

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE
LATICÍNIOS PELOS PROCESSOS COMBINADOS COAGULAÇÃO/
FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO/ ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZANDO SEMENTE DE
Moringa oleífera COMO COAGULANTE**

DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

TOLEDO – PR - BRASIL

Fevereiro de 2011

DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE
LATICÍNIOS PELOS PROCESSOS COMBINADOS COAGULAÇÃO/
FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO/ ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZANDO SEMENTE DE
Moringa oleífera COMO COAGULANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientadora: Prof. Dr. Márcia R. F. Klen

Co-orientadora: Prof. Dr. Márcia T. Veit

TOLEDO – PR – BRASIL

Fevereiro de 2011

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

F725t	<p>Formentini-Schmitt, Dalila Maria</p> <p>Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/ floculação/ adsorção/ ultrafiltração utilizando semente de Moringa oleífera como coagulante / Dalila Maria Formentini Schmitt. -- Toledo, PR : [s. n.], 2011. 105 f.</p> <p>Orientadora: Dr^a Márcia Regina Fagundes Klen Co-orientadora: Dr^a. Márcia Teresinha Veit Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.</p> <p>1. Engenharia química 2. Efluentes industriais - Tratamento 3. Coagulação e floculação 4. Adsorção 5. Ultrafiltração 6. Águas residuais - Purificação 7. Efluentes – Indústria laticínios - Tratamento 8. Moringa oleífera – Águas residuárias - Purificação I.Klen, Márcia Regina Fagundes, Orient. II. Veit, Márcia Teresinha, Orient. III. T.</p> <p>CDD 20. ed. 660.28424 628.162</p>
-------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

Esta é a versão da Dissertação submetida por Dalila Maria Formentini Schmitt, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em **16 de Fevereiro de 2011**.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Márcia Regina Fagundes Klen, Dr.
Orientador

Prof^a. Márcia Teresinha Veit, Dr.
Co-orientador

Prof. Gilberto da Cunha Gonçalves, Dr.
Membro

Prof. Edson A. da Silva, Dr.
Membro

DEDICATÓRIA

Para Augusto Formentini Schmitt, que me ensinou a arte de amar incondicionalmente.... e

para Rafael Fernandes Formentini Schmitt que proporcionou a existência desse amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, proteção, força, saúde, oportunidades e ensinamentos da vida.

Aos meus pais e meu esposo Rafael, pela compreensão e auxílio dispensado de forma integral nos momentos mais difíceis dessa jornada; ao meu pequeno Augusto pela compreensão dos momentos de ausência.

As orientadoras Márcia Regina Fagundes Klen e Márcia Teresinha Veit, pela amizade, motivação, apoio e disponibilidade a mim dedicados no decorrer do curso de Mestrado.

Aos colegas de curso, professores e secretárias do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste pela atenção.

As alunas de iniciação científica Anandiara e Adriele pela contribuição nos experimentos.

As professoras Rosangela Bergamasco e Angélica M. S. Vieira pela disponibilização do laboratório na UEM para realização dos ensaios de ultrafiltração e de forma especial ao aluno de iniciação científica Fernando pelo auxílio nos experimentos realizados.

Ao Laticínio que gentilmente forneceu a água residuária utilizada em todos os ensaios.

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

***“O senhor é meu pastor, nada me faltará...
Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte
não temeria mal algum, porque tu estás comigo”...***

Salmo 23

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Nomenclatura	x
Resumo	xi
Abstract	xiii
1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	04
2.1. Leite.....	04
2.1.1. Cadeia Produtiva do Leite.....	05
2.2. Processamento do Leite.....	06
2.2.1. Ordenha, Filtração, Resfriamento e Transporte.....	06
2.2.2. Indústria de Laticínios.....	07
2.3. Águas Residuárias da Indústria de Laticínios.....	08
2.4. Tratamento das Águas Residuárias da Indústria de Laticínios.....	10
2.4.1. Coagulação/ Floculação.....	15
2.4.1.1. Mecanismo de Coagulação.....	16
2.4.2. Coagulantes.....	17
2.4.2.1. Coagulantes Inorgânicos.....	18
2.4.2.2. Coagulantes Orgânicos (Naturais).....	19
2.4.3. Adsorção.....	21
2.4.3.1. Biossorção.....	23
2.4.4. Separação por Membranas.....	24
2.4.4.1. Tratamento de Águas Residuárias por Membranas.....	29
3. Materiais e Métodos	35
3.1. Materiais.....	35
3.1.1. Caracterização da Água Residuária.....	35
3.1.2. Solução Coagulante de <i>Moringa oleífera</i>	36
3.1.3. Biossorvente.....	37
3.2. Métodos.....	37

3.2.1.	Ensaio de Coagulação/ Floculação.....	37
3.2.2.	Ensaio Preliminar de Adsorção.....	39
3.2.2.1.	Ensaio de Adsorção com Água Residuária Bruta.....	39
3.2.2.2.	Ensaio Combinado Coagulação/ Floculação/ Adsorção..	40
3.2.3.	Ensaio Ultrafiltração.....	40
4.	Resultados e Discussão.....	44
4.1.	Caracterização da Água Residuária.....	44
4.2.	Ensaio de Coagulação/ Floculação.....	45
4.3.	Ensaio Preliminares de Adsorção.....	57
4.3.1.	Ensaio de Adsorção com Água Residuária Bruta.....	57
4.3.2.	Ensaio Combinado Coagulação/ Floculação/ Adsorção.....	60
4.4.	Ensaio Ultrafiltração.....	61
5.	Conclusões.....	81
6.	Sugestões.....	83
7.	Referências Bibliográficas.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Processo global de obtenção de produtos lácteos e os principais aspectos ambientais indicados como entradas e saídas.....	7
Figura 2.2. Características dos processos de separação por membranas	25
Figura 2.3. Diferentes modos operacionais para filtração por membranas.....	27
Figura 2.4. Membrana em fibra oca, durante um ciclo de produção e retrolavagem.....	32
Figura 3.1. Jar Test Microcontrolado utilizado nos ensaios de coagulação/ floculação/ sedimentação.....	38
Figura 3.2. Unidade experimental de filtração por membranas.....	41
Figura 4.1. Variação do pH durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.....	46
Figura 4.2. Remoção de Cor Aparente durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e para MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.....	48
Figura 4.3. Remoção de Turbidez durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e para MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.....	50
Figura 4.4. Remoção de cor aparente e turbidez, T 60 min nos ensaios MO-KCl e MO-NaCl, para várias concentrações de coagulante.....	54
Figura 4.5. Remoção de DQO T 60 min nos ensaios MO-KCl e MO-NaCl, para várias concentrações de coagulante.....	55
Figura 4.6. Remoção de cor aparente e turbidez para água residuária bruta em diferentes faixas de pH.....	58
Figura 4.7. Comportamento dos parâmetros cor aparente e turbidez no ensaio de adsorção para água residuária tratada em diferentes faixas de pH.....	60
Figura 4.8. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 1 bar.....	63
Figura 4.9. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 2 bar.....	64
Figura 4.10. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 3 bar.....	64
Figura 4.11. Percentuais de <i>fouling</i> referentes aos ensaios ARL-UF e CFM-UF em diferentes pressões.....	68

Figura 4.12. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 1 bar.....	74
Figura 4.13. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 2 bar.....	74
Figura 4.14. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 3 bar.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais componentes do leite.....	4
Tabela 2.2. Características da água residuária da indústria de laticínios.....	9
Tabela 2.3. Tratamentos diversos para água residuária da indústria de laticínios.....	14
Tabela 3.1. Concentrações utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação.....	37
Tabela 3.2. Condições utilizadas nos ensaios preliminares de adsorção.....	40
Tabela 4.1. Caracterização da água residuária e comparação aos dados da literatura.....	44
Tabela 4.2. Remoções verificadas para várias concentrações de coagulante no ensaio MO-KCl no T 60 min.....	56
Tabela 4.3. Eficiências de remoção para CFM, CFM-UF e ARL-UF em diferentes pressões.....	62
Tabela 4.4. Fluxos relativos para ARL-UF e CFM-UF ao longo do tempo e em diferentes pressões.....	66
Tabela 4.5. Fluxos permeados médios para ARL-UF e CFM-UF em diferentes pressões.....	67
Tabela 4.6. Resistências sobre a membrana durante a UF com ARL e CFM para 1, 2 e 3 bar.....	71
Tabela 4.7. Contribuições relativas das diferentes resistências para a resistência total sobre a membrana durante a UF com ARL e CFM para 1, 2 e 3 bar.....	72
Tabela 4.8. Comparativo dos parâmetros cor aparente, turbidez e DQO nas diferentes etapas do tratamento com a legislação ambiental vigente.....	79

NOMENCLATURA

Latinas

A_m = área da membrana (m^2)

ARL = água residuária da indústria de laticínios

ARL-UF = ARL submetida a ultrafiltração

CFM = água residuária coagulada/ floculada com coagulante de *Moringa oleífera*

CFM-UF = CFM submetida a ultrafiltração

J = fluxo de permeado ($L h^{-1} m^{-2}$)

$J_{inicial}$ = fluxo com água de osmose reversa inicial ($L h^{-1} m^{-2}$)

J_{final} = fluxo com água de osmose reversa final ($L h^{-1} m^{-2}$)

m = massa de permeado (g)

MO-KCl = coagulante de *Moringa oleífera* extraído com KCl

MO-NaCl = coagulante de *Moringa oleífera* extraído com NaCl

R_c = resistência por concentração e polarização (m^{-1})

R_f = resistência devido ao *fouling* (m^{-1})

R_m = resistência intrínseca da membrana (m^{-1})

R_t = resistência total (m^{-1})

T = tempo (min)

TML = tempo de mistura lenta (min)

TMR = tempo de mistura rápida (min)

VML = velocidade de mistura lenta (rpm)

VMR = velocidade de mistura rápida (rpm)

Gregas

Δt = espaço de tempo (s)

ΔP_T = variação pressão transmembrana (bar)

η = viscosidade dinâmica do permeado (Pa s)

ρ = densidade da solução a ser ultrafiltrada ($Kg L^{-1}$)

**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE
LATICÍNIOS PELOS PROCESSOS COMBINADOS COAGULAÇÃO/
FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO/ ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZANDO SEMENTE DE
Moringa oleífera COMO COAGULANTE**

AUTOR: DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. MARCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; .CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, a defender em 16 de fevereiro de 2011. 105 p.

RESUMO

No Brasil, as indústrias de laticínios na sua maioria são de pequeno e médio porte e utilizam técnicas de tratamento convencionais somadas ao uso de coagulantes inorgânicos. Por isso, este setor precisa de atenção especial no que se refere a técnicas avançadas para o tratamento de suas águas residuárias, com objetivo de atender as novas regulamentações ambientais e buscar alternativas de reúso desta água tratada. Dentro deste contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência das técnicas de tratamento baseadas nos princípios de coagulação/ floculação utilizando coagulante extraído da semente de *Moringa oleífera* com soluções salinas de KCl e NaCl 1,0 Molar, adsorção com semente de *Moringa oleífera* como biossorvente e ultrafiltração com membrana tubular cerâmica. As diferentes técnicas foram avaliadas individualmente e de forma combinada, a eficiência dos processos foi avaliada em termos de remoção dos parâmetros: cor aparente, turbidez e DQO. Dentre as técnicas avaliadas os melhores resultados foram obtidos com a combinação da técnica de coagulação/ floculação/ sedimentação de 60 min utilizando 1500 ppm do coagulante de *Moringa oleífera* extraído com solução de KCl 1,0 Molar combinada à técnica de ultrafiltração na pressão de 2 bar. Esta combinação de técnicas alcançou uma remoção de 99,9% de cor aparente e turbidez e 98,5% de DQO. Com base nos resultados obtidos a *Moringa oleífera* apresentou-se como um coagulante natural promissor para o

tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios. Esta técnica combinada à ultrafiltração pode possibilitar o reúso desta água dentro da indústria.

Palavras chave: água residuária de laticínios, *Moringa oleífera*, coagulante natural, coagulação/ floculação, biossorvente, adsorção, ultrafiltração.

**WASTEWATER TREATMENT OF DAIRY INDUSTRY BY COMBINED
PROCESS COAGULATION/ FLOCCULATION/ ADSORPTION/
ULTRAFILTRATION USING *Moringa oleífera* SEED AS COAGULANT**

AUTHOR: DALILA MARIA FORMENTINI SCHMITT

SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. MARCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brazil, to be presented on February, 16th 2011. 105 p.

ABSTRACT

In Brazil, the dairy industry are mostly small and medium-sized and using conventional processing techniques coupled with the use of inorganic coagulants. Therefore, this sector needs special attention with regard to advanced techniques for treating their wastewater, in order to meet new environmental regulations and seek alternatives for reuse of treated water. Within this context, this study evaluated the effectiveness of treatment techniques based on principles of coagulation / flocculation using coagulant extracted from *Moringa oleífera* seed with salt solutions of KCl and NaCl 1.0 Molar, adsorption with *Moringa oleífera* seed as biosorbent and ultrafiltration with tubular ceramic membrane. The different techniques were evaluated individually and in combination, the efficiency of processes was assessed in terms of removal of parameters: apparent color, turbidity and COD. Among the techniques evaluated the best results were obtained with the combination of technique and the coagulation / flocculation / sedimentation for 60 min using 1500 ppm of coagulant extracted from *Moringa oleífera* with 1.0 Molar KCl solution combined with ultrafiltration technique at a pressure of 2 bar. This combination of techniques has achieved a 99.9% removal of apparent color and turbidity, and 98.5% of COD. Based on the results of *Moringa oleífera* was presented as a promising natural coagulant for the treatment of wastewater from the dairy industry. This technique combined with ultrafiltration can enable the reuse of water within the industry.

Key words: dairy wastewater, *Moringa oleífera*, natural coagulant, coagulation/ flocculation, biosorbent, adsorption, ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

Embora a água seja um recurso natural renovável e uma das substâncias mais comuns no Planeta, é considerada um recurso escasso, uma vez que apenas 0,03% das reservas mundiais estão disponíveis para as atividades humanas. O crescimento populacional e industrial aumentou ainda mais a crescente necessidade de água, enquanto a oferta se manteve constante. Além disso, a má gestão dos recursos hídricos tem contribuído para uma significativa redução do fornecimento de água potável. (ALLEGRE *et al.*, 2004).

A contaminação dos mananciais impede que essa água seja destinada ao consumo humano, o que agrava o problema da escassez desse recurso. Todos os anos, milhões de pessoas morrem devido a doenças veiculadas pela água. Isso poderia ser evitado se todos tivessem acesso ao abastecimento adequado de água potável.

Para evitar um colapso mundial quanto ao abastecimento de água devido a poluição dos mananciais, os órgãos governamentais através de suas agências de proteção com o apoio da sociedade e também de organizações não governamentais; criaram e aplicaram inúmeras restrições e regulamentações com o objetivo de proteger o meio ambiente. Dentre elas é importante citar a Resolução Federal nº 357 de 17/03/05, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (águas residuárias). No Artigo 24 fica estabelecido que: o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostas na Resolução e em outras normas aplicáveis.

As novas regulamentações e restrições aumentaram os custos com o tratamento das águas residuárias o que ocasionou um aumento dos gastos da indústria para essa finalidade. A busca por tecnologias mais avançadas de

tratamento é imprescindível nos dias atuais, como no caso do tratamento das águas residuárias para fins de reuso (SARKAR *et al.*, 2006).

VAZ (2009) comenta que diversos ecossistemas aquáticos são comumente contaminados por efluentes contendo metais pesados e elevada concentração de substâncias, tais como nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos, gerando grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos, ocasionando altos índices de cor e turbidez.

A indústria de alimentos, assim como a indústria de laticínios, em comparação com outras atividades industriais, necessita de grandes volumes de água potável (GALAMBOS *et al.*, 2004). Sua atividade não deveria ser tão prejudicial ao meio ambiente, pois, seus despejos são de origem orgânica, mas, devido ao grande volume gerado e às altas concentrações de nutrientes, sólidos em suspensão e gorduras; se estes não forem tratados adequadamente antes de seu lançamento nos corpos d'água, poderão causar um grave dano ambiental.

As técnicas de tratamento para as águas residuárias provenientes da indústria de laticínios geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico ou físico-químico, no qual normalmente se utilizam coagulantes inorgânicos, associado ao tratamento biológico.

Muitos estudos já relataram os problemas associados ao uso dos coagulantes inorgânicos a base de sais de ferro e alumínio, isso tem motivado o interesse de pesquisadores em buscar alternativas ao uso destes coagulantes. Dentre as alternativas estudadas, é importante destacar o uso do extrato da semente de *Moringa oleífera* como coagulante natural, que apresenta vantagens importantes sobre o uso dos coagulantes convencionais, como ser biodegradável e de baixo custo e gerar menores volumes de lodo.

O uso dos coagulantes naturais combinados a outros processos de tratamento terciário de águas residuárias, como a adsorção que remove compostos de origem orgânica e metais e o processo de ultrafiltração utilizado

para remover matéria orgânica e microrganismos, têm se mostrado como técnicas alternativas que permitem o reuso das águas residuárias.

Dentro deste contexto o presente trabalho visa estudar o tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados: coagulação/ floculação/ adsorção/ ultrafiltração, utilizando a semente de *Moringa oleífera*. Este objetivo geral encontra-se dividido em objetivos específicos, tais quais:

- Utilizar semente de *Moringa oleífera* como bioissorvente natural;
- Extrair composto ativo das sementes de *Moringa oleífera* utilizando soluções salinas;
- Determinar as melhores condições de coagulação/ floculação;
- Alcançar os melhores níveis de redução de DQO, teor de cor aparente e turbidez da águas residuárias da indústria de laticínios;
- Avaliar efeitos da pressão na etapa de ultrafiltração;
- Verificar se a água residuária de laticínios tratada através dos processos individuais ou combinados atenderá aos padrões de lançamento quanto aos parâmetros analisados e possíveis fins de reuso para a mesma.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LEITE

Segundo o Artigo 475, do Decreto nº 30.691 de 29/03/1952 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), que regulamenta a inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal, o leite é o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas leiteiras sadias, bem alimentadas e descansadas. BEHMER (1999) complementa que leite é uma emulsão de cor branca, ligeiramente amarelada, de odor suave e gosto adocicado.

Do ponto de vista físico-químico, o leite é uma mistura homogênea de várias substâncias como: lactose, glicérides, proteínas, sais, vitaminas e enzimas, destas algumas estão em emulsão (a gordura e as substâncias associadas), algumas em suspensão (as caseínas ligadas a sais minerais) e outras em dissolução verdadeira (lactose, vitaminas hidrossolúveis, proteínas do soro) (BEHMER, 1999).

A composição do leite de vaca pode variar devido à fatores tais como: alimentação dos animais, raça e individualidade. Em média os valores seguem os demonstrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Principais componentes do leite.

Água (%)	87,5				
Extrato Seco Total (%)	12,5	Matéria Gorda (%)	3,6		
		Matéria Seca Desengordurada (%)	8,9	Caseína (%)	3,0
				Albumina (%)	0,6
				Lactose (%)	4,6
				Sais Minerais (%)	0,7

Fonte:BEHMER, (1999)

O percentual de água no leite é influenciado principalmente pela raça do gado e pelo tempo de lactação; no fim da lactação o leite é muito mais concentrado. A variação no percentual de água influencia sensivelmente a densidade do leite.

A matéria gorda é o elemento mais variável do leite e também de maior valor, os índices variam de 1,5 a 7,0%, a média está em 3,5%.

A porção protéica do leite é composta em maior parte pela caseína, que é o principal componente dos queijos; e em menor parte pela albumina, também denominada lacto-albumina que é a proteína encontrada no soro dos queijos, ela é solúvel em água e só se coagula pela adição de ácidos ou pelo calor.

A lactose é o açúcar do leite, pertence ao grupo dos sacarídeos, chega ao percentual de 4,6% no leite, sua transformação em ácido láctico causa a precipitação da caseína e conseqüentemente a coagulação do leite (BEHMER, 1999).

2.1.1 CADEIA PRODUTIVA DO LEITE

Segundo Carvalho *et al.* (2002) citado por SILVA & ROSTON (2010), a cadeia produtiva do leite é uma das mais importantes do complexo agroindustrial brasileiro. Ela chega a movimentar anualmente cerca de US\$ 10 bilhões e emprega três milhões de pessoas, das quais acima de um milhão são produtores, responsáveis por aproximadamente 20 bilhões de litros de leite por ano, provenientes de um dos maiores rebanhos do mundo, com potencial para abastecer o mercado interno e também exportar. De acordo com a FAO, o Brasil é o sétimo maior produtor mundial de leite, com 23,3 milhões de toneladas no ano de 2005.

As bacias leiteiras tradicionais no Brasil concentram-se nos Estados de Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Segundo CARVALHO & OLIVEIRA (2006), a principal característica em comum

entre esses estados está associada ao fato de que os produtores especializados investem em tecnologias que proporcionam uma produção diferenciada e com menores custos. Na maioria dos casos, apenas os produtores com maior número de animais e melhor posicionamento tecnológico estão sobrevivendo na atividade.

2.2 PROCESSAMENTO DO LEITE

2.2.1. ORDENHA, FILTRAÇÃO, RESFRIAMENTO E TRANSPORTE

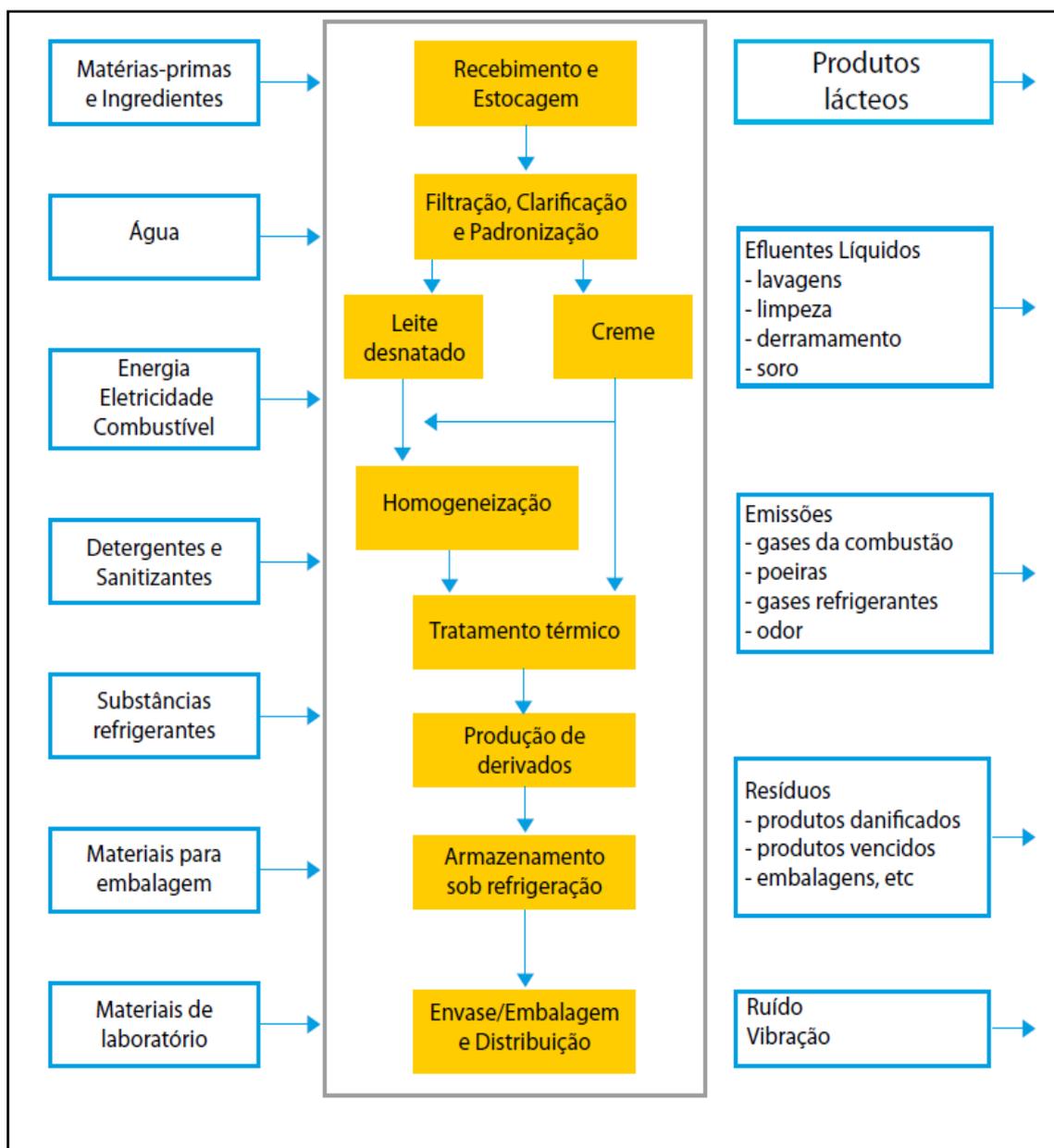
Atualmente, a ordenha mecânica é utilizada em grande parte das granjas e estábulos, esse procedimento aumenta o teor de pureza do leite e é um dos principais fatores para se conseguir um leite de qualidade superior.

