

II-199 - CARACTERIZAÇÃO DETALHADA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Laura Hamdan de Andrade⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestranda em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos pela UFMG.

Gabriel Esteves Motta

Graduando em Engenharia de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Mestre e Doutora em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 2, sala 4544 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: auraha@ymail.com

RESUMO

A produção de laticínios representa uma atividade de grande importância na economia brasileira e mundial. Os efluentes líquidos gerados pelas indústrias de laticínios possuem elevados teores de matéria orgânica, gorduras, sólidos suspensos e nutrientes, e são considerados a principal fonte de poluição dessas indústrias. O tratamento desses efluentes normalmente envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras, tratamento secundário biológico para remoção de matéria orgânica e nutrientes, e, algumas vezes, tratamento terciário como polimento. Entretanto o sucesso da escolha de sistemas de tratamento e das condições operacionais está relacionado a uma boa caracterização do efluente. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é caracterizar os efluentes bruto e pós-flotação de uma indústria de laticínios quanto aos parâmetros não-específicos convencionais e aos parâmetros coletivos tais como COT inerte, biodegradabilidade aeróbia e distribuição de massa molar. Os resultados mostraram que ambos os efluentes avaliados apresentaram alta concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, DBO e COT, e de sólidos e nutrientes. A elevada biodegradabilidade dos efluentes indicada pela alta relação DBO/DQO pôde ser confirmada através dos testes de biodegradabilidade e COT inerte. Os resultados da distribuição de massa molar mostram a predominância de compostos de baixa massa molar que geralmente possuem cinética de degradação rápida.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de laticínios, Biodegradabilidade, COT inerte, Massa molar, Parâmetros convencionais.

INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande importância na economia mundial. A cadeia agroindustrial do leite no Brasil tem grande relevância tanto do ponto de vista econômico quanto social. O Brasil já é o sexto maior produtor de leite mundial e possui condições para se tornar um dos maiores exportadores de produtos lácteos devido às suas vantagens competitivas tais como disponibilidade de água e terra, tecnologia e custo de produção competitivo (EMBRAPA, 2010).

As indústrias de laticínios englobam grande número de operações e atividades que variam em função dos produtos a serem obtidos e que se caracterizam pelo elevado consumo de água e descarte de efluentes líquidos, o qual é considerado o principal impacto ambiental do setor. De acordo com Maganha (2006), 1 a 6 litros de efluentes são gerados por litro de leite processado.

Os efluentes gerados por essas indústrias se caracterizam pelos altos teores de matéria orgânica e de óleos e graxas, pela presença de sólidos suspensos e pelo odor originado pela decomposição da caseína. São constituídos principalmente por proteínas, lactose e gorduras (DEMIREL *et al.*, 2005). Possuem também elevada concentração de nutrientes, que está relacionada à alta concentração de proteínas, no caso do nitrogênio, e ao uso de ácido fosfórico e detergentes na lavagem de instalações, no caso do fósforo.

O tratamento de efluentes de indústria de laticínios envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras, tratamento secundário biológico para remoção de matéria orgânica e nutrientes e, em alguns casos, tratamento terciário como polimento. O sucesso da escolha de sistemas de tratamento de efluentes está relacionado a uma boa caracterização do efluente, entretanto a maioria dos estudos de caracterização se limita a determinar a matéria orgânica não-específica no efluente em forma de DQO, DBO, COT, SSV, nitrogênio e fósforo, dentre outros.

Embora a DQO seja o parâmetro preferido para caracterizar e quantificar a matéria orgânica presente, ela não fornece nenhuma informação sobre a biodegradabilidade ou a cinética de degradação dos compostos. Os parâmetros coletivos tais como distribuição de massa molar, DQO ou COT inerte e biodegradabilidade fornecem informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando o aperfeiçoamento das tecnologias, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, conseqüentemente, a concepção do projeto de estações de tratamento de efluentes mais coerentes para a remoção dos poluentes de cada efluente específico.

Porém ainda são poucos os estudos que utilizam estes parâmetros para caracterização dos efluentes. Uma justificativa para tal cenário pode estar relacionada ao fato de que até então o uso dos parâmetros convencionais era suficiente para os tipos de efluentes e sistema de tratamento empregado. No entanto, com a introdução de novos processos, de uma legislação cada vez mais restritiva, do aumento da geração de efluentes e do surgimento de novos efluentes a ser tratado, o procedimento de caracterização precisa ser reavaliado.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é caracterizar o efluente bruto e o efluente pós-flotação de uma indústria de laticínios de grande porte quanto aos parâmetros não-específicos convencionais e aos parâmetros coletivos COT inerte, biodegradabilidade e distribuição de massa molar, visando uma melhor compreensão das reais características dos efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente de indústria de laticínios

Para realização dos experimentos, foram utilizados efluentes de uma indústria de laticínios de grande porte situada no estado de Minas Gerais, cujos produtos fabricados são leite UHT, iogurte, queijo minas, requeijão e *petit suisse*. O sistema de tratamento do efluente da empresa, que recebe todo o efluente gerado nos processos industriais e o esgoto sanitário das instalações prediais, consiste em uma etapa preliminar de filtração, seguida por flotação com ar comprimido e tratamento biológico com lodos ativados. Na etapa de caracterização, foram avaliados os efluentes bruto (pós-filtração) e pós-flotação.

Caracterização físico-química convencional

Efluentes bruto e pós-flotação provenientes de seis diferentes coletas foram caracterizados segundo os seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), pH, cor, turbidez, alcalinidade, série sólidos, nitrogênio total (NT) e amoniacal e fósforo. As análises foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). COT e NT foram analisado através do analisador Shimadzu TOC-V CNP e TNM-1.

Biodegradabilidade aeróbia

Os testes de biodegradabilidade aeróbia foram realizados empregando o método Zahn-Welles (OECD, 1995). Foram utilizados três reatores de 2L aerados com compressores de ar, dois alimentados com cada um dos efluentes avaliados e um com água destilada, que foi utilizado como o branco do teste. Nos reatores também foram acrescentados lodo e 2 mL de cada solução de nutrientes da análise de DBO (APHA, 2005). O teste foi realizado em quadruplicata, sendo que nos dois primeiros ensaios o lodo inoculