



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

PÓS-TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO

Juliane Molossi¹; Vandr  B. Bri o²; Marcelo Hemkemeier³

RESUMO

Uma aten o especial tem sido dada ao lançamento de nitrogênio e fósforo nos corpos hídricos devido aos fen menos de eutrofiza o. Além disso, pode ocorrer a presença de pirogênicos nas  guas em consequência da contamina o por estes compostos. A indústria de laticínios gera efluentes com fósforo, e os processos físico-químicos para o pós-tratamento destes efluentes tem ganhado espaço devido a sua eficiência de remo o de nutrientes, sua flexibilidade e baixo custo de implanta o. O objetivo do trabalho foi avaliar a remo o de fósforo utilizando o tratamento físico químico para o pós-tratamento de efluentes de laticínios. Para tal, foram utilizados os coagulantes cloreto férrico, policloreto de alumínio (PAC) e sulfato de alumínio em diferentes concentra es em escala de bancada "jar test". Os resultados demonstraram que a remo o de fósforo total foi de 72% com a concentra o de 90 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, 67% com 5 mg/L de PAC e 65% 65 mg/L do coagulante $FeCl_3$. Além do fósforo na forma suspensa, a dosagem destes coagulantes também permitiu remover fósforo na forma solúvel, indicando que além da coagula o/flocula o, ocorre também a precipita o química de polifosfatos. O pós-tratamento físico químico   uma excelente alternativa para a redu o de fósforo em efluentes tratados de laticínios.

Palavras-chave: jar test, polifosfato, ortofosfato, leite, efluente.

POST-TREATMENT OF DAIRY EFFLUENT BY PHYSICAL CHEMICAL PROCESS FOR PHOSPHOROUS REMOVAL

ABSTRACT

A special attention have been taken in regard to the discharge of nitrogen and phosphorus in water bodies because they can drive the phenomena of eutrophication. Besides, there is a concern by the presence of pyrogenic in waters as a result of contamination by these compounds. The dairy industry generates effluents with phosphorus, and the physical- chemical treatment of these effluents has gained wide acceptance due to their efficiency of nutrient removal, its flexibility and low cost. The objective of this study was to evaluate the removal of phosphorus using physical chemist process for post-treatment of dairy wastewater. We used the coagulat ferric chloride, aluminum polychloride (PAC) and aluminum sulfate in different concentrations in a bench scale "jar test". The results showed that the total phosphorus removal was 72% at the concentration of 90 mg /L of $Al_2(SO_4)_3$, 67% with 5 mg /L of 65% CAP and 65 mg /L $FeCl_3$ coagulant. Besides the phosphorus in suspended form, the dosage of these coagulants also allowed to remove phosphorus in the soluble form, indicating that besides the coagulation / flocculation occurs also precipitation chemical polyphosphates. The post treatment of dairy wastewater by physical chemical processes are excelent alternative for removal of phosphorus from this effluent.

Keywords: jar test, polyphosphate, orthophosphate, milk effluent.

¹ Bel. Química. Mestranda do Programa de Pós-Gradua o em Engenharia/ Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo. E-mail: juliane@upf.br

²Engenheiro de Alimentos. Doutor em Engenharia Química pela UEM – Universidade Estadual de Maringá. Professor do Programa de Pós-gradua o em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo – Passo Fundo/RS. E-mail: vandre@upf.br

³Qu mico Industrial. Doutor em Engenharia de Alimentos pela Unicamp. Professor do Programa de Pós-gradua o em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade de Passo Fundo – Passo Fundo/RS. E-mail: marceloh@upf.br

1. INTRODUÇÃO

No processamento industrial do leite ocorre a geração de efluentes carregados de matéria orgânica e nutrientes que podem ocasionar a depleção do oxigênio nos corpos hídricos receptores com consequentes riscos da vida aquática (DANALEWICH et al., 1998).

O elemento fósforo pode encontrar-se nos efluentes brutos de laticínios em quantidades substanciais sob diferentes formas: orgânica; inorgânica complexa e ortofosfatos. A segunda forma são os polifosfatos, encontrados em detergentes, enquanto os ortofosfatos inorgânicos solúveis são os produtos finais do ciclo do fósforo e a forma de maior disponibilidade para uso biológico. O fósforo é um dos nutrientes que pode causar a eutrofização dos corpos hídricos, ocasionando o crescimento excessivo de algas no corpo hídrico receptor.

O crescente aumento da eutrofização dos sistemas aquáticos pelo enriquecimento de nutrientes leva a proliferação e predominância de grupos de algas como o das cianobactérias, com graves consequências a saúde humana e ambiental, além da elevação dos custos no tratamento de águas destinadas ao abastecimento, devido à necessidade de remoção de material particulado, bem

como pode adicionar gosto e odor indesejáveis (BENNDORF et al., 1987).

O tratamento físico-químico em efluentes industriais é um passo importante no tratamento para obtenção de água, pois remove as substâncias em suspensão. Devido a este aumento da poluição das águas, os padrões de distribuição de água para consumo humano e descargas de efluentes residuais estão se tornando cada vez mais rigorosos, havendo uma necessidade da elevação da eficácia dos tratamentos que garantam menores concentrações de nutrientes nestas correntes (YANG et al., 2004).

O tratamento de efluentes com contaminantes de natureza orgânica tem sido composto tradicionalmente por processos biológicos, podendo ser anaeróbios ou (e) aeróbios ou uma combinação de ambos. No entanto, em função do estabelecimento de padrões mais restritivos de qualidade dos corpos d' água e do lançamento de efluentes em corpos receptores, a adoção de processos físico-químicos combinados com os biológicos, objetivando a remoção de fósforo, tem tido uma elevada aceitação na concepção de estações de tratamento de efluentes (FERREIRA FILHO et al., 2009).