Conforme transcorre o procedimento de ordenha, o leite é filtrado para eliminação de substâncias grosseiras indesejáveis, em seguida é resfriado, pois, no momento da ordenha a temperatura do leite é de aproximadamente 36°C o que favorece a proliferação de microorganismos indesejáveis. Com os tanques de resfriamento é possível reduzir rapidamente a temperatura do leite a valores inferiores à faixa de 5°C (não menor que 0°C e mantê-la assim até o momento da coleta para envio do mesmo a planta de processamento (indústria) (BEHMER, 1999).

O transporte da granja ou estábulo até a indústria normalmente é feito através de carro-tanque isotérmico, para que seja mantida a qualidade do leite. A transferência do leite do tanque estacionário para o veículo coletor se processa em circuito fechado e em local devidamente coberto. Algumas análises físico-químicas são realizadas no momento da coleta ainda na propriedade e outras são realizadas na indústria através de amostras de leite coletadas e acondicionadas separadamente, estes procedimentos são necessários para garantir a qualidade, já que o veículo pode coletar o leite de diferentes produtores.

2.2.2 INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

A indústria de laticínios engloba grande número de operações e atividades que variam em função dos produtos obtidos, entretanto, existem várias operações que são comuns a todos os processos produtivos desse setor. Essas operações envolvem as etapas apresentadas na Figura 2.1.



Fonte: Guia Técnico Ambiental de Produtos lácteos. CETESB, 2008

Figura 2.1. Processo global de obtenção de produtos lácteos e os principais aspectos ambientais indicados como entradas e saídas.

No momento que o leite chega à indústria ele é pesado, em seguida é filtrado e encaminhado para os tanques de recepção onde é mantido refrigerado até sua utilização. O resfriamento é imprescindível para a conservação do leite, pois, diminui significativamente a proliferação microbiana (BEHMER, 1999).

O leite *in natura* dos tanques de recepção passa então por operações de filtração, clarificação, padronização e pasteurização/ esterilização para consumo ou para obtenção de derivados. A filtração tem por finalidade remover partículas grosseiras e impurezas eventualmente presentes; a clarificação por sua vez, consiste na centrifugação para remoção das impurezas que ainda possam estar presentes, em seguida tem-se o desnate para remoção de quantidade desejada de gordura ou creme de leite, essa operação de remoção ou ajuste do teor de gordura no leite denomina-se padronização (CETESB, 2008).

O tratamento térmico (pasteurização / esterilização) assegura a destruição dos microorganismos patogênicos, o que previne ou retarda sua deterioração, mas, não renova um leite já alterado. Esse procedimento precisa ser bem conduzido para não alterar a composição do leite e consiste em aquecê-lo a determinada temperatura, e mantê-lo nessa temperatura durante certo intervalo de tempo, antes de resfriá-lo novamente. A relação entre temperatura e tempo de retenção é importante para determinar a intensidade do tratamento térmico. A escolha do processo térmico é determinada em função do produto a ser obtido e da qualidade da matéria-prima.

2.3 ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

A indústria de alimentos, em comparação com outras atividades industriais, necessita de grandes volumes de água potável (GALAMBOS *et al.*, 2004). Segundo RAMJEAWON (2000), o processamento de alimentos não está entre as atividades mais prejudiciais ao meio ambiente, todavia, pode causar graves danos ambientais, como por exemplo, no caso de despejos tratados e descartados inadequadamente, por isso deve ser considerada poluente.

Dentre os problemas ambientais comuns às indústrias processadoras de alimentos os mais relevantes, além do elevado consumo de água, são: geração de águas residuárias com altas cargas orgânicas e geração de grandes quantidades de lodos e resíduos sólidos.

Por isso, a indústria de alimentos, da qual faz parte a indústria de laticínios, precisa adotar medidas de produção mais limpa, como redução do consumo de água através de sistemas de recirculação, evitando apenas o tratamento no final do processo produtivo (tecnologia de fim-de-tubo), na qual o efluente é gerado sem se preocupar com fatores como volume produzido e carga orgânica (RAMJEAWON, 2000); (OURA & SOUZA, 2007).

A indústria de laticínios cresceu na maioria dos países do mundo devido ao aumento constante na procura de leite e seus derivados. Ela é considerada poluente não apenas pelo volume de águas residuárias gerado, mas também pelas suas características físico-químicas como elevada Demanda Química e Biológica de Oxigênio (DQO e DBO), alta concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) bem como elevada carga de sólidos em suspensão e gordura (óleos e graxas). Estima-se que ocorra um desperdício de 2% do volume total de leite processado, que por falhas operacionais e outras causas acabam se misturando ao efluente produzido nos processos de partidas, paradas e lavagem de equipamentos e pisos (KUSHWAHA *et al.*, 2010a).

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns parâmetros das características das águas residuárias provenientes da indústria de laticínios.

Tabela 2.2. Características da água residuária da indústria de laticínios

pH	5,5 – 7,5
Sólidos Suspensos Totais (mg L⁻¹)	250 – 600
Turbidez (NTU)	15 – 30
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L⁻¹)	800 – 1200
Demanda Química de Oxigênio – DQO (mg L⁻¹)	1500 – 3000
Demanda Biológica de Oxigênio – DBO (mg L⁻¹)	350 – 600

Fonte: SARKAR *et al.* (2006)

As operações de higienização como limpeza de silos, tanques, pasteurizadores, homogeneizadores, tubulações, caminhões tanque, entre outras, geram um grande volume de resíduos líquidos que oscila entre 0,2 a 10 litros de efluente por litro de leite processado, com uma média de 2,5 litros (TCHAMANGO *et al.*, 2010), (KUSHWAHA *et al.*, 2010a).

Os resíduos líquidos da indústria de laticínios apresentam níveis elevados de matéria orgânica e são constituídos por resíduos de leite e derivados diluídos em quantidades variáveis, descarte de produtos e subprodutos que estão fora dos padrões de qualidade e águas de pré-lavagem e lavagem com agentes de limpeza (BRIÃO, 2000; LÁSZLÓ *et al.*, 2009). Isso confere às águas residuárias uma elevada carga orgânica (BRIÃO *et al.*, 2005). Além disso, o sistema de limpeza automática - CIP (Cleaning In Place) e o uso de produtos ácidos, alcalinos e sanitizantes ocasiona o descarte de águas de enxágüe com pH que varia de 2,0 a 12,0, agravando a problemática do tratamento (SENGIL & ÖZACAR, 2006).

Segundo LÁSZLÓ *et al.* (2009), o tratamento de águas residuárias ganhou mais importância, principalmente em virtude da maior exigência da sociedade e dos órgãos competentes quanto à conservação dos recursos hídricos e do meio ambiente de forma geral.

2.4 TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Segundo ARVANITTOYANNIS & KASSAVETI (2008) os processos mais utilizados atualmente para tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios são: tratamentos aeróbios e anaeróbios, tratamentos de separação por membranas, “wetlands”, tratamentos por coagulação/ floculação ou eletrocoagulação/ precipitação, biorremediação ou algumas combinações entre estes tratamentos.

Para se projetar uma estação de tratamento de águas residuárias, algumas questões precisam ser analisadas, como a qualidade do efluente tratado e destino final do mesmo (lançamento no corpo receptor, reuso ou outro destino) entre outras.

O tratamento de águas residuárias contempla três etapas principais:

- Etapa de tratamento primário ou pré-tratamento que pode utilizar métodos mecânicos, físicos e químicos;
- Etapa de tratamento secundário ou purificação usando método químico ou biológico e;
- Tratamento adequado do lodo gerado.

O tratamento primário está associado à remoção de partículas sólidas e sólidos em suspensão (colóides ou dispersões), líquidos imiscíveis. É um estágio obrigatório antes do tratamento secundário, caso contrário as partículas não removidas prejudicariam o tratamento posterior, tornando-o menos eficiente e podendo causar danos aos equipamentos utilizados nesta etapa (RENAULT *et al.*, 2009).

Em alguns casos, um tratamento terciário pode ser exigido para remover o restante de poluentes ou substâncias produzidas durante a etapa secundária, como exemplo existe o caso da remoção dos sais produzidos pela mineralização da matéria orgânica (RENAULT *et al.*, 2009).

KUSHWAHA *et al.* (2010a) também destacaram que as técnicas de tratamento para as águas residuárias provenientes da indústria de laticínios geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico (ou físico-químico) com tratamento biológico. Entretanto, a moderada eficiência destes para remoção de compostos eutrofizantes, bem como as desvantagens específicas de cada tratamento biológico levam à busca de sistemas que atendam às necessidades crescentes referentes à qualidade do efluente tratado.

As indústrias buscam tratamentos com menos efeitos adversos ao meio ambiente, com custo acessível e possibilidade de reúso de água residuária tratada. Este assunto tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, principalmente com relação aos tratamentos alternativos combinados ou não aos tratamentos convencionais, com o objetivo de atender às novas demandas do mercado e as exigências legais.

Podem ser citados alguns estudos recentes sobre tratamentos das águas residuárias das indústrias de laticínios:

- SENGIL & ÖZAKAR (2006) aplicaram a eletrocoagulação utilizando eletrodos de aço para o tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios com elevadíssima carga orgânica (DQO, sólidos suspensos totais e óleos e graxas) e estudaram os efeitos do pH inicial, tempo de eletrólise, concentração inicial de DQO, condutividade e densidade de corrente sobre a concentração de DQO e de óleos e graxas. Houve uma remoção significativa de DQO e óleos e graxas;
- SARKAR *et al.* (2006) empregaram coagulação com quitosana seguida de adsorção com carvão ativado como etapas de pré-tratamento para posterior separação por membranas (osmose reversa) para tratamento de água residuária da indústria de laticínios. Neste trabalho os autores fizeram uma comparação de alguns parâmetros da água utilizada no processo da indústria com a água residuária tratada pelos processos combinados (coagulação/adsorção/osmose reversa) e observaram valores próximos entre os parâmetros o que sugere que a água residuária tratada possa ser reciclada ou reutilizada nos processos industriais;
- TCHAMANGO *et al.* (2010) também utilizaram a eletrocoagulação para tratamento de água residuária da indústria de laticínios sintética, mas, a diferença é que eletrodos de alumínio foram utilizados e a eficiência do processo eletrolítico foi comparada com o

processo por coagulação química utilizando sulfato de alumínio, os parâmetros DQO, fósforo, nitrogênio e turbidez foram avaliados. Não houve diferenças significativas de remoção dos parâmetros avaliados quanto a comparação entre os dois métodos, mas, a eletrocoagulação tem vantagens pois, o pH se apresentou neutro e baixa condutividade após tratamento, além da menor quantidade de alumínio empregada na eletrocoagulação em comparação com a coagulação química. Houve remoção de DQO, mas, os parâmetros que apresentaram remoções mais significativas foram nitrogênio, fósforo e turbidez;

- KUSWAHA *et al.* (2010a) estudaram a adsorção (tratamento terciário) com carvão ativado comercial e cinzas de bagaço de cana de açúcar para tratamento deste mesmo despejo (sintético). Foi avaliada a remoção de DQO e determinadas as condições ótimas de trabalho como: pH inicial, tempo de contato, dose de adsorvente, foram realizados estudos de modelos cinéticos e isotermas de equilíbrio e alguns parâmetros termodinâmicos foram determinados (entropia e entalpia), sendo que os valores negativos da mudança na energia livre de Gibbs indicaram a viabilidade e natureza espontânea do tratamento adsorptivo. A remoção mais significativa para DQO ocorreu com o carvão ativado comercial;
- KUSHWAHA *et al.* (2010b) destacaram em um recente estudo que os processos de tratamento aeróbios apresentam significativa desvantagem em comparação a outros tratamentos devido à alta demanda de energia elétrica, que apresenta custos elevados; os tratamentos anaeróbios por sua vez não apresentam este custo, mas, refletem baixa remoção de nutrientes o que também é uma desvantagem, já que haverá necessidade de um tratamento adicional. Por isso os autores apresentaram um estudo utilizando a coagulação/ floculação com três diferentes coagulantes inorgânicos (policloreto de alumínio, sulfato de ferro e sulfato de alumínio-potássio) como alternativa para o tratamento de água residuária de

laticínios (sintética). A eficiência do processo foi avaliada em termos de remoção de DQO, mas, outros parâmetros também foram estudados tais como nitrogênio total, turbidez e sólidos totais, além de um estudo sobre a disposição final mais apropriada para o lodo gerado neste processo já que o mesmo contém os metais dos sais utilizados para coagulação e por este motivo não é biodegradável;

Na Tabela 2.3 são apresentados comparações de eficiência de tratamentos para a água residuária da indústria de laticínios.

Tabela 2.3. Tratamentos diversos para água residuária da indústria de laticínios

Água residuária de laticínios	Tratamento proposto	pH ótimo	% de Remoção					Referências
			DQO	OG	P	N	Turbidez	
Real	Eletrocoagulação eletrodo de aço	7,0	98	99	-	-	-	SENGIL & ÖZAKAR (2006)
Real	Coagulação-quitosana/ adsorção-carvão ativado/ osmose reversa	-	40 62 98	-	-	-	100	SARKAR <i>et al.</i> (2006)
Sintética	Eletrocoagulação Eletrodo de Al	-	61	-	89	81	100	TCHAMANGO <i>et al.</i> (2010)
Sintética	Adsorção carvão ativado ou cinzas bagaço cana-açúcar	4,8	68 26	-	-	-	-	KUSHWAHA <i>et al.</i> (2010a)
Sintética	Coagulação/ floculação: melhor coagulante PAC	8,0	69,2	-	-	-	-	KUSHWAHA <i>et al.</i> (2010b)

Os estudos apresentados na Tabela 2.3 utilizaram tratamentos secundários ou terciários, na sua maioria com água residuária de laticínios sintética, ou seja, formulada em laboratório a partir de leite em pó, cujas características nem sempre estão de acordo com a realidade das indústrias. Uma vez que estes despejos

além de descartes eventuais de leite “in natura” podem conter águas de enxágue com quantidades variáveis de produtos químicos que foram utilizados na higienização, soro de leite e óleos e graxas dependendo dos produtos fabricados em cada indústria.

Por isso um estudo utilizando água residuária real da indústria de laticínios pode trazer resultados mais aplicáveis à realidade das indústrias brasileiras.

Também, verifica-se na Tabela 2.3, que existe uma carência de estudos com coagulantes naturais de baixo custo para tratamento de águas residuárias desta modalidade industrial presente em todas as regiões do Brasil. Apenas um dos estudos (SARKAR *et al.*, 2006) apresentou essa proposta, utilizando quitosana que apesar de ser um coagulante natural, apresenta custos elevados e como normalmente este tipo de indústria é de pequeno e médio porte, técnicas de baixo custo para tratamento de seus despejos são necessárias.

2.4.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A coagulação/ floculação é um processo freqüentemente aplicado na etapa primária de tratamento das águas residuárias, mas, pode também ser aplicada nas etapas secundárias e terciárias. O processo de coagulação envolve a dispersão da substância empregada como coagulante. Isso causa a desestabilização das partículas coloidais levando a formação de flocos, ou seja, consiste em transformar partículas insolúveis ou de matéria orgânica dissolvida em grandes agregados o que facilita a remoção dos mesmos seja através de sedimentação, flotação ou filtração (RENAULT *et al.*, 2009).

É um dos estágios mais importantes do tratamento físico-químico das águas residuárias industriais, pois, nele ocorre a redução de materiais suspensos e coloidais, responsáveis pela turbidez das águas residuárias e também ocorre a redução de matéria orgânica a qual contribui para o conteúdo de DBO e DQO (ARVANITOYANNIS & KASSAVETI, 2008).

Processos de tratamento de águas residuárias como coagulação/floculação seguidos por sedimentação e filtração são utilizados em larga escala antes do lançamento das águas tratadas nos rios. Os coagulantes são largamente utilizados no tratamento convencional de águas residuárias, estes podem ser inorgânicos, polímeros orgânicos, sintéticos ou naturais.

2.4.1.1 MECANISMO DE COAGULAÇÃO

Segundo Nalco (1988), citado por MIRZWA & HESPANHOL (2005), o processo de coagulação e floculação ocasiona a separação dos sólidos em suspensão nos casos em que a taxa de sedimentação é muito baixa e não promove uma clarificação efetiva da água. Este é o caso das partículas em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, as quais permanecem em suspensão pelo fato de terem cargas elétricas em suas superfícies, já que a força de repulsão criada entre as cargas de mesmo sinal impede a aproximação, colisão e formação de flocos.

O processo de coagulação tem como principal objetivo neutralizar as cargas elétricas das partículas em suspensão, por meio da adição de compostos químicos com cargas positivas, como sais de ferro, sais de alumínio e polímeros (Nalco (1988), citado por MIRZWA & HESPANHOL, 2005). O processo de floculação, promove o contato entre as partículas desestabilizadas, de modo a possibilitar uma agregação em forma de flocos maiores e mais pesados, que são posteriormente removidos pelo processo de sedimentação.

Algumas etapas são requeridas para se obter a coagulação/floculação, tais como:

- Redução do potencial Zeta (medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada ao redor da partícula e do meio em que ela se encontra);

- Fornecimento de energia para provocar agitação e aumentar o número de choques;
- Adição de produtos químicos que auxiliem na formação de aglomerados de partículas (SCHOENHALS, 2006).

Na coagulação e floculação um ponto essencial do processo é a dosagem e a condição ótima para aplicação do coagulante, etapa de grande importância no tratamento, uma vez que etapas subsequentes dependem desta. Isso porque as reações químicas envolvidas no processo são muito rápidas e dependem da energia de agitação, da dose do coagulante, do pH e da alcalinidade da água.

Após a coagulação, a água com partículas desestabilizadas é submetida ao processo de floculação. Nessa etapa, as partículas sólidas colidem entre si e formam agregados maiores e mais pesados passíveis de separação (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

A floculação ocorre sob condições de agitação lenta. Os gradientes que produzem tensão cisalhante nos flocos existentes são limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência ao cisalhamento dessas partículas (SCHOENHALS, 2006).

O processo de sedimentação ou decantação é a etapa subsequente, e tem por objetivo separar da água os flocos formados na etapa de floculação. Esta separação é resultado da ação da gravidade e inércia sobre os flocos e a água (Kang & Metry, 1982, citado por MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

2.4.2 COAGULANTES

Segundo VAZ (2009), o mecanismo de coagulação/floculação é sensível a diversos fatores, como: tipo e dosagem de coagulante, pH da água residuária, natureza das substâncias produtoras de cor e turbidez, entre outros. O tipo e a dosagem ideal da quantidade de coagulante são definidos em função principalmente da viabilidade econômica e características do efluente. Por esse

motivo, testes de coagulação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento.

Os coagulantes podem ser divididos em duas classes, os coagulantes inorgânicos e os coagulantes orgânicos.

2.4.2.1 COAGULANTES INORGÂNICOS

Segundo RENAULT *et al.* (2009), os coagulantes inorgânicos mais conhecidos e utilizados no tratamento de água e esgoto são os sais de ferro e alumínio, para seu bom desempenho eles dependem de alguns fatores como concentração, pH, temperatura e natureza da solução.

O sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais utilizados em tratamentos convencionais de água e nos tratamentos de águas residuárias. O desempenho deste não precisa ser provado, pois é apreciado por seu baixo custo, facilidade de utilização e disponibilidade (RENAULT *et al.*, 2009).

Outros estudos relatados por NDABIGENGESERE & NARASIAH (1998) demonstravam graves problemas de saúde associados ao alumínio residual na água tratada, dentre eles o mal de Alzheimer. Os estudos mostraram que o alumínio não é o causador principal dessa doença, no entanto, acelera o processo degenerativo (KONRADT-MORAES, 2004).

Como alternativa ao uso dos sais de alumínio, iniciou-se o uso de sais de ferro e polímeros sintéticos, mas, estes também apresentam algumas desvantagens similares às causadas pelos sais de alumínio, dentre estas é possível citar: aumento na concentração de metais na água, ocasionando problemas de saúde; produção de grandes volumes de lodo tóxico, já que o alumínio e o ferro não são biodegradáveis; consumo da alcalinidade do meio, ocasionando maiores custos com produtos utilizados para correção do pH (VAZ, 2009).

Pelas razões já comentadas, alguns países como Japão, China, Índia e os Estados Unidos adotaram o uso de polímeros naturais no tratamento de água superficial para produção de água potável (MADRONA *et al.*, 2010).

2.4.2.2 COAGULANTES ORGÂNICOS (NATURAIS)

Os problemas associados ao uso dos coagulantes inorgânicos a base de sais de ferro e alumínio, motivou o interesse de pesquisadores para buscar alternativas ao uso destes coagulantes. Dentre essas alternativas encontra-se o uso de coagulantes naturais, também chamados de polímeros naturais ou biopolímeros (VIEIRA *et al.*, 2010).

Comparado com coagulantes químicos convencionais, os biopolímeros são biodegradáveis e não produzem nenhuma poluição secundária que ocasione problemas de saúde por exemplo. Eles podem ter várias aplicações que incluem uso em alimentos até processos de tratamento de águas residuais e de abastecimento. Os biopolímeros são de grande interesse, uma vez que são produtos naturais e na sua grande maioria de baixo custo, caracterizados por não produzirem impactos negativos ao meio ambiente.

Um coagulante natural muito estudado atualmente é extraído das sementes de *Moringa oleífera* (MO), planta originária da Índia.

✓ *Moringa oleífera*

O uso de materiais naturais para clarificar a água turva dos rios é uma prática muito antiga, comum em países em desenvolvimento, onde os materiais naturais são utilizados como coagulantes primários (MADRONA *et al.*, 2010). Segundo PATERNIANI *et al.* (2009), esses rios apresentam-se turvos principalmente na estação chuvosa, contendo material sólido em suspensão e inúmeros microrganismos.

A *Moringa oleífera* é uma planta tropical pertencente à família *Moringaceae* que é uma única família de arbustos, com 14 espécies conhecidas, é uma árvore de caule grosso e alto, de até 10 metros; suas folhas são longo-pecioladas com comprimento de até 3 cm. Seu fruto é uma espécie de vagem com três faces e apresenta grande número de sementes (PATERNIANI *et al.*, 2009).

A *M. oleífera* é nativa da Índia, mas agora é encontrada em vários países de clima tropical, inclusive no Brasil, amplamente difundida na região Nordeste. É uma planta com muitos nutrientes e vitaminas, pode ser utilizada na alimentação humana e animal, também apresenta potencial para produção de medicamentos.

Um dos usos mais difundidos em países da África e Ásia é a utilização do extrato das sementes de *M. oleífera* como coagulante no tratamento de água. Um óleo comestível pode ser extraído das sementes antes de sua utilização para extração do composto ativo coagulante.

BHATIA *et al.* (2007), citaram alguns estudos sobre a remoção de turbidez de amostras sintéticas de água, cujos índices de remoção estão na faixa de 80 a 99%. Em relação à remoção de turbidez MUYIBI & EVISON (1995) também citaram estudos onde a remoção chegou a 80 – 99,5%, eles relatam também a remoção de bactérias que chegou a ordem de 90 – 99%.

Segundo NDABIGENGESERE *et al.* (1995), a atividade das sementes de *M. oleífera* como coagulante se deve a presença (nas sementes) de proteínas catiônicas solúveis em água. Estas proteínas catiônicas são densamente carregadas (complexo de proteínas composta por duas sub-unidades com carga positiva), com um peso molecular de 6 a 16 kDa e pH isoelétrico de 10. Os principais mecanismos de coagulação envolvidos segundo BHATIA *et al.* (2007), são a adsorção e neutralização de cargas.

O mecanismo de coagulação/floculação causado pela proteína da *M. oleífera* se assemelha ao mecanismo provado por polieletrólitos (polímeros orgânicos de proteínas e polissacarídeos de origem sintética ou natural). Quando

a coagulação é realizada por polieletrólitos, não há reações de neutralização entre o coagulante e a água para formar complexos gelatinosos, como ocorre com coagulantes derivados de sais de alumínio e ferro. Este tipo de coagulação independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de pH entre 4,0 a 12,0 (VAZ, 2009).

Na coagulação, a *M. oleífera* praticamente não afeta o pH e a condutividade. Portanto, a aplicação do extrato das sementes de *M. oleífera* no tratamento de águas residuais pode reduzir o custo com produtos químicos utilizados para ajuste de pH. O volume de lodo produzido usando esse coagulante é consideravelmente menor comparado ao alumínio e não apresenta problema para ser descartado (BHATIA *et al.*, 2007).

Em relação aos métodos para extração do coagulante a partir das sementes de *M. oleífera*, existem alguns estudos que utilizaram soluções salinas de NaCl, KCl, entre outros. OKUDA *et al.*, (2001) empregando o coagulante extraído com solução de NaCl 1,0 M verificaram que a capacidade de coagulação aumentou 7,4 vezes em relação ao coagulante extraído apenas com água destilada. Isso pode ser explicado pelo incremento da força iônica causado pelo sal, aumentando a solubilidade dos compostos ativos.

KATAYON *et al.* (2007) comentaram que o uso de coagulantes naturais, tais como o extraído da *M. oleífera*, apresenta algumas vantagens perante o uso dos coagulantes químicos, tais como menor volume de lodo gerado, lodo facilmente biodegradável e baixo risco ao meio ambiente. BHUPTAWAT *et al.* (2007) ressaltaram que esse lodo após estabilização, pode ser utilizado como fertilizante ou condicionador de solos.

2.4.3 ADSORÇÃO

Segundo KUSHWAHA *et al.* (2010a), dentre vários processos de tratamento terciário, a adsorção é uma técnica interessante para a remoção de

compostos orgânicos no tratamento de águas residuárias. Dentre os adsorventes mais utilizados para tratar os mais diversos tipos de águas residuárias encontram-se o carvão ativado, diversos tipos de biomassa como cascas de arroz e outros vegetais, diversas algas marinhas, sementes e cascas de MO entre outros (ALVES *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2010; REDDY *et al.*, 2010).

A adsorção consiste em um processo de separação relativamente simples, no qual certos componentes e impurezas de meios líquidos ou gasosos são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido adsorvente, capaz de condensar ou concentrar seletivamente o adsorvato (moléculas, átomos, íons ou partículas) (Aderhold *et al.*, 1996 citado por VEIT, 2006). É possível dividir todo fenômeno de adsorção envolvendo superfícies sólidas em duas classes principais: adsorção física e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato permanece inalterada. A adsorção física envolve forças de Van der Waals ou forças de valência secundária (VEIT, 2006).

A adsorção química (quimissorção), por outro lado, envolve uma interação química com transferência de elétrons entre as espécies adsorvidas e o sólido adsorvente. As espécies adsorvidas são mantidas na superfície por forças de valência, que são iguais àquelas que mantêm os átomos juntos em uma molécula.

Na adsorção física, camadas moleculares sobrepostas podem se formar, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). A adsorção química é irreversível ou dificilmente reversível. Normalmente, a formação de ligação química na quimissorção é precedida de adsorção física.

Adsorção física é um processo prontamente reversível, e estágios de adsorção e dessorção podem ser alternados repetidamente sem variar o caráter da superfície ou do adsorvato.

Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processo (VEIT, 2006).

2.4.3.1 BIOSORÇÃO

Segundo REDDY *et al.* (2010), os estudos para aplicação da biossorção na gestão ambiental aumentaram significativamente nos últimos 10 anos. O processo de biossorção é um seqüestro passivo eficaz de substâncias orgânicas ou inorgânicas por certos tipos de biomassa não-viva, neste caso o processo de metabolismo é independente, ou seja, não depende de um organismo vivo.

A sorção de metais por resíduos agrícolas, material natural e subprodutos industriais pode ser atribuída à presença de grupos funcionais polares de lignina, proteínas, carboidratos e compostos fenólicos que têm carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e grupos amino. Como exemplo, esses grupos têm a capacidade de ligar metais pesados por coordenação e formar complexos com os íons metálicos em solução. Além disso, as principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de separação incluem: baixo custo, elevada eficiência, baixa geração de lodo químico/biológico, regeneração do biossorvente; nenhuma exigência adicional de nutrientes e possibilidade de recuperação do metal (quando o objetivo da biossorção é a remoção de espécies metálicas).

Uma opção atraente para o tratamento de águas residuárias de diversos processos é o uso de resíduos gerados pelo processamento de produtos agrícolas e produtos alimentícios e / ou madeira. Segundo REDDY *et al.* (2010), em alguns casos é necessário tratar quimicamente o biossorvente, com o objetivo de introduzir sítios de ligação para aumentar sua capacidade de biossorção, esse procedimento invariavelmente aumenta o custo desse biossorvente, aproximando-o do custo das resinas sintéticas. REDDY *et al.* (2010) sugeriram em seus estudos a utilização de resíduos agrícolas disponíveis

localmente e tratados de forma simples, através de lavagens com água quente ou fria, dependendo do objetivo do estudo.

2.4.4 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

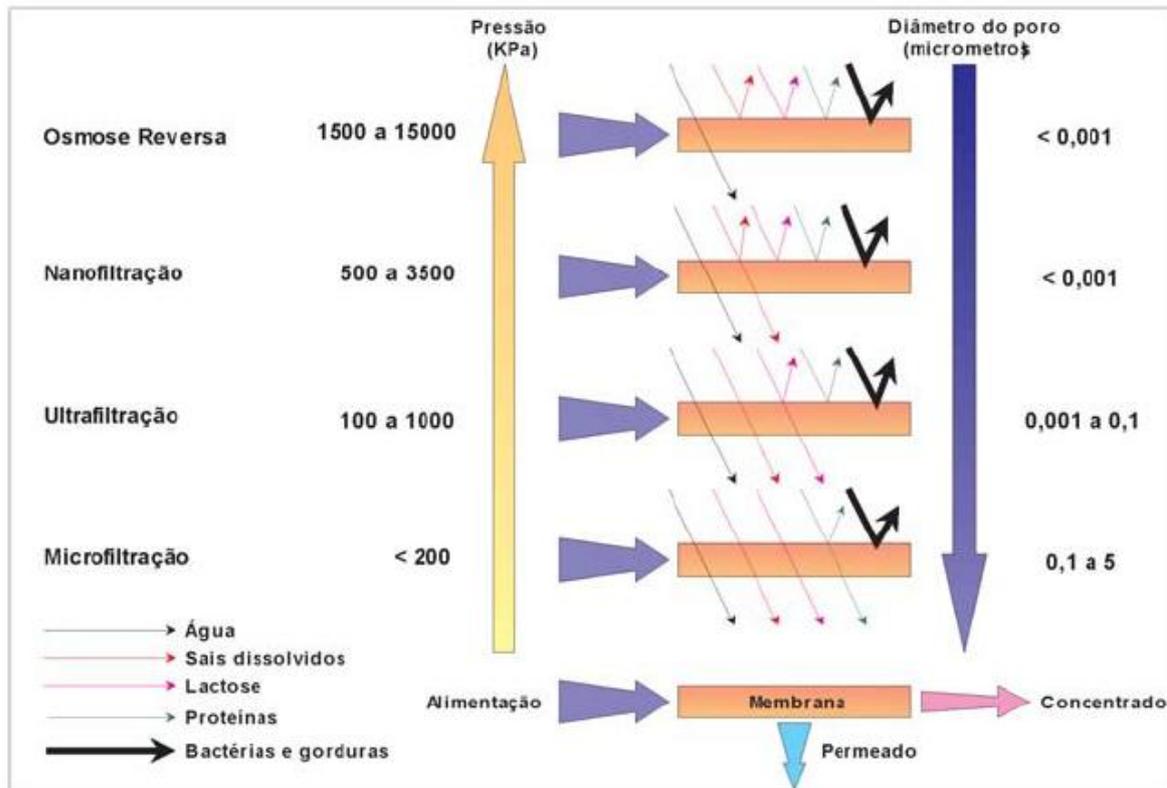
É um processo de separação realizado por meio de membranas sintéticas, confeccionadas em material polimérico ou cerâmico; podem ser porosas ou semipermeáveis; de configurações variadas, como placas planas, fibras ocas, tubulares e enroladas em espiral.

As membranas são utilizadas para separar a água de partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e até mesmo compostos iônicos dissolvidos, agindo como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de algumas espécies e a retenção de outras. Para que o processo de separação ocorra, utiliza-se um gradiente de pressão hidráulica como força motriz.

Segundo RAVAZZINI *et al.* (2005) as membranas de ultrafiltração além de reter sólidos em suspensão, colóides e algumas macromoléculas (algumas proteínas e polissacarídeos) ainda constituem uma barreira completa para retenção de espécies microbianas de interesse para saúde como cistos de protozoários (*Giardia* e *cryptosporidium*) e células bacterianas, até mesmo alguns vírus podem ser retidos.

Dentre os processos de separação por membranas para tratamento de água destacam-se a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose reversa (OR). O que difere cada uma das categorias é o diâmetro dos poros das membranas e o tipo e intensidade da força motriz que promove a separação dos contaminantes. As membranas de osmose reversa são mais restritivas, ao passo que as de microfiltração são as menos restritivas. Portanto a capacidade de separação está relacionada com a pressão utilizada no processo e o diâmetro do poro da membrana (MIERZWA *et al.*, 2008). As características que

diferenciam os processos de separação por membranas são ilustradas na Figura 2.2.



Fonte: MIERZWA & HESPANHOL (2005)

Figura 2.2. Características dos processos de separação por membranas

Denomina-se permeado o líquido clarificado que atravessa a membrana e concentrado o material que fica retido devido ao peso molecular de corte ser superior à abertura do poro da membrana.

O processo de separação por membranas difere-se dos processos convencionais de filtração devido a algumas características principais, como:

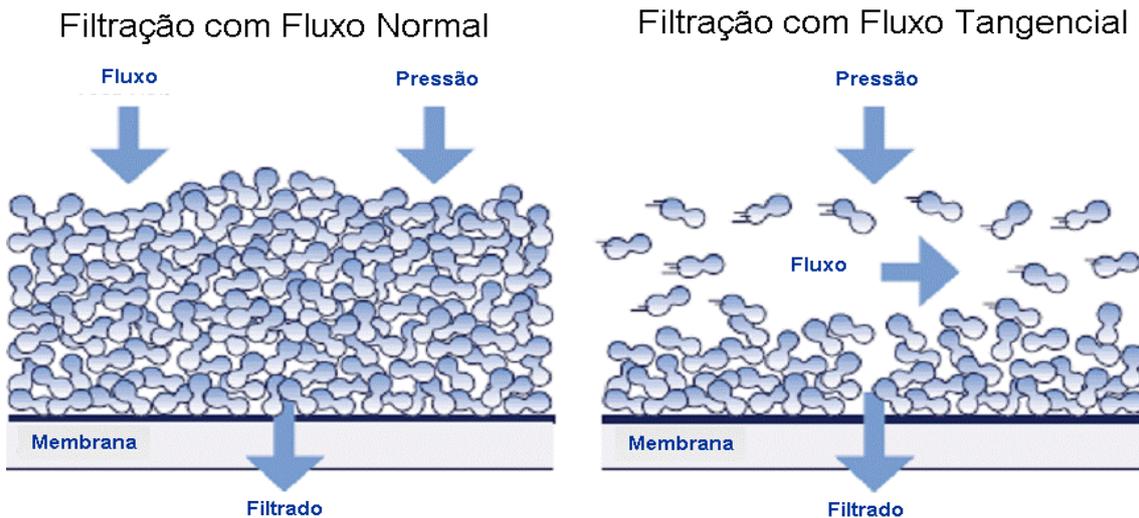
- As membranas são eficientes para separação de partículas sólidas de pequenas dimensões e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos;
- A pressão de operação dos sistemas de separação por membranas é significativamente maior que nos processos de filtração convencional (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

Para RAVAZZINI *et al.* (2005) as vantagens quanto à utilização da filtração por membranas estão associadas ao fato de ser um processo puramente físico, com uso reduzido de substâncias químicas e ainda:

- As plantas podem ser redimensionadas e adaptadas rapidamente devido a sua modularidade;
- A operação pode ser descontínua e atender mudanças sazonais no fluxo de água.

Basicamente, existem dois modos operacionais diferentes para a filtração por membranas, como pode ser observado na Figura 2.3. O primeiro é chamado de fluxo normal convencional (*dead-end*), no qual o fluido é levado diretamente em direção à superfície de membrana, perpendicularmente, sob uma pressão aplicada. As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e acumulam na sua superfície, sendo uma desvantagem operacional (KONRADT-MORAES, 2009).

No segundo modo de operação tem-se a filtração com fluxo tangencial (*cross-flow*). Segundo RAVAZZINI *et al.* (2005), na filtração tangencial, o fluxo de água de alimentação é paralelo a superfície da membrana, então devido a pressão transmembrana parte do fluxo de alimentação é permeado através da membrana, mas, a maior parte do fluxo inicial de alimentação passa ao longo da membrana e é recirculado ao tanque de alimentação. Tal modo de funcionamento impede a concentração excessiva do material transportado sobre a superfície da membrana, isso permite um aproveitamento da turbulência gerada pelo fluxo, ou seja, uma tensão de cisalhamento tangente à superfície da membrana é criada, o que ajuda a reduzir o *fouling* e a produção pode ser mantida em níveis acima dos que são possíveis na filtração com fluxo normal.



Fonte: (adaptado KONRADT-MORAES, 2009)

Figura 2.3. Diferentes modos operacionais para filtração por membranas

O desempenho de uma membrana pode ser definido através de dois fatores simples, o fluxo (taxa de fluxo volumétrico do fluido passando através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo) e a seletividade para solutos e particulados em líquidos e gases que é a retenção (fração do soluto na alimentação retida pela membrana).

A variação típica do fluxo de permeado com o tempo consiste em um rápido decréscimo inicial seguido de um longo e gradual declínio até a estabilização do fluxo, isso ocorre devido ao fenômeno de polarização concentração e outros fenômenos associados, que são destacados a seguir:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros, através de interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana e entre as próprias espécies que constituem este material;
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão constituída pela ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo da sua morfologia;

- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie torta (“cake”), podendo ocorrer a geleificação da solução na região, chamada de resistência devido a formação de torta ou gel (R_c) (KONRADT-MORAES, 2009).

O conjunto destes fenômenos, em sua maioria de natureza irreversível, é denominado *fouling*. A extensão deste fenômeno depende da natureza da solução a ser tratada e também de maneira acentuada, das condições de operação do sistema de membrana.

Segundo TURK *et al.* (2005), o *fouling* é dependente do tempo e envolve interações específicas entre a membrana ou os solutos adsorvidos na mesma com outros solutos presentes no fluxo de alimentação, caracterizado pelo declínio irreversível do fluxo de permeado. Por isso a filtração por membranas requer atenção quanto às características do material a ser tratado, se necessita de pré-tratamento ou não e também um bom procedimento de limpeza, pois, o *fouling* pode influenciar diretamente nos custos e ciclo de vida da membrana.

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas e pressão transmembrana não muito elevada pode minimizar o entupimento, uma vez que ambas as providências tendem a minimizar os fenômenos anteriormente citados.

A operação em baixa pressão, por diminuir o fluxo permeado, diminui o aporte de soluto em direção à superfície da membrana que ficará menos polarizada. Com isso, os fenômenos de adsorção e de eventual precipitação do soluto sobre a membrana poderão ser minimizados (KONRADT-MORAES, 2009).

Este tipo de operação (pressões não muito elevada), com fluxos permeados menores, pode apresentar resultados melhores principalmente para períodos longos de operação. Em condições menos polarizadas o *fouling* é bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente e em valores superiores aos dos fluxos estáveis, quando se trabalha em condições mais severas de pressão transmembrana. O fluxo inicial, no caso de pressões maiores,

é mais elevado, mas este cai rapidamente com o tempo de operação (KONRADT-MORAES, 2009).

O percentual de *fouling* de uma membrana, bem como as resistências que o ocasionam podem ser calculados através da correta análise de dados experimentais, sendo que existe uma resistência que é intrínseca à própria membrana, chamada de resistência hidráulica (R_m), as demais resistências como R_f e R_c quando somadas a R_m resultam na resistência total (R_t) da membrana (LISTIARINI *et al.*, 2009).

2.4.4.1 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR MEMBRANAS

Segundo LAUTENSCHLAGER *et al.* (2009), o uso de membranas no tratamento de águas residuárias tem expandido significativamente. Alguns fatores contribuíram para essa expansão como: cumprimento por parte das indústrias das legislações ambientais com padrões de emissão mais restritivos estabelecidos para lançamento de efluente em corpos receptores e sistemas de coleta de esgotos sanitários; a escassez de mananciais e a necessidade de implantação de programas de conservação de água.

SANCHÉZ-SANCHÉZ *et al.* (2010), ainda destacaram que devido a implantação de legislações cada vez mais restritivas e da necessidade de reutilização da água, um grande aumento na utilização de sistemas de filtração terciária (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa) é esperado. O uso de sistemas de filtração terciária com membranas é recomendado em substituição aos tradicionais filtros de areia, pois, a qualidade das águas residuárias tratadas é superior a obtida pelos tradicionais filtros, pois, apresenta baixo teor de sólidos em suspensão e microorganismos.

Esta nova configuração do cenário ambiental está viabilizando projetos de reúso do efluente como água industrial, irrigação e muitas outras aplicações de água não potável.

Em comparação aos outros tipos de membrana, pode-se dizer que ultrafiltração é um processo que opera em baixa pressão, sendo efetivo na separação de partículas, de determinados microrganismos e de compostos orgânicos de alto peso molecular.

As membranas de microfiltração e ultrafiltração são operadas em condições similares de pressão, mas diferem no diâmetro do poro. Conforme descreveram LAUTENSCHLAGER *et al.* (2009), uma completa rejeição de vírus pode ser obtida quando uma correta membrana de ultrafiltração é usada. Entretanto, quando se utiliza microfiltração a remoção de vírus não é adequada.

Em estações modernas de tratamento de águas residuárias existe uma tendência crescente para substituir os sistemas convencionais de lodos ativados com tanques de sedimentação por biorreatores à membrana, algumas vantagens são: melhor qualidade do produto tratado e maior concentração de biomassa. Em contrapartida ocorre a incrustação que ocasiona um custo operacional maior devido a necessidade de substituição eventual da membrana (BROECKMANN *et al.*, (2006).

Uma das desvantagens do uso de ultrafiltração no tratamento de efluentes é o inevitável acúmulo de substâncias na superfície da membrana ocasionando o *fouling* da membrana. Por isso, uma rotina periódica de limpeza deve ser incorporada na operação do sistema de membrana como uma medida preventiva contra a possibilidade de um *fouling* severo da membrana ou mesmo o *fouling* irreversível (LAUTENSCHLAGER *et al.* 2009).

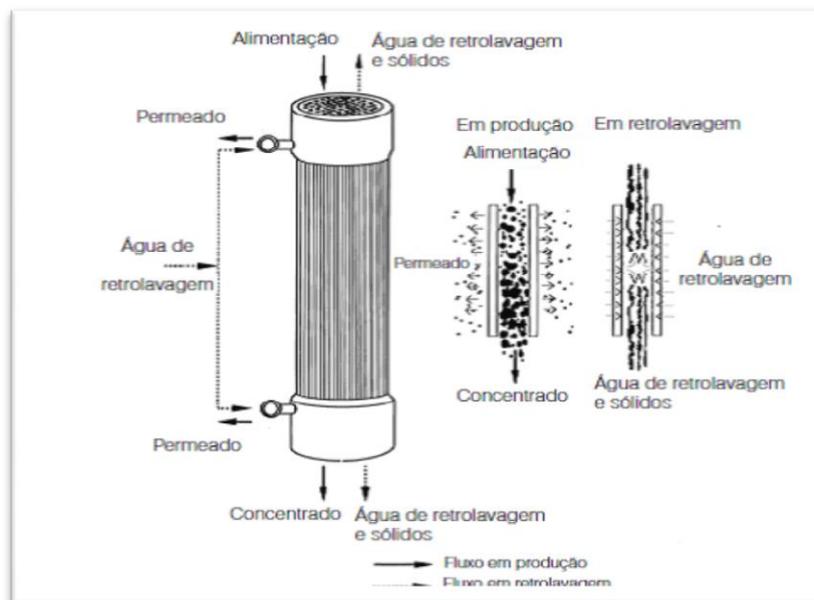
As membranas de ultrafiltração podem ser limpas por métodos físicos e químicos. Os métodos de limpeza físicos dependem de forças mecânicas para deslocar e remover substâncias aderidas na superfície da membrana. Os métodos físicos incluem a lavagem rápida na direção do fluxo (*flushing*) e/ou *flushing* reverso e retrolavagem. Os métodos químicos dependem de reações químicas para quebrar as forças de coesão das substâncias aderidas na superfície da membrana. Algumas das reações químicas envolvidas na limpeza

química compreendem: hidrólise, digestão, saponificação, solubilização e dispersão.

A aplicação de campo ultrassônico durante o processo de separação por membranas mais precisamente como auxiliar na etapa de limpeza da membrana foi estudada por LI *et al.* (2007). Quatro métodos de limpeza foram utilizados para verificar a recuperação do fluxo da membrana, entre eles: lavagem somente com água, lavagem com água sob ultrassom, limpeza química e limpeza química sob ultrassom.

Foi observada uma grande melhoria no fluxo de permeado após a aplicação do ultrassom, com redução de 68% da resistência total da membrana no caso da limpeza química sob ultrassom, ou seja, além da eficiência de limpeza ampliada, houve uma redução no tempo necessário para este procedimento, o que reflete em um aumento da capacidade produtiva da membrana.

Existe um consenso de que o fluxo do permeado, a velocidade do concentrado (em aplicações em filtração tangencial em fibra oca), a frequência de retrolavagem, a duração e a adição de cloro durante a retrolavagem são fatores importantes a serem avaliados visando a minimizar a colmatação da membrana. A Figura 2.4 ilustra um módulo de membrana em fibra oca, durante um ciclo de produção e retrolavagem.



Fonte: LAUTENSCHLAGER *et al.* (2009)

Figura 2.4. Membrana em fibra oca, durante um ciclo de produção e retrolavagem.

Um sistema de ultrafiltração que opera em uma condição de pressão transmembrana constante, com o tempo apresentará uma variação do fluxo de permeado em função do grau de deposição de partículas coloidais e macromoléculas na superfície da membrana, processo elucidado anteriormente. Caso a permeabilidade seja reduzida até um valor pré-determinado, a operação do módulo de ultrafiltração é interrompida e, em seguida, é efetuada a sua lavagem. Tradicionalmente, os sistemas de ultrafiltração são programados para operarem em intervalos de tempo de 30 a 90 minutos, sendo que os seus processos de lavagem apresentam duração de dois a cinco minutos, normalmente são automatizados, logo, sua operação independe da ação humana (LAUTENSCHLAGER *et al.*, 2009).

As águas residuárias da indústria de laticínios são caracterizadas pela elevada DQO causada pela presença de produtos lácteos, principalmente resíduos de leite, proteínas, carboidratos, gorduras e residual de agentes de limpeza.

Segundo LÁSZLÓ *et al.* (2009), a filtração por membranas é um método eficaz para redução de DQO, mas o material protéico deste tipo de despejo causa

incrustações severas, ou seja, ocasiona o *fouling* da membrana que reduz drasticamente o fluxo de permeado. Este efeito dificulta a aplicação industrial desta técnica.

✓ **Processos combinados**

Estudos de SARKAR *et al.* (2006), revelaram que a separação por membranas ajuda a resolver problemas relacionados à qualidade da água que é utilizada nos processos produtivos de várias indústrias químicas e também alimentícias; alguns estudos demonstraram inclusive a possibilidade de reúso das águas residuárias da indústria de laticínios, tratadas pelos processos de separação por membranas. Entretanto, os resíduos protéicos encontrados neste tipo de efluente, contribuíram de forma expressiva para o entupimento ou *fouling* da membrana. Por isso, tratamentos preliminares ao processo de separação por membranas como coagulação/ floculação ou adsorção são necessários para melhorar a produtividade e vida útil da membrana.

LÁSZLÓ *et al.* (2009) estudaram o efeito da aplicação de ozônio como pré-tratamento antes da nanofiltração para a água residuária de laticínio sintética adicionada de surfactante. Os efeitos do tempo de ozonização, concentração de surfactante no fluxo, as resistências da membrana, *fouling* da membrana e a formação de gel foram medidos.

O ozônio é um poderoso oxidante e demonstrou ser eficaz para redução do *fouling* causado pelo material protéico, como consequência deste processo houve um aumento do fluxo de permeado.

SARKAR *et al.* (2006) investigaram a possibilidade de reutilização das águas residuárias da indústria de laticínios após tratamento pelos processos combinados de coagulação/ adsorção/ separação por membranas. Para os tratamentos de coagulação foram utilizados diferentes pH e diferentes concentrações de diversos coagulantes inorgânicos, polímeros orgânicos e

materiais de origem biológica. A adsorção foi realizada empregando carvão ativado e a separação por membranas através de osmose reversa.

No estudo de SARKAR *et al.* (2006), os efeitos combinados dos pré-tratamentos foram avaliados, a cor e o odor foram completamente removidos após a adsorção, em seguida a água foi tratada em sistema de osmose reversa. O permeado deste processo apresentou características muito boas e próximas da água industrial utilizada no laticínio.

Observa-se então uma lacuna muito grande para estudos utilizando pré-tratamentos que antecedam a separação por membranas para redução do *fouling*, principalmente pré-tratamentos envolvendo coagulantes naturais de baixo custo, para que a separação por membranas possa ser difundida entre as mais distintas modalidades industriais e se tornar mais eficiente e viável economicamente, pois, os benefícios ambientais são muito interessantes, haja visto que, as águas residuárias tratadas por processos de separação por membranas têm apresentado características semelhantes a da água potável, o que possibilita diversas finalidades inclusive seu reúso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária foi coletada numa típica indústria de laticínios do oeste do Paraná. O local de coleta escolhido foi em uma caixa coletora que recebia toda a água residuária da indústria e desta caixa a mesma seguia para a estação de tratamento.

Foram realizadas três coletas simples em datas distintas e sempre no mesmo ponto. Após a coleta a água residuária foi homogeneizada, devidamente fracionada e armazenada sob condições de congelamento, não foi necessário o congelamento da terceira coleta.

A opção pela coleta simples se deve ao fato da geração das águas residuárias ser descontínua, sendo que o maior volume gerado ocorre no final da produção, quando se iniciam os processos de higienização.

A caracterização da água residuária foi realizada com o primeiro lote (1ª coleta), como esse tipo de efluente apresenta basicamente matéria orgânica em sua constituição, ocorrem alterações físico-químicas e microbiológicas, durante seu período de armazenamento. Por esse motivo, foram necessárias mais duas coletas, sendo que a 2ª foi utilizada nos ensaios de coagulação/ floculação e os ensaios preliminares de adsorção, enquanto que a 3ª coleta foi utilizada nos ensaios de ultrafiltração.

Alguns critérios foram seguidos para garantir que o efluente de lotes diferentes apresentasse as mesmas características, tais como: mesmo horário de

coleta (final de produção) e produção completa de produtos, além de análises de pH e turbidez no local de coleta.

Para a caracterização da água residuária foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH no pHmetro digital Digimed DM-22, cor aparente e DQO em Espectrofotômetro Hach DR 2010, turbidez no Turbidímetro Hach 2100 P, temperatura utilizando um termômetro de mercúrio com escala de 0,1°C, DBO pelo método de diluição, fósforo total pelo método do ácido ascórbico, nitrogênio total pelo método de Kjeldahl; óleos e graxas, sólidos suspensos totais e sólidos totais por métodos gravimétricos.

Todas as análises dos parâmetros físico-químicos foram realizados em duplicata e seguiram metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1994).

3.1.2. SOLUÇÃO COAGULANTE DE *Moringa oleífera*

As sementes de *M. oleífera* foram fornecidas pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, em parceria com a Universidade Federal de Sergipe.

Foram preparados extratos distintos de *M. oleífera*, um com solução salina cloreto de potássio 1,0 Molar (MO-KCl) e outra de cloreto de sódio 1,0 Molar (MO-NaCl).

Ambas as soluções coagulantes foram preparadas triturando-se 5,0 g de sementes de *M. oleífera* mais 100,0 mL de solução de cloreto de potássio 1,0 M ou cloreto de sódio 1,0 M em um liquidificador, em seguida essa mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos para extração dos compostos ativos presentes na semente. Após agitação a mistura foi filtrada à vácuo e utilizada de imediato nos ensaios de coagulação/floculação. As dosagens do coagulante foram retiradas diretamente do extrato (mistura filtrada). Estes procedimentos seguiram metodologia adaptada, descrita por HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN (2009).

3.1.3. BIOSORVENTE

Para o preparo do biossorvente, sementes inteiras de *Moringa oleífera* foram secas em estufa à 60 °C durante 24 horas, em seguida as mesmas foram trituradas e separadas por granulometria, utilizaram-se as partículas com tamanho entre 300 e 1000 µm, o material separado foi lavado duas vezes com água destilada e seco em estufa à 80 °C por 24 horas, tomando-se o devido cuidado para evitar a formação de grumos que dificultassem a eliminação da umidade. O procedimento de preparo do biossorvente seguiu a metodologia descrita por REDDY *et al.* (2010).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados utilizando um equipamento de Jar-Test Microcontrolado marca Milan, Modelo JT – 103 com capacidade para 6 testes simultâneos.

A Tabela 3.1 apresenta as concentrações do coagulante natural de *M. oleífera* estudado.

Tabela 3.1. Concentrações utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação.

Coagulantes	Concentrações (ppm)					
Moringa + KCl (1,0 M)	1300	1400	1500	1600	1700	1800
Moringa + NaCl (1,0 M)	1300	1400	1500	1600	1700	1800

Os valores apresentados na Tabela 3.1 foram estabelecidos baseados nos estudos realizados por BHATIA *et al.* (2006), que realizaram ensaios de coagulação e floculação com *Moringa oleífera* para tratar efluente do

processamento de óleo de palma, que apresentava características similares a água residuária da indústria de laticínios (DQO, SST e OG elevados).

Em cada cuba do Jar-Test foram adicionados 1,2L da água residuária da indústria de laticínios variando as concentrações do coagulante conforme apresentado na Tabela 3.1. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A Figura 3.1 mostra maiores detalhes sobre o equipamento utilizado nos ensaios de coagulação/ floculação/ sedimentação.



Figura 3.1. Jar Test Microcontrolado utilizado nos ensaios de coagulação/ floculação/ sedimentação.

Com base na literatura (BHUPTAWAT *et al.*, 2007), as velocidades de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) empregadas foram 100 rpm e 20 rpm, respectivamente. Os tempos de mistura rápida (TMR) e lenta (TML) foram 2 minutos e 10 minutos, respectivamente.

Não foi necessário efetuar correção de pH, pois, a faixa de atuação do agente coagulante *M. oleífera* varia de 4,0 a 12,0 (VAZ, 2009). A temperatura para a realização dos ensaios foi em média 25°C.

O tempo total de sedimentação utilizado foi de 60 min, sendo que nos intervalos de 0, 20, 40 e 60 min, foram realizadas coletas de aproximadamente 50 mL de sobrenadante. Para cada amostra foram determinados os parâmetros pH, cor aparente e turbidez. O parâmetro DQO foi quantificado apenas nas amostras coletadas no tempo de 60 min de sedimentação.

3.2.2. ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO

O ensaio de adsorção foi realizado com o intuito de comparar as eficiências de tratamentos de águas residuárias da indústria de laticínios empregando tratamentos isolados (coagulação/floculação ou adsorção) e combinados (coagulação/ floculação/ adsorção ou coagulação/ floculação/ ultrafiltração).

3.2.2.1. ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO COM ÁGUA RESIDUÁRIA BRUTA

Os ensaios preliminares de adsorção foram realizados em um shaker marca Tecnal modelo TE- 424. Esses ensaios foram realizados em duplicata, utilizando a água residuária bruta de laticínios. As condições experimentais foram: tempo de contato 2 horas, temperatura de 25°C, agitação 100 rpm.

Para estudo da influência do pH foram utilizados as condições conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Condições utilizadas nos ensaios preliminares de adsorção

Massa bioissorvente (g)	pH	Volume efluente utilizado (mL)
0,3	6,0	30
0,3	6,9 (s/ correção)	30
0,3	9,5	30

Para ajuste do pH utilizou-se solução 0,1 M de NaOH e HCl concentrado.

Após o tempo de contato decorrido as amostras foram centrifugadas para separação do bioissorvente e sobrenadante. Foram analisados os parâmetros cor aparente (mgPtCo.L^{-1}) e turbidez (NTU) do sobrenadante coletado durante o ensaio.

3.2.2.2. ENSAIO COMBINADO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO

Para a realização do ensaio de adsorção foi utilizado a água residuária tratada na melhor condição observada na etapa de coagulação/ floculação/ sedimentação.

O ensaio de adsorção foi realizado no mesmo equipamento e nas mesmas condições utilizadas no ensaio preliminar de adsorção para água residuária bruta, seguindo as condições descritas na Tabela 3.2.

3.2.3 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Os ensaios de ultrafiltração foram conduzidos em um módulo de ultrafiltração da marca Netzsch com princípio de filtração tangencial, utilizando uma membrana tubular cerâmica monocanal de porosidade média de 0,1 μm , área superficial de 0,005 m^2 e peso molecular de corte de até 4 KDa.

O sistema era equipado com manômetros para controle da pressão na entrada e saída da membrana e ligado a um banho termostático para controle da temperatura da solução contida no tanque de alimentação, os detalhes do sistema podem ser verificados na Figura 3.2.



Figura 3.2. Unidade experimental de filtração por membranas (1 membrana; 2 rotâmetro; 3 manômetros).

A temperatura para realização dos ensaios foi mantida em 25°C, as pressões (transmembrana) avaliadas foram 1, 2 e 3 bar.

Foram realizados ensaios distintos:

- Ensaio direto: com água residuária de laticínios (ARL) bruta;
- Ensaio combinado: com água residuária de laticínios tratada na melhor condição observada na etapa de coagulação/ floculação/ sedimentação utilizando MO-KCl (CFM).

Os experimentos sempre foram iniciados determinando-se a permeabilidade inicial da membrana em diferentes pressões (1, 2 e 3 bar), seguido do perfil de filtração que era dividido em três etapas: fluxo inicial (água de osmose reversa (OR)) – fluxo da solução a ser tratada (ARL ou CFM) – fluxo final (água de OR), cada etapa tinha um tempo estimado de 180 min; e por fim a permeabilidade final.

O fluxo de permeado (J) foi calculado em espaços de tempo pré-determinados e levava em consideração a massa de permeado (m) coletada em um recipiente durante um determinado espaço de tempo (Δt), a densidade (ρ) da solução a ser tratada a 25°C e a área da membrana (A_m) e segue a equação (3.1):

$$J \text{ (L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{)} = \left[\frac{\left(\frac{m}{\rho_{25^{\circ}\text{C}}} \right)}{\Delta t \cdot A_m} \right] \quad \text{(Eq. 3.1)}$$

Após o término do experimento iniciava-se a etapa de limpeza da membrana que seguiu a seguinte ordem: limpeza com solução alcalina a 70°C (NaOH 1%) (reciclo fechado) durante 30 min, retirada da solução alcalina e enxágüe com água de osmose (reciclo fechado) durante 15 min, desmontagem do módulo para retirar membrana. A membrana foi imersa em água destilada a 70°C em uma proveta e era tratada por ultrassom até estabilização do pH (faixa 6 a 8), feito isso a membrana estava pronta para um novo experimento.

O percentual de *fouling* da membrana, bem como as resistências da mesma foram calculados. Estes parâmetros associados a eficiência do processo em termos de remoção de cor aparente, turbidez, DQO foram utilizados para determinar a melhor condição de trabalho.

O fluxo com água de OR ($J_{\text{inicial}}/ J_{\text{final}}$) foi avaliado no início do experimento e após a determinação do fluxo com a ARL ou CFM (J). Foram utilizados para determinação do *fouling* da membrana conforme a equação (3.2), os intervalos de tempo após a estabilização do fluxo de permeado (entre 70 e 180 min).

$$\% \text{ fouling} = \left[1 - \left(\frac{J_{\text{final}}}{J_{\text{inicial}}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

O modelo de resistências em série utilizado por BERGAMASCO *et al.* (2010) foi aplicado para avaliação das características de filtração. A resistência intrínseca (R_m), também conhecida como resistência hidráulica, é calculada com os dados obtidos durante a filtração da água de OR. O fluxo de água de OR (J_{inicial}) é apresentado na equação (3.3), ΔP_T é a pressão transmembrana (pressão de trabalho), η é a viscosidade dinâmica do permeado, que é $8,937 \times 10^{-4}$ Pa s.

$$J_{\text{inicial}} = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot R_m} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

O *fouling* juntamente com a concentração e polarização do soluto na superfície da membrana, são os responsáveis pelo entupimento da membrana e conseqüente queda do fluxo de permeado. A resistência total (R_t) é obtida somando as demais resistências existentes, ou seja, a resistência intrínseca (R_m), resistência por concentração e polarização (R_c) devido a deposição de uma camada substâncias presentes no soluto superfície da membrana e a resistência pelo *fouling* (R_f) que é causada pela adsorção do soluto nos poros e paredes da membrana, esse cálculo seguiu a equação (3.4), sendo que as demais resistências foram calculadas de acordo com as equações (3.5 a 3.7):

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_{\text{inicial}}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J_{\text{final}}} - R_m \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$R_c = \frac{\Delta P_T}{\eta \cdot J} - (R_m + R_f) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da caracterização completa realizada com o primeiro lote da água residuária da indústria de laticínios e alguns dados da literatura.

Tabela 4.1. Caracterização da água residuária e comparação aos dados da literatura

Parâmetro (unidade)	*Resultados encontrados	SARKAR et al., (2006)	DANALEWICH et al., (1998)	**CETESB, FONTE 1
Cor aparente (mgPtCo.L ⁻¹)	2541	-	-	-
Turbidez (NTU)	711	15 – 30	-	-
pH (-)	7,59	5,5 – 7,5	1,8 – 11,3	5,3 – 9,4
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	756	350 – 600	565 – 5722	450 – 4790
DQO (mg L ⁻¹)	2370	1500 – 3000	785 – 7619	500 – 4500
Temperatura (°C)	23	-	2,8 – 43	12 – 40
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	23,2	-	29,0 – 181,0	20 – 250
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	140	-	14,0 – 140,0	15 – 180
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	540	250 – 600	326 – 3560	135 – 8500
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	1220	-	1833 – 14205	-
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	33	-	-	35 - 500

* Referentes a caracterização do primeiro lote.

** Environment Agency of England and Wales, 2000 – European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control Jan/2006 citado por CETESB, 2008.

Na Tabela 4.1 verificou-se que os valores dos parâmetros encontrados para caracterização da água residuária da indústria de laticínios em sua grande maioria foram condizentes com valores encontrados na literatura.

Ainda observando a Tabela 4.1, algumas exceções foram verificadas, como a turbidez, que nas referências citadas apresentou valores baixos entre 15 e 30 NTU enquanto na amostra analisada o valor encontrado foi de 711 NTU. Como os valores de turbidez têm relação direta com os sólidos suspensos que apresentaram valor de 540 mg L⁻¹, que se encontra na faixa dos valores de todos os autores citados, presume-se que o valor encontrado para a turbidez seja característico do local de coleta e esteja correto.

Segundo Braile & Cavalcanti (1993), citado por BRIÃO (2000), a quantidade e a carga poluente das águas residuárias de laticínios variam bastante, dependendo sobretudo da água utilizada, do tipo de processo e do controle exercido sobre as várias descargas de resíduos. Por este motivo cada estabelecimento industrial terá características próprias, por isso os parâmetros citados nas diferentes referências da Tabela 4.1 apresentam amplas faixas de variação.

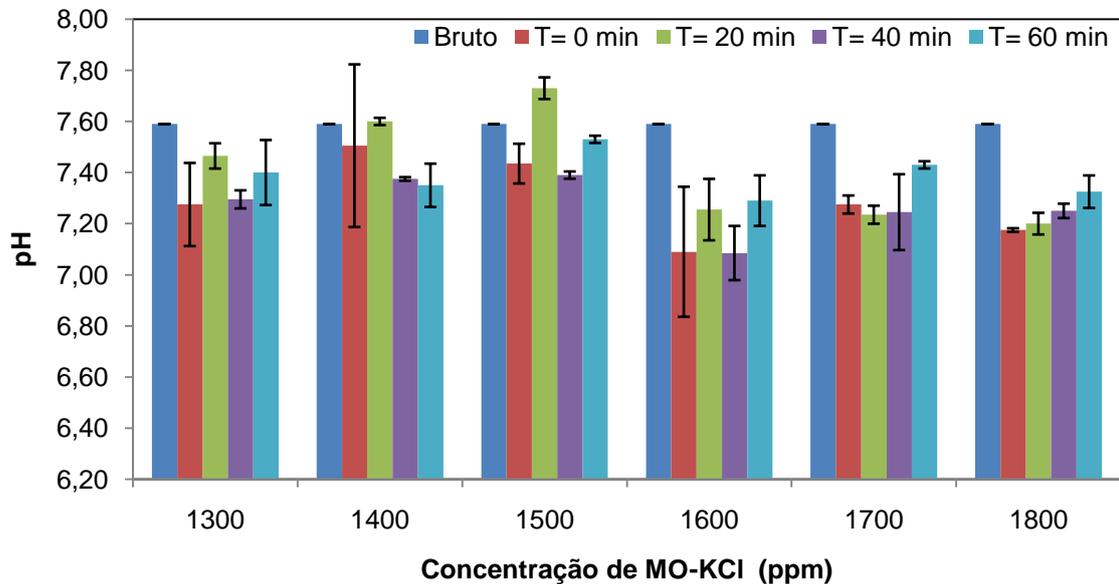
4.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO

A coagulação/ floculação é uma das etapas mais importantes do tratamento físico-químico e têm como objetivo a remoção do material em suspensão, responsável pela turbidez das águas residuárias e também redução da matéria orgânica que contribui para os índices de DBO e DQO presentes nestas águas (SARKAR *et al.*, 2006).

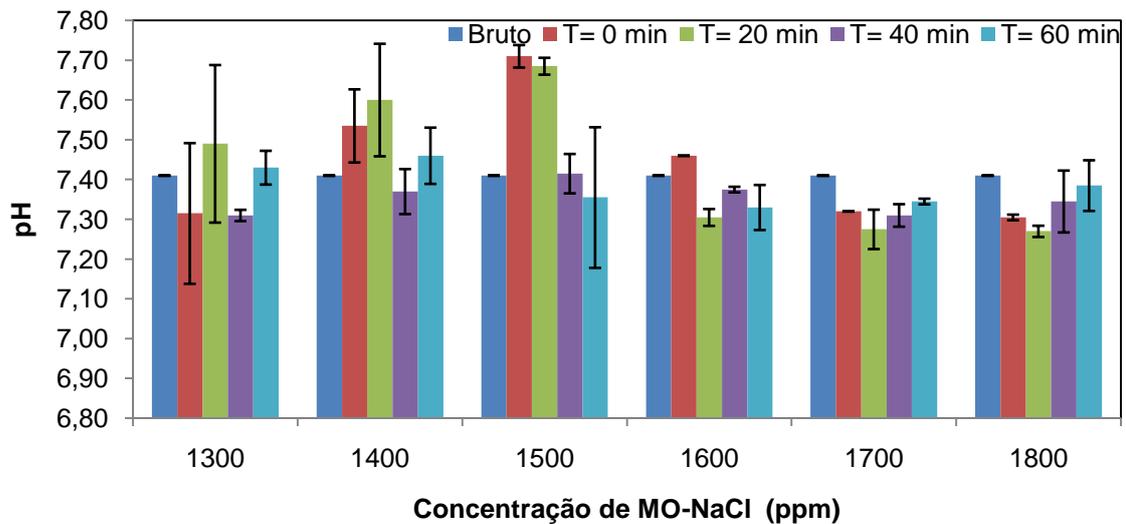
O parâmetro cor aparente, apresenta relação direta com o material que se encontra dissolvido e em suspensão, seja na água superficial ou nas águas residuárias, já a turbidez tem relação apenas com o material em suspensão. As substâncias em suspensão normalmente apresentam-se de forma grosseira ou

finamente dividida como no caso dos colóides. O leite é uma dispersão coloidal, pois, em sua constituição apresenta água, açúcares, proteínas e lipídios, logo a água residuária proveniente de um laticínio apresentará estas substâncias e por este motivo apresenta cor aparente e turbidez elevadas.

