. Este processo é simples, uma vez que indústrias processadoras de alimentos já possuem o hábito de realizar esta operação para corrigir pH e níveis de cloro residual livre, para atingir parâmetros legais vigentes. A instalação de dosadores automáticos e medidores de pH em linha podem simplificar a operação.

Os resultados verificados para DQO foram de 2,53 para água residual de UF e 1,45 $mg.L^{-1}$ para água residual de NF, após o tratamento com osmose inversa e adsorção com carvão ativado. Vourch et al., (2008) e Suárez e Riera (2015) propõe que presença de DQO nas amostras está associada à resíduos de lactose, peptídeos e ácidos graxos, os quais possuem características hidrofóbicas que permitem uma maior rejeição pela membrana de osmose inversa, que por sua vez, possui característica hidrofílica. Apesar da legislação brasileira e a Diretiva Europeia não preverem parâmetros de DQO para água potável, os valores obtidos neste estudo são baixos.

A recuperação das águas a partir da filtração com membrana de osmose inversa, possibilitou a remoção na faixa de 99 a 99,7% para DQO e o tratamento complementar com adsorção, reduziu ainda deste parâmetro em aproximadamente 50%. Balannec et al, (2002), Vourch et al, (2005), Suárez et al, (2014) e Suárez e Riera (2015), identificaram rejeição de DQO na faixa de 98,9 e 99,5%.

Os resultados encontrados na literatura para concentração de carbono orgânico total em águas residuais de laticínios recuperadas, apresentam valores entre 5 e 17 $mg.L^{-1}$ (VOURCH, et al., 2005; RIERA et al., 2013). As águas recuperadas neste estudo, apresentaram resultados inferiores a 1 $mg.L^{-1}$. O carbono orgânico total é constituído por uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Na recuperação das águas residuais do processo de secagem do soro, Vourch et al., (2008) verificou que lactato, etanol, acetona e acetoina, correspondem 10 a 50% do percentual de COT nas amostras de águas residuais analisadas. Estes compostos estão

relacionados à rancidez característica das águas residuais de laticínios (BRANS et al., 2004, VOURCH et al., 2005).

As águas residuais de UF e NF apresentaram odor característico antes e após o tratamento com membrana de OI. Isto se deve ao fato de que durante a operação da membrana de OI ocorre a fragmentação dos compostos de baixo peso molecular. O que contribui para o transporte transmembrana e por consequência uma menor rejeição (KIMURA et al., 2003). No entanto, após a etapa adicional de adsorção com carvão ativado, observou-se a remoção completa do odor. Por possuírem um baixo peso molecular, os compostos como lactato, etanol e acetóinas, tem acesso a um grande percentual de volume dos poros do carvão ativado, o que justifica sua completa remoção (VELTEN et al., 2011).

O L-lactato foi identificado nas águas residuais avaliadas neste estudo antes de serem submetidas aos tratamentos propostos, e a concentração encontrada foi de 24,79 a 36,62 mg/L. Após a filtração por osmose inversa e a adsorção em carvão ativado, estas concentrações reduziram a 0,05 mg/L, o que indica uma remoção de aproximadamente 99,6 e 99,8%.

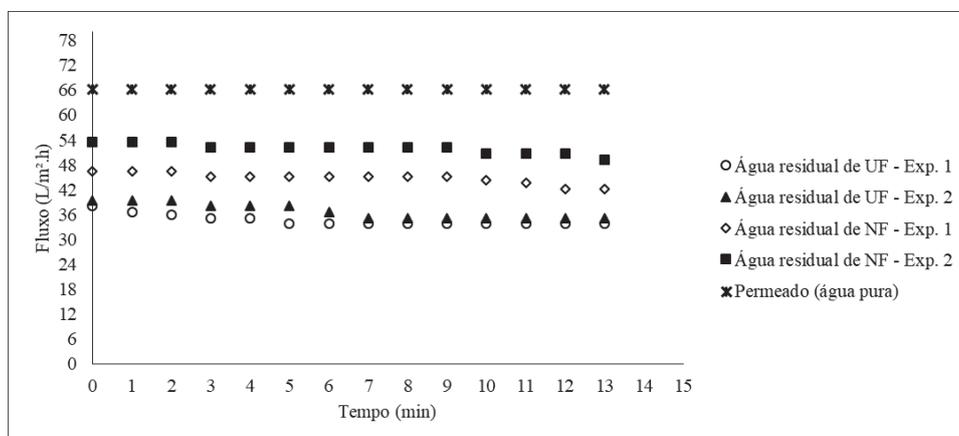
Os resultados da concentração de L-lactato nas amostras recuperadas pela membrana de osmose inversa, demonstram que a membrana foi eficiente na remoção deste composto. Assim, faz-se necessária uma investigação mais detalhada dos compostos relacionados ao odor característico das águas residuais recuperadas.

A recuperação das águas residuais através da membrana de osmose inversa, tanto de UF quanto de NF foi de 86%, operando com um fator de concentração calculado de 7,14. O fator de concentração (FC) está diretamente relacionado ao fluxo e é considerada uma variável limitante do processo. Ou seja, à medida em que a solução é concentrada, ocorre um declínio no fluxo do permeado. (SUÁREZ; RIERA, 2015).

3.1.1 Fluxos dos permeados de osmose inversa

O comportamento do fluxo dos permeados das águas residuais de UF e NF, durante o tratamento por membrana de osmose inversa é apresentado na Figura 4.

Figura 19 - Comportamento do fluxo do permeado ao longo do tempo de operação da membrana de OI.



Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

A membrana de OI apresentou medida de fluxo com água pura de 66,19 L/m².h. Quando comparado aos verificados para as águas residuais, indica que houve uma redução de 46,8% para a água residual de ultrafiltração e 38,3% para a água residual de nanofiltração. Logo, comprova-se que a água resultante das diafiltrações da proteína possui compostos com pesos moleculares superiores aos presentes nas águas de diafiltração da lactose. Na composição das águas residuais de ultrafiltração contém lactose, sais e alguns aminoácidos e peptídeos de baixo peso molecular, que tornam sua composição mais carregada. Enquanto que as águas residuais da nanofiltração da lactose, possuem em sua composição uma grande quantidade de sais (sódio, cálcio, magnésio, potássio) e resíduos de lactose (BALDASSO et al., 2011). Desta forma, as características distintas das águas residuais estão diretamente relacionadas à diferença de fluxo entre elas.

Os fluxos iniciais das águas residuais de UF foram de 38,03 e 39,43 L/m².h, para o primeiro experimento e sua duplicata. Ao término do tempo de filtração (13 min) os fluxos reduziram para 33,80 e 35,21 L/m².h, em ambos experimentos. O decréscimo do fluxo ao longo do tempo de operação é um comportamento típico dos processos de separação por membranas, e pode estar associado ao efeito de polarização por concentração e/ou *fouling*. Vourch et al. (2008), ao recuperar condensados de concentração e secagem de leite e soro de leite, observou reduções no fluxo causados por estes dois efeitos. No entanto, nota-se que o fluxo no decorrer do tempo de operação da membrana de osmose inversa para as duas amostras de água residual de UF, apresentou redução entre 10 e 11%. O que demonstra não haver efeito significativo de polarização por concentração ou *fouling* durante o tempo de realização dos experimentos. O baixo declínio de fluxo ao longo do tempo de experimento demonstra que a membrana de osmose inversa pode ser operada por períodos longos, sem que um decréscimo acentuado ocorra.

Os permeados das águas residuais de NF, tratados com a membrana de osmose inversa, apresentaram-se superiores aos encontrados para as águas residuais de UF. No experimento 1, o fluxo inicial foi de 46,48 L/m².h, enquanto que para a duplicata de experimento o valor encontrado foi de 53,52 L/m².h. No período final da recuperação das águas residuais de NF por osmose inversa, os fluxos reduziram para 40,84 e 49,29 L/m².h. A diferença de fluxo entre as amostras tratadas pela membrana de osmose inversa, corresponde à variação da composição das águas residuais.

A operação da membrana de osmose inversa, permitiu a recuperação das águas residuais de UF e NF com características físico-químicas muito próximas aos parâmetros de qualidade de água potável. Porém, com os resultados evidenciados, nota-se que a etapa de adsorção é necessária para a redução da carga orgânica das águas residuais recuperadas

3.2 CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS DAS ÁGUAS RECUPERADAS

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises microbiológicas realizadas para as águas finais recuperadas da ultrafiltração da proteína e nanofiltração da lactose.

Tabela 10 - Resultados das análises microbiológicas das águas recuperadas

	Água residual de UF recuperada	Água residual NF recuperada
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml
Coliformes totais	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

O resultados das análises microbiológicas das águas residuais de UF e NF apresentados na Tabela 6, indicam ausência em 100 ml para coliformes totais e *E. coli*. Deste modo, a remoção de patógenos é possível através do uso de osmose inversa como etapa de tratamento, devido a sua seletividade frente às dimensões de bactérias patogênicas. O tamanho dos poros da membrana de osmose inversa (0,0001 a 0,001 nm), permite a retenção de bactérias e vírus em geral, os quais possuem dimensões entre 300 - 10.000 nm e 30 – 300 nm, respectivamente (MULDER, 1991; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2006; SHANNON et al., 2008; HUANG et al., 2015; PYPE et al., 2016).

Desta forma, as características microbiológicas das águas residuais recuperadas atendem aos padrões microbiológicos requeridos pelas legislações vigentes (Portaria de Consolidação nº5, de 28 de Setembro de 2017, do Ministério da Saúde e Diretiva Europeia 98/83 EC). Porém, para que estas características sejam mantidas na etapa seguinte de adsorção com carvão ativado, condições de higiene e assepsia de tubulações e reservatórios devem ser garantidas.

3.3 Qualidade da água obtida

A Tabela 4, apresenta as características das duas amostras de água recuperadas em comparação aos padrões de água potável estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 11 - Características físico-químicas e microbiológicas das águas recuperadas em comparação com as legislações vigentes

	Água residual de UF recuperada	Água residual NF recuperada	Água Potável	Reúso em torres de resfriamento ⁽³⁾
D.Q.O (mg.L ⁻¹)	2,53	1,45	NE ^(1,2)	NE
C.O.T (mg.L ⁻¹)	<1,0	<1,0	5 ⁽¹⁾	NE
Cor (HZ)	0	0	15 ^(1,2)	NE
Turbidez (NTU)	0,10	0,12	1 ⁽¹⁾	NE
Ph	4,00	3,90	6.5-9.5 ^(1,2)	6,0 – 9,0
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	60,7	43,0	2500 ⁽¹⁾	NE
Sólidos dissolvidos totais (mg.L ⁻¹)	22,0	32,00	1000 ⁽²⁾	NE
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	3,00	3,00	NE ^(1,2)	≤30
Dureza total (mg.L ⁻¹)	<10,00	<10,00	500 ⁽²⁾	NE
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml ⁽²⁾	NE
Coliformes totais	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml	Ausência em 100 ml ⁽²⁾	≤200 UFC/100ml

Fonte: elaborado pelo Autor (2018).

(3) Portaria de Consolidação nº5 – Anexo XX – Ministério da Saúde

(4) Diretiva Europeia 98/83 EC

(5) EPA – Environmental Protection Agency - 2012

(NE) – Não especificado

A osmose inversa seguida de adsorção com carvão ativado foram eficientes na recuperação das amostras tratadas. O comparativo da tabela acima demonstra que ambas as águas recuperadas podem ser destinadas a qualquer uso, seja ele para contato direto ou para usos externos (limpeza, torres de resfriamento e caldeiras). As águas recuperadas atendem os parâmetros físico-químicos e microbiológicos preconizados pelas legislações vigentes (Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017, do Ministério da Saúde e Diretiva Europeia 98/83 EC), exceto para o parâmetro pH. No entanto, esta variável pode ser corrigida antes do uso propriamente dito.

Segundo WHO (2011), a natureza e a forma dos padrões de água potável podem variar entre os países e regiões. Não existe uma abordagem única que seja universalmente aplicável. É essencial para o desenvolvimento e implementação de padrões de legislação levar em consideração a capacidade dos órgãos reguladores do país em questão. Abordagens que podem funcionar em um país ou região não serão necessariamente aplicáveis em outros países ou regiões. Um esforço contínuo deve ser feito para manter qualidade da água potável no nível mais alto possível. O julgamento da segurança ou do nível aceitável de risco em circunstâncias particulares, é uma questão em que a sociedade como um todo tem um papel a desempenhar.

A recuperação das águas residuais de processo, ao invés do descarte para o tratamento de efluentes, é uma prática sábia. Dependendo da qualidade obtida, a água de reúso recuperada pode ser otimizada para uso interno em diversas etapas como alimentação de caldeira, torres de resfriamento, sistema de limpeza CIP, reconstituição de produtos em pó, água de lavagem de massa de queijo (RIERA et al., 2013). No entanto, as barreiras legais estabelecidas pelos órgãos fiscalizadores quanto à qualidade da água utilizada, impossibilitam o uso deste tipo de água para contato direto. Porém em muitos casos, como o deste estudo por exemplo, a qualidade da água recuperada atende aos padrões de potabilidade exigidos.

Desta forma, faz-se necessária uma avaliação dos órgãos fiscalizadores quanto à qualidade que águas recuperadas possam atingir, de modo que seja verificado o potencial das tecnologias utilizadas na recuperação. Diretrizes para o reúso deste tipo de água devem ser estabelecidas para que a prática de reúso na indústria alimentícia permita a redução de consumo de um recurso natural que encontra-se cada vez mais escasso.

4 CONCLUSÃO

A água tratada no sistema de osmose inversa seguido de carvão ativado, atinge os padrões de potabilidade necessários que permitem seu destino a qualquer uso: água de processo, etapas de higienização de equipamentos e tubulações no sistema CIP, água de primeiro enxágue, alimentação de caldeiras e torres de resfriamento. Entretanto, para que possa entrar em contato direto com alimentos e/ou superfícies de equipamentos e utensílios, torna-se necessária a permissão dos órgãos fiscalizadores.

A membrana de osmose inversa é eficiente na remoção de contaminantes patogênicos da água residual recuperada.

A osmose inversa e a subsequente adsorção em carvão ativado, são complementares para que a recuperação das águas residuais da diafiltração da proteína e diafiltração da lactose do soro de leite seja possível. Os resultados de DQO e COT, demonstram que a membrana de osmose inversa possui um forte potencial para recuperação de águas residuais. E a adição da etapa de adsorção em carvão ativado é necessária para que ocorra a remoção de micropoluentes orgânicos responsáveis pelo odor característicos das águas de diafiltração, tornando a água recuperada com padrões de potabilidade.

Há uma relação entre a composição do carbono orgânico total e a presença de L-lactato nas amostras, pode-se afirmar que, à medida que a variável COT reduziu nas amostras de água submetidas ao tratamento proposto, a concentração de L-Lactato reduziu na mesma proporção. O que indica, que o composto derivado da oxidação do ácido láctico, L-lactato, é parte constituinte da composição do carbono orgânico total.

