

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES COAGULANTES PARA A REMOÇÃO DE FÓSFORO EM EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Alessandro Braun; Maurício Hilgemann
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, Brasil

*E-mail: mauricio.hilgemann@univates.br

Recebido em: 12/12/2013
Aceito em: 27/05/2014

RESUMO

Atualmente os processos de tratamento de efluentes podem ser realizados por processos físico-químicos ou biológicos, que podem ser de dois tipos – aeróbios ou anaeróbios – e sua meta principal é a remoção de carga orgânica. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da aplicação de coagulantes no tratamento do efluente de uma indústria de laticínios, através da utilização de dois coagulantes diferentes, o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, ambos dosados no início do tratamento, ou seja, no flotador. Juntamente com a análise de fósforo, foram analisados pH, condutividade e nitrogênio total. Ambos os tratamentos se mostraram robustos e eficientes quanto à remoção de fósforo, alcançando percentuais de remoção de 97,7% de fósforo quando utilizado o cloreto férrico, e 98,9% ao utilizar o sulfato de alumínio. Quanto aos outros parâmetros estudados, a quantidade de nitrogênio total ficou abaixo de 20 mg L⁻¹, a média dos valores de pH foi de 5,56, enquanto os valores de condutividade tiveram um aumento médio de 30% devido à maior quantidade de íons dispersos no meio após o tratamento. Os resultados estão adequados ao que exige a Resolução do CONSEMA N°128/2006, no que diz respeito a efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul.

Palavras-chave: efluente, coagulantes, fósforo.

1. Introdução

O Rio Grande do Sul é um dos estados de maior produção e beneficiamento de leite do Brasil, tendo sua produção atual estimada em 3,9 bilhões de litros de leite por ano, 300 milhões de litros a mais que a produção do ano anterior, sendo assim responsável por 12 % da produção nacional [1]. Este aumento na produção, porém, tem gerado uma quantidade muito maior de efluente, tornando ineficientes os processos de remoção de substâncias tais como fosfatos, nitrogênio e matéria orgânica, o que vem forçando o mercado a buscar processos mais eficazes, ou a otimizar os processos já existentes.

As águas residuárias da indústria de laticínios, além de apresentarem alta carga orgânica, possuem concentrações relevantes de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. As águas brutas de laticínios apresentam teores destes nutrientes semelhantes e por vezes superiores aos do esgoto doméstico. Como exemplo, uma indústria que produz leite UHT (ultra-high temperature) e doces de leite pode apresentar concentrações de 26,5 a 86,2 mg L⁻¹ de nitrogênio e 4,5 a 14,2 mg L⁻¹ de fósforo em seu efluente [2].

Além da quantidade de fósforo já existente no leite naturalmente, o fósforo é adicionado à sua composição para

diversos fins, como, por exemplo, manter os produtos com a variação de pH necessária, estabilizar a proteína do leite, coagular as proteínas para aumentar a gelatinificação, acidificar alguns produtos ou, ainda, para interagir com as proteínas a fim de promover a emulsificação [3].

Nas últimas décadas, as estações de tratamento de efluentes convencionais foram projetadas para remover primordialmente material orgânico biodegradável. Estas estações de tratamento são desprovidas de compartimentos onde possa ocorrer a remoção de nitrogênio. Em relação ao fósforo, as estações de tratamento convencionais também apresentam dificuldades para remover o elemento, pois não são dimensionadas para este propósito [2].

Em diversas situações a remoção de fósforo de efluentes se faz necessária, pois ele, junto com o nitrogênio, é um dos nutrientes responsáveis pela eutrofização de águas naturais, tais como lagos, estuários e represas. A eutrofização tem como consequências o acentuado crescimento de algas cianofíceas e outras, além de problemas de transparência, gosto, odor e potabilidade das águas, devido ao aumento da quantidade de nutrientes. Apesar de o nitrogênio também ser responsável pela eutrofização, o fator limitante para a ocorrência da mesma é normalmente o fósforo, pois as algas cianofíceas possuem a capacidade de fixar o nitrogênio atmosférico, fazendo com que este se torne assimilável.

Atualmente vários tratamentos estão disponíveis no mercado. Um dos mais eficientes utiliza coagulantes para auxiliar e melhorar o tratamento de efluentes das empresas. Entre os coagulantes mais usados encontram-se o cloreto férrico e o sulfato de alumínio.

Estes coagulantes são responsáveis pela floculação, que consiste em um processo físico-químico no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição. A floculação das partículas já coaguladas pela ação do eletrólito resulta das várias forças de atração que atuam entre as partículas neutralizadas que se agregam umas às outras, formando os denominados flocos. Este processo ocorre em um flotor, no qual, em seguida, por um processo físico-químico, provoca-se a sedimentação ou a flotação destes colóides, para posterior remoção [4].

Diminuindo a carga orgânica do efluente, baixa-se também a DBO e a DQO (demanda biológica e demanda química de oxigênio, respectivamente). A DBO se caracteriza como sendo a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbicas, ou seja, a quantidade de oxigênio dissolvido na água que será consumida pelos organismos aeróbios para degradar a matéria orgânica. Podemos considerar a DBO como uma variável da qualidade da água em um ecossistema aquático. Se seu valor for muito alto, levará a uma baixa no nível de oxigênio no meio, podendo conferir até uma condição anaeróbica ao sistema [5].

Através da DQO, pode-se medir a quantidade de oxigênio consumido em meio ácido para degradar a matéria orgânica, seja ela biodegradável ou não. O oxigênio é um gás pouco solúvel em água. Sua solubilidade varia de $14,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 0°C até $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 30°C , dependendo ainda de pressão atmosférica e sais dissolvidos. Portanto, diminui ainda mais em águas poluídas [6].

Desta maneira, como o efluente desta indústria já possui um tratamento adequado, este trabalho se propõe a estudar uma opção para melhorar a remoção de fósforo deste efluente.

2. Parte Experimental

2.1 Estação de tratamento de efluentes da empresa

O presente trabalho foi realizado utilizando efluente gerado em uma indústria de laticínios localizada no município de Paverama-RS. A empresa possui uma produção diária que varia de 130 a 150 mil litros de leite/dia, sendo seus principais produtos o leite longa vida, bebidas lácteas, base para sorvetes e creme de leite, todos processados pelo sistema UHT. A empresa produz cerca de 71 m^3 de efluente por dia.

A indústria dirige todo seu efluente para tratamento. O efluente gerado pela empresa tem origem em seus vários processos industriais, seja na lavagem de equipamentos, limpeza de setores ou também provém da lavagem dos veículos que transportam o leite diariamente até a empresa. O efluente da empresa obedece à Resolução do CONSEMA N°128/2006 [7], que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul.

A empresa possui uma estação de tratamento que comporta três lagoas. As partículas maiores presentes no efluente são filtradas antes da primeira lagoa. Nela, o efluente é homogeneizado, seguindo então para o flotor, no qual, através de um sistema de ar pressurizado, é removida grande parte da matéria orgânica. Depois, o efluente segue para a segunda lagoa, esta anaeróbica, na qual são removidas principalmente gorduras. Em seguida, segue para a terceira lagoa, que contém bactérias aeróbicas responsáveis pela degradação da matéria orgânica restante. Após este processo, o efluente passa por reservatórios para que o excesso de lodo carregado junto com o efluente possa decantar e somente então é liberado no meio ambiente, num arroio próximo à empresa.

No flotor ocorre o processo que este trabalho se propõe a estudar e quantificar. O efluente será tratado com dois coagulantes diferentes: cloreto férrico e sulfato de alumínio, ambos juntamente com um polímero aniônico, visando otimizar o processo de floculação. Desta forma, no presente trabalho foram realizados estudos para a avaliação da quantificação da remoção de fósforo do efluente desta indústria de laticínios, através da adição de dois coagulantes diferentes.

Os ensaios foram realizados em *jar-test*, com a finalidade de se obter uma dosagem ideal dos coagulantes. Nestes testes de bancada, chegou-se à dosagem de 1,5 mL de sulfato de alumínio 50% e 0,9 mL de cloreto férrico 40%, para 1 litro de efluente bruto, ambos ainda adicionados de um polímero aniônico $1,67 \text{ mg L}^{-1}$ em 0,2 mL.

2.2 Amostragem

As amostras do efluente analisado foram obtidas ao longo do mês de outubro de 2013. Foram coletadas 4 amostras compostas, ou seja, uma mistura da amostra do dia com uma amostra do dia anterior, conservada sob refrigeração. As amostras foram retiradas antes do flotor do sistema de tratamento de efluentes da empresa, sempre no mesmo horário, para não haver interferência de algum processo automatizado nos resultados.

2.3 Análise do efluente

Para caracterizar e demonstrar a eficiência dos tratamentos propostos, foram realizadas análises de determinação de fósforo total, pH, condutividade e de nitrogênio total.

2.4 Determinação de pH

As amostras foram homogeneizadas e submetidas à leitura em temperatura de 25 ± 1 °C. O aparelho utilizado foi o modelo DM-20 da marca DIGIMED.

2.5 Determinação de Condutividade

As amostras foram homogeneizadas e submetidas à leitura em condutivímetro modelo DM-32 da marca DIGIMED.

2.6 Determinação de Nitrogênio Total

A determinação de nitrogênio total foi realizada em um analisador de nitrogênio total TNM-01 (SHIMADZU). Após homogeneização, as amostras sofreram combustão a 1100 °C, para que todo o nitrogênio presente fosse convertido a óxido nítrico (NO). Após essa etapa, introduziu-se ozônio na mistura gasosa, oxidando o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio. Essa reação emite radiação visível e mede-se a sua intensidade, que é proporcional ao teor de nitrogênio total da amostra [8].

2.7 Determinação de Fósforo Total

As amostras foram homogeneizadas e determinou-se a quantidade de fósforo pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio [9]. O reagente misto utilizado no método foi feito através da mistura de 50 mL de H₂SO₄ 2,5 M, 15 mL de molibdato de amônio 0,03 M, 30 mL de ácido ascórbico 0,1 M, 5 mL de tartarato de antimônio e potássio 8 mM. Adicionou-se 12 mL de reagente com a quantidade apropriada de efluente em balões volumétricos de 100 mL. Depois de 10 minutos, fez-se a leitura das absorvâncias destas amostras e dos padrões em 882 nm. As soluções utilizadas no método foram preparadas com Heptamolibdato de Amônio P.A. (MERCK), Fosfato de Sódio Anidro P.A. (NUCLEAR), Ácido Sulfúrico P.A. (QUÍMICA MODERNA), Tartarato de Antimônio e Potássio Puríssimo (VETEC) e Ácido Ascórbico P.A. (NUCLEAR).

3. Resultados e discussões

A Tabela 1 apresenta os valores médios para os parâmetros determinados. Analisando os resultados, em relação aos valores de pH, este se apresenta mais ácido do que o valor estipulado pela Resolução do CONSEMA N° 128/2006 [6], cujos valores devem estar entre 6,0 e 9,0. Como em nosso estudo o efluente foi coletado no início do processo do tratamento de efluentes da empresa, ou seja, na lagoa de homogeneização, foi verificado o valor do pH do efluente final, estando este dentro dos parâmetros (o valor de pH médio encontrado no mês de estudo foi de 7,8).

Na Tabela 1, observando os valores de nitrogênio total, verifica-se que estes se encontram dentro dos valores descritos na Resolução do CONSEMA N° 128/2006 [7], que fixa como concentração máxima de nitrogênio total 20 mg L⁻¹.

Analisando os valores referentes à condutividade na Tabela 1, observa-se que a condutividade aumentou após o tratamento com os coagulantes. Este resultado já era esperado, em função do aumento da concentração de íons dispersos no meio.

Quanto aos valores das quantidades de fósforo encontradas nas amostras, verifica-se que as mesmas se encontram dentro do limite especificado na Resolução do CONSEMA N° 128/2006 [7], que seria de no máximo 3 mg de fósforo por litro de efluente. Esta mesma resolução especifica que um tratamento pode ser considerado eficiente quando houver a remoção de, no mínimo, 75% do fósforo.

Os valores referentes à concentração conhecida de fósforo da amostra padrão em confronto com os valores de leitura obtidos no espectrofotômetro originam um gráfico $x \times y$, através do qual é obtida a equação da reta. A equação da reta gerada de acordo com os dados obtidos foi a seguinte: $y = 0,7225x$. Este valor é o valor médio das quatro equações da reta obtidas nas 4 análises realizadas. O gráfico obtido das quatro análises pode ser visualizado na Figura 1.

Observa-se ainda que, independentemente do pH do efluente bruto, os dois tratamentos se mostraram eficientes, ou seja, podem ser considerados dois tratamento robustos, por obterem os resultados positivos quanto à remoção de fósforo mesmo com a variação do pH do meio.