A utilização de coagulantes para polimento do efluente de lagoas de estabilização apresenta-se atualmente como uma solução rápida e de baixo custo

de implantação, podendo produzir efluentes de excelente qualidade. Utilizando coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico, polieletrólitos e outros, as cargas superficiais das algas podem ser anuladas e a suspensão coloidal formada por elas desestabilizada (HWANG et al., 2007).

A dissociação dos sais de ferro e alumínio, utilizados como coagulantes primários fornecem cargas de modo a reduzir o potencial zeta, promove a formação de agregados em flocos maiores passíveis de sedimentação e deste modo sendo removidos. Este processo reduz a concentração de partículas em suspensão e colóides, promovendo a sua precipitação. A vantagem de processos físico-químicos (com a adição de coagulantes) em relação aos biológicos é sua flexibilidade, podendo ser adaptados em unidades já existentes (VARA, 2012; STEPHENSON et al., 1996). Além disso, é possível controlar a dosagem do coagulante, mantendo um controle independente das condições de operação do tratamento biológico (MARGUTTI et al., 2008).

Os coagulantes químicos são utilizados para remoção de material suspenso e coloidal (na forma de proteínas e óleos emulsionados) de efluentes de laticínios (BABATOLA et al., 2011; STEPHENSON et al., 1996). No entanto, há carência de estudos visando o uso de

coagulantes para a remoção de fósforo em etapas de pós-tratamento desses efluentes.

Embora a adoção de processos físico-químicos mediante o uso de sais de alumínio e ferro esteja relativamente consolidada, faz-se necessária à condução de investigações experimentais que objetivem avaliar quais os mecanismos que atuam na remoção de fósforo principalmente na fase líquida, em efluentes (EL SAMRANI et al., 2004).

O objetivo do trabalho foi avaliar a coagulação química como alternativa para o pós-tratamento de efluentes de laticínios, testando diferentes coagulantes a fim de obter um efluente tratado com um alto padrão de qualidade.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Efluente utilizado

O efluente utilizado foi coletado na saída de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de um laticínio da região norte do Rio Grande do Sul. A ETE possui como etapas de tratamento: peneira, tanque de equalização, flotação, lodo ativado e lagoas de polimento. As coletas foram realizadas em amostragem simples. O efluente foi coletado em recipientes de 50 litros, fechados e armazenados sob refrigeração à 5°C.

2.2 Tratamento físico-químico

O efluente foi submetido ao tratamento físico-químico de coagulação, floculação e sedimentação em batelada em recipiente de 1 L, com o uso de “Jar Test”, utilizando-se três coagulantes. Para todos os ensaios foram utilizados tempos de 115 segundos com rotação de 120 rpm para mistura rápida e tempo de 10 minutos com rotação de 40 rpm para a etapa de mistura lenta. O pH foi mantido in-natura. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O trabalho ocorreu em duas etapas: a) uma etapa preliminar para se determinar uma faixa de concentração das dosagens dos coagulantes; nesta etapa somente o fósforo total foi avaliado como variável de resposta para; b) uma segunda fase, dosando-se três concentrações selecionadas na primeira fase de cada coagulante e avaliando-se todas as formas de fósforo.

O método consistiu em aplicar crescentes do coagulante observando-se a formação do floco e sua sedimentação. Os coagulantes utilizados foram o cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio comerciais. Após a dosagem em diferentes concentrações, aguardava-se a sedimentação dos flocos e eram coletadas amostras do sobrenadante para que fossem realizados os ensaios analíticos de determinação da concentração final do fósforo em suas diferentes frações e

calculada a eficiência de remoção de cada forma de fósforo.

2.3 Determinações analíticas

Foi realizada a caracterização do fósforo total, ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico. Todas estas frações foram analisadas em suas formas solúvel e suspensa. Além destas, foram feitas análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio), NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl), SST (Sólidos Suspensos Totais), cor e turbidez. Todos os métodos analíticos seguiram as referências da American Public Health Association (APHA, 2005).

2.4 Análise estatística

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do efluente e determinação das dosagens dos coagulantes

A Tabela 1 apresenta a caracterização do efluente tratado coletado do laticínio e a porcentagem para cada forma de fósforo em relação a sua fração presente no efluente.

Tabela1: Caracterização do efluente

Parâmetros analisados	Concentração (mg/L)	Porcentagem (%)
P-total	2,00	100
P-total solúvel	1,87	93,5
P-total suspenso	0,14	6,5
Polifosfato	1,58	100
Polifosfato solúvel	1,46	92,4
Polifosfato suspenso	0,12	7,5
Ortofosfato	0,35	100
ortofosfato solúvel	0,32	91,4
Ortofosfato suspenso	0,14	8,5
P-orgânico total	0,13	100
P-orgânico dissolvido	0,09	69
P-orgânico suspenso	0,04	30
DQO (mg/L)	88,6	
SST (mg/L)	65,0	
NTK (mg/L)	4,80	
pH	7,80	
cor (uH)	0,64	
turbidez (NTU)	44,8	

O efluente tratado apresentou uma baixa concentração de fósforo total uma vez que o mesmo já havia passado por métodos físico-químicos (flotação) e biológicos de tratamento. Observa-se que o fósforo encontra-se 93,5% em sua forma solúvel, sendo ainda uma grande fração desta forma solúvel na forma de polifosfatos. A forma orgânica é apenas uma pequena parcela do fósforo total, uma vez que estas formas já foram removidas nas etapas anteriores de tratamento.

3.2 Primeira etapa: determinação da faixa de concentração para a dosagem dos coagulantes

A formação de flocos consistentes e com boas propriedades de sedimentação foram observadas em diferentes concentrações para cada coagulante, a saber:

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

A concentração de fósforo total em cada um destes ensaios é apresentada na Tabela 2, bem como a eficiência de remoção média de cada coagulante.

Tabela 2: Concentração de fósforo total após o tratamento físico-químico e eficiência de remoção para cada dosagem de coagulante

Cloreto férrico	Dosagem (mg/L)	50	55	60
	[] final de P (mg/L)	0,81	0,76	0,70
	Eficiência (%)	60 ^a ± 0,02	61,6 ^a ± 0,05	65 ^b ± 0,01
Sulfato de alumínio	Dosagem (mg/L)	80	85	90
	[] final de P (mg/L)	0,70	0,72	0,59
	Eficiência (%)	63,3 ^a ± 0,2	65,3 ^a ± 0,03	72 ^b ± 0,1
Policloreto de alumínio	Dosagem (mg/L)	5	10	15
	[] final de P (mg/L)	0,70	0,67	0,77
	Eficiência (%)	67,6 ^a ± 0,3	64,2 ^a ± 0,2	62,6 ^a ± 0,02

[]: Concentração; * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente na mesma linha.

A Tabela 2 mostra que a concentração de 60 mg/L do coagulante cloreto férrico apresentou uma eficiência de remoção de fósforo total de 65%, sendo superior das demais, sendo selecionada como a melhor eficiência de remoção para este coagulante. Para o sulfato de alumínio, a dosagem que melhor removeu fósforo total foi a de 90 mg/L, atingindo-se 72% de eficiência. Referente ao PAC, as concentrações 5 mg/L, 10 mg/L e 15 mg/L apresentaram a mesma eficiência de remoção estatisticamente. Portanto é economicamente viável a utilização da concentração de 5 mg/L, sendo esta selecionada como melhor concentração de PAC.

Assim, as concentrações com melhor desempenho na eficiência de remoção de fósforo total de cada coagulante foram estabelecidas, sendo estas utilizadas em novos experimentos,

explorando-se como variáveis de resposta todas as formas de fósforo.

3.3 Coagulação/floculação e avaliação da remoção de várias formas de fósforo

3.3.1 P- total, P-total solúvel e P-total suspenso

A Tabela 3 apresenta os valores de concentração para P-total, P-total solúvel e P-total suspenso após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico e suas eficiências de remoção.

Na Tabela 6 observa-se que as concentrações de 60 mg/L de cloreto férrico promoveram uma remoção de 65% de fósforo total, 67% de fósforo solúvel e 38% de fósforo suspenso. A aplicação do PAC na concentração de 5 mg/L promoveu uma remoção de fósforo total semelhante ao cloreto férrico, mas uma melhor eficiência relacionada à sua forma suspensa. Contudo, a melhor eficiência de remoção foi observada com a adição de

sulfato de alumínio, obtendo-se 72% de eficiência para P-total, mas não diferindo dos outros coagulantes quando comparadas

as eficiências de remoção de fósforo na sua forma solúvel ou suspensa.

Tabela 3: Concentrações de fósforo total após a coagulação e floculação com diferentes coagulantes.

Forma de P	[] final de P (mg/L)	[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
P-total	[] final de P (mg/L)	0,70	0,59	0,70
	E %	65,0 ^a ±0,01	72,0 ^b ±0,1	67,6 ^a ± 0,02
P-total solúvel	[] final de P (mg/L)	0,61	0,54	0,65
	E %	67 ^a ±0,03	71,3 ^a ±0,06	68 ^a ±0,05
P-total suspenso	[] final de P (mg/L)	0,09	0,05	0,05
	E %	38,3 ^b ±0,07	78,6 ^a ±0,08	61,6 ^a ±0,01

E%: Eficiência de remoção em porcentagem. []: Concentração: E: Estatística: * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente.

Estudos similares realizados com efluente sanitário (BACCARIN, 2011) mostraram que o uso de cloreto férrico em concentrações superiores as utilizados neste trabalho atingiram uma eficiência de remoção para fósforo total de 77%. No mesmo estudo, utilizando o coagulante sulfato de alumínio em concentrações entre 250 mg/L e 300 mg/L, estudos mostram uma remoção de 65% para fósforo total, sendo que para sua forma solúvel a eficiência de remoção atinge o índice de 81%. As diferenças entre as concentrações dos coagulantes e as eficiências de remoção entre os estudos apresentados ocorrem devido as diferentes

características dos efluentes utilizados em ambos os estudos.

O PAC obteve boas remoções com baixas dosagens, se comparado aos outros coagulantes. Este comportamento está associado à especiação do fósforo presente na fase líquida. A maior parte das formas de fósforo presentes no efluente encontra-se na forma solúvel, principalmente nas formas de polifosfatos e ortofosfatos, que são passíveis de remoção não somente pela coagulação, mas por mecanismos de precipitação química.

Estudos com o coagulante PAC apontam também que, algumas espécies químicas podem ser adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Se essas

espécies possuírem carga contrária à superfície dos colóides haverá desestabilização dos mesmos. A atração entre a superfície e a espécie adsorvida resulta em interações como ligação de hidrogênio, ligações covalentes e reações de troca iônica. A intensidade de tais fenômenos é superior aos efeitos eletrostáticos obtidos pela compressão da camada difusa, o que esclarece a possibilidade de reestabilização da solução coloidal por reversão da carga superficial quando ocorrer super dosagem do coagulante.

Os sais de alumínio e ferro são os agentes coagulantes mais utilizados no tratamento de efluentes industriais por apresentarem um baixo custo e fácil empregabilidade sendo que sua adequada dosagem permite economizar produtos químicos e tempo de agitação para floculação da água em tratamento.

A Figura 1 apresenta as eficiências de remoção de fósforo total e suas frações utilizando-se os coagulantes PAC, cloreto férrico e sulfato de alumínio nas concentrações de 5 mg/L, 60 mg/L e 90 mg/L, respectivamente.

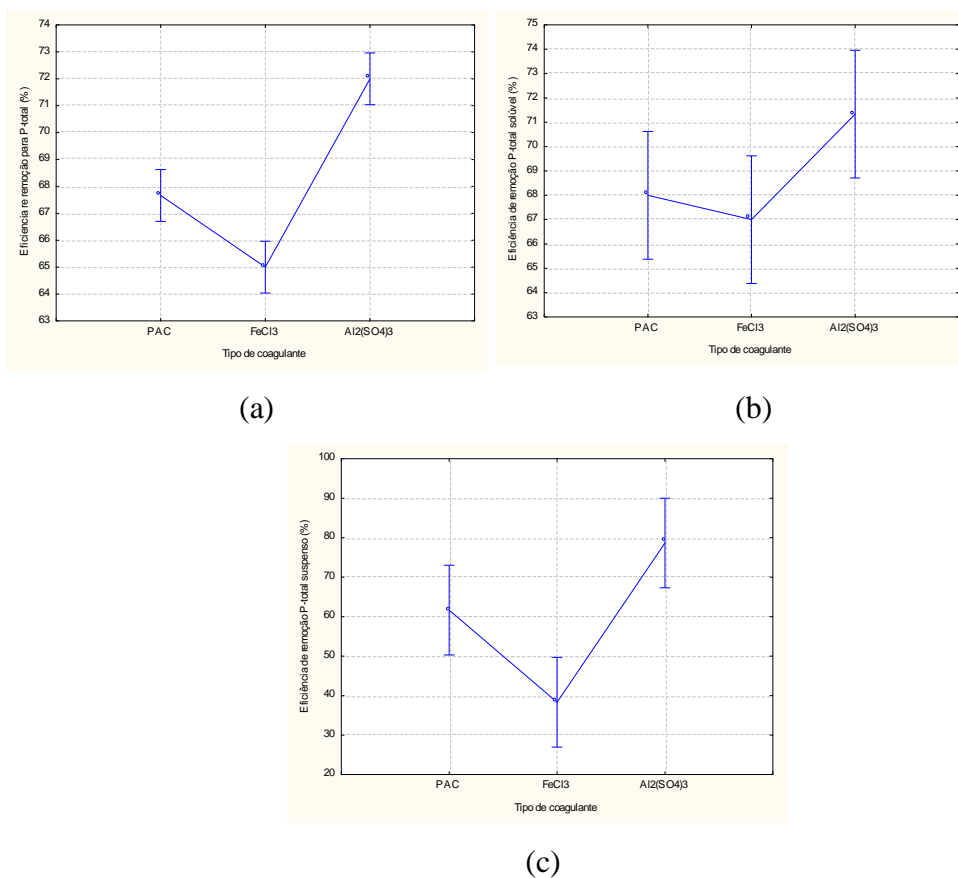


Figura 1: Eficiência de remoção de fósforo total (a), fósforo solúvel (b) e fósforo suspenso (c) quando utilizados diferentes coagulantes.

3.3.2 Ortofosfato, ortofosfato solúvel e ortofosfato suspenso

A Tabela 4 apresenta as concentrações de ortofosfato, ortofosfato

solúvel e ortofosfato suspenso após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico e suas respectivas eficiências de remoção.

Tabela 4: Concentrações finais das várias formas de ortofosfato após a coagulação e floculação com diferentes coagulantes

Forma de P	[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
Ortofosfato [] final de P (mg/L)	0,15	0,20	0,13
E %	52,3 ^a ±0,03	47,6 ^a ±0,05	71,3 ^b ±0,06
Ortofosfato solúvel [] final de P (mg/L)	0,12	0,18	0,11
E %	49,0 ^a ±0,2	56,3 ^a ±0,01	73,0 ^b ±0,1
Ortofosfato suspenso [] final de P (mg/L)	33	33	15
E %	11,0 ^a ±0,2	11,0 ^a ±0,04	25,3 ^a ±0,1

E %: Eficiência de remoção em porcentagem. []: Concentração. * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente.

O ortofosfato é o produto final do ciclo do fósforo e é a forma mais prontamente disponível para o uso biológico. Durante o processo de tratamento biológico do efluente, os compostos orgânicos são degradados disponibilizando ortofosfatos solúveis que são hidrolisados e facilmente removidos pelo processo biológico de tratamento. Em um efluente bem estabilizado, submetido ao tratamento secundário o ortofosfato pode ser também removido por processos de precipitação química, em razão disso, a Tabela 5 mostra que o ortofosfato solúvel está presente no efluente numa

porcentagem de 91,4 %, superior ao ortofosfato suspenso que está presente num percentual de 8,5%, no efluente estudado.

Da Tabela 4, observa-se que a remoção de ortofosfato em dosagens de 60 mg/L de cloreto férrico e 90 mg/L de sulfato de alumínio promoveram a mesma remoção, não diferindo estatisticamente. No entanto, em baixa concentração (5 mg/L) o PAC obteve melhor remoção (71,3%) que os coagulantes.

O ortofosfato solúvel seguiu a mesma tendência do ortofosfato diferindo estatisticamente apenas para a concentração de 5 mg/L do coagulante PAC, que obteve uma eficiência de

remoção de 73%. As concentrações de 60 mg/L de cloreto férrico e 90 mg/L de sulfato de alumínio obtiveram eficiências menores para remoção de ortofosfato solúvel, respectivamente 49% e 56,3% e não diferiram estatisticamente.