A remoção do odor das águas recuperadas identificada após a etapa de adsorção foi relacionada à presença de L-lactato. Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante identificar a presença de compostos

alcoólicos e a remoção destes. Bem, como o tempo de saturação do material utilizado para adsorção e o cálculo da viabilidade de implantação deste sistema em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- Akoum, O.; Jaffrin, M.Y.; Ding, L.H.; Frappart, M. (2004). Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 235: 111–122.
- Altmann, J. Ruhl, A.C., Zietzschmann, F., Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55: 185-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>
- American Public Health Association (APHA), Standard methods for the examination of water and wastewater, A Joint Publication of the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF), 20th edition, 2005.
- Andrade, L. H., Mendes, F. D. S., Espindola, J. C., Amaral, M. C. S. (2015) Reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor and nanofiltration: technical and economic feasibility. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32: 735-747.
- Atra, R.; Vatai, G.; Bekassy-Molnar, E.; Balint, A. (2005). Investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*, 67:325-332.
- Aydiner, C., Semra Topcu, U. S., Ekinci, D., Altinay, A. D., Koseoglu-Imer, D. Y., Keskinler B. (2014). Techno-economic viability of innovative membrane systems in water and mass recovery from dairy wastewater. *Journal of Membrane Science*, 458: 66-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.058>
- Balanec, B.; Gésan-Guiziu, G.; Chaufer, B.; Rabiller-Baudry, M.; Daufin, G. (2002). Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination*, 147: 89–94.
- Baldasso, C.; Barros, T. C.; Tessaro, I. C. (2011). Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, 278: 381-386.
- Brans, G.; Schroen, C.G.P.H.; Sman, R.G.M.; Boom, R.M. (2004). Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. *Journal of Membrane Science*, 243: 263-272.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA). Métodos analíticos oficiais para o controle de Produtos de Origem Animal e seus ingredientes. II - Métodos físicos e químicos. LANARA. Brasília, 1981. 123p.
- Brião, V.B.; Tavares, C.R.G. (2007) Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24: 487-497.

Brião, V.B.; Magoga, J.; Hemkemeier, M.; Brião, E.B.; Girardelli, L.; Sbeghen, L.; Favaretto, D.P.C. (2014). Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil. *Desalination*, 344: 402-411. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.008>

Chern, J. M., Chien, Y. W. (2002). Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, 36: 647-655.

Chuang, C. K., Wang, T.J., Yeung, C. Y., Lin, D. S., Lin, H. Y., Liu, H. L., Ho, H. T., Hsien, W. S., Lin, S. P. (2009). A method for lactate and pyruvate determination in filter-paper dried blood spots. *Journal of Chromatography A*, 1216: 8947-8952.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION – CEU. (1998) COUNCIL DIRECTIVE (98/83/EC) of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, 5 dez. 98. L330/32- L330/54.

Eş, I., Khaneghah, A. M., Barba, F. J., Saraiva, J. A., Sant'Ana, A. S., Mohammad, S., Hashemi, B. (2018). Recent Advancements in Lactic Acid Production - A Review. *Food Research International*, 106: *In Press*, *accepted manuscript*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.001>

García-Figueruelo, C., Montag, B., Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J.A., Soriano-Costa, E., Lora-García, J. (2008). Study of the behaviour of a reverse osmosis membrane for wastewater reclamation — influence of wastewater concentration. *Desalination*, 222: 243-248.

Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. (2006). *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers.

Huang, H., Min, J.H., Lu, H. Jaktar, K., Yu, C., Jiang, S.C. (2015). Evaluation of methods for reverse osmosis membrane integrity monitoring for wastewater reuse. *Journal of Water Process Engineering*, 7: 161-168.

IAL (Instituto Adolfo Lutz). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos/ coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020 p.

Kimura, K., Drewes, J., Watambe, Y. (2003). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes — na artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science*, 221:89.

Korotta-Gamage, S. M., Sathasivan, A. (2017). A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. *Chemosphere*, 167: 120-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.097>

Mavrov, V.; Chmiel, H.; Bélières, E. (2001) Spent process water desalination and organic removal by membranes for water reuse in the food industry. *Desalination*, 138: 65-74.

Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. 2. ed. USA: Kluwer Academic Pub.