Um ponto a ser destacado diz respeito ao resultado da remoção de fósforo da amostra número 2. O resultado de 0,066 mg L⁻¹ de fósforo, obtido no tratamento com sulfato de alumínio, ficou abaixo do limite de quantificação do método, que foi de 0,068 mg L⁻¹ de fósforo, obtido a partir da concentração que produz uma relação sinal/ruído igual a 10.

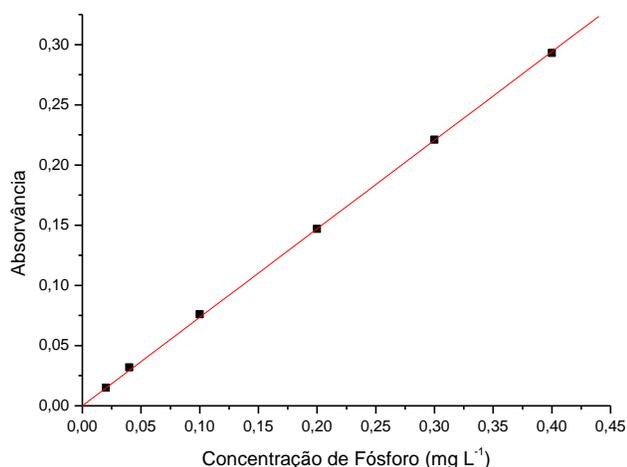
Considerando-se que não existe uma tabela que descreva uma quantidade de fósforo que caracterize se um ambiente está eutrofizado, pode-se considerar como parâmetro alguns resultados encontrados em outros estudos. Para Vieira [10], concentrações máximas de 8,8 mg L⁻¹ de fósforo encontrados em reservatórios em Ibitinga estariam vinculados a um alto potencial de eutrofização. Conforme Valente [11], as concentrações de fósforo entre 0,11 e 0,19 mg L⁻¹ de fósforo foram o bastante para agravar o percentual de eutrofização na represa de Barra Bonita [12].

Tabela 1 - Valores médios para pH, condutividade, nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT)

Amostra	pH			Condutividade (mS cm ⁻¹)			NT (mg L ⁻¹)			PT (mg L ⁻¹)		
	B*	T1**	T2***	B*	T1**	T2***	B*	T1**	T2***	B*	T1**	T2***
Amostra 1	8,56	5,91	4,85	1,408	1,780	1,920	69,29	14,45	11,80	9,5	0,23	0,13
Amostra 2	9,26	6,85	5,79	1,252	1,653	1,647	71,57	14,42	7,34	7,6	0,21	<LQ
Amostra 3	9,39	5,39	5,43	1,614	2,154	1,829	46,99	6,43	4,32	7,5	0,17	0,09
Amostra 4	7,59	5,96	4,31	1,303	1,677	1,886	38,46	12,22	9,32	8,8	0,16	0,07

* B: efluente bruto. ** T1: efluente tratado com cloreto férrico. *** T2: efluente tratado com sulfato de alumínio.

Figura 1 - Gráfico com os resultados de absorvância × concentração.



Através destes dados verifica-se a eficiência na remoção de fósforo do efluente, que é a principal finalidade da aplicação deste tratamento, juntamente com a remoção de grande parte da matéria orgânica, com a justificativa de minimizar ou eliminar a eutrofização de rios ou demais vias superficiais a que sejam destinados tais efluentes.

4. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se a eficiência de dois tratamentos diferentes quanto à remoção de fósforo do efluente de uma indústria de laticínios.

Observando os resultados obtidos, é possível verificar tanto a eficiência do cloreto férrico quanto do sulfato de alumínio. Nota-se que o percentual de remoção de fósforo do efluente foi em média de 97,74% usando cloreto férrico como coagulante e de 98,95% quando se usa sulfato de alumínio como

coagulante. Ou seja, os resultados satisfazem o máximo de fósforo que pode conter o efluente, conforme determina a Resolução do CONSEMA N° 128/2006 [7].

Considerando que o custo do coagulante sulfato de alumínio é de R\$ 3,75/L, enquanto o custo do cloreto férrico é de R\$ 3,90/L, e tendo como base a produção diária média de efluente da empresa, ou seja, 71000 litros, o tratamento usando cloreto férrico se mostra mais vantajoso, visto que seriam gastos R\$ 249,21/dia, e, se fosse tratado com sulfato de alumínio, o custo seria de R\$ 399,37/dia. Analisando os resultados e observando as concentrações dos coagulantes, nota-se que 0,36 grama de cloreto férrico removem em média 7,68 gramas de fósforo, enquanto 0,75 grama de sulfato de alumínio removem em média 8,27 gramas de fósforo, tendo como base de cálculo 1 litro de efluente, mostrando, assim, que o tratamento com cloreto férrico é mais eficiente e vantajoso. Porém, é fato conhecido que o cloreto férrico é bastante agressivo quando em contato com estruturas metálicas, sendo o caso da empresa deste estudo.