As Figuras 4.1 (a) e (b) apresentam os resultados da variação do pH durante o tempo de sedimentação para o coagulante de *M. oleífera* com solução de KCl 1,0 M (MO-KCl) e com solução de NaCl 1,0 M (MO-NaCl) respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.1. Variação do pH durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.

A adição de coagulantes envolve a desestabilização do material particulado presente nas águas residuárias seguido da colisão das partículas e formação de flocos o que resulta na sedimentação ou flotação. O desempenho dos coagulantes depende das características das águas residuárias (SARKAR *et al.*, 2006).

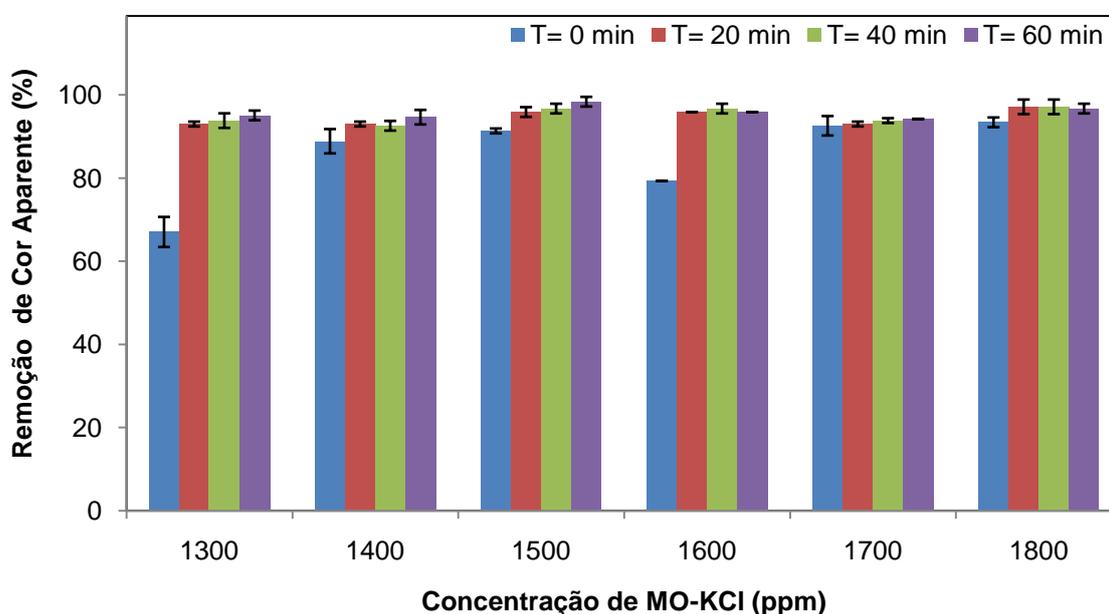
Segundo OKUDA *et al.*, (1999) e MADRONA *et al.*, (2010) a extração com soluções salinas aumentou significativamente o poder do coagulante extraído da MO, desta forma, foram realizados dois ensaios de coagulação/ floculação, um com a extração do coagulante de *M. oleífera* realizada com MO-KCl e outro com a extração realizada com MO-NaCl.

É possível observar na Figura 4.1 (a) e (b) que a variação do pH entre a amostra de água residuária bruta (antes da adição do coagulante – 7,59 para MO-KCl e 7,41 para MO-NaCl) e após os processos de coagulação/ floculação/ sedimentação não foi significativa, pois, no caso de MO-KCl, os valores do pH variaram de 7,29 a 7,53 e para MO-NaCl variaram de 7,36 a 7,46.

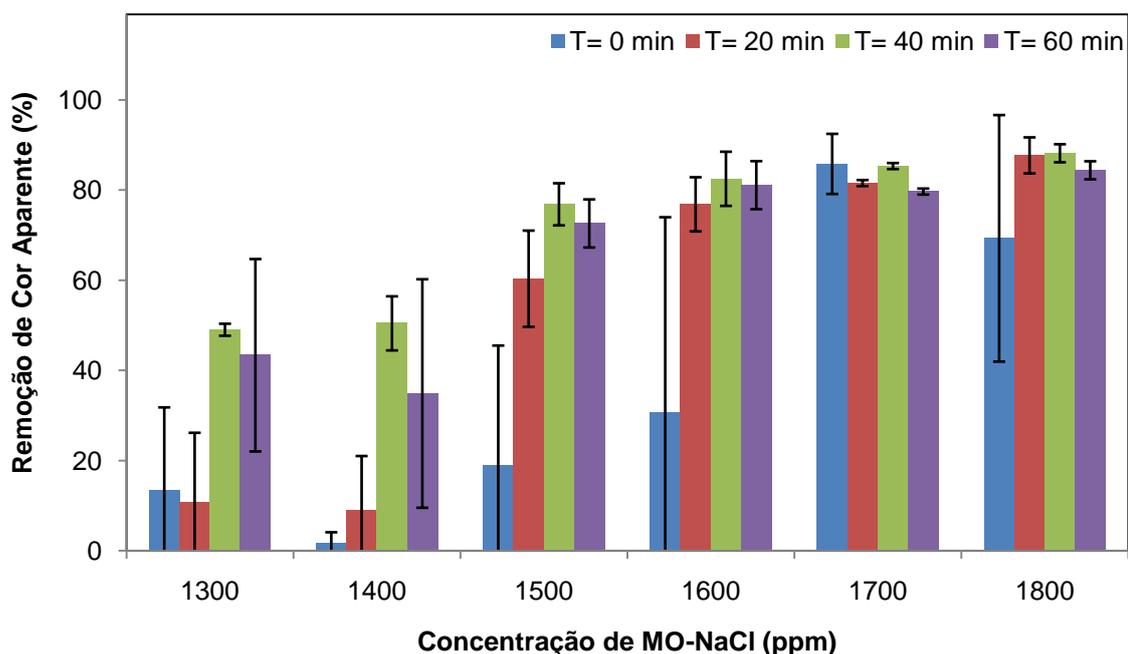
Para os dois ensaios e em todas as concentrações utilizadas, com exceção das concentrações de 1300 e 1400 ppm de MO-NaCl, o pH das amostras após o tempo de sedimentação foi ligeiramente menor que o pH da amostra antes do tratamento.

PRASAD (2009) constatou resultados semelhantes ao estudar a remoção de cor da água residuária de destilaria de álcool utilizando sementes de *M. oleífera* como coagulante. O ligeiro decréscimo do pH após o tratamento, segundo PRASAD (2009) pode estar associado ao balanço dos íons hidrogênio dos ácidos fracos presente na solução de *M. oleífera* com os íons hidróxido presentes na água residuária utilizada. Estes resultados também estão de acordo com Olsen (1987) citado por PRASAD (2009) cujas afirmações indicaram que o coagulante de *M. oleífera* não altera o pH das águas tratadas.

As Figuras 4.2 (a) e (b) apresentam os resultados referentes a remoção de cor aparente para MO-KCl e MO-NaCl respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.2. Remoção de Cor Aparente durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e para MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.

Observando a Figura 4.2 (a) é possível constatar que até mesmo no tempo 0 min ocorreu uma remoção de cor não inferior a 60%, que culminou no tempo 60 min em remoções superiores a 94% para todas as concentrações; com destaque para a concentração de 1500 ppm que resultou em uma remoção de 98,3% para o parâmetro cor aparente. É importante ressaltar que o desvio padrão foi muito pequeno, como pode ser observado pelas barras de erro da Figura 4.2 (a).

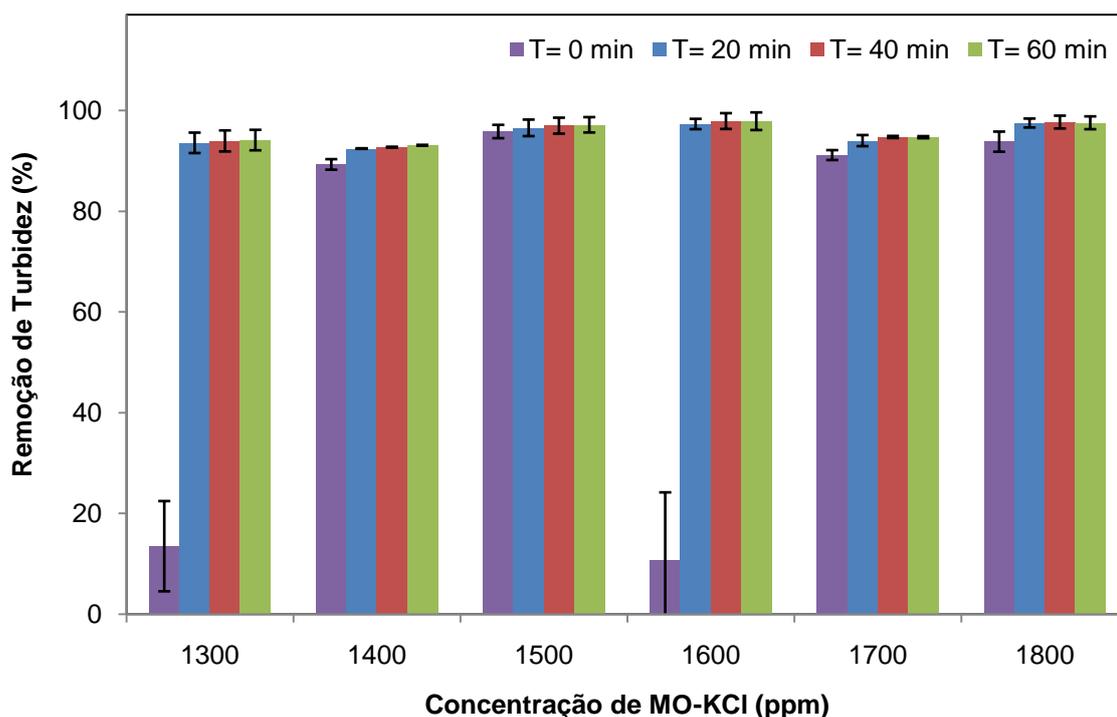
Na Figura 4.2 (b) para os tempos iniciais de sedimentação, ocorreu uma baixa remoção, principalmente nas menores concentrações de coagulante utilizadas, como a de 1300, 1400 e 1500 ppm; onde não passou de 20%.

Observou-se também um desvio padrão maior, principalmente no tempo 0 min, pois, os flocos formados neste ensaio eram menores e mais leves principalmente nas concentrações mais baixas de coagulante, então durante as

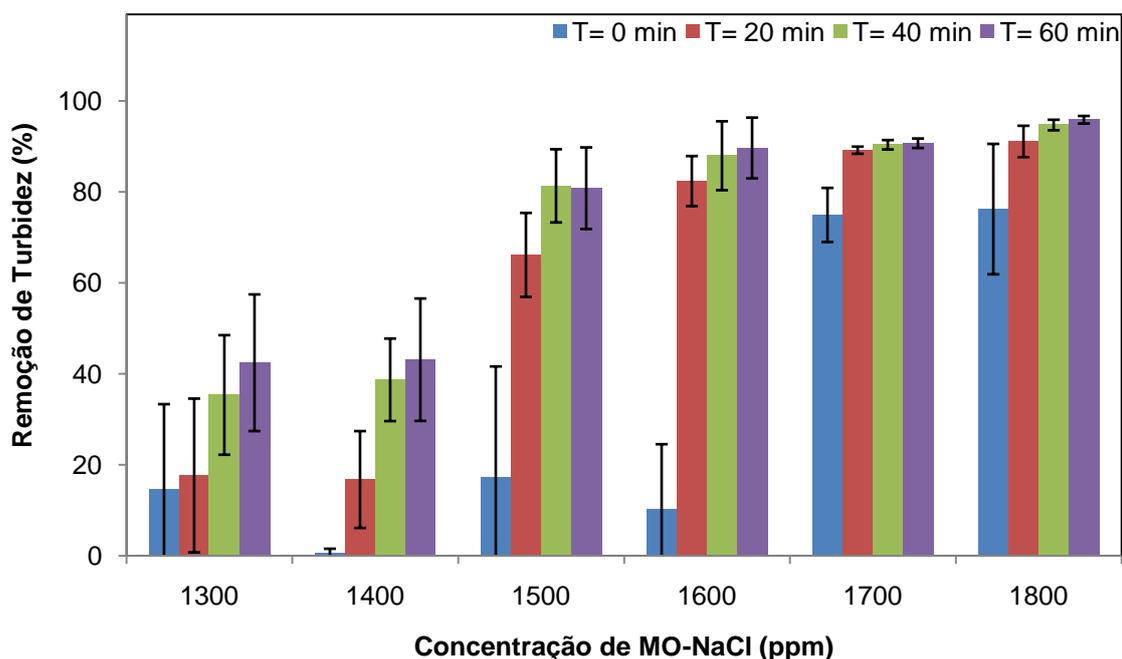
coletas relativas ao tempo 0 min o material em suspensão estava agregado, mas permaneceu mais tempo em suspensão o que ocasionou a coleta de um grande número de flocos durante a amostragem, o que interferiu significativamente no parâmetro analisado.

Com o decorrer do tempo a remoção de cor aparente foi aumentando para todas as concentrações, entretanto, não obteve-se valores superiores a 88.2%, na concentração de 1800 ppm, enquanto que com 1500 ppm a remoção chegou a 76,9% em 40 min e caiu para 72,6% para 60 min

Os resultados para remoção de turbidez para MO-KCl e MO-NaCl respectivamente são apresentados na Figura 4.3 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 4.3. Remoção de Turbidez durante o tempo de sedimentação para MO-KCl (a) e para MO-NaCl (b) para várias concentrações de coagulante.

Observa-se na Figura 4.3 (a) e (b) resultados semelhantes aos observados para remoção de cor aparente.

Na Figura 4.3 (a) com MO-KCl é possível observar que a remoção de turbidez apresentou os melhores resultados e os menores desvios padrões em comparação com a Figura 4.3 (b) que mostra MO-NaCl.

Para todas as concentrações de coagulante utilizadas em MO-KCl, a remoção de turbidez foi superior a 93%, a maior remoção foi de 97,9 % para 1600 ppm e ocorreu aos 40 minutos; em 60 minutos para esta mesma concentração a remoção foi ligeiramente inferior 97,8%.

A concentração de 1500 ppm (MO-KCl) apresentou os melhores resultados para a remoção de cor aparente, também apresentou uma remoção de turbidez

elevada chegando a 97,1%, ou seja, uma diferença de apenas 0,7% em comparação com o melhor resultado apresentado.

Observando a Figura 4.3 (b) é possível verificar que a remoção de turbidez ficou próxima de 40% para as concentrações iniciais de coagulante (1300 e 1400 ppm) e chegou a 95,9% para a concentração de 1800 ppm. Os desvios padrões foram acentuados em todos os tempos de sedimentação nas concentrações de 1300 à 1600 ppm e no tempo 0 min em todas as concentrações estudadas. Observou-se no tempo 0 min a permanência do material em suspensão, ocasionou a coleta de um grande número de flocos durante a amostragem, podendo interferir significativamente no parâmetro analisado.

Por este motivo, é fácil observar na Figura 4.2 (a) e (b) e na Figura 4.3 (a) e (b) como a remoção da cor aparente e da turbidez aumenta conforme decorre o tempo de sedimentação.

MADRONA *et al.* (2010), utilizaram solução coagulante de *M. oleífera* extraída com solução de KCl de diferentes concentrações (0,01 M, 0,1 M e 1,0 M) para testes de coagulação/ floculação em água superficial com turbidez de 850 NTU e cor aparente de 1030 mgPtCo L⁻¹, a influencia do pH também foi estudada. Os autores observaram que as melhores remoções de cor aparente e turbidez foram de 82% e 96% respectivamente, este resultado foi verificado com o coagulante extraído com a solução de KCl 1,0 M e pH 8.0.

O pH da água residuária de laticínios utilizada no estudo de coagulação/ floculação não foi corrigido e se manteve na faixa de 7,0 a 7,5, isso também pode justificar as altas remoções verificadas para a cor aparente e turbidez no ensaio MO-KCl, já que MADRONA *et al.* (2010), encontrou os melhores resultados com o pH de 8,0, enquanto que na faixa de pH de 4,0 a 6,0 a remoção de cor e turbidez foi significativamente menor.

MADRONA *et al.* (2010), observou que a remoção de compostos que dão cor e turbidez à água pode ser influenciada pela quantidade de proteína extraída

das sementes de *M. oleífera* e também pela quantidade de sal presente no coagulante.

Em seus ensaios utilizou-se diferentes concentrações de soluções de KCl, sendo que com a concentração de 0,1 M de KCl a solução de *M. oleífera* tinha a mesma quantidade de proteína que na solução de *M. oleífera* extraída com KCl 1,0 M e que ambas tinham uma quantidade muito superior de proteína que uma solução de *M. oleífera* extraída apenas com água destilada. Destas soluções a que apresentou melhores resultados foi a solução de *M. oleífera* extraída com KCl 1,0 M.

MADRONA *et al.* (2010) relatou que a maior densidade de cargas devido à dissociação do sal, pode ter contribuído para a maior remoção de cor e turbidez. OKUDA *et al.* (1999) apesar de não encontrar diferenças significativas na eficiência da coagulação realizada com coagulante extraído com diferentes sais (NaCl, KCl, KNO₃, e NaNO₃), destaca que ocorre um aumento na eficiência da coagulação quando o coagulante de *M. oleífera* é extraído com uma solução salina com altas concentrações (1,0 M).

As altas remoções de cor aparente e turbidez da água residuária da indústria de laticínios apresentaram comportamento similar ao estudo realizado por NKURUNZIZA *et al.* (2009), no qual, observou-se que o coagulante de *M. oleífera* extraído com solução salina (NaCl 1,0 M) foi mais eficiente para águas com elevada turbidez.

PRASAD (2009), utilizou diferentes sais (NaCl, KCl, NH₄Cl, NaNO₃ e KNO₃) para a extração do coagulante de *M. oleífera*. Após extração os coagulantes foram utilizados para verificar a remoção de cor de águas residuárias de destilaria. O autor utilizou para o preparo das soluções salinas 0,25 M e relatou que os melhores sais para extração foram o NaCl e KCl. A faixa de pH estudada foi 7,0 e 8,5; as remoções de cor alcançaram 56% e 67% para os sais NaCl e KCl respectivamente.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam os resultados da remoção de cor aparente, turbidez e DQO, respectivamente, nos ensaios MO-KCl e MO-NaCl para várias concentrações de *M. oleífera*.

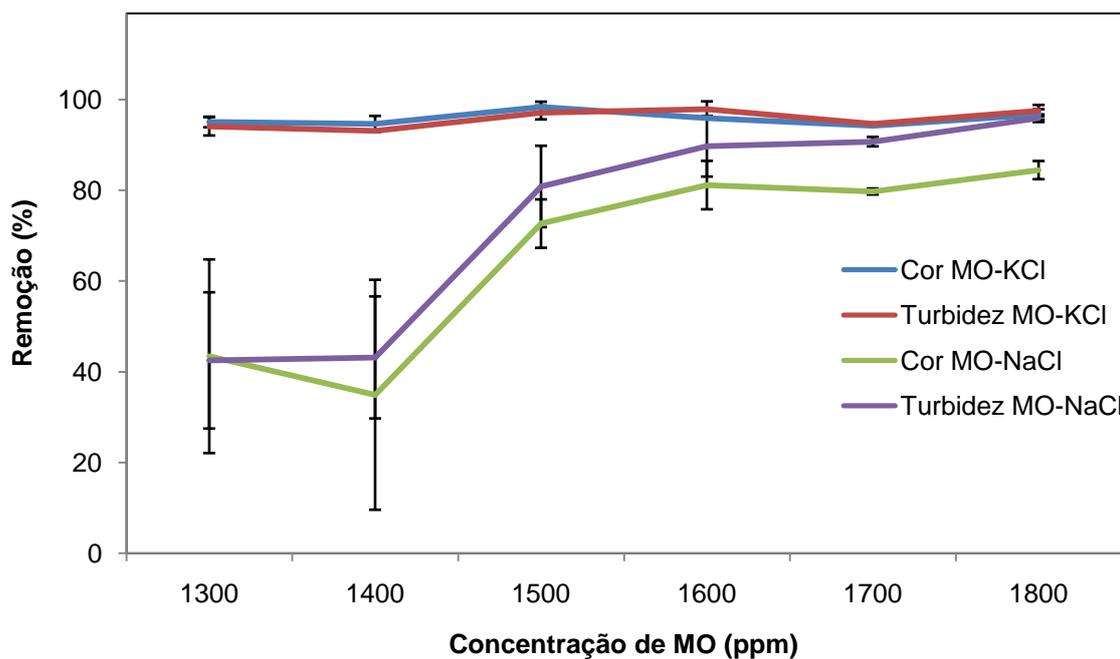


Figura 4.4. Remoção de cor aparente e turbidez, T 60 min nos ensaios MO-KCl e MO-NaCl, para várias concentrações de coagulante

Na Figura 4.4 e Figura 4.5, observa-se superior desempenho do ensaio MO-KCl sobre o ensaio MO-NaCl.

Os resultados apresentados na Figura 4.5, mostram que as remoções de cor aparente e turbidez foram superiores para todas as concentrações utilizadas no MO-KCl quando comparada ao MO-NaCl.

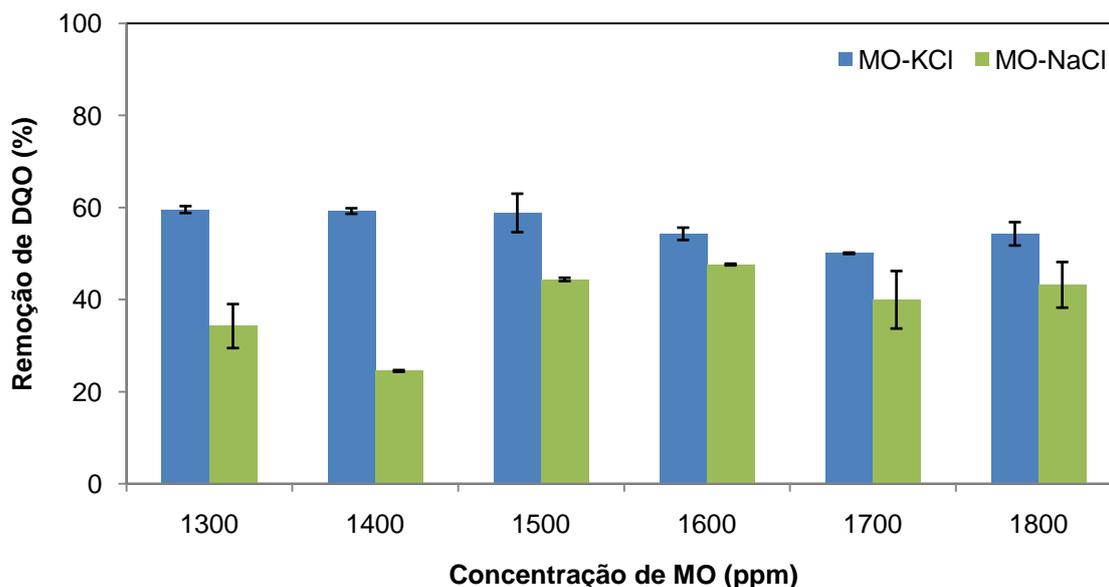


Figura 4.5. Remoção de DQO T 60 min nos ensaios MO-KCl e MO-NaCl, para várias concentrações de coagulante.