Paulen, R., Jelemenský, M., Fikar, M., Kovács, Z. (2013). Optimal balancing of temporal and buffer costs for ultrafiltration/ diafiltration processes under limiting flux conditions. *Journal of membrane Science*, 444: 87-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.009>

Piccin, J. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5 - Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Ministério da Saúde, Brasil, 28 de setembro de 2017.

Pype, M.L., Donose, B.C., Martí, L., Patureau, D., Wery, N., Gernjak, W. (2016). Virus removal and integrity in aged RO membranes. *Water Research*, 90:167-175.

Qi, S., Schideman, L. C. (2008). An overall isotherm for activated carbon adsorption of dissolved natural organic matter in water. *Water Research*, 42: 3353-3360.

Riera, F.A; Suárez, A., Muro, C. (2013). Nanofiltration of UHT flash cooler condensates from a dairy factory: Characterisation and water reuse potential. *Desalination*, 309: 52-63.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.016>

Seguenka, B. Produção de concentrado proteico e lactose de soro de leite por processos de separação por membranas. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2016.

Shanndon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G, Marinas, B.J., Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452: 301-310.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (SMWW), 22^o Edition, 2012, Method 2540-G.

Suárez, A.; Fidalgo, T.; Riera, F.A. (2014). Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water. *Separation and Purification Technology*, 133: 204–211,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.041>

Suárez, A.; Riera, F. A. (2015). Production of high-quality water by reverse osmosis of milk dairy condensates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 1340–1349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.004>

Velten, S., Knappe, D. R.U., Traber, J., Kaiser, H. P., Gunten, U., Boller, M., Meylan, S. (2011). Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Research*, 45: 3951-3959.

Vourch, M.; Balanec, B.; Chaufer, B.; Dorange, G.(2005). Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination*, 172: 245–256.

Vourch, M.; Balanec, B.; Chaufer, B.; Dorange, G. (2008). Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 219: 190-202, <https://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.013>

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2006). *Membrane Systems for Wastewater Treatment*. New York. Wef Press and McGraw-Hill.

WHO. World Health Organization. (2011). **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. 564p.

Zacarchenco, P. B.; Dender, A. G. F. V.; Spadoti, L. M.; Gallina, D. A.; Trento, F. K. H. S.; Silva, A. T. (2012). Permeado de soro. Leite e Derivados, 131: 48-55.

APÊNDICE B – MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE L-LACTATO

1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: Filtros de nylon de 13 mm de diâmetro e 0,2 μm de tamanho de poro (Vertical Chromatography, Tailândia); Frascos de vidro (*vial*), capacidade de 2,0 mL; ponteiras de polipropileno com capacidade de 200 μL e 1 mL (Brand, Alemanha); Vidrarias de laboratório em geral.

2. Solventes, reagentes e gases

Os solventes reagentes e gases utilizados neste trabalho: ácido trifluoracético (Audaz, Brasil); metanol grau HPLC (J.T Baker, EUA); água ultrapura, purificada em sistema Milli-Q[®] (resistividade de 18,2 $\text{m}\Omega\text{ cm}^{-1}$) (Millipore, EUA), detergente Detertec[®] neutro (Vetec, Brasil), gás argônio usado como gás de colisão no sistema LC-MS/MS com 99,9999% de pureza (Air Products, Brasil).

3. Instrumentação

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: cromatógrafo sistema LC-MS/MS equipado com cromatógrafo líquido LC 8040, amostrador Nexera, analisador de massas tipo triplo quadrupolo (Shimadzu, Japão), sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, EUA).

No sistema LC-MS/MS foi utilizado cromatografia em fase reversa com coluna analítica XR-ODS III (150 x 2,0 mm x 2,0 μm), marca Shimadzu, fase móvel constituída de: Fase móvel A: água com 0,1% de ácido trifluoracético e B: metanol, no modo isocrático.