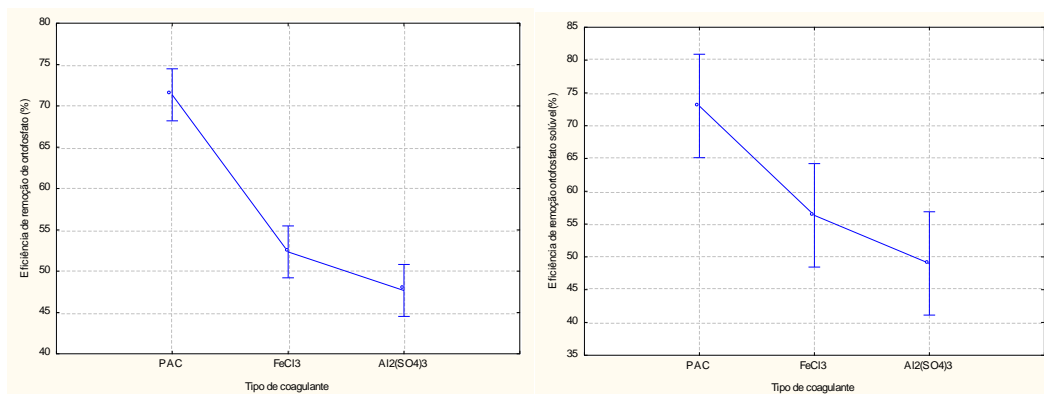
O ortofosfato suspenso é a fração do ortofosfato que se apresenta em menor porcentagem no efluente estudado. Para as três concentrações selecionadas dos coagulantes em estudo, todas apresentaram a mesma eficiência de remoção estatisticamente.

Estudos similares de pós-tratamento de efluente sanitário (BACCARIN, 2011) obtiveram uma remoção próxima de 70% para o ortofosfato e sua forma solúvel com a aplicação de 300 mg/L de coagulantes a base de sais de alumínio. Neste mesmo

estudo aplicando-se cloreto férrico em igual concentração a eficiência de remoção atingiu o índice de 83%.

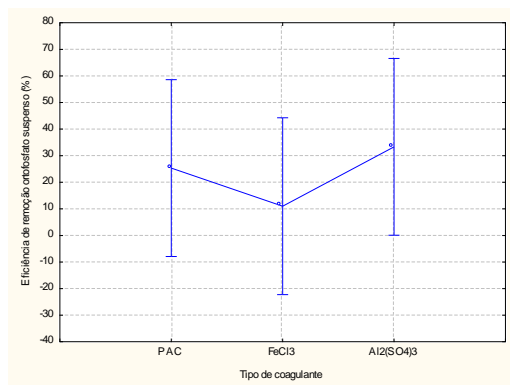
O mecanismo de remoção das espécies de fósforo solúveis presentes no efluente é regido pelas constantes de solubilidade. Quando adicionado o coagulante em meio aquoso, este participa da reação de hidrólise formando espécies polinucleares e mononucleares solúveis, os íons precipitam formando fosfato e hidróxido tornando-se insolúveis. A concentração de Fe^{3+} e Al^{3+} presente em meio aquoso dependerá da constante de equilíbrio.

A Figura 2 apresenta as eficiências de remoção para ortofosfato e suas formas, dos coagulantes PAC, cloreto férrico e sulfato de alumínio.



(a)

(b)



(c)

Figura 2: Eficiência de remoção de ortofosfato (a), ortofosfato solúvel (b) e ortofosfato suspenso (c) quando utilizados diferentes coagulantes.

A Figura 2 mostra que o PAC promoveu uma remoção de ortofosfato total e solúvel superior aos demais, apesar da baixa concentração utilizada.

A Tabela 5 apresenta a concentração de polifosfato, polifosfato solúvel e polifosfato suspenso após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico e suas respectivas eficiências de remoção.

3.3.3 Polifosfato, polifosfato solúvel e polifosfato suspenso

Tabela 5: Concentração e eficiência de remoção de polifosfato após 2ª fase do tratamento físico-químico

Forma de P	[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
Polifosfato [] final de P (mg/L)	0,36	0,26	0,45
E %	77,3 ^b ±0,03	82,3 ^c ±0,04	73,0 ^a ±0,06
Polifosfato solúvel [] final de P (mg/L)	0,31	0,25	0,37
E %	78,3 ^a ±0,06	80,6 ^a ±0,07	74,0 ^b ±0,3
Polifosfato suspenso [] final de P (mg/L)	0,05	0,01	0,08
E %	63,6 ^a ±0,05	97,3 ^b ±0,05	58,0 ^a ±0,1

E %: Eficiência de remoção em porcentagem. []: Concentração. * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente.

Os polifosfatos são a fração de fósforo com maior porcentagem presente no efluente. As vias pelas quais os polifosfatos são incorporados ao efluente de laticínio podem dar-se de várias maneiras. A primeira é a composição do próprio leite, o qual possui quantidades substanciais de fosfato de cálcio e proteínas que contém fósforo em suas estruturas. As águas de lavagem carregam resíduos de leite e portanto, contendo essas formas de fósforo. Por outro lado, várias formas de polifosfatos são adicionadas no leite UHT como principal agente de estabilização, promovendo melhorias tecnológicas no seu processamento. Outras vias de incorporação de polifosfatos são a água utilizada e os detergentes.

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

Da Tabela 5 observa-se que os três coagulantes utilizados apresentaram diferentes eficiências de remoção de polifosfato, diferindo estatisticamente. O coagulante sulfato de alumínio obteve o melhor índice de remoção (82,3%) de polifosfatos.