Na Figura 4.5 verifica-se que a melhor remoção de DQO foi de 59,6% para a concentração de 1300 ppm e ocorreu no ensaio MO-KCl, enquanto que para esta mesma concentração no ensaio MO-NaCl obteve-se uma remoção de apenas 34,3%. A melhor remoção que ocorreu no ensaio que utilizou MO-NaCl foi de 47,7% para a concentração de 1600 ppm.

No ensaio MO-KCl, as concentrações de 1400 e 1500 ppm também removeram significativamente a DQO com valores de 59,3% e 58,9%, respectivamente.

SARKAR *et al.* (2006) utilizou o biopolímero quitosana para o pré-tratamento por coagulação/ floculação de água residuária da indústria de laticínios. Inicialmente estudou-se a dosagem de 100 mg L⁻¹ e uma faixa de pH de 4,0 a 8,0 mas, como este coagulante apresenta um custo elevado em comparação a outros coagulantes, optou-se pelo uso de uma dosagem menor entre 10 e 50 mg L⁻¹. Observou-se uma redução de apenas 20% para o parâmetro DQO no pH 6,5 enquanto que no pH de 4,0 obteve-se uma remoção de 57% de

DQO. Especificamente para a água residuária tratada com 10 mg L⁻¹ de quitosana a remoção chegou a 40% de DQO em 60 minutos de sedimentação.

Os resultados apresentados por SARKAR *et al.* (2006) em termos de remoção de DQO para as concentrações entre 10 e 50 mg L⁻¹ de quitosana e para o pH 4,0 foram similares aos obtidos no ensaio MO-KCl para a concentração de 1500 ppm, onde a remoção de DQO chegou a 58,9%. Aparentemente a diferença entre as concentrações dos dois coagulantes aponta uma vantagem para o uso de quitosana, mas, o custo deste coagulante é muito superior ao de *M. oleífera* e nos ensaios realizados com *M. oleífera* não foi necessária a correção de pH, o que representa uma vantagem financeira e operacional importante.

Os resultados da remoção de DQO apresentados na Figura 4.5 confirmam o que já foi observado na Figura 4.6, que para todas as concentrações estudadas, o MO-KCl apresenta resultados superiores ao MO-NaCl, ou seja, o coagulante de MO extraído com solução de KCl 1,0 M foi mais eficiente que o extraído com NaCl 1,0 M.

Para escolher a melhor concentração empregada no presente estudo é importante analisar os dados de remoção de cor aparente, turbidez e DQO apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Remoções verificadas para várias concentrações de coagulante no ensaio MO-KCl no T 60 min

Concentração (ppm)	1300	1400	1500	1600	1700	1800
Parâmetro						
Cor Aparente (%)	95,0	94,6	98,3	95,9	94,2	96,7
Turbidez (%)	94,1	93,1	97,1	97,8	94,7	97,5
DQO (%)	59,6	59,3	58,9	54,3	50,1	54,3

Observando a Tabela 4.2 é possível constatar que a melhor concentração utilizada no MO-KCl foi de 1500 ppm, na qual se obteve um percentual de

remoção dos parâmetros cor aparente, turbidez e DQO superior em relação às demais concentrações, sendo que a remoção de turbidez para esta concentração foi a que apresentou maior diferença com relação as demais.

A coagulação/ floculação é apenas uma das etapas do tratamento proposto neste trabalho, por isso, apesar das remoções elevadas de cor aparente e turbidez, ambas acima de 97%, o parâmetro DQO apresentou remoção de 58,9%, ou seja, continua próximo de 1000 mg L⁻¹.

Entretanto, a DQO manteve-se superior aos padrões mínimos exigidos para lançamento deste despejo em um corpo receptor (conforme CEMA 70/2009 200 mg L⁻¹). Estes resultados demonstraram a necessidade de se investigar outros tipos de tratamentos secundários, tais como: adsorção (biossorção) e ultrafiltração.

4.3. ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Na etapa de adsorção foram realizados ensaios preliminares utilizando o adsorvente obtido da semente de *M. oleífera* com água bruta residuária da indústria de laticínios e tratada nas melhores condições observadas na etapa de coagulação/ floculação. Foi avaliado em quais dos dois ensaios obteve-se a melhor remoção de cor aparente e de turbidez e qual foi a influência do pH nessas remoções.

4.3.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM AGUA RESIDUÁRIA BRUTA

A Figura 4.6 demonstra os resultados de remoção de cor aparente e turbidez para diferentes faixas de pH obtidos durante o ensaio preliminar de adsorção utilizando *M. oleífera* como adsorvente e água residuária da indústria de laticínios.

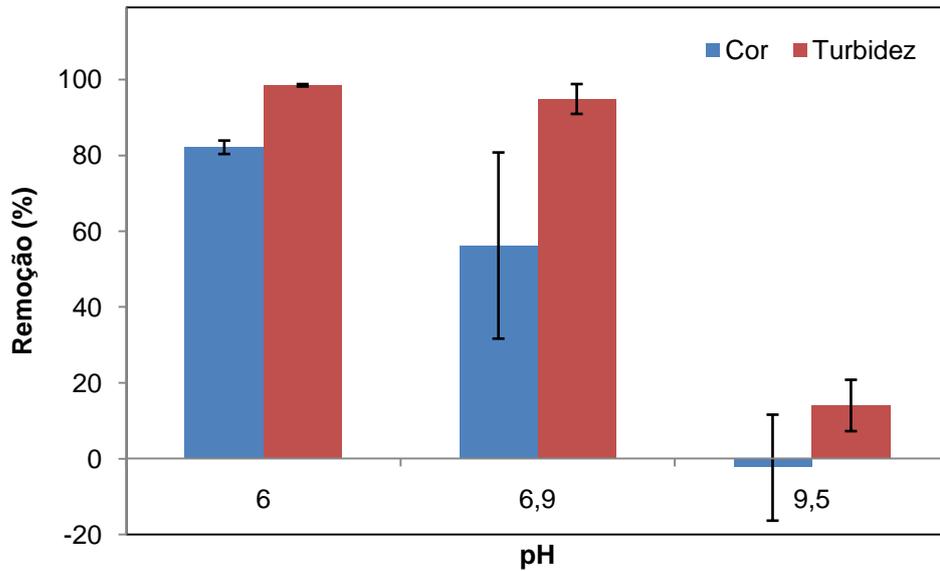


Figura 4.6. Remoção de cor aparente e turbidez para água residuária bruta em diferentes faixas de pH.

Os resultados apresentados na Figura 4.6 demonstram que as melhores remoções foram 82,1% e 98,5% para cor aparente e turbidez respectivamente e ocorreram no pH de 6,0. No pH de 6,9 (sem correção) os resultados de remoção foram um pouco inferiores, 56,2% para cor aparente e 94,9% para turbidez. Já no pH de 9,5 as remoções foram muito baixas como 14,1% para turbidez e para o caso da cor aparente houve até um acréscimo, já que a remoção teve valores negativos -2,4%.

A remoção de turbidez para o pH de 6,0 foi ligeiramente superior a remoção para o mesmo parâmetro no ensaio de coagulação/ floculação com MO-KCl que foi de 97,1%, entretanto, para o parâmetro cor aparente houve uma inversão, a remoção foi de 98,3% enquanto que para o ensaio adsorção pH 6,0 a remoção foi 82,1%.

É importante ressaltar que no ensaio de adsorção o pH de 6,0 foi ajustado com HCl concentrado, enquanto que no ensaio de coagulação/ floculação não foi necessário correção de pH.

VIEIRA *et al.* (2010) realizaram um estudo similar, utilizando água residuária da indústria de laticínios sintética e sementes de *M. oleífera* como adsorvente, os experimentos foram realizados numa faixa de pH de 5,0 a 10,0. Os melhores resultados apresentaram-se nas faixas de pH de 5,0 a 8,0, nas quais foram obtidas remoções de cor aparente e turbidez próximas de 95% e 98% respectivamente, os mesmos são semelhantes aos encontrados no presente estudo.

Além das remoções semelhantes encontradas, VIEIRA *et al.* (2010) também relataram uma queda significativa nos percentuais de remoção de cor aparente e turbidez na faixa de pH de 8,0 a 10,0, na qual se enquadra o pH utilizado no presente estudo (pH=9,5) e que também demonstrou remoções extremamente baixas.

Segundo BHATTI *et al.* (2007), em pH mais baixo existem mais íons hidrogênio, o que pode explicar uma maior adsorção dos componentes presentes na água residuária da indústria de laticínios pela superfície do adsorvente; no pH próximo de 9,0 a maior presença dos íons hidroxila pode resultar na baixa ou quase nula adsorção dos componentes presentes na água residuária.

VIEIRA *et al.* (2010) também relataram que como o princípio ativo coagulante presente na *M. oleífera* é composto basicamente de proteínas catiônicas de baixo peso molecular e pH isoelétrico de 10,0 e se o mesmo estiver atuando em um pH nesta faixa, essas proteínas se tornariam pouco solúveis o que ocasionaria menor remoção de cor e turbidez.

Este composto pode ser responsável também pela adsorção, então na faixa de pH próximo de 10,0 pode ocorrer a mesma situação, baixa solubilidade das proteínas presentes na *M. oleífera* e conseqüentemente menor remoção de cor e turbidez.

Comparando os resultados de remoção de cor aparente e turbidez observados na melhor concentração definida no ensaio de coagulação/ floculação com os resultados deste ensaio de adsorção, pode ser observado que houve uma

diferença pouco significativa entre as remoções de turbidez, com leve vantagem para o ensaio de adsorção com 98,5% contra 97,1% do ensaio de coagulação.

O inverso foi observado com a cor aparente e neste caso houve uma vantagem significativa para o ensaio de coagulação com remoção de 98,3% contra os 82,1% do ensaio de adsorção. Neste sentido, o ensaio de coagulação/floculação pode ser considerado superior ao ensaio de adsorção.

4.3.2. ENSAIO COMBINADO COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO/ ADSORÇÃO

A Figura 4.7 apresenta resultados comparativos com as amostras de água residuária tratada na melhor condição do ensaio de coagulação/ floculação, que foram submetidas a agitação em shaker em diferentes faixas de pH, com bioissorvente e sem bioissorvente.

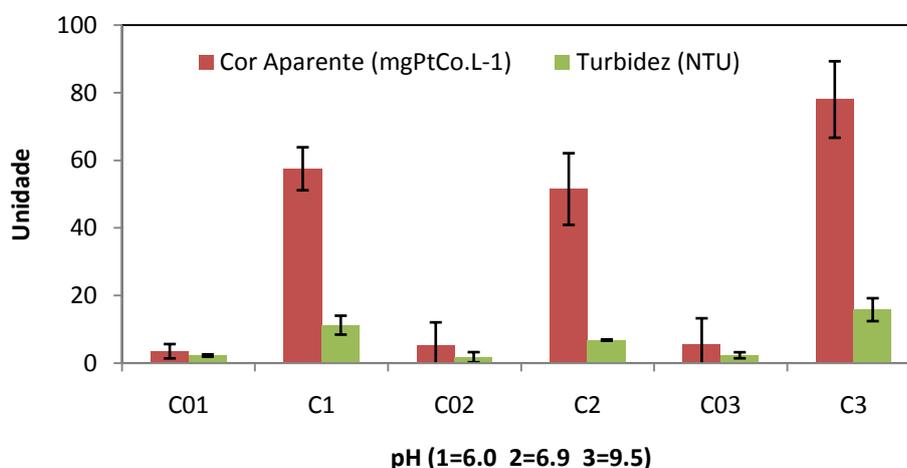


Figura 4.7. Comportamento dos parâmetros cor aparente e turbidez no ensaio de adsorção para água residuária tratada em diferentes faixas de pH.

As amostras denominadas C01, C02 e C03 não receberam bioissorvente, já nas amostras denominadas C1, C2 e C3 o bioissorvente foi adicionado. Este ensaio teve como objetivo avaliar possível remoção de substâncias que não

havia sido removidas na etapa de coagulação/ floculação, avaliando-se os parâmetros cor aparente e turbidez em diferentes faixas de pH.

Na Figura 4.7 é possível observar que não houve remoção adicional de cor aparente e turbidez para nenhuma das faixas de pH estudadas. Verifica-se que ao contrário do que se esperava, houve um grande acréscimo para ambos os parâmetros, principalmente para cor aparente.

Supõe-se que os adsorventes orgânicos possam adicionar ao meio substâncias que elevam cor e turbidez, principalmente quando as águas submetidas a esses tratamentos apresentam baixa turbidez. Isso foi relatado por KATAYON *et al.* (2007), que afirmaram que *M. oleífera* não é um coagulante eficiente para águas de baixa turbidez, devido a baixa taxa de contato interpartículas e o uso de doses elevadas deste coagulante levaram ao aumento da turbidez residual.

NKURUNZIZA *et al.* (2009) relataram em seus estudos que a *M. oleífera* não é um bom coagulante para águas de baixa turbidez. Supondo que as proteínas catiônicas responsáveis pela coagulação também possam ser responsáveis pelo processo de adsorção, então isso explicaria o mau desempenho da *M. oleífera* como adsorvente na água com baixa cor aparente e turbidez devido ao tratamento prévio.

Como o processo de adsorção combinado à coagulação/ floculação não apresentou resultados apreciáveis para remoção de cor aparente e turbidez, optou-se em não usá-lo na continuidade dos experimentos.

4.4. ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Na etapa de ultrafiltração (UF) foram realizados ensaios utilizando a água residuária da indústria de laticínios bruta (ARL) e tratada nas melhores condições determinadas através dos ensaios anteriores de coagulação/ floculação com *M. oleífera* (CFM).

Na Tabela 4.3 são apresentadas as eficiências de remoção em termos de redução de cor aparente, turbidez e DQO para ARL-UF e CFM-UF em diferentes pressões transmembrana (1, 2 e 3 bar).

Tabela 4.3. Eficiências de remoção para CFM-UF e ARL-UF em diferentes pressões.

Parâmetro	CFM-UF %			ARL-UF %		
	1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
Cor aparente	100,0	99,9	99,8	99,9	99,3	99,7
Turbidez	99,9	99,9	99,8	99,9	99,6	99,8
DQO	96,1	98,5	98,3	96,1	97,2	98,0

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 demonstram que a separação por ultrafiltração apresenta remoções elevadas, superiores a 96% para os parâmetros analisados em todas as condições estudadas.

Conforme a Tabela 4.3, o processo combinado de CFM + UF apresentou remoções de cor aparente e turbidez que variaram entre 99,8% até 100% nas várias pressões avaliadas. No caso da remoção de DQO, os valores variaram de 96,1% até 98,5%.

O processo de ultrafiltração direto com a água residuária sem pré-tratamento (ARL-UF) também foi estudado utilizando as mesmas pressões de trabalho e os mesmos parâmetros para avaliação das remoções. Foi possível observar que as remoções de cor aparente e turbidez foram superiores a 99,3% chegando a 99,9% mesmo com a variação da pressão. Já para a remoção de DQO observou-se oscilação entre os valores de 96,1 e 98,0%.

SARKAR *et al.* (2006) utilizaram água residuária de laticínios real em seus experimentos, nos quais testaram quitosana (10 mg L^{-1}) para a etapa de coagulação/ floculação em pH 4,0 seguido de adsorção com carvão ativado em pó ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$) que melhorou a remoção de cor e odor. Os autores buscavam avaliar possibilidades de reúso para esse despejo, para isso utilizaram um tratamento terciário com osmose reversa, com o qual foi possível reduzir 98,0% da DQO. Resultados similares de remoção de DQO foram obtidos no presente estudo, que variaram entre 96,1 a 98,5 % para ultrafiltração.

Observa-se na Tabela 4.3 que o processo CFM-UF obteve uma remoção um pouco superior principalmente para o parâmetro DQO. Por uma pequena diferença a condição de CFM-UF 2 bar obteve as maiores remoções, entretanto, não é possível afirmar que este seja o melhor resultado, pois, alguns fatores como os perfis de filtração das águas residuárias pré-tratadas ou não, percentual de *fouling* e resistências ao fluxo devido ao entupimento da membrana devem ser analisados.

Os perfis de filtração para os diferentes fluxos permeados estudados podem ser observados na seqüência das Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 nas pressões 1, 2 e 3 bar.

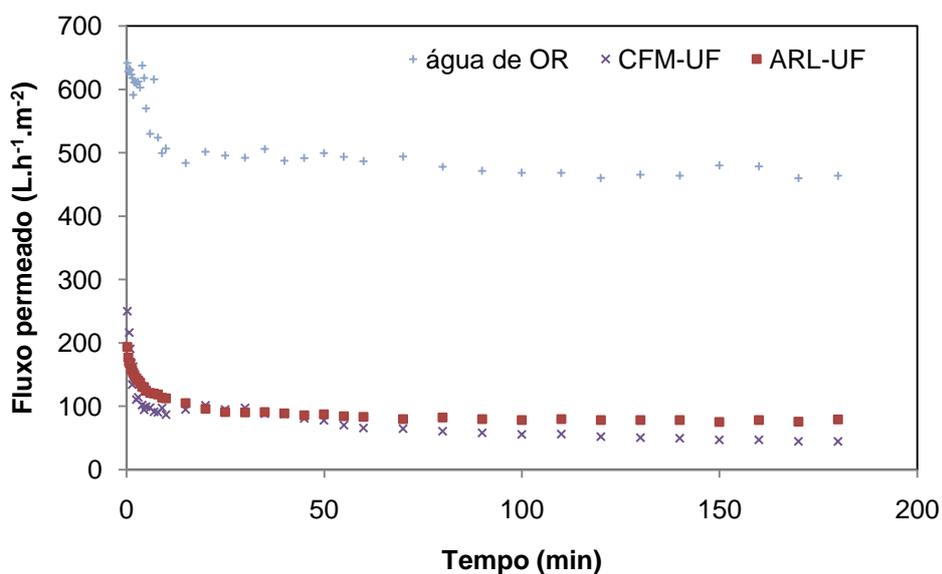


Figura 4.8. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 1 bar.

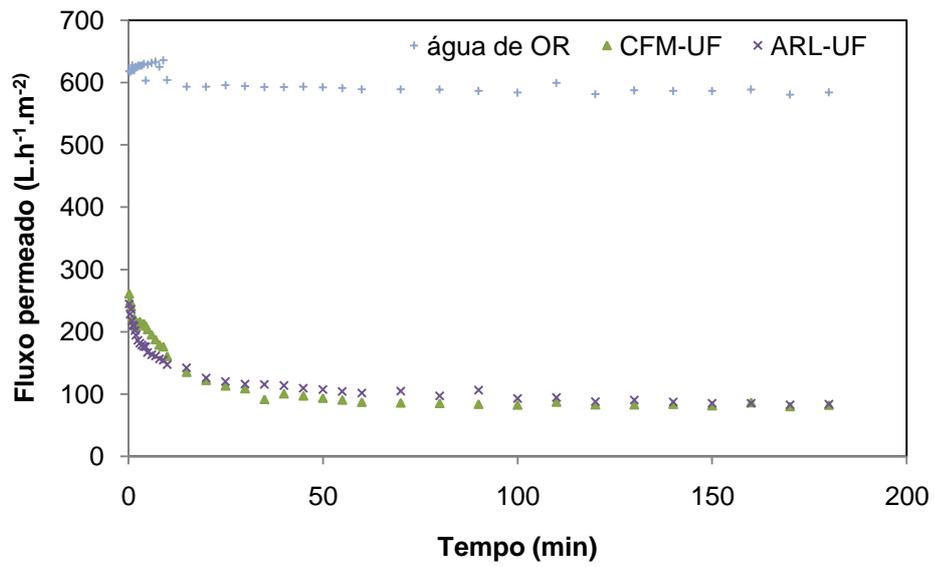


Figura 4.9. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 2 bar.

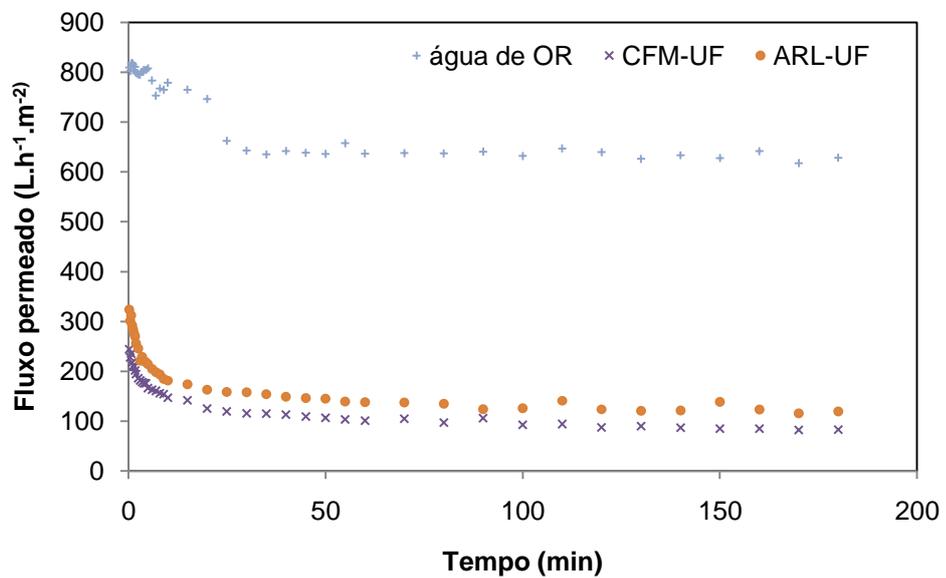


Figura 4.10. Perfis de filtração para água de OR, CFM-UF e ARL-UF na pressão de 3 bar.

Os perfis de filtração apresentados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 podem ser caracterizados por uma redução do fluxo de permeado que ocorreu de maneira acentuada principalmente nos tempos iniciais da ultrafiltração. Após um determinado tempo que foi característico de cada experimento, constatou-se uma estabilização do fluxo que se manteve desta forma até o final do experimento.

Segundo BERGAMASCO *et al.* (2010), com um aumento da pressão, um aumento no fluxo é esperado, principalmente no início da ultrafiltração quando a camada de gel (sobre a membrana) não está formada. Os perfis dos fluxos permeados observados nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 quando comparados entre si demonstraram que o aumento de pressão provocou um aumento no fluxo para todos os estudos (água de OR, CFM-UF e ARL-UF).

Também foi possível verificar que existiu uma grande diferença entre o fluxo permeado da água de OR para os demais solutos (CFM-UF e ARL-UF) e essa diferença foi acentuada conforme ocorreu o aumento da pressão transmembrana.

A água de OR ao passar pela membrana durante o processo inicial de ultrafiltração só está sujeita a resistência intrínseca da membrana, pois, é uma água pura, já que passou pelo processo de OR. No caso de ARL e CFM, eles apresentam partículas que precisam ser removidas e que vão se acumulando na superfície da membrana ou obstruindo os poros da mesma, por isso o fluxo de permeado destas substâncias é bem menor que da água de OR.

Como forma auxiliar para compreensão dos perfis dos fluxos de permeado, foi calculado o fluxo relativo segundo REDDY *et al.* (2005) conforme a equação (4.1). O cálculo do fluxo relativo permite uma avaliação rápida de quanto diminuiu o fluxo permeado de ARL e CFM em comparação com o fluxo inicial de água de OR.

$$\% \text{ fluxo relativo} = \left(\frac{J}{J_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A Tabela 4.4 apresenta os percentuais dos fluxos relativos calculados através da Equação 4.1 e observados em determinados tempos durante os ensaios de ultrafiltração.

Tabela 4.4. Fluxos relativos para ARL-UF e CFM-UF ao longo do tempo e em diferentes pressões

Tempo (min)	Fluxo Relativo (%)					
	ARL-UF			CFM-UF		
	1 bar	2 bar	3 bar	1 bar	2 bar	3 bar
0,25	49	40	40	39	41	40
10	34	24	23	17	28	25
25	27	20	24	19	19	19
50	26	18	23	15	16	19
150	26	15	22	10	14	18

Para a Figura 4.8 que apresentou os perfis para a pressão de 1 bar, é possível notar que os fluxos de CFM e ARL até 50 min foram muito semelhantes, entretanto, após esse tempo o fluxo para ARL foi maior em relação ao CFM.

Analisando os fluxos relativos apresentados na Tabela 4.4, referentes ao ensaio de 1 bar, verificou-se que o fluxo relativo de CFM iniciou com 39 % e reduziu gradualmente com o passar do tempo chegando a 10 % ao término do ensaio. Para ARL observou-se que o ensaio se inicia com um fluxo relativo de 49% que estabilizou-se aos 25 min em torno de 27% e se manteve nesta faixa até o final do experimento.

Verifica-se na Figura 4.9 os perfis de fluxo de CFM e ARL pressão 2 bar, os quais demonstraram comportamento similar no decorrer do experimento. Observando-se a Tabela 4.4, percebeu-se que o fluxo relativo de CFM iniciou-se com 41% e estabilizou-se entre 25 e 50 min, com valores na faixa de 15%. Para ARL a análise dos fluxos relativos foi similar, observando-se que o fluxo iniciou-se com 40%, estabilizou-se em 25 min de experimento com 20% e se manteve numa faixa próxima (entre 15 e 20%) até o final do ensaio

Na Figura 4.10, cujos fluxos correspondem a pressão de 3 bar, ao contrário do cenário descrito para 2 bar, observou-se que o fluxo para ARL foi superior ao fluxo de CFM do início até o final do ensaio. Quanto aos fluxos relativos observados na Tabela 4.4, CFM iniciou-se com 40% e logo após decaiu para 25% e se manteve com valores próximos a 19% até o final do ensaio. Já o fluxo relativo de ARL também iniciou-se com 40% e aos 10 min se estabilizou com 23% e se manteve entre 22 e 24% até o final do ensaio.

Os fluxos permeados médios (calculados entre o tempo de 50 e 150 min) de ARL-UF foram superiores aos fluxos permeados médios para CFM-UF nas três pressões estudadas como pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Fluxos permeados médios para ARL-UF e CFM-UF em diferentes pressões.

Processo	Fluxo Permeado Médio (L.h ⁻¹ .m ⁻²)		
	1 bar	2 bar	3 bar
ARL-UF	80,4	96,4	132,3
CFM-UF	59,0	85,4	120,1

Para as três pressões estudadas, os fluxos permeados médios de ARL-UF foram maiores que os fluxos para CFM-UF. A maior diferença entre os fluxos permeados médios ocorreu na pressão de 1 bar, na qual, o fluxo de ARL-UF foi aproximadamente 27% superior ao fluxo de CFM-UF, essa diferença se tornou menor com o aumento da pressão que aumentou os fluxos médios de forma geral e diminuiu a diferença entre o fluxo de ARL-UF sobre o fluxo de CFM-UF que à 3 bar foi de aproximadamente 9%.

A avaliação dos perfis dos fluxos permeados sugere que a ultrafiltração direta para este tipo de água residuária (ARL-UF) apresenta uma melhor produção de fluxo permeado quando comparado ao processo combinado CFM-UF utilizando o coagulante natural de *M. oleífera*.

TURAN (2004) avaliou a eficiência do processo de nanofiltração (NF) para tratamento de ARL pré-tratada em uma estação químico-biológica e o processo de osmose reversa (OR) para tratamento de ARL bruta, em ambos os processos as remoções de DQO foram superiores a 98%. Foi constatado neste estudo que o fluxo de permeado no processo de nanofiltração aumentou com o aumento da pressão transmembrana, mas, esse efeito positivo teve um decréscimo quando a solução de alimentação apresentava uma DQO mais elevada, pois, uma maior concentração de DQO representava uma maior concentração de poluentes que ocasionam o *fouling*.

As diferentes pressões e os solutos utilizados nos experimentos influenciaram significativamente nas características do *fouling* das membranas, desta forma a Figura 4.11 relaciona os percentuais de *fouling* dos processos ARL-UF e CFM-UF que foram submetidos a diferentes pressões transmembrana (1, 2 e 3 bar).

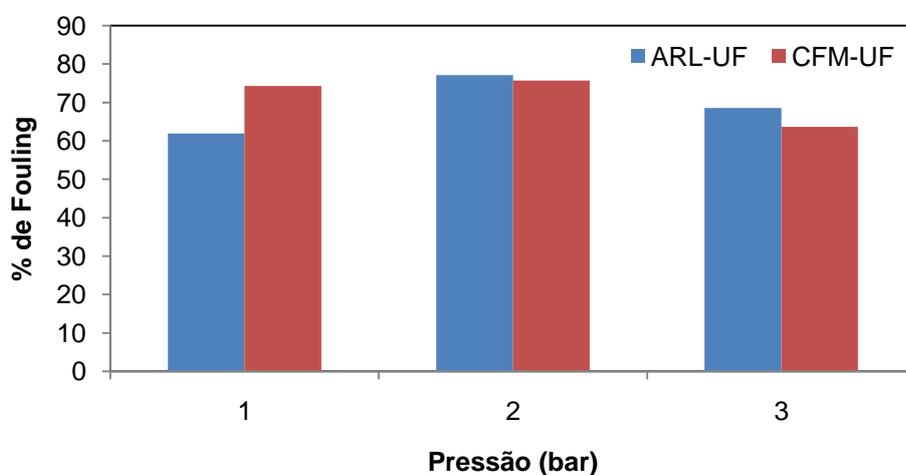


Figura 4.11. Percentuais de *fouling* referentes aos ensaios ARL-UF e CFM-UF em diferentes pressões.

O *fouling* da membrana é um inconveniente do processo de separação por membranas, é inevitável, entretanto, pode ser minimizado, pois, quanto menor o percentual de *fouling* mais vantagens apresenta o processo.

Observando a Figura 4.11, verifica-se que os percentuais de *fouling* não aumentaram proporcionalmente ao aumento de pressão.

Estes resultados estão em desacordo com BERGAMASCO *et al.* (2010) que comenta que o aumento de pressão além de promover o aumento de fluxo permeado evidencia o efeito do *fouling*.

Três fatores devem ser levados em consideração simultaneamente: o percentual de remoção dos parâmetros avaliados (cor aparente, turbidez e DQO), os fluxos permeados médios e os percentuais de *fouling*. Neste sentido é interessante comparar estes fatores entre as duas soluções que obtiveram os dois menores percentuais de *fouling*. Com ARL-UF em 1 bar o *fouling* foi de 62,0%, a remoção de DQO foi de 96,1% e o fluxo permeado médio foi de 80,4 L.h⁻¹.m⁻²; já no caso do segundo menor *fouling* que foi de 63,6% e ocorreu com CFM-UF 3 bar a remoção de DQO foi de 98,3% e o fluxo permeado médio foi de 120,1 L.h⁻¹.m⁻², ou seja, um fluxo permeado 33% maior em comparação com o fluxo de ARL-UF 1 bar, com uma remoção principalmente do parâmetro DQO superior e um *fouling* apenas 1,6% superior.

KATAYON *et al.* (2007) utilizaram *M. oleífera* como coagulante (100 mg L⁻¹) seguido de microfiltração (MF) para tratamento de efluente proveniente de uma lagoa de oxidação secundária de esgoto sanitário. Para os autores, a combinação dos métodos melhorou o desempenho do fluxo permeado e ocorreu uma diminuição do *fouling*, mas não houve remoção adicional dos parâmetros avaliados quando se comparou a remoção obtida com os métodos combinados com a obtida utilizando microfiltração direto.

Outro estudo que também utilizou a combinação de coagulação (com quitosana) com microfiltração, neste caso para tratamento de água superficial, foi relatado por BERGAMASCO *et al.* (2009). Os resultados obtidos demonstraram

que a combinação dos métodos melhorou a qualidade da água tratada, porém, não contribuiu para um melhor desempenho da membrana, ou seja, a coagulação provocou um aumento no *fouling* da membrana quando se comparou o método combinado com a microfiltração direta.

Segundo BERGAMASCO *et al.* (2010), quando se aplica ultrafiltração seja para tratamento de água superficial ou água residuária, o mecanismo de obstrução que ocorre com as membranas precisa ser levado em consideração. Este mecanismo provoca uma queda no fluxo de permeado e é resultado de um conjunto de fenômenos.

Para GUO *et al.* (2010), estes fenômenos são relacionados principalmente com as características da membrana (hidrofobicidade, carga, rugosidade superficial e porosidade), condições de funcionamento do sistema de membranas (pressão de trabalho constante, fluxo constante) e a qualidade da água de alimentação do sistema (características físico-químicas e microbiológicas), além da hidrodinâmica do sistema de membranas que é caracterizada pelo fluxo de permeado e a superfície de corte. Dentre as características físico-químicas mais relevantes está a quantidade de matéria orgânica presente na água de alimentação que está diretamente ligada ao *fouling* da membrana.

GUO *et al.* (2009) destacam que dois mecanismos estão relacionados com a remoção de matéria orgânica pela ultrafiltração: retenção na superfície da membrana e seqüestro por adsorção. Na retenção, o material depositado atua como uma barreira para a penetração de partículas, então essas partículas são retidas na superfície da membrana e formam uma camada de gel também chamada de torta, que cresce em espessura conforme a filtração progride. O segundo mecanismo envolve a entrada e captura das partículas na matriz da membrana, o que possibilita a remoção de partículas menores do que os poros da membrana.

De acordo com GUO *et al.* (2009), a filtração direta da matéria orgânica natural por ultrafiltração através do seqüestro por adsorção, forma graves incrustações (*fouling*) na membrana, caracterizadas pela difícil remoção e muitas

vezes são irreversíveis. No caso da combinação da coagulação com ultrafiltração, as partículas finas se depositam sobre a membrana formando a torta através da concentração devido a polarização que ocorre na superfície da membrana; este tipo de incrustação é reversível e de fácil remoção por métodos físicos conforme ocorre a progressão da filtração.

Neste caso é importante observar as Tabelas 4.6 e 4.7 que demonstram respectivamente a influência das diferentes resistências sobre os processos de ultrafiltração com ARL e CFM em diferentes pressões (1, 2 e 3 bar) e as contribuições relativas de cada resistência sobre as resistências totais em cada processo.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos através do modelo de resistências em série para os diferentes tipos de resistência observados na ultrafiltração usando ARL e CFM para as pressões de 1, 2 e 3 bar.

Tabela 4.6. Resistências sobre a membrana durante a ultrafiltração com ARL e CFM para 1, 2 e 3 bar.

	Resistência $\times 10^{12}$ (m^{-1})			
	R_m	R_f	R_c	R_t
ARL + UF				
$\Delta P=1$ bar	1,36	2,16	1,63	5,15
$\Delta P=2$ bar	1,37	4,53	3,31	9,21
$\Delta P=3$ bar	1,91	4,08	3,93	9,92
CFM + UF				
$\Delta P=1$ bar	0,85	2,44	4,96	8,25
$\Delta P=2$ bar	1,37	4,26	3,90	9,53
$\Delta P=3$ bar	1,91	3,30	5,38	10,58

R_m : Resistência intrínseca da membrana

R_f : Resistência devido ao *fouling*

R_c : Resistência por concentração e polarização

R_t : Resistência total

Na Tabela 4.6, ao se comparar as resistências, R_f (resistência do *fouling*) de ARL-UF com CFM-UF nas diferentes pressões, observa-se que R_f para ARL-UF foi maior em todas as pressões com exceção para a pressão de 1 bar cuja R_f

de CFM-UF foi maior. Já para a comparação entre as diferentes R_c (resistência de concentração e polarização), as mesmas foram maiores para CFM-UF do que ARL-UF em todas as pressões estudadas. Como a resistência de concentração e polarização é de mais fácil remoção do que a resistência do *fouling* que pode ser até irreversível, neste caso o processo combinado CFM-UF com pressão entre 2 e 3 bar se apresenta como um diferencial para aumentar a vida útil da membrana.

A Tabela 4.7 apresenta as contribuições das diferentes resistências para a resistência total sobre a membrana no processo de ARL-UF e CFM-UF nas pressões de 1, 2 e 3 bar.

Tabela 4.7. Contribuições relativas das diferentes resistências para a resistência total sobre a membrana durante a ultrafiltração com ARL e CFM para 1, 2 e 3 bar.

ΔP (bar)	ARL-UF			CFM-UF		
	% R_m	% R_f	% R_c	% R_m	% R_f	% R_c
1	26,4	41,9	31,7	10,4	29,5	60,1
2	14,9	49,2	35,9	14,4	44,7	40,9
3	19,2	41,2	39,6	18,0	31,2	50,8

R_m : Resistência intrínseca da membrana

R_f : Resistência devido ao *fouling*

R_c : Resistência por concentração e polarização

R_t : Resistência total

Na Tabela 4.7 ficou evidente que a resistência devido ao *fouling* foi a que apresentou maior contribuição para a resistência total quando se utilizou a água residuária direto na ultrafiltração, no caso do processo combinado a resistência que mais contribuiu para a resistência total foi a resistência de concentração e polarização, com exceção para 2 bar que R_f teve uma contribuição um pouco maior.

A resistência intrínseca (R_m) foi determinada com água de OR e pode-se dizer que quanto menor o percentual de R_m menos efeito teve esta resistência dentro do processo estudado; R_m teve uma influência menor sobre R_t para o processo combinado (CFM-UF) do que para o processo direto (ARL-UF).

As Tabelas 4.6 e 4.7 demonstram que o uso de *M. oleífera* como coagulante em uma etapa prévia para ultrafiltração diminui a resistência do *fouling*

(R_f) e aumenta a resistência de concentração e polarização (R_c) e esta resistência contribui com 60,1% para a R_t em 1 bar, 40,9% em 2 bar e 50,8% em 3 bar, sendo que a R_c é de mais fácil remoção que a R_f . No caso de ARL-UF a R_f contribuiu com 41,9% em 1 bar, 49,2% em 2 bar e 41,2% em 3 bar.

LÁSZLÓ *et al* (2009) utilizaram ozonização como pré-tratamento seguido de nanofiltração em água residuária de laticínios sintética. Os autores avaliaram como diferentes taxas de fluxo de gás ozônio poderiam interferir na produção de permeado, no *fouling* e na resistência por formação de torta ou gel (R_g) e perceberam que a microfloculação produzida pelo uso da ozonização, reduziu R_f e em contrapartida aumentou R_g . Os autores consideraram que os microflocos produzidos devido a ozonização não obstruíram os poros da membrana e sim formaram uma camada de gel sobre a mesma. Os autores concluíram que com uma menor taxa de fluxo de ozônio o efeito de degradação de grandes moléculas foi mais pronunciado causando um aumento do fluxo de permeado e um decréscimo das resistências da membrana.

Segundo BERGAMASCO *et al.* (2010), de forma geral as resistências totais aumentam conforme aumenta a pressão devido a alta compressão. Na Tabela 4.6 foi possível observar este comportamento.

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam a contribuição da resistência total (R_t) para o decréscimo do fluxo de permeado no decorrer do processo de ultrafiltração para CFM-UF e ARL-UF para as pressões de 1, 2 e 3 bar respectivamente.

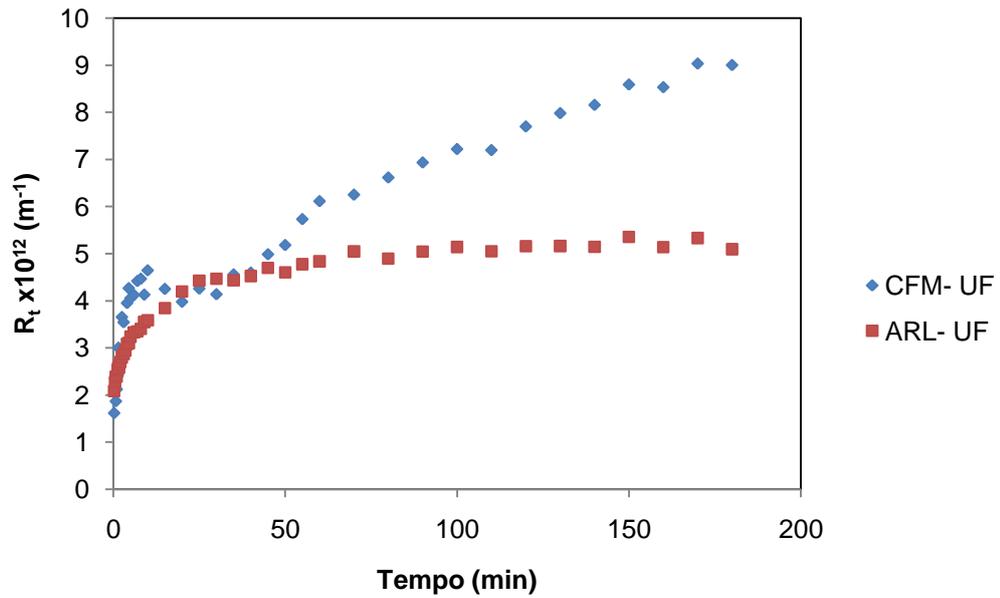


Figura 4.12. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 1 bar.

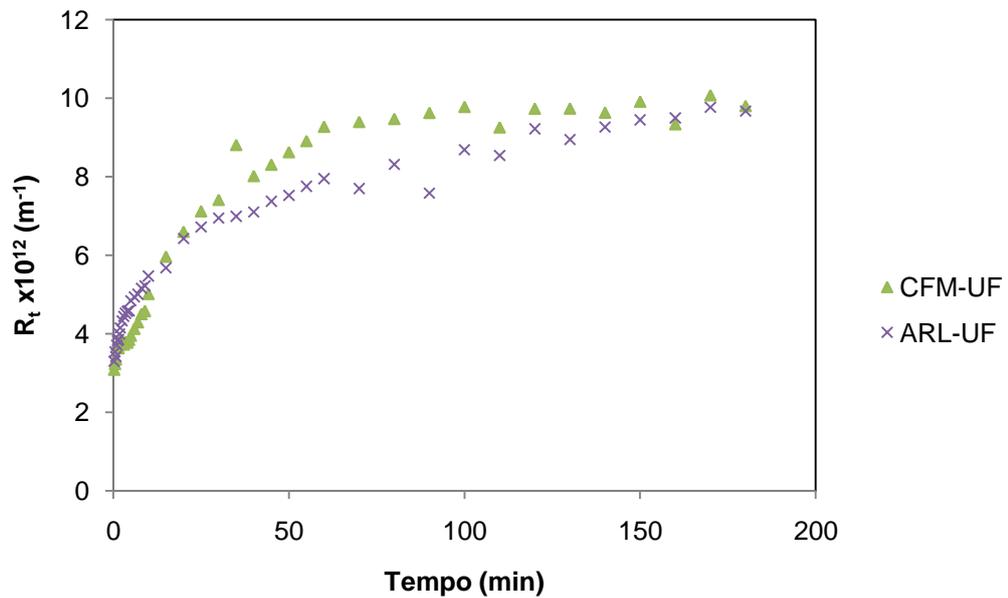


Figura 4.13. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 2 bar.

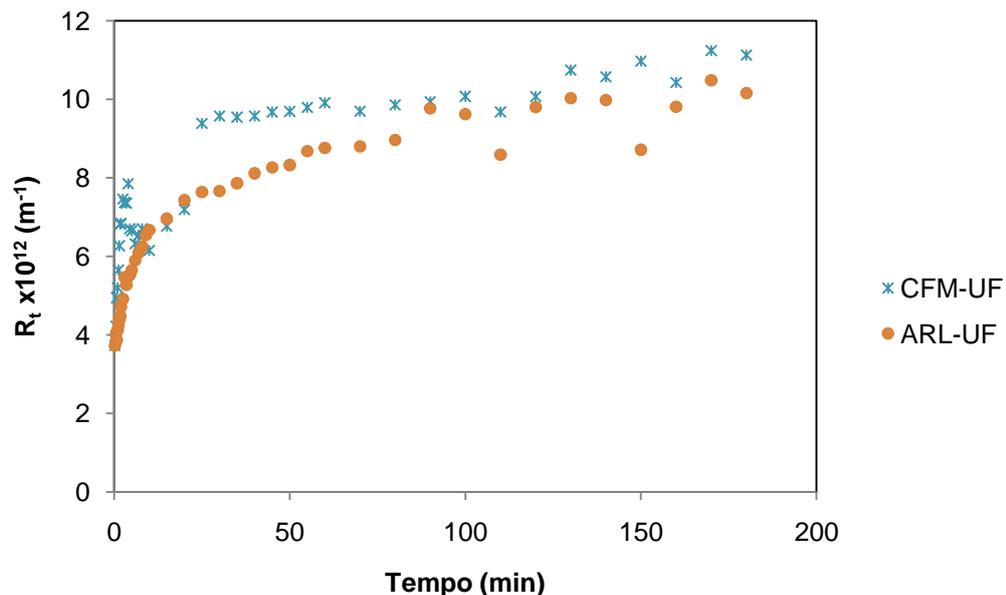


Figura 4.14. Efeito de R_t em função do tempo para CFM-UF e ARL-UF para a pressão de 3 bar.

Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 verifica-se comportamentos similares em relação ao tempo decorrido do experimento, pois, a resistência total aumentou, levando a uma diminuição do fluxo de permeado.

O processo de ultrafiltração com a pressão de 1 bar, foi o que apresentou maior diferença entre as resistências totais de ARL e CFM, como foi demonstrado na Figura 4.12. A resistência total foi muito maior para CFM do que para ARL.

Segundo RAVAZZINI *et al.* (2005), na filtração tangencial, devido a pressão transmembrana grande parte do fluxo de alimentação passa ao longo da membrana e é recirculado ao tanque de alimentação. Isto impede a concentração excessiva de material sobre a superfície da membrana e ajuda a reduzir o *fouling*.

Isso está de acordo com os dados das Tabelas 4.6 e 4.7, pois, na pressão de 1 bar houve uma maior contribuição de R_c para CFM sobre a R_t do que nas demais pressões. Possivelmente, devido a diferentes características físico-

químicas dos solutos de ARL e CFM, a pressão de 1 bar possibilitou um menor acúmulo de material sobre a membrana para ARL e um maior acúmulo de material para CFM e esse efeito foi minimizado com o aumento da pressão, ou seja, uma pressão maior aumenta o fluxo e não permite a formação de uma camada de torta tão espessa sobre a membrana.

Para LEE *et al.* (2009), a redução da permeabilidade na ultrafiltração quando atribuída principalmente a formação da torta sobre a superfície da membrana apresenta duas funções: funciona como uma barreira protetora reduzindo a adsorção de partículas pela membrana, mas, também fornece uma resistência adicional a penetração do material a ser filtrado.

No presente estudo, observou-se comportamento similar, uma vez que a contribuição relativa de R_f sobre R_t na pressão de 1 bar para CFM foi a menor encontrada em todos os ensaios realizados (ARL e CFM nas diferentes pressões), conseqüentemente o fluxo de permeado nessas condições também foi o menor encontrado.

Nas Figuras 4.13 e 4.14, observa-se comportamentos semelhantes, nas quais as resistências totais de ARL e CFM se apresentam mais próximas entre si, mesmo com o aumento da pressão.

Para alguns autores como WANG *et al.* (2011), não está totalmente elucidado se a utilização de polímeros naturais ou sintéticos em sistemas de microfiltração (processo combinado coagulação + microfiltração) é totalmente benéfica, pois, para os autores os efeitos dos polímeros na remoção de matéria orgânica natural tem sido controverso. Os autores também observaram que os polímeros por serem compostos orgânicos de alto peso molecular, quando introduzidos em um processo que utiliza membranas, os flocos produzidos podem causar o entupimento das mesmas (*fouling*), as vezes de forma mais agressiva do que os flocos formados na ausência de polímeros.

WANG *et al.* (2011) sugerem que o efeito do uso dos polímeros em processos combinados com microfiltração ou ultrafiltração sejam cuidadosamente

avaliados visando a otimização do processo, pois, seus estudos demonstraram que os polímeros utilizados em pré-tratamento de coagulação/floculação podem causar *fouling* grave nas membranas de MF, mesmo em concentrações muito baixas. Esse *fouling* causado pelos polímeros depende fortemente das características dos mesmos como: peso molecular, carga, concentração do polímero bem como as propriedades da superfície da membrana. Os polímeros com maior peso molecular e os polímeros catiônicos tendem a causar um *fouling* maior que os aniônicos, devido a forte atração eletrostática entre os polímeros com carga positiva e a carga negativa da superfície da membrana.

Os estudos de WANG *et al.* (2011), apresentam relação com o presente estudo e auxiliam na compreensão dos resultados dos processos ARL-UF e CFM-UF, pois, o coagulante de *M. oleífera* é um biopolímero catiônico e na pressão de 1 bar o percentual de *fouling* foi muito maior para CFM-UF do que para ARL-UF.

Para STOLLER (2009), os valores de fluxo crítico e *fouling* são sensivelmente influenciados pelo processo de floculação devido às reduções da concentração de soluto por sedimentação e mudanças de tamanho de partículas. Este último efeito precisa de atenção especial e otimização, pois, influencia no *fouling* das membranas devido ao diâmetro dos poros.

STOLLER (2009) concluiu que o processo de floculação como pré-tratamento para o funcionamento da membrana é uma prática muito importante e útil para evitar problemas relacionados ao *fouling* das membranas, desde que seja otimizado de forma a não produzir agregados de dimensão idêntica ao diâmetro dos poros. Se uma mudança de tamanho de partículas não é desejada, um processo alternativo de pré-tratamento deve ser levado em consideração. Diferentes coagulantes produzem diferentes tamanhos de agregados e isso precisa ser considerado em um processo de filtração por membranas que utilize pré-tratamento por coagulação/ floculação.

De forma geral os processos de ultrafiltração utilizando ARL e CFM foram semelhantes entre si, quando esperava-se devido aos relatos de alguns autores (TURAN, (2004); SARKAR *et al.*, (2006); KATAYON *et al.*, (2007); LÁSZLÓ *et*

al., (2009); STOLLER, (2009) e BERGAMASCO *et al.*, (2010)), que o processo de ultrafiltração combinado a coagulação/ floculação/ sedimentação utilizando *M. oleífera* fosse superior ao processo de tratamento utilizando apenas a ultrafiltração.

As águas residuárias da indústria de laticínios apresentam substâncias em suspensão que também estão presentes no leite ou soro do leite (devido a produção de derivados). Em sua maioria são partículas de alto peso molecular como no caso das proteínas do leite, gordura, proteínas presentes no soro e também os minerais como cálcio e fósforo (presentes em maior quantidade) que normalmente estão associados à caseína.

Quando se utilizou o processo de coagulação/ floculação/ sedimentação com o coagulante orgânico *Moringa oleífera* (preparada com uma solução salina de KCl concentrada), grande parte do material em suspensão foi removido, por isso ocorreu grande redução nos parâmetros cor aparente e turbidez e só não ocorreu uma remoção maior de DQO pois, a *M. oleífera* como é um biopolímero, também contribuiu para este parâmetro.

Possivelmente, tenha ocorrido uma substituição parcial das substâncias derivadas do leite pelas substâncias presentes na *M. oleífera* (proteína catiônica com peso molecular de 6 a 16 kDa). Se for levado em consideração que utilizou-se uma dosagem de 1500 ppm de MO-KCl com uma solução salina altamente concentrada (1,0 M) e uma membrana com peso molecular de corte de 4 kDa, isso poderia explicar o desempenho tão semelhante entre os dois ensaios (ARL e CFM), nos quais mesmo com aumento de pressão, não ocorreram mudanças tão significativas.

Com a avaliação de alguns dados como: fluxo permeado médio, percentual de *fouling* e resistência total, o processo de ultrafiltração direto com ARL demonstrou ser mais eficiente. Em contrapartida, a avaliação das remoções obtidas com CFM-UF aliada aos valores de R_c que forneceram uma importante informação sobre o tipo de *fouling* que pode ocorrer (reversível ou irreversível); as vantagens do uso de CFM-UF se destacam.

É importante ressaltar que a *M. oleífera* se destacou como coagulante natural para este tipo de água residuária, pois, o lodo gerado no processo de coagulação/ floculação/ sedimentação com este tipo de coagulante é biodegradável, diferente do lodo gerado em processos que utilizam coagulantes inorgânicos. A coagulação/ floculação utilizando *M. oleífera* pode ser uma etapa prévia à um tratamento biológico ou mesmo a ultrafiltração. A escolha deverá ser em função da qualidade requerida para a água residuária tratada, que poderá ser o descarte em corpo receptor ou reúso (irrigação, água industrial).

Para fins de reúso, independente do método escolhido (ARL-UF ou CFM-UF), a ultrafiltração se destaca como uma alternativa aos tratamentos convencionais utilizados para águas residuárias da indústria de laticínios, pois, a qualidade da mesma é muito superior aquela obtida com os tratamentos convencionais.

A Tabela 4.8 resume a eficiência de cada etapa de tratamento (ARL-UF e CFM-UF) observando os tratamentos que apresentaram os menores percentuais de *fouling* e os compara com a legislação vigente.

Tabela 4.8. Comparativo dos parâmetros cor aparente, turbidez e DQO nas diferentes etapas do tratamento com a legislação ambiental vigente.

Parâmetro	Água Res. Bruta *	Etapas de Tratamento			Padrões de lançamento	
		Coag/ Floc MO-KCl	Ultrafiltração		Res. CEMA 70/2009	Portaria MS 518/2004
			CFM-UF 3 bar	ARL-UF 1 bar		
Cor Aparente (mgPtCo L⁻¹)	2800	140	5,6	2,8		15
Turbidez (NTU)	880	62	1,8	0,9		5
DQO (mg L⁻¹)	2610	1253	44,4	101,8	200	

*Análises referentes ao 3º lote coletado, destinado a etapa de ultrafiltração.

A Resolução CEMA 70/2009 que contempla as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais em corpos receptores prevê que as

atividades de laticínios atendam ao padrão máximo de 200,0 mg L⁻¹ de DQO. Em todos os ensaios realizados com ultrafiltração (ARL ou CFM) os valores de DQO não ultrapassaram 120,8 mg L⁻¹, ou seja, os tratamentos propostos neste trabalho atendem de maneira concreta às exigências legais para a atividade objeto deste estudo, com destaque para CFM-UF 3 bar cuja DQO foi de 44,4 mg L⁻¹, como pode ser observado na Tabela 4.8.

Os parâmetros cor aparente e turbidez não são contemplados pela Resolução CEMA 70/2009, mas, podem ser encontrados na Portaria MS nº 518/2004 que trata sobre os padrões de qualidade da água para consumo humano. Esta portaria estabelece que o limite máximo para cor aparente é de 15 mgPtCo.L⁻¹, e para turbidez o limite máximo é 5 NTU. O padrão para turbidez foi atendido em todos os ensaios de ultrafiltração e não ultrapassou o limite de 3,6 NTU. No caso da cor aparente, com excessão do ensaio ARL-UF 2 bar, no qual a cor aparente chegou a 37 mgPtCo.L⁻¹; os demais ensaios não ultrapassaram o valor de 14 mgPtCo.L⁻¹, estas afirmações são reforçadas pelos dados apresentados na Tabela 4.8.

Os parâmetros microbiológicos não foram contemplados no presente estudo, mas, autores como RAVAZZINI *et al.* (2005) afirmaram que as membranas de ultrafiltração constituem uma barreira completa para retenção de espécies microbianas de interesse para saúde como cistos de protozoários (*Giardia* e *cryptosporidium*) e células bacterianas, sendo que até mesmo alguns vírus podem ser retidos, esta observação dá destaque para outra vantagem que o tratamento por ultrafiltração apresenta sobre os tratamentos convencionais.

Esta característica se transforma em uma garantia adicional para a utilização da água residuária de laticínios tratada para fins de reúso não potável como lavagens de pisos e áreas externas, utilização em torres de resfriamento, caldeiras entre outros.

5. CONCLUSÕES

O coagulante extraído com solução salina das sementes de *M. oleífera* foi eficiente para tratamento da água residuária da indústria de laticínios pelos processos de coagulação/ floculação/ sedimentação. As remoções mais significativas ocorreram nos parâmetros cor aparente e turbidez, sendo que para o parâmetro DQO houve uma remoção moderada.

- ✓ O coagulante extraído de *M. oleífera* com solução salina de KCl 1,0 M foi considerado mais eficiente, pois, as remoções de cor aparente e turbidez ultrapassaram 93,0 % em todas as concentrações estudadas.

A semente de *M. oleífera* apresentou resultados satisfatórios como bioissorvente para remoção de cor aparente e turbidez da água residuária da indústria de laticínios.

- ✓ No pH ótimo de 6,0 o bioissorvente de *M. oleífera* removeu 82,1 % de cor aparente e 98,5 % de turbidez;
- ✓ No ensaio combinado coagulação/ floculação/ adsorção, não houve remoções adicionais de cor aparente e turbidez, pelo contrário, houve um acréscimo nos parâmetros observados.

A ultrafiltração direta ou combinada ao pré-tratamento por coagulação/ floculação/ sedimentação utilizando *M. oleífera* como coagulante nas condições ótimas estabelecidas nos ensaios de coagulação/ floculação, obteve bons resultados quanto à remoção do parâmetro DQO, ultrapassando 96,0 % em todas as pressões estudadas (1, 2 e 3 bar).

As remoções mais elevadas para os parâmetros avaliados foram obtidas com a ultrafiltração combinada ao pré-tratamento por coagulação/ floculação/ sedimentação, com destaque para a pressão de 2 e 3 bar. Na pressão de 2 bar obteve-se remoção de cor aparente e turbidez de 99,9 % e de DQO de 98,5 %;

- ✓ No processo combinado CFM-UF, o menor percentual de *fouling* foi obtido com a pressão de 3 bar;

- ✓ O percentual da resistência de *fouling* ($\%R_f$), que pode ocasionar danos irreversíveis na membrana, foi menor no processo CFM-UF que no processo ARL-UF em todas as pressões estudadas.

O método combinado CFM-UF apresenta inúmeras vantagens sobre os processos convencionais, pois, além de garantir qualidade de água tratada superior devido à ausência de bactérias e protozoários, atendimento dos padrões exigidos para água de consumo humano quanto aos parâmetros cor aparente e turbidez; possibilita o reúso da água tratada para fins diversos não potáveis dentro da indústria e isso se traduz em vários benefícios ambientais, principalmente redução do consumo de água potável que é um dos grandes problemas ambientais desta modalidade industrial.

6. SUGESTÕES

O uso do coagulante MO-KCl para tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios pode ser estudado combinado a outros tratamentos secundários ou terciários.

O processo de CFM-UF pode ser otimizado, para que haja redução das resistências totais, redução dos percentuais de *fouling* e aumento dos fluxos de permeado nas pressões de 1 e 2 bar que são mais viáveis economicamente.

Outros coagulantes naturais de baixo custo podem ser estudados para serem utilizados de forma combinada com ultrafiltração para tratamento das águas residuárias da indústria de laticínios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. **Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents.** *Journal of Hazardous Materials*, n. B 116, p. 57-64, 2004.
- ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; BIANCHIN, J. N.; ROUX, K. C. K. P.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. **Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seed's as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS.** *Talanta*, n. 80, p. 1133-1138, 2010.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, New York: American Public Health Association, 1994.
- ARVANITOYANNIS, I.; KASSAVETI, A. **Dairy waste management: treatment methods and potencial uses of treated waste.** *Waste Management for the Food Industries*, p.801-859, 2008.
- BEHMER, M. L. A. **Tecnologia do leite: produção industrialização e análise.** 13 ed. São Paulo: Nobel, 1999. p. 15,31-37,67-78.
- BERGAMASCO, R.; BOUCHARD, C.; SILVA, F. V.; FAGUNDES-KLEN, M. R. **An application of chitosan as a coagulant/ flocculant in a microfiltration processo f natural water.** *Desalination*, n. 245, p. 205-213, 2009.
- BERGAMASCO, R.; KONRADT-MORAES, L. C.; VIEIRA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S. **Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment.** *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2010.10.076, 2010.
- BHATTI, H. N.; MUMTAZ, B. HANIF, M. A.; NADEEM, R. **Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass.** *Process Biochemistry*, n. 42, p. 547-553, 2007.

- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. B. **Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seed's as natural coagulant.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 145, p. 120-126, 2007.
- BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G.K.; CHAUDHARI, S. **Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 142, p. 477–482, 2007.
- BRIÃO, V. B. **Estudo de prevenção à poluição de resíduos líquidos em uma indústria de laticínios.** Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2000. 58 p. Dissertação (Mestrado)
- BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; CALEFFI, R. D. **Ultrafiltração para o tratamento de efluentes de laticínios.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Mato Grosso do Sul. **Anais...** Disponível <www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-017.pdf> Acesso em: 22 de julho 2010.
- BROECKMANN, A.; BRUSH, J.; WINTGENS, T. MARQUARDT, W. **modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment.** *Desalination*, n. 189, p. 97-109, 2006.
- CARVALHO, G. R.; OLIVEIRA, A. F. de. **Conjuntura agropecuária – Leite e Derivados.** *Embrapa Gado de Leite/ Monitoramento por satélite.* Disponível em <http://www.cnpm.embrapa.br/conjuntura/0609_Leitederivados.pdf> Acesso em: 20 de julho 2010.
- CEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Portaria CEMA 70/2009 de 01 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências para Empreendimentos Industriais. Disponível em <www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=644>.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Técnico ambiental da indústria de produtos lácteos, Série**

P+L. São Paulo, 2008. Disponível em: <
[http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/laticinio.p
df](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/laticinio.pdf)> Acesso em: 20 de julho 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes.

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

Decreto nº 30.691 de 29/03/1952. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), que regulamenta a inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal (RIISPOA).

GALAMBOS, I.; MOLINA, J. M.; JÁRAY, P.; VATAI, G.; BEKÁSSY-MOLNÁR, E. **High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration.** *Desalination*, n. 162, p. 117-120, 2004.

GUO, X.; ZHANG, Z.; FANG, L.; SU, L. **Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane.** *Desalination*, n. 238, p. 183-191, 2009.

GUO, X.; SHAO, H.; HU, W.; GAO, W.; CHEN, X. **Tannin and polyacrylic acid polarity and structure influence on the performance of polyvinylchloride ultrafiltration membrane.** *Desalination*, n. 250, p. 740-744, 2010.

HEREDIA, J. B.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. **Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 164, p. 713-719, 2009.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; TAT, W. K.; HALIM, G. A.; THAMER, A. M.; BADRONISA, Y. **Effect of natural coagulant application on microfiltration**

- performance in treatment of secondary oxidation pond effluent. *Desalination*, n. 204, p. 204-212, 2007.
- KONRADT-MORAES, L. C. **Estudo da coagulação-ultrafiltração com biopolímero quitosana para a produção de água potável.** Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2004. 125 p. Dissertação (Mestrado).
- KONRADT-MORAES, L. C. **Estudos dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para obtenção de água potável.** Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2009. 180 p. Tese (Doutorado).
- KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D. **Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies.** *Bioresource Technology*, v. 101, n. 10, p. 3474-3483, May 2010a.
- KUSHWAHA, J.P.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D. **Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: parametric and disposal studies.** *Water Research*, (in press): doi:10.1016/j.watres.2010.07.001, 2010b.
- LÁSZLÓ, Z.; KERTÉSZ, S.; BESZÉDES, S.; HOVORKA-HORVÁTH, S.; SZABÓ, G.; HODÚR, C. **Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration.** *Desalination*, n. 240, p. 170-177, 2009.
- LAUTENSCHLAGER, S. R.; FERREIRA FILHO, S. S.; PEREIRA, O. **Modelação matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração.** *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 2, p. 215-222, abril-junho, 2009.
- LEE, B-B.; CHOO, K-H.; CHANG, D.; CHOI, S-J. **Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ ultrafitration systems for textile wastewater reclamation.** *Chemical engineering Journal*, n. 155, p. 101-107, 2009.

- LI, S.; WEIHONG, X.; NANPING, X. **Effect of ultrasound on the treatment of emulsification wastewater by ceramic membranes.** *China Journal Chemical Engineering*, v. 15, n. 6, p. 855-860, 2007.
- LISTIARINI, K.; CHUN, W.; SUN, D. D.; LECKIE, J. O. **Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science*, n. 344, p. 244-251, 2009.
- MADRONA, G. S.; SERPELLONI, G. B.; VIEIRA, A. M. S.; NISHI, L.; CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R. **Study of the effect of saline solution on the extration of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment.** *Water Air Soil Pollut*, published online: January, 2010. DOI 10.1007/s11270-009-0309-0.
- MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C. DA; RODRIGUES, L. DI B.; HESPANHOL, I.; **Tratamento de água para abastecimento público por Ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado.** *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 78-87, janeiro-março, 2008.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.; **Água na indústria: uso racional e reúso.** São Paulo: Oficina de Textos, 2005. Cap IV: Técnicas para o tratamento de água na indústria, p. 47-52 e 60-65.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Padrões de qualidade da água para consumo humano. Disponível em <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf> Acesso em 15 de dezembro de 2010.
- MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. ***Moringa oleifera* seed's for softening hard water.** *Water Research*, v. 29, n. 4, p. 1099-1105, 1995.

- NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S. **Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleífera* seeds.** *Water Research*, n. 32, p. 781-791, 1998.
- NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. **Active agents and mechanism of coagulation of the turbid water using *Moringa oleifera*.** *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.
- NKURUNZIZA, T.; NDUWAYEZU, J. B.; BANADDA, E. N.; NHAPI, I. **The effect of turbidity levels and *Moringa oleifera* concentration on the effectiveness of coagulation in water treatment.** *Water Science & Technology*, n. 59, p. 1551-1558, 2009.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleífera* seed.** *Water Research*, n. 33, p. 3373-3378, 1999.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution.** *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 405-410, 2001.
- OURA, M. M.; SOUZA, M. T. S. de. **A evolução das tecnologias end-of-pipe às tecnologias limpas em indústria de equipamentos de torrefação de café.** In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 27., 2007, Paraná. **Anais...**Disponível em <www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2007_TR650481_9861.pdf> Acesso em: 20 de julho 2010.
- PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. **Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 13, n. 6, p. 765-771, março 2009.

- PRASAD, R. K. **Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 165, p. 804-811, 2009.
- RAMJEAWON, T.; **Cleaner production in Mauritian cane-sugar factories.** *Journal of Cleaner Production*, n. 8, p. 503-510, march 2000.
- RAVAZZINI, A. M.; VAN-NIEUWENHUIJZEN, A.F.V.; VAN-DER-GRAFF, J. H. M. J. **Direct ultrafiltration of municipal wastewater: comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent.** *Desalination*, n. 178, p. 51-62, 2005.
- REDDY, A. V. R.; TRIVEDI, J. J.; DEVMURARI, C. V.; MOHAN, D. J.; SINGH, P.; RAO, A. P.; JOSHI, S. V.; GHOSH, P. K. **Fouling resistant membranes in desalination and water recovery.** *Desalination*, n. 183, p. 301-306, 2005.
- REDDY, D. H. K.; SESHIAH, K.; REDDY A. V. R.; RAO, M. M.; WANG, M. C. **Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 174, p. 831-838, 2010.
- RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach.** *European Polymer Journal*, n. 25, p. 1337-1348, 2009.
- SANCHÉZ-SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M.; MÉNDEZ, R. **A comparative study of tertiary membrane filtration of industrial wastewater treated in a granular and flocculent sludge SBR.** *Desalination*, n. 250, p. 810-814, 2010.
- SARKAR, B.; CHHAKRABARTI, P. P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. **Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse.** *Desalination*, n. 195, p. 141-152, 2006.
- SCHOENHALS, M. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola.** Florianópolis:

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado).

SENGIL, I. A.; ÖZACAR, M. **Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, n. B 137, p. 1197-1205, april 2006.

SILVA, E. M. da.; ROSTON, D. M. **Tratamento de efluentes de sala de ordenha de bovinocultura: lagoas de estabilização seguidas de leito cultivado.** *Revista Engenharia Agrícola*, v. 30, n. 1, p. 67-73, jan-fev, 2010.

STOLLER, M. **On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction.** *Desalination*, n. 240, p. 209-217, 2009.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. **Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes.** *Science of the Total Environment*, n. 408, p. 947-952, 2010.

TURAN, M.; **Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment.** *Desalination*, n. 170, p. 83-90, 2004.

TURK, S. S.; PETRINIC, I.; SIMONIC, M. **Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration.** *Resources Conservation and Recycling*, n. 44, p. 185-196, 2005.

VAZ, L. G. DE L. **Processo de coagulação/ floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado).

VEIT, M.T. **Estimação de parâmetros de transferência de massa para biossorção de cromo (III) e Níquel(II) num sistema contínuo em coluna**

de leite fixo pela biomassa de alga marinha *Sargassum filipendula*.

Maringá: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2006. 190 p. Tese (Doutorado).

VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SILVA, G. F.; ARAÚJO, A. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; BERGAMASCO, R. **Use of *Moringa oleifera* seed as a natural adsorbent for wastewater treatment.** *Water Air Soil Pollut*, n. 206, p. 273-281, 2010.

WANG, S.; LIU, C.; LI, Q. **Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: controlling factors and mechanisms.** *Water Research*, n. 45, p. 357-365, 2011.