Vazão da fase móvel: 0,3 mL min^{-1} ; Volume de injeção: 10 μL ; Fonte de ionização: ESI; Analisador de massas do tipo triplo quadrupolo, operando no modo MS/MS; Tempo da análise cromatográfica: 3 min; Temperatura da coluna: 40 $^{\circ}\text{C}$; Voltagem capilar: 4,5 kV; Temperatura de dessolvatação: 400 $^{\circ}\text{C}$; Vazão do gás de dessolvatação (N_2): 600 L h^{-1} ; Vazão do spray: 80 L h^{-1} ; Vazão do gás de colisão (Argônio): 0,10 mL min^{-1} ; Temperatura da fonte: 150 $^{\circ}\text{C}$. A espectrometria de massas em série foi utilizada para a operação do equipamento, no modo de varredura SRM e ionização por eletronebulização no modo positivo. Para estas otimizações foi utilizada solução analítica na concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. A partir destas injeções foram definidos os íons característicos de cada composto estudado, os quais foram monitorados no modo SRM no quadrupolo (Q1) e no quadrupolo (Q3) foi realizada a varredura do íon produto.

A Tabela 1 apresenta o tempo de retenção (t_R), íons precursores, íons produto e energia de colisão das transições monitoradas. Neste estudo foram selecionadas duas transições características para cada composto, sendo a transição mais intensa (mais estável) utilizada para a quantificação dos compostos e a segunda transição mais intensa para a confirmação da identidade dos mesmos.

Tabela 1 – Tempo de retenção (t_R), íons precursores, íons produto e energia de colisão das transições monitoradas do lactato analisados por LC-MS/MS.

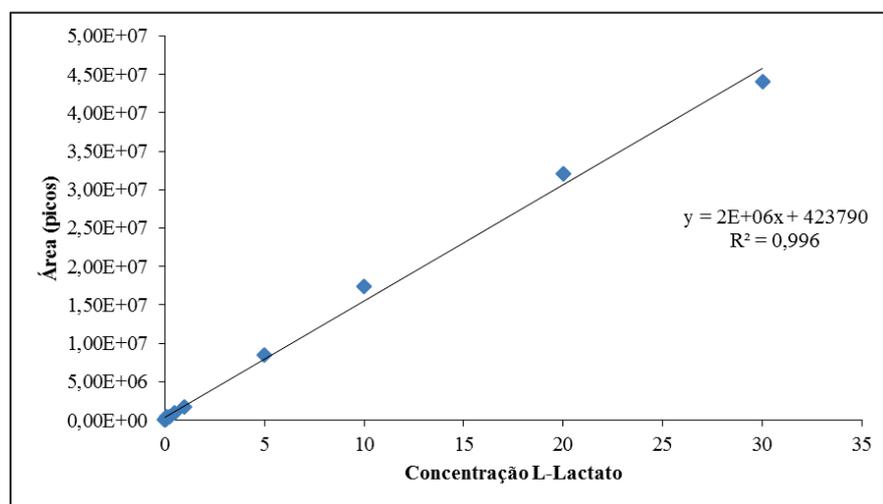
COMPOSTO	t_R (min)	TRANSIÇÃO DE QUANTIFICAÇÃO			TRANSIÇÃO DE CONFIRMAÇÃO		
		ÍON PRECURSOR	ÍON PRODUTO	ENERGIA (eV)	ÍON PRECURSOR	ÍON PRODUTO	ENERGIA (eV)
Lactato	1,8	89,00	61,05	22	89,00	45,05	16

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

4. Preparo das soluções analíticas

Preparou-se inicialmente as soluções analíticas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. A partir das soluções de concentração 1000 mg L⁻¹, preparou-se 50 mL de uma solução de trabalho na concentração 5 mg L⁻¹. Esta solução foi utilizada para o estudo da linearidade do método. A partir da solução de 5,0 mg L⁻¹, foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações de 25, 50, 100, 250, e 500 µg L⁻¹ em água. A Figura 1 apresenta o gráfico com a equação de correlação do método.

Figura 1 – Curva de concentração de L-Lactato



Fonte: elaborado pelo Autor (2018).