



Associação de sulfato de ferro e ultrassom na clarificação de efluente de indústria láctea

Adriana Grando¹

Katiane Mafessoni²

Bruna Cristina Thomé³

Pâmela Cristina Lima⁴

Aniela Pinto Kempka⁵

Resumo: As atividades das pequenas indústrias processadoras de leite, devido ao não aproveitamento do soro na sua totalidade na manufatura de produtos, podem representar potencial poluidor e por essa razão, é necessária a busca pelo desenvolvimento de tecnologias eficientes para o tratamento dos efluentes. O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do tempo de tratamento com ultrassom (U) e de diferentes concentrações de sulfato de ferro (SF) na clarificação de efluente de laticínio, utilizando a técnica de planejamento de experimentos. Foram determinados, no clarificado obtido, a remoção de turbidez (%), a remoção de sólidos (%), a condutividade (mV) e a acidez total (%). Posteriormente, verificou-se a influência do pH na clarificação. A remoção de turbidez foi maior para os experimentos E4 (5.000 mg/L de SF e 30 min de U), E5 (1.385 mg/L de SF e 17 min de U), E6 (5.615 mg/L de SF e 17 min de U) e E8 (3.500 mg/L de SF e 17 min de U) com 85,23%, 85,00%, 81,32%, 90,37%, respectivamente. Para os sólidos, observou-se que E8 apresentou o maior percentual de remoção (82,03%). As condições otimizadas para a clarificação do efluente foram: 1.385 mg/L de SF e 17 minutos de tratamento com U, levando a valores de remoção de turbidez e de sólidos próximos aos obtidos para os demais experimentos com maiores concentrações de SF. Em relação ao pH, o melhor desempenho para a remoção da turbidez, com 81,26%, ocorreu em pH 7.

Palavras-chave: planejamento experimental, tempo, concentração, turbidez, sólidos, pH.

¹ UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

² UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

³ UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

⁴ UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

⁵ UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

Abstract: The activities of small industries of milk, that do not use the whey in its entirety in the manufacture of products, may represent a potential pollution and for this reason, the search for the development of efficient technologies for the treatment of effluents is required. The objective of this study was to determine the influence of time of treatment with ultrasound (U) and different iron sulfate concentrations (SF) the clarification of dairy effluent, using the experimental design technique. Have been determined in clarified obtained in the turbidity removal (%), solids removal (%), conductivity (mV) and total acidity (%). Subsequently, there was the influence of pH on clarification. The turbidity removal was higher for the experiments E4 (5,000 mg/L of SF and 30 min of U), E5 (1,385 mg/L of SF and 17 min of U), E6 (5,615 mg/L of SF and 17 min of U), E8 (3,500 mg/L of SF and 17 min of U) with 85.23%, 85.00%, 81.32%, 90.37%, respectively. To the solid, it was observed that the experiment E8 showed the highest removal percentage (82.03%). The optimized conditions for the clarification of the effluent were 1,385 mg/L of SF and 17 minutes of treatment with U, with turbidity removal and removal of solids similar to those obtained in other experiments with higher concentrations of SF. Regarding to pH, better performance for the removal of turbidity, with 81.26%, occurred at pH 7.

Keywords: experimental design, time, concentration, turbidity, solids, pH.

1. Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade agroindustrial, como da indústria láctea, por exemplo (Adulkar e Rathod, 2014).

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande importância tanto no ponto de vista social quanto econômico mundial. Porém, o grande volume de água necessário para o beneficiamento do leite coloca estas indústrias como uma das principais geradoras de efluentes industriais (Murari *et al.*, 2013).

Em geral, a água residual gerada a partir de laticínios é carregada com resíduos orgânicos, tais como óleos e gorduras, proteínas e açúcares, resultando em alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). O descarte desta água residual na natureza pode ocasionar graves problemas ambientais, contaminações das águas subterrâneas, trazendo doenças e riscos à saúde humana devido ao desequilíbrio do ecossistema (Shak e Wu, 2014).

No Brasil, as indústrias que produzem queijo, na grande maioria de pequeno porte, não possuem recursos econômicos e tecnológicos disponíveis para o reaproveitamento do soro de queijo. Assim, este subproduto, resultante da precipitação da caseína do leite, caracteriza-se como um poluente extremamente problemático devido à elevada carga orgânica e grande volume gerado, devendo ser tratado antes de ser descartado (Rohlfes *et al.*, 2011).

Os efluentes gerados de indústrias de laticínios consistem principalmente de hidratos de carbono (lactose), proteínas e gordura. Portanto, caracterizam-se pela grande quantidade de moléculas orgânicas (Adulkar e Rathod, 2014).

Um dos tratamentos utilizados para a remoção de cor e turbidez, portanto para clarificar o efluente e retirar o excesso de matéria orgânica, é a coagulação/floculação (Vaz *et al.*, 2010). Comumente os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos. No entanto, a coagulação é o processo pelo qual o agente coagulante, adicionado ao meio, reduz as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão, sendo geralmente necessária agitação intensa para que o processo seja eficiente. A floculação é o processo de agregação dessas partículas em suspensão devido, principalmente, às forças de Van der Waals, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar (Cardoso *et al.*, 2008).

Em geral os coagulantes inorgânicos consistem, basicamente, em sulfato de alumínio, cloreto férrico e cloreto de poli alumínio. Estes materiais são utilizados como coagulantes no tratamento de águas residuais, devido ao seu desempenho comprovado (por apresentarem uma maior valência), disponibilidade e custo-efetividade (Santos *et al.*, 2014; Shak e Wu, 2014).

Há várias vantagens na utilização do processo de coagulação/floculação, mas a principal é que ocorre em baixas temperaturas, resultando em pouco consumo de energia e elevados níveis

de purificação em uma única etapa. Porém, alguns fatores interferem no processo de coagulação/floculação, dentre eles o pH e a alcalinidade da água, a natureza das partículas coloidais, o tamanho das partículas causadoras da turbidez e a adequação do coagulante a água (Libânio *et al.*, 2010).

O sulfato de ferro é um sólido cristalino de cor branco-esverdeada, que é obtido do subproduto de outros processos químicos, principalmente na decapagem do aço. A coagulação com sulfato de ferro é efetiva na clarificação de águas turvas e outras reações conduzidas com alto valor de pH (Leme, 1979; Silva *et al.*, 2007).

A aplicação da tecnologia de ultrassom na Engenharia Ambiental ainda está na fase de experimentação. Entretanto, sua utilização oferece um grande potencial para melhorar os processos de tratamento de água, de águas residuárias e de lodos. A irradiação de ondas de ultrassom leva a cavitação, ou seja, a formação, crescimento e colapsos de bolhas, o que resulta em aumento da taxa de transferência de massa. Além disso, também é responsável pela troca térmica e mecânica. Assim, este processo torna-se atraente por melhorar a taxa de transferência de massa e por diminuir o tempo de reação (Adulkar e Rathod, 2014).

Por produzir efeitos químicos e físicos devido ao processo de cavitação, o principal uso de ultrassom em efluentes está voltado para a etapa de tratamento secundário. Nesta etapa, o ultrassom faz com que ocorra lise celular mecânica, fazendo com que aumente a biodegradabilidade anaeróbica dos materiais orgânicos tratados, acelerando o processo de degradação, melhorando o balanço energético do processo, inativação e ruptura de estruturas microbianas e decomposição de produtos químicos tóxicos (Gibson *et al.*, 2009; Naddeo *et al.*, 2009).

Na etapa de tratamento primário, objeto deste estudo, o ultrassom pode provocar quebra de ligações químicas, resultando na formação de radicais livres, aumento nas taxas das reações químicas e ainda a quebra de partículas deixando expostos grupos químicos (Raman e Abbas, 2008) para interação com o coagulante.

Os processos de ultrassom e coagulação associados ainda não apresentam estudos, devido ao ultrassom ser uma metodologia nova nas pesquisas com efluentes, porém suas pesquisas na proteção ambiental tem recebido atenção. O ultrassom juntamente com o processo de coagulação torna a eficiência na redução da matéria orgânica e a melhoria dos aspectos visuais como cor e turbidez mais efetiva (Alves *et al.*, 2011).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi verificar a influência do uso de diferentes tempos de tratamento do efluente com ultrassom e de diferentes concentrações de sulfato de ferro na clarificação (coagulação/floculação) de efluente de laticínio bem como nas características físico-químicas do clarificado, utilizando a técnica de planejamento de experimentos.

2. Metodologia

Os experimentos de clarificação foram realizados no Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química (DEAQ) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Pinhalzinho, SC.

2.1. Efluente

O efluente foi coletado em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma grande indústria láctea localizada na região oeste de Santa Catarina. Por ser oriundo apenas de águas de lavagem e, por consequência, conter poucos sólidos, este efluente foi misturado numa proporção de 50:50 (v/v) com soro de leite (disponibilizado pela mesma indústria), visando aumentar a carga orgânica, simulando assim, o efluente de um pequeno laticínio.

Foram determinados os valores de DQO do efluente industrial, do soro e da mistura (efluente + soro) utilizando-se a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

2.2. Clarificação

Para verificação da influência da concentração de sulfato de ferro (SF) e do tempo de tratamento com ultrassom (U), na clarificação do efluente carregado em matéria orgânica, utilizou-se a técnica de planejamento experimental. A Tabela 1 apresenta o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com 4 pontos axiais e dois pontos centrais. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

Após a obtenção da mistura de efluente e soro de leite, o efluente final foi colocado em Erlenmeyers de 250 mL e o pH foi corrigido para 7,0 com HCl 0,1M ou NaOH 0,1M.

Posteriormente, o efluente foi submetido ao tratamento com ultrassom (Quimis), cuja potência utilizada foi de 135W e frequência de 40 KHz no tempo determinado para cada experimento do planejamento, sendo, na sequência, adicionada a concentração de sulfato de ferro correspondente ao experimento. Os Erlenmeyers foram colocados em agitador orbital (Shaker SL 222 - Solab) e mantidos na velocidade de 150 rpm por 2 minutos seguido de 50 rpm por 20 minutos a temperatura de 25°C, para verificar a capacidade de coagulação/floculação.

Tabela 1: Delineamento Composto Central Rotacional 2^2 com 4 pontos axiais e 2 pontos centrais (variáveis e níveis) do estudo da clarificação do efluente utilizando sulfato de ferro e ultrassom

Experimento	Sulfato de ferro (mg/L)	Tempo ultrassom (min)
E1	2.000 (-1)	5 (-1)
E2	2.000 (-1)	30 (1)
E3	5.000 (1)	5 (-1)
E4	5.000 (1)	30 (1)
E5	1.385 (-1,41)	17 (0)
E6	5.615 (1,41)	17 (0)
E7	3.500 (0)	0 (-1,41)
E8	3.500 (0)	35 (1,41)
E9 (C)	3.500 (0)	17 (0)
E10 (C)	3.500 (0)	17 (0)

C = ponto central do planejamento experimental.

Decorrido o tempo de tratamento, o efluente foi repassado para uma proveta de vidro de 250 mL onde procedeu-se a sedimentação durante 2 horas. Após este tempo, fez-se a separação do clarificado e do sedimentado. Os intervalos de concentração do agente coagulante e as condições de agitação basearam-se no estudo de Kushwaha *et al.* (2010).

2.3. Caracterização físico-química do clarificado

Na caracterização físico-química do clarificado, determinou-se: a turbidez, o percentual de remoção de sólidos, a condutividade e a acidez total, sendo estas as variáveis dependentes (respostas) do planejamento experimental.

Para a turbidez, utilizou-se Turbidímetro microprocessado PLUS (Alfakit). Primeiramente, foi efetuada a calibração do equipamento e em seguida, procedeu-se a leitura das amostras. Adicionou-se 20 mL da amostra na cubeta, sendo a resposta dada em NTU (Nephelometric Turbidity Unit). O procedimento foi repetido quatro vezes para cada amostra. Após a determinação da turbidez para o efluente bruto e as amostras dos clarificados obtidas pelo processo de coagulação-floculação, calculou-se a remoção da turbidez (%) a partir da relação existente entre a turbidez presente no efluente bruto e no clarificado.

A remoção de sólidos (%) foi obtida a partir da relação existente entre os sólidos totais presentes no efluente bruto e no clarificado. Para determinar os sólidos totais, 10 mL da amostra foram pipetadas e colocadas em cápsulas de porcelana, previamente dessecadas. As cápsulas de porcelana foram aquecidas a 105°C em estufa com circulação de ar (Cienlab) por 2 horas, resfriadas em dessecador e pesadas até massa constante. Para o cálculo da quantidade de resíduo

seco presente em cada amostra a equação utilizada foi baseada no número de resíduo seco, encontrado pela diferença de massa antes e depois de passar pelo processo e pela quantidade em mL utilizada como amostra (IAL, 2008).

Para a determinação da condutividade, utilizou-se um condutivímetro (Quimis 0799-02) que baseia-se em quantificar a capacidade que uma solução qualquer tem em conduzir corrente elétrica. O princípio da medida de condutividade consiste em medir a tensão quando uma corrente alternada é aplicada em dois eletrodos de uma célula de condutividade elétrica imersa em uma solução (Neto *et al.*, 2005).

A acidez total foi obtida utilizando-se a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), onde 10 mL da amostra foram diluídos em 100 mL de água, destes 100 mL foram pipetados 30 mL e colocados em um Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente foi acoplado um sistema entre o Erlenmeyer, placa agitadora e eletrodo. A titulação foi realizada com a utilização de NaOH 0,02N até atingir pH de 8,3. Para base de cálculos o volume de NaOH gastos durante a titulação foram anotados. A equação utilizada para determinação dos valores de acidez para cada experimento baseou-se no volume de NaOH gastos na titulação, no fator de correção da solução de hidróxido de sódio, na quantidade em mL utilizada como amostra na titulação e na normalidade da solução.

2.4 Influência do pH na clarificação do efluente

Após a determinação da concentração de sulfato de ferro e do tempo de tratamento com ultrassom, verificou-se a influência do pH na clarificação. Para tanto, após o tratamento com o ultrassom, o pH do efluente foi corrigido para 3, 5, 7 e 9 com uso de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M e fez-se a adição do sulfato de ferro. As condições de agitação e tempo de sedimentação foram os mesmos descritos anteriormente. Como resposta para esta etapa, determinou-se o percentual de remoção da turbidez.

2.5 Análise Estatística

A análise estatística dos resultados experimentais foi realizada utilizando o software Statistica® 10.0 (Statsoft, Inc.). Foi realizado o Teste de Tukey para a comparação de médias, sendo também avaliados os efeitos isolados e de interação entre as variáveis do planejamento proposto com nível de 95% de confiabilidade.

3. Resultados e discussão

Os valores das médias obtidas para a DQO do efluente industrial, do soro de leite e do efluente (carregado em matéria orgânica) foram respectivamente: $720,00 \pm 113,14$ mgO₂/L, $15.146,67 \pm 402,66$ mgO₂/L e $6.400 \pm 226,27$ mgO₂/L, sendo o último (mistura) o efluente

utilizado nas demais etapas do estudo. Frigon *et al.* (2009) destacam que o soro provoca poluição devido ao consumo de oxigênio da água e a DQO pode variar entre 15.000 a 70.000 mg/L. Estes valores variam bastante, dependendo dos tipos de produtos e da quantidade de água utilizada, da tecnologia do processo e do controle exercido sobre esses processos.

3.1 Clarificação do efluente utilizando sulfato de ferro e ultrassom

Na Tabela 2 são apresentadas as médias da remoção da turbidez e remoção de sólidos do clarificado obtidas para os experimentos do planejamento.

Tabela 2: Resultados da remoção da turbidez (%) e remoção de sólidos (%) dos clarificados obtidos no processo de coagulação/floculação associado ao uso de ultrassom.

Experimento	Remoção de turbidez (%)*	Remoção de sólidos (%)*
E1	66,12bc ± 5,00	48,18d ± 3,18
E2	59,97c ± 3,85	48,40d ± 6,85
E3	76,21b ± 5,36	67,68bc ± 8,83
E4	85,23a ± 1,49	66,57bc ± 8,39
E5	85,00a ± 1,46	69,48bc ± 1,56
E6	81,32ab ± 0,11	58,99cd ± 9,37
E7	16,32e ± 5,49	66,26bc ± 5,24
E8	90,37a ± 1,23	82,03a ± 2,03
E9	32,09d ± 4,56	70,37bc ± 1,86
E10	32,70d ± 5,42	70,72b ± 0,39
Efluente bruto**	Turbidez inicial = 519,93 NTU	Sólidos iniciais = 3,38 mg/L

Médias seguidas de letras diferentes, na coluna, diferem em nível de 95 % de confiabilidade pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). * Valores percentuais calculados a partir dos valores iniciais e finais de cada parâmetro. **Efluente bruto = efluente carregado em matéria orgânica (mistura 50:50, v/v).

Observa-se para a remoção da turbidez (%), que indica indiretamente a presença de substâncias coloidais no efluente líquido, que em todos os experimentos houve remoção, sendo os maiores valores para os experimentos E4, E5, E6 e E8, iguais estatisticamente ($p > 0,05$) entre si.

Os valores de turbidez final para os experimentos onde houve os maiores percentuais de remoção foram 76,79 NTU para E4, 77,98 NTU para E5, 97,12 NTU para E6 e 50,07 NTU para E8. Considerando-se apenas os valores de turbidez, de acordo com a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Brasil, 2005), as águas obtidas após o tratamento com ultrassom e sulfato de ferro para E4, E5, E6 e E8 podem ser classificadas como águas de Classe II, com turbidez de até 100 NTU.

Os menores valores de remoção de turbidez (%) foram obtidos para os experimentos E9 e E10, iguais estatisticamente entre si ($p > 0,05$) e diferentes dos demais ($p < 0,05$). Para E7 nota-se

que, utilizando somente o agente coagulante sem o tratamento com ultrassom, têm-se 16,32% de remoção de turbidez, o menor valor obtido.

Percebe-se que os experimentos que apresentaram maiores percentuais de remoção da turbidez foram tratados com os tempos de ultrassom intermediários ou superiores do planejamento. Experimentos com menores tempos de ultrassom apresentaram maiores remoções quando submetidos a concentrações elevadas de coagulante, como pode ser visto para E3. Este resultado deve-se, possivelmente, à associação dos tratamentos ultrassom e coagulação, ou seja, o ultrassom quebra os agregados e a coagulação aglomera as impurezas que se encontram em suspensão, inclusive as bactérias, para posterior remoção por decantação (Vaz *et al.*, 2010).

No presente estudo, verifica-se que a remoção da turbidez pode ser dependente da concentração do agente coagulante utilizado e também do tempo de tratamento com ultrassom, pois, para alguns experimentos com alta concentração de agente coagulante apresentaram uma remoção de turbidez menor do que outros com concentração de coagulante menor, como observado para E5.

Comportamento semelhante ocorreu no estudo de Zang *et al.* (2009), que utilizaram o ultrassom como tratamento adicional à coagulação de *Microcystis aeruginosa*. O uso de ultrassom (sonicação) melhorou a coagulação, porém, o resultado global do tratamento foi determinado, em grande parte, pela dose de coagulante, ou seja, quanto maior a dose cloreto de polialumínio (PAC), maior foi a remoção de algas. Quando a dose de PAC foi de 3 mg/L, 89% das células de *M. aeruginosa* foram removidas sem sonicação, porém, quando a dose de PAC foi de 0,5 mg/L, apenas 69% das células foram eliminadas depois de tempos de tratamento com ultrassom de 60 segundos.

No tratamento com ultrassom, as forças de cavitação induzidas durante o colapso de bolhas, são de grande importância e são conhecidas por causar muitos efeitos físicos e químicos, por exemplo, a lise das moléculas, resultando na formação de radicais livres, aumentando as taxas de reações químicas (Raman e Abbas, 2008). Ainda, os micro-jatos causados pela cavitação, que melhoram a mistura de agregados, incluindo bactérias, vírus, celulose e amido e, portanto, o processo de coagulação (Zhang *et al.*, 2009; Kumar *et al.* 2014).

Santos *et al.* (2009), estudaram a coagulação química e a sedimentação como tratamento do efluente de indústria láctea com diferentes coagulantes, sendo que os que apresentaram melhores resultados foram os sais de ferro e de alumínio. Os resultados indicaram que o processo de sedimentação procedido de coagulação química é viável no tratamento de efluente de indústria láctea, reduzindo de forma significativa a turbidez, em até 98%. Comparando aos resultados obtidos no presente estudo, nota-se que o percentual máximo de remoção foi ligeiramente menor, porém estes valores podem variar dependendo do agente de coagulação utilizado, concentração do coagulante e características do efluente.

Para a remoção de sólidos (%), observa-se que E8 apresentou o maior percentual de remoção, sendo este experimento diferente estatisticamente dos demais ($p < 0,05$). E1 e E2 foram os que apresentaram menores valores em percentuais para remoção de sólidos com 48,18% e 48,40%, respectivamente. Esta diferença pode ser explicada pela concentração de coagulante em E1 e E2 ser menor que a concentração em E8 tornando a coagulação e posterior sedimentação menos eficientes.

Souza (2007) estudou a coagulação, floculação e sedimentação utilizando diferentes coagulantes, no tratamento de efluente bruto de uma indústria curtidora de peles bovinas, obtendo 88% de remoção de sólidos e 87% de remoção de turbidez. Para turbidez o coagulante que apresentou melhor remoção foi o sulfato de alumínio. Com base nisso, verifica-se que a aplicação de coagulantes na clarificação de efluentes influencia positivamente em vários parâmetros, além da remoção de turbidez, também demonstra efeito positivo na remoção de sólidos, como visto experimentalmente no desenvolvimento do trabalho.

Zhang *et al.* (2009) demonstraram o efeito do ultrassom sobre a coagulação de amostras de água de superfície contendo concentrações elevadas de diferentes espécies de algas, principalmente *M. aeruginosa* e *Botryococcus braunii*. O tempo de sonicação foi de 5 segundos e a intensidade sonora foi de 47,2 W/cm². Como a cavitação ocorre dentro de frações de um segundo, a sonicação rápida (1 a 5 segundos) foi suficiente, neste caso, para melhorar a eficiência da coagulação das amostras.

Fast *et al.* (2014) estudaram o efeito combinado de ultrassom com dois tipos de coagulantes sobre a eficiência de remoção de turbidez de águas turvas por algas. Os resultados deste estudo revelam que o método de ultrassom, potência de 0,1-0,25 W/mL, exposição de 1 minuto seguido de um processo de floculação de 20 minutos pode produzir um sobrenadante claro com 98% de redução da turbidez. Este estudo confirma que além de iniciar a aglomeração das células de algas, a aplicação de ultrassom pode proporcionar outros resultados como a inativação das células de algas, o que resulta em remoção de turbidez, apresentando alta eficiência no tratamento de água e efluentes.

Na Tabela 3 são apresentadas as médias da condutividade e da acidez do clarificado obtidas para os experimentos do planejamento.

Percebe-se que para todos os experimentos houve um aumento na condutividade em relação ao efluente bruto. Isto se deve a adição do agente coagulante (aumento na concentração de sais dissolvidos). Observa-se que para E1, E2, E4 e E6 não houve diferença estatística significativa ($p > 0,05$) na condutividade. O experimento E5, com a menor concentração de coagulante, apresentou a menor condutividade.

Farooq *et al.* (2013) estudaram o tratamento de águas residuais geradas por curtumes com o uso de ultrassom assistido por processo eletroquímico. Foram utilizadas várias irradiações em varias intensidades ultrassônicas. Como a condutividade da solução é diretamente

proporcional à concentração de sólidos totais dissolvidos, ao aumentar a intensidade ultrassônica, observaram que a remoção percentual destes sólidos dissolvidos também aumentou.

Tabela 3: Resultados da condutividade (mV) e da acidez total (%) dos clarificados obtidos no processo de coagulação/floculação associado ao uso de ultrassom.

Experimento	Conduti-vidade (mV)	Acidez total (%)
E1	122,50a ± 0,71	1,09abc ± 0,16
E2	117,50a ± 3,54	0,92ab ± 0,07
E3	101,50bc ± 0,71	2,54e ± 0,37
E4	113,00ab ± 5,66	2,30de ± 0,00
E5	79,50e ± 0,71	0,77a ± 0,09
E6	116,50a ± 3,54	2,50e ± 0,18
E7	87,00de ± 4,24	1,47bc ± 0,05
E8	93,50cd ± 3,54	1,70cd ± 0,04
E9	93,50cd ± 2,12	1,55c ± 0,07
E10	93,50cd ± 0,71	1,55c ± 0,07
Efluente bruto*	Condutividade inicial = -20,50 mV	Acidez total inicial = 0,23 %

Médias seguidas de letras diferentes, na coluna, diferem em nível de 95 % de confiabilidade pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). *Efluente bruto = efluente carregado em matéria orgânica (mistura 50:50, v/v).

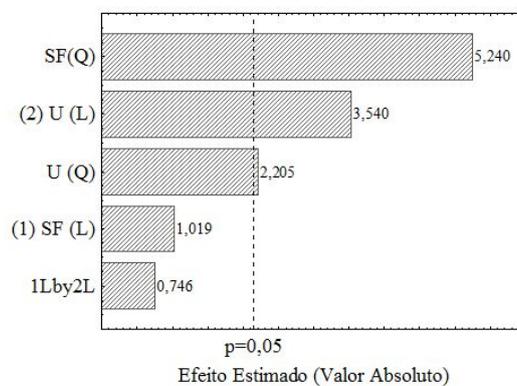
O aumento da condutividade com o auxílio de sais permite realizar a diminuição da voltagem aplicada e conseqüentemente a energia requerida diminui, porém ocorre um aumento significativo dos sólidos dissolvidos totais nas etapas onde ocorre a adição do sal (Foco e Terán, 2007).

Para a acidez, observa-se que todos os experimentos associados ao tratamento de coagulação e ultrassom foram maiores que a amostra bruta (mistura) que não passou por nenhum destes processos. A acidez total mede indiretamente a presença de microrganismos assim como pode ser proveniente dos óleos e gorduras na forma de ácidos graxos livres. Representa também o teor de dióxido de carbono livre, de ácidos minerais, de ácidos orgânicos e sais fortes, os quais na hidrólise (ultrassom) produzem íons de hidrogênio para a solução (Toni *et al.*, 2014).

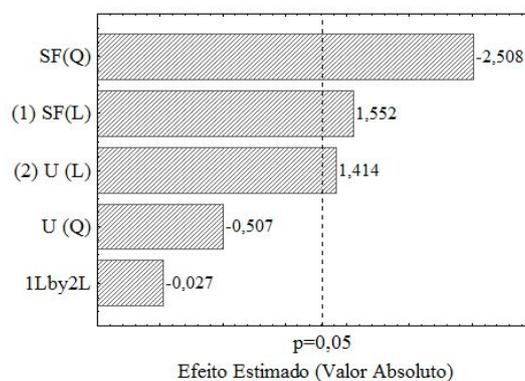
Além disso, o agente coagulante utilizado, o sulfato de ferro apresenta caráter ácido, isto justifica os experimentos com sua adição terem valores de acidez maiores do que para a amostra bruta.

Após a realização do planejamento experimental, foram obtidos os efeitos das variáveis do estudo. Os Diagramas de Pareto, mostrados na Figura 1 apresentam os efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) entre as variáveis do planejamento proposto: tempo de tratamento com ultrassom (U) e concentração de Sulfato de Ferro (SF) para a remoção de turbidez (a), remoção de sólidos totais (b), condutividade (c) e acidez total (d).

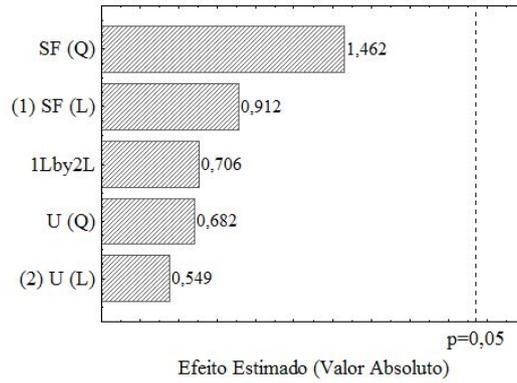
Na a Figura 1a, verifica-se que a interação entre as variáveis SF (Q), U (L) e U (Q) apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) positivo na remoção da turbidez. Como a variável de interação (1L by 2L) não apresentou efeito, uma análise individual das variáveis pode ser realizada. O efeito positivo para o tempo de tratamento com ultrassom significa que, quando se passa do nível -1 para o nível +1 do planejamento experimental, ocorre um aumento da remoção da turbidez, o que é desejável no presente processo. Na Figura 1b, verifica-se que as variáveis isoladas SF e U apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$), sendo estes negativo e positivo, respectivamente. O efeito negativo para a SF significa que quando se passa do nível -1 para +1 do planejamento, ocorre uma diminuição na remoção de sólidos, que pode se justificada pela presença de sulfato de ferro remanescente no clarificado. Na Figura 1c, verifica-se que nenhuma das variáveis exerceu efeito significativo na condutividade do efluente e na Figura 1d, apenas a variável SF exerceu influencia significativa positiva na acidez, o que significa que aumentos de concentração de sulfato de ferro promovem maior acidez ao efluente.



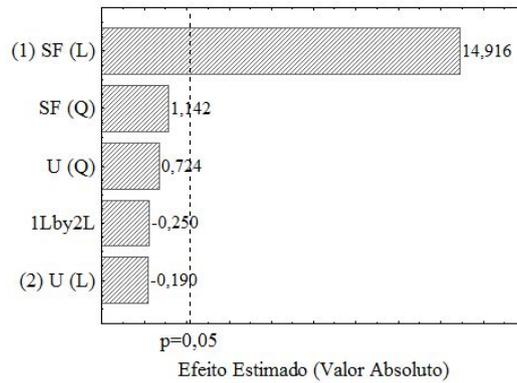
(a)



(b)



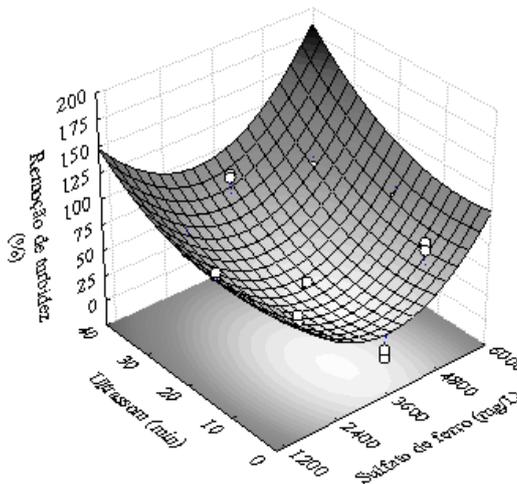
(c)



(d)

Figura 1: Diagramas de Pareto obtidos a partir da análise estatística dos dados de remoção de turbidez (a), remoção de sólidos totais (b), condutividade (c) e acidez total (d)

Para a obtenção do modelo matemático que represente a remoção da turbidez e a remoção dos sólidos, considerando as variáveis SF e U, foram calculados os coeficientes de regressão. O modelo matemático empírico, obtido a partir dos coeficientes calculados, permitiu a construção das Superfícies de Resposta, sendo apresentadas na Figura 2 para a remoção da turbidez (a) ($R^2 = 0,9878$) e para a remoção dos sólidos (b) ($R^2 = 0,9766$).



(a)

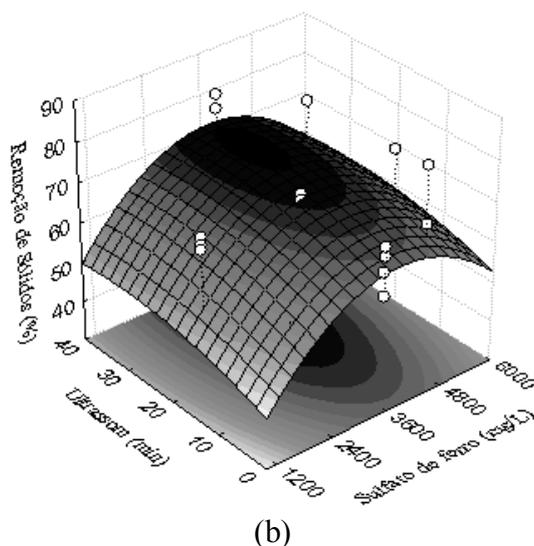


Figura 2: Superfícies de Resposta obtidas através da análise estatística dos dados de remoção de turbidez (a) e remoção de sólidos (b) do efluente de indústria láctea.

Através da Figura 2a, fica evidenciado que as concentrações extremas de sulfato de ferro (1,41 e +1,41) e os tempos de tratamento com ultrassom, correspondentes ao ponto central (0) e superior (+1) do planejamento experimental, levam as maiores remoções da turbidez.

Na Figura 2b, verifica-se que para a remoção de sólidos, as condições do ponto central para a concentração de sulfato de ferro e correspondentes ao ponto central (0) e superior (+1) do planejamento experimental para o tratamento com ultrassom levam as maiores remoções de sólidos. Porém, verifica-se que as condições extremas para o sulfato de ferro levam aos percentuais de remoção próximos aos obtidos no ponto central (como pode ser visualizado na Tabela 1).

Portando, para este estudo, as condições de processo otimizadas para a clarificação do efluente foram a concentração de sulfato de ferro de 1.385 mg/L e o tempo de tratamento com ultrassom de 17 minutos (E5), levando a remoção de turbidez e de sólidos na ordem de 85 % e 69,5 %, respectivamente. O E8 com concentração de 3.500 mg/L de sulfato de ferro e 35 minutos de tratamento com ultrassom foi o que apresentou os melhores resultados para remoção de sólidos e turbidez, porém o experimento E5 apresentou percentuais de remoção semelhantes com concentrações de coagulante e tempo de tratamento com ultrassom menores, reduzindo desta forma custos e tempo. Além disso, a escolha do E5 leva a um menor incremento na acidez, cujo excesso pode ser prejudicial aos tratamentos posteriores.

3.2 Influência do pH na clarificação do efluente após a otimização

Após a obtenção das melhores condições para a concentração de sulfato de ferro e para o tempo de tratamento com ultrassom, observou-se o efeito de diferentes pHs (3-9) na remoção de turbidez. Os resultados estão mostrados na Figura 3.

Pode-se observar que o melhor desempenho para a remoção da turbidez ocorreu para o pH 7, com 81,26%, seguido do pH 3, com 52,22%, pH 9 com 49,32 % e pH 5 com 17,06%.

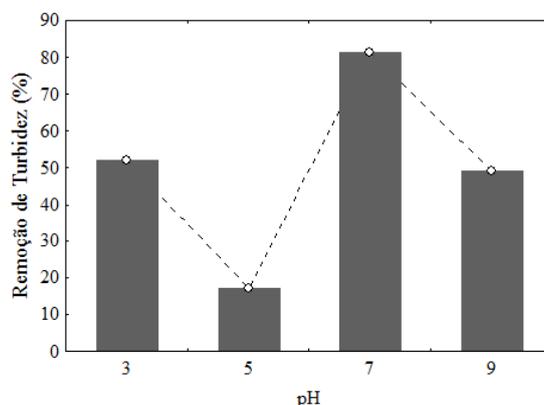


Figura 3: Remoção de turbidez do efluente de indústria láctea, em diferentes pHs, utilizando a associação de sulfato de ferro e ultrassom.

Os sais de ferro são muito utilizados como agentes coagulantes para tratamento de água. Reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos colóides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. Devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados, eles podem agir sobre ampla faixa de pH. Na coagulação, a formação de flocos é mais rápida, devido a alta massa molecular desse elemento, comparado ao do alumínio; por conseguinte, os flocos são mais densos, e o tempo de sedimentação é reduzido significativamente (Matos *et al.*, 2007).

A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no artigo 16 que trata das condições de lançamento de efluentes, fixa que o pH do efluente deve estar entre 5 e 9 (Brasil, 2011), demonstrando que o efluente de pH 7, que apresentou o maior percentual de remoção de turbidez (acima de 80%) está de acordo com os padrões de lançamento de efluentes, diferentemente do efluente de pH 3, que embora tenha tido uma remoção acima de 50%, não está de acordo com o padrão da referida Resolução.

Fast *et al.* (2014), ao estudarem a remoção de turbidez de amostras após exposição de ultrassom e tratadas com a adição de alumínio e quitosana em pHs 5 a 9, verificaram que o alumínio obteve resultados acima de 80% em todos os pHs testados. Porém, os pHs 7 e 8 foram os ideais para o desempenho mais satisfatório quando utilizada a quitosana.

Santos *et al.* (2014) ao estudarem o processo de coagulação/floculação aplicado ao tratamento primário de efluente da indústria petroquímica, verificaram que os maiores valores de turbidez foram obtidos quando utilizado cloreto férrico, em todas as concentrações testadas e em pH 5,0, ou seja, neste pH foram obtidas as menores remoções de turbidez, resultado semelhante ao encontrado no presente estudo para o sulfato de ferro.

4. Conclusão

Do ponto de vista ambiental, pode-se notar que o processo de coagulação/floculação associado ao ultrassom é uma técnica promissora. O uso destes dois processos conjuntamente levou a valores de percentual de remoção de turbidez e de sólidos satisfatórios já que a amostra caracterizou-se por um alto valor de DQO inicial. Os resultados de todos os experimentos, comparados ao efluente bruto (mistura), foram menores para a turbidez e sólidos, caracterizando a redução da matéria orgânica e melhorando o aspecto visual.

As maiores remoções de turbidez variaram de 81,32% a 90,37%. Para os sólidos, o maior percentual de remoção foi de 82,03%. Observou-se que a medida que a concentração de coagulante aumentou, o percentual de remoção da turbidez e dos sólidos totais diminuíram.

Observou-se também que os maiores percentuais de remoção de turbidez foram obtidos quando o efluente foi tratado com tempos de ultrassom intermediários ou superiores do planejamento experimental e que experimentos com menores tempos de ultrassom apresentaram maiores remoções quando submetidos a elevadas concentrações de coagulante.

Para a condutividade e acidez observou-se aumento em todos os experimentos comparados a amostra bruta. Portanto, para este estudo as condições de processo otimizadas para a clarificação do efluente foram a concentração de sulfato de ferro de 1.385 mg/L e o tempo de tratamento com ultrassom de 17 minutos.

O melhor desempenho para a remoção da turbidez, com valor acima de 80%, ocorreu em pH 7.

5. Referências

- ADULKAR, T. V., RATHOD, V. K. 2014. Ultrasound Assisted Enzymatic Pre-treatment of High Fat Content Dairy Wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (3), 1083-1089.
- ALVES, F. H. C., MAINIER, B. F., ROCHA, M. C. A. Processo de Remoção de Contaminantes Industriais por Ultrassom. VIII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2011. Resende, Brasil. 1-8.
- APHA-American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, APHA/AWWA/WEF, 1998.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2005. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 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, e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2011. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- CARDOSO, K. C., BERGAMASCO, R. COSSICH, E. S., MORAES, L. C. K. 2008. Otimização dos Tempos de Mistura e Decantação no Processo de Coagulação/floculação da Água Bruta por Meio da *Moringa oleifera* Lam. *Acta Scientiarum. Technology*, 30 (2), 193-198.

- FAROOQ, R., DURRANI, M., AHMED, Z., GILANI, M. A., MAHMOOD, O., SHAUKAT, S. F., CHIOMA, N., FAROOQ, M., YAQUOB, A. 2013. Treatment of Tanneries Waste Water by Ultrasound Assisted Electrolysis Process. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35 (3), 599-603.
- FAST, S. A., KOKABIAN, B., GUDE, V. G. 2014. Chitosan Enhanced Coagulation of Algal Turbid Waters - Comparison between Rapid Mix and Ultrasound Coagulation Methods. *Journal Chemical Engineering*, 244, 403-410.
- FOCO, M. L. R., TERÁN, F. J. C.. 2007. Avaliação do Efeito da Condutividade na Eletro-Coagulação-Flotação Aplicada ao Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 28 (2), 99-106.
- FRIGON, J. C., BRETON, J., BRUNEAU, T., MOLETTA, R., GUIOT, S.R. 2009. The Treatment of Cheese Whey Wastewater by Sequential Anaerobic and Aerobic Steps in a Single Digester at Pilot Scale. *Bioresource Technology*, 100 (18), 4156-4163.
- GIBSON, J. H., HON, H., FANOOD, R., DROPO, I. G., SETO, P. 2009. Effects of Ultrasound on Suspended Particles in Municipal Wastewater. *Water Research*, 43 (8), 2251- 2259.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 2008. *Métodos Físico-Químicos para análise de alimentos*. 4º ed: São Paulo.
- KUMAR, R., YADAV, N., RAWAT, L., GOYAL, M. K. 2014. Effect of Two Waves of Ultrasonic on Waste Water Treatment. *Journal Chemical Engineering & Process Technology*. 5 (3), 1-6.
- KUSHWAHA, J. P., SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D. 2010. Treatment of Dairy Wastewater by Inorganic Coagulants: Parametric and Disposal Studies. *Water Research*, 44 (20), 5867-5874.
- LEME, F. P. 1979. *Teoria e Técnicas de Tratamento de Água*. São Paulo, CETESB.
- LIBÂNIO, M., PEREIRA, M. M., VORCARO, B. M., REIS, R. C., HELLER, L. Avaliação do Emprego de Sulfato de Alumínio e do Cloreto Férrico na Coagulação de Águas Naturais de Turbidez Média e Cor Elevada. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2010. Brasil. 1365-1373.
- MATOS, A. T., GABANELLAS, C. F. G., CECON, P. R., BRASIL. M. S., MUDADO, C. S. 2007. Efeito da Concentração de Coagulantes e do pH da Solução na Turbidez da Água, em Recirculação, Utilizada no Processamento dos Frutos do Cafeeiro. *Engenharia Agrícola Jaboticabal*, 27 (2), 544-551.
- MURARI, C. S., MORAES, D. C., BUENO, G. F., DEL BIANCHI, V. L. 2013. Avaliação da Redução na Poluição dos Laticínios, a Partir da Fermentação do Soro de Leite em Etanol pela Levedura *Kluyveromyces marxianus* 229. *Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes*, 68 (393), 42-50.
- NADDEO, V., LANDI, M., BELGIORNO, V., NAPOLI, R.M.A. 2009. Wastewater Disinfection by Combination of Ultrasound and Ultraviolet Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 925-929.
- NETO, A. J. S., ZOLNIER, S., MAROUELLI, W. A., CARRIJO, O. A., MARTINEZ, H. E. P. 2005. Avaliação de um Circuito Eletrônico para Medição da Condutividade Elétrica de Soluções Nutritivas. *Engenharia Agrícola Jaboticabal*, 25 (2), 427-435.
- RAMAN, V., ABBAS, A. 2008. Experimental Investigations on Ultrasound Mediated Particle Breakage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (1), 55-64.
- ROHLFES, A. L. B., BACCAR, N. M., OLIVEIRA, M. S. R., MARQUARDT, L., RICHARDS, N. S. P. S. 2011. Indústrias Lácteas: Alternativas de Aproveitamento do Soro de Leite como Forma de Gestão Ambiental. *Revista Tecno-Lógica*, 15 (2), 79-83.
- SANTOS, A. M., SILVA, S. R., CARVALHO, S. H. V., SOLETTI, J. I. Tratamento de Efluentes Lácteos Através de Coagulação Química e Sedimentação. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009. Uberlândia, Brasil. 1-6
- SANTOS, F. S., OLIVEIRA, S. M., YOKOYAMA, L., CAMMAROTA, M. C., VENEU, D. M. 2014. Avaliação da Eficiência do Processo de Coagulação/Floculação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluente da Indústria Petroquímica. *Engevista*, 16 (4), 404-413.
- SHAK, K. P. Y., WU, T. Y. 2014. Coagulation-flocculation Treatment of High-strength Agro-industrial Wastewater Using Natural *Cassia obtusifolia* Seed Gum: Treatment Efficiencies and Flocs Characterization. *Chemical Engineering Journal*, 256, 293-305.

- SILVA, M. E. R., AQUINO, M. D., SANTOS, A. B. 2007. Pós-tratamento de Efluentes Provenientes de Reatores Anaeróbios Tratando Esgotos Sanitários por Coagulantes Naturais e Não-naturais. *Revista Tecnologia UNIFOR*, 28 (2), 178-190.
- SOUZA, N. C. 2007. *Tratamento primário de efluentes brutos de curtume quimicamente aprimorado por sedimentação*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- STATSOFT, INC.; Statistica 10.0, St. Tulsa, OK, USA.
- TONI, J. C.V., IMAMURA, K. B., LIMA, T. H. S. 2014. Caracterização Física e Química dos Efluentes Líquidos Gerados na Indústria Alimentícia da Região de Marília, SP. *Revista Analytica*, 69, 58-66.
- VAZ, L. G. L., KLEN, M. R. F., VEIT, M. T., SILVA, E. A., BARBIERO, T. A., BERGAMASCO, R. Avaliação da Eficiência de Diferentes Agentes Coagulantes na Remoção de Cor e Turbidez em Efluente de Galvanoplastia. *Eclética Química*. 35 (4), 45-54.
- ZHANG, G., ZHANG, P., FAN, M. 2009. Ultrasound-Enhanced Coagulation for *Microcystis aeruginosa* Removal. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (3), 334-338.