Referente ao polifosfato solúvel, dosagens de 60 mg/L de cloreto férrico e 90 mg/L de sulfato de alumínio

promoveram iguais remoções (78,3% e 80,6%, respectivamente). O coagulante PAC apresentou a menor remoção desta fração de fósforo (74%).

Elevadas de remoções de polifosfato suspenso foram obtidas. Este fato torna-se particularmente importante pois esta forma de fósforo que encontra-se em maior porcentagem no efluente em estudo. Acreditamos que o mecanismo de remoção dos polifosfatos seja por precipitação química, uma vez que estes compostos encontram-se preferencialmente na forma compostos de baixo peso molecular e tendem a ser mais facilmente removidos por processos de coagulação química, quando comparados com compostos orgânicos de maior peso molecular, tipicamente presentes em efluentes.

Tzoupanos et al. (2011) em seus estudos com o coagulante PAC observam que o agente coagulante que atua no meio é o alumínio agindo como surfactante e promovendo a desestabilização das partículas e a aglomeração dos sólidos formando grandes flocos. Isto resulta em altas taxas de remoção de partículas e colóides, aos tempo em que as substâncias dissolvidas são adsorvidas nos flocos, promovendo elevada remoção de matéria orgânica e nutrientes. Em mecanismos de remoção nos quais sólidos suspensos são incorporados a massa precipitada, o

fósforo na forma solúvel pode também ser removido, pois adsorve no floco e portanto em consequência é removido do efluente.

Na Figura 3 há uma melhor visualização das eficiências médias de

remoção de polifosfato e suas formas, quando utilizados os coagulantes PAC, cloreto férrico e sulfato de alumínio no pós-tratamento de efluente de laticínios.

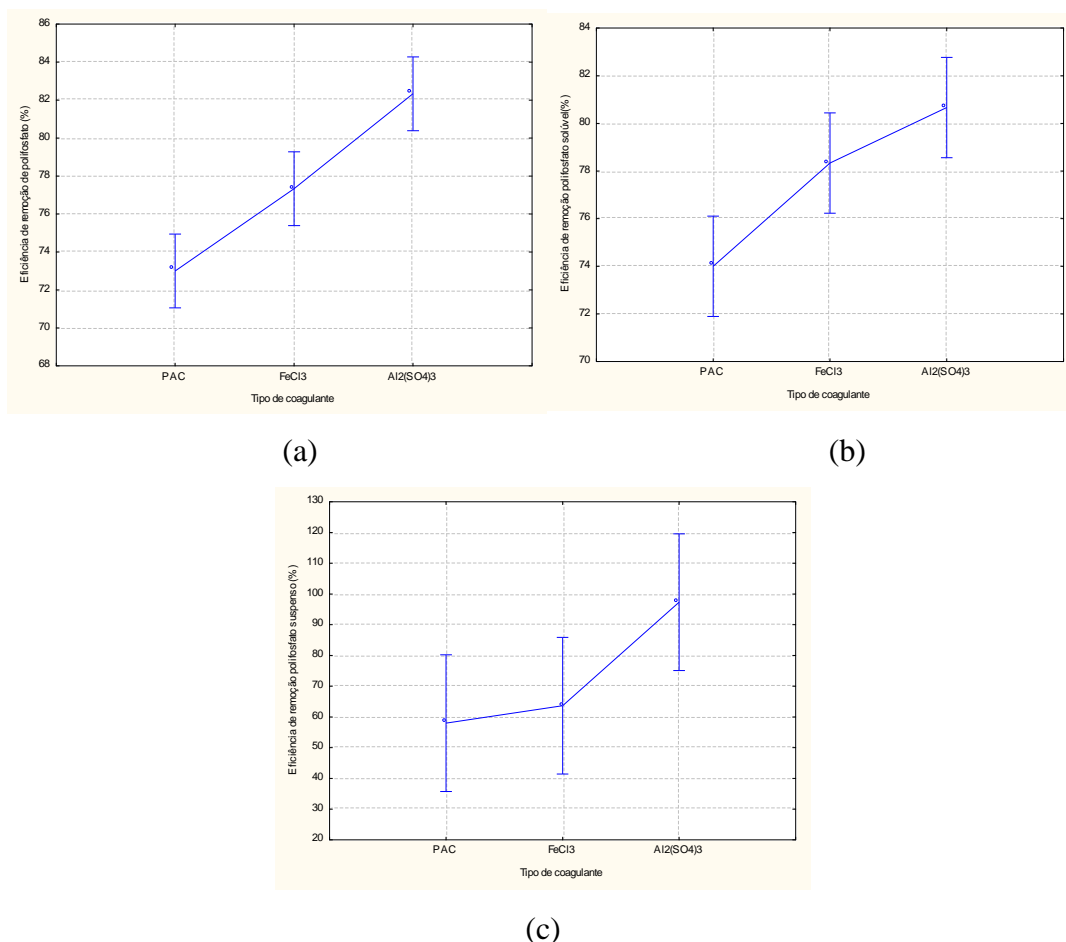


Figura 3: Eficiência de remoção de polifosfato (a), polifosfato solúvel (b) e polifosfato suspenso (c) quando utilizados diferentes coagulantes para o pós-tratamento de efluente de laticínio.

3.3.4 Fósforo orgânico

A Tabela 6 apresenta as concentrações de fósforo orgânico total, fósforo orgânico dissolvido e fósforo

orgânico suspenso após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico e as eficiências de remoção obtidas para cada coagulante.