Conclui-se, então, que os dois coagulantes testados são eficientes quanto à remoção de fósforo do efluente desta indústria de laticínios, atendendo à legislação vigente quanto ao que se refere à quantidade de fósforo em efluentes lançados em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul.

EVALUATION OF DIFFERENT COAGULANTS FOR PHOSPHORUS REMOVAL IN DAIRY INDUSTRY EFFLUENT

ABSTRACT: Effluent treatment processes may be currently performed by physic-chemical or biological processes which may be aerobic as well as anaerobic. Both processes generally aim to remove organic loading. The study aimed to evaluate the application of coagulants for effluent treatment in a dairy industry by using two different coagulants which are ferric chloride and aluminum sulfate - both were dosed at the beginning of the treatment, i.e., in the flotator. Along with phosphorus

analysis, pH, conductivity, and total nitrogen were also carried out. Both treatments were robust and efficient regarding the removal of phosphorus, reaching removal percentages of 97.7% of phosphorus when ferric chloride was used and 98.9% when aluminum sulfate was used. Regarding other parameters studied, the total amount of nitrogen was below 20 mg L⁻¹, pH average was 5.56 while conductivity rates increased 30% due to the greater quantity of ions after the treatment. Results are in agreement with the Resolution of CONSEMA no. 128/2006 regarding to liquid effluents for emissions that discharge effluents in superficial waters in Rio Grande do Sul State.

Keywords: effluent, coagulants, phosphorus.

[12] LIMA, J. I. V.; COSTA, W.; Avaliação da Eficiência das Várias Fases de um Sistema de Tratamento de Efluentes. Revista Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul, Vol.15, p. 22-27, 2011.

Referências

- [1] Site da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Embrapa Gado de Leite. Evolução da Produção de Leite no Rio Grande do Sul, 1999/2011. Disponível em: <http://www.cnpq.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao/grafico02.60.php>. Acesso em: 15/10/2013.
- [2] MENDONÇA, H. V.; RIBERO, C. B. M.; BORGES, A. C.; BASTOS, R. R.; Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas. *Ambi-Água*, Taubaté, Vol. 7, p. 75-87, 2012.
- [3] MOLINS, R. A.; *Phosphates in Food*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000. 265p.
- [4] AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; SOBRINHO, P. A. Avaliação do Sistema Reator RALF e Flotação por Ar Dissolvido, no Tratamento de Esgoto Sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. Anais Coletânea de Trabalhos Técnicos volume 2. Rio de Janeiro: ABES, 2001, p. 219-228.
- [5] MACÊDO, J. A. B.; *Introdução à Química Ambiental: Química & Meio Ambiente & Sociedade*; BH: CRQ-MG; Juiz de Fora, 2006. 1044p.
- [6] BAIRD, C.; *Química Ambiental*; Bookman; Porto Alegre, 2011. 844p.
- [7] Site da SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 128 de 07 de dezembro de 2006. Porto Alegre: D. O. E., 2006. Disponível em: http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONSEMA%20n%C2%BA%20128_2006%20-%20Fixa%C3%A7%C3%A3o%20de%20Padr%C3%B5es%20de%20Emiss%C3%A3o%20de%20Efluentes%20L%C3%ADquidos.pdf. Acesso em: 10 out. 2013.
- [8] SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. Ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999 p.
- [9] Boletim técnico nº5. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2ª Edição Revisada e Ampliada. Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. p. 131.
- [10] VIEIRA M. S. et al.; Aspectos da Química da Água e do Sedimento do Reservatório de Ibitinga (São Paulo - Brasil - 21° 45' S e 48° 50' W). *B. Inst. Pesca*, Vol. 28, p. 77-91, 2002.
- [11] VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M.; Contribuição da cidade de Botucatu - SP com nutrientes (fósforo e nitrogênio) na eutrofização da represa de Barra Bonita. *Eclét. Quím.*, Vol. 22, p. 31-48, 1997.