Tabela 6: Concentrações de fósforo orgânico e eficiências de remoção após a utilização de diferentes coagulantes para o pós-tratamento de efluente de laticínios

Forma de P		[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
P-orgânico total	[] final de P (mg/L)	0,12	0,08	0,10
	E %	8,0 ^a ±0,02	38,0 ^a ±0,1	23,0 ^a ±0,3
P-orgânico dissolvido	[] final de P (mg/L)	0,07	0,05	0,07
	E %	14,6 ^a ±0,05	33,0 ^a ±0,05	14,6 ^a ±0,07
P-orgânico suspenso	[] final de P (mg/L)	0,02	0,01	0,03
	E %	23,0 ^a ±0,2	58,3 ^a ±0,2	33,3 ^a ±0,6

Da Tabela 6 observa-se que os diferentes coagulantes apresentaram baixas eficiências de remoção relacionadas às formas de fósforo orgânico, seja ele dissolvido ou suspenso, e estas eficiências não diferiram estatisticamente.

Para a fração orgânica do fósforo observa-se uma eficiência de remoção superior dos sais de alumínio comparados ao cloreto férrico.

Em contraste com os polifosfatos, o fósforo orgânico total encontra-se em menor porcentagem no efluente em estudo, como mostra a Tabela 1, e também apresenta as menores eficiências de remoção devido a estarem presentes na fase solúvel na forma de compostos orgânicos de alto peso molecular.

O fósforo em efluentes pode ser encontrado na forma de fósforo orgânico, quando este está associado a compostos

contendo carbono em sua estrutura molecular (P-O-C), podendo este estar na forma dissolvida ou na forma insolúvel. Estima-se que as suas concentrações na forma orgânica não sejam superiores a 10% da concentração total, o que faz com que a maior parte do fósforo em efluentes esteja presente na forma de fósforo inorgânico. Durante os processos de tratamento a tendência é que a fração orgânica e os polifosfatos sejam hidrolisados, sendo este fenômeno de importância significativa para os processos de remoção físico-químicos. Deste modo, em função do estágio do processo de tratamento de esgotos, as espécies fosforadas poderão encontrar-se na forma de polifosfatos condensados e ortofosfatos e, eventualmente, uma pequena fração na forma de fósforo orgânico, sendo que a maior parte destes deverá estar na forma

solúvel. Os compostos orgânicos solúveis de alto e médio pesos moleculares são passíveis de serem removidos por processos de coagulação química, tipicamente por processos de coprecipitação e por adsorção nos flocos de hidróxido formados quando da adição do coagulante na fase líquida, espera-se que o fósforo na forma particulada e associado a compostos orgânicos solúveis de médio a alto peso molecular seja eficientemente removidos por processos de precipitação química. Uma vez tendo sido estes removidos por processos de

coprecipitação, a sua eficiência de remoção tenderá a valores constantes e independentemente das dosagens de coagulante aplicado na fase líquida. (MARGUTI et al., 2008; BANU et al., 2009).

3.3.5 DQO, NTK e SST

A Tabela 7 apresenta as concentrações de DQO, NTK e SST após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico e suas eficiências de remoção.

Tabela 7: Concentrações de DQO, NTK e SST do efluente de laticínio pós-tratado por diferentes coagulantes

Parâmetros/Coagulante		[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
DQO	[] final (mg/L)	18,01	21,70	12,80
	E %	80,6 ^{a,b} ±0,2	78,6 ^a ±0,03	85,3 ^b ±0,04
NTK	[] final (mg/L)	2,5	3,0	2,5
	E %	45,0 ^a ±0,03	38,6 ^b ±0,05	45,6 ^a ±0,03
SST	[] final (mg/L)	14	24	12
	E %	77 ±0,04 ^a	68,6 ±0,04 ^a	77,3 ±0,2 ^a

%: Eficiência de remoção em porcentagem. []: Concentração: E: Estatística: * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente.

Todos os coagulantes, além de promoverem boas remoções de fósforo, permitiram também reduzir a carga orgânica do efluente, expressada pela DQO. Quando dosado 5 mg/L de PAC,

observou-se uma DQO de apenas 12 mg/L no efluente tratado e com uma eficiência de 85%.

O coagulante PAC é amplamente utilizado no processo de tratamento de

águas. Comparado com coagulantes tradicionais, tais como o alumínio ($AlCl_3$) pode remover colóides contendo matéria orgânica (DQO) com vantagens inerentes de um menor consumo de alcalinidade, menor produção de lamas e menos dependente do pH. Sabe-se que o PAC contém espécies catiônicas com forte capacidade de formação de agregados o que contribui para sua superioridade na coagulação e precipitação (HU et al. 2006).

Stephenson et al. (1996) coloca que a hidrólise de sais de ferro e alumínio promovem uma coagulação e formação de agregados mais eficientes para tratamento de águas, reduzindo a concentração de partículas em suspensão e dissolvendo os componentes orgânicos. Esta afirmação justifica a alta eficiência de remoção de DQO em função da alta taxa de remoção de sólidos suspensos. O alto índice de remoção de matéria orgânica que os coagulantes conferiram ao efluente possibilita o reuso desta água para fins de tratabilidade e potabilidade.

Em relação ao NTK, observa-se valores semelhantes de remoção para as concentrações aplicadas dos coagulantes cloreto férrico e PAC, sendo que estas apresentaram a mesma eficiência de remoção estatisticamente.

Devido ao efluente já ter sido submetido a etapas de tratamento, a concentração de NTK apresenta um valor baixo, refletindo que a ETE possui uma remoção eficaz.

Observa-se ainda uma baixa concentração de sólidos suspensos no efluente submetido ao pós-tratamento físico-químico, pois os coagulante utilizados possuem comprovada eficiência para a remoção deste parâmetro.

Estudos com diferentes efluentes determinaram que a maior parte do fósforo despejado, 50% a 80% está contido nos sólidos suspensos. Assim, um mecanismo que possa remover uma grande quantidade de sólidos suspensos também irá contribuir para redução do nível global de fósforo. A remoção de SST também está associada à remoção de DQO. Portanto um tratamento físico-químico que promova a remoção de sólidos em suspensão também irá incorporar matéria orgânica na massa precipitada (LOFGREN et al., 1989).

3.3.6 Cor e turbidez

A Tabela 8 apresenta os valores de cor e turbidez após o efluente ser submetido ao tratamento físico-químico por diferentes coagulantes.

Tabela 8: Análises para cor e turbidez após a 2ª fase do tratamento físico químico.

Parâmetros		[] FeCl ₃ 60 mg/L	[] Al ₂ (SO ₄) ₃ 90 mg/L	[] PAC 5 mg/L
Cor	[] final (Hz)	0,38	0,29	0,22
	E %	39,0 ^a ±0,5	55,3 ^b ±0,03	65,6 ^c ±0,4
Turbidez	[] final (NTU)	17,0	10,1	7,79
	E %	70,0 ^b ±0,1	83,3 ^a ±0,2	84,0 ^a ±0,3

% E: Eficiência de remoção em porcentagem. []: Concentração; Estatística: * índices iguais apresentam valores iguais estatisticamente.

A Tabela 8 mostra que todos os coagulantes promoveram diferentes remoções de cor. O cloreto férrico em solução apresenta coloração marrom e quando utilizado conferiu cor marrom claro ao efluente em estudo.

A turbidez da água é causada por partículas e colóides. A estabilidade da suspensão coloidal em águas ocorre devido à carga elétrica da superfície da partícula, em função disso a hidrólise de sais de ferro e alumínio utilizados como coagulantes primários promovem uma coagulação e formação de agregados, reduzindo a concentração de partículas em suspensão e dissolvendo os componentes orgânicos. Logo, boas eficiências de remoção de sólidos suspensos refletem na redução da turbidez.

4. CONCLUSÕES

O pós-tratamento de efluentes de laticínios por processo físico químico promove eficientes remoções de fósforo, DQO, nitrogênio e sólidos suspensos, sendo uma excelente alternativas para a

melhoria da qualidade do efluente. O processo físico-químico por floculação seguido de sedimentação utilizado para o pós-tratamento de efluente sanitário pode ser vantajoso, pela possibilidade de um tratamento rápido e eficaz com resultados satisfatórios para a remoção de fósforo nas suas diferentes formas.

A maior fração do fósforo presente no efluente de estudo encontra-se na forma de polifosfatos e suas diferentes formas, e a menor porcentagem na forma de fósforo orgânico e suas diferentes frações.

As maiores eficiências de remoção de fósforo foram observadas estatisticamente para os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, atingindo-se 72% de remoção de fósforo total com sulfato de alumínio na concentração de 90 mg/L.

Para a remoção do polifosfato total o coagulante sulfato de alumínio obteve a melhor remoção, com 82,3% de remoção.

A remoção DQO foi de 85,3% com o uso de PAC. Cloreto férrico e PAC promoveram remoções de cerca de 45% de NTK e 77% de SST. O PAC apresentou

melhor eficiência na remoção de cor e turbidez (65,6% e 84%, respectivamente).

REFERÊNCIAS

- ANUÁRIO BRASILEIRO DO LEITE, **Jornal O Nacional**, Rede Passo Fundo de Jornalismo, Passo Fundo, 2008.
- BABATOLA, J. O.; OLADEPO, K.T.; LUKMAN, S.; OLARINOYE, N. O.; Failure Analysis of a Dissolved Air Flotation treatment plant in a dairy industry. **Journal Analysis and Prevention**. v. 11, n.4, p. 110-122, 2011.
- BACCARIN, L. I. P. Pós-tratamento de efluente sanitário para remoção de fósforo. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo – RS, 2011.
- BANU, J. R.; KHAC-UAN, D.; KALIAPPAN, S.; YEDM, I. T.; Effect of Alum on Nitrification during simultaneous phosphorous removal in anoxic/oxic reactor. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**. V.14, n.1, p. 543-548, 2009.
- 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.
- EL SAMRANI, A. G.; et al.; Clarification of Municipal Sewage with Ferric Chloride: The Nature of Coagulant Species. **Water Research** . v. 38, n.3, p. 756-768, 2004.
- FERREIRA FILHO, S. S.; MARGUTI, A. L.; PIVELI, R. P.; Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**. V.13, n.4, p. 307-315, 2009.
- HU, C.; LIU, H.; QU, J.; Coagulation properties of an electrochemically prepared polyaluminum chloride containing active chlorine. **Chinese Science Bulletin**. v. 51, p. 1955-1960, 2006.
- HWANG, J. E.; MO, J.; JEGAL, J.; KIM, I.; Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Water Research**. v 72, n 2, p. 240-245, 2007.
- MARGUTI, A. L.; FILHO, S. S. F.; PIVELI, R. P.; Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processo de precipitação química com cloreto férrico. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**. v.13, n.4. p. 395-404, 2008.
- YANG, H.; CUI, F.; ZHAO, Q.; MA, C.; Study on cogulation property of metal polysilicate coagulants in low turbidity water treatment. **Journal of Zhejiang University Science**. v.13, n.10, p. 721-726, 2004.
- STEPHENSON, J. R.; SHELDON, J. B. D.; Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research**. v.30, n. 4, p.781-792, 1996.
- TZOUPANOS, N. D.; ZOUBOULIS, A. I.; Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. **Water Research**. v. 45, n. 12, p. 3614-3626, 2011.
- VARA, S.; Screening and evaluation of innate coagulants for water treatment: a sustainable approach. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**. v.29, n.7, p. 478-485, 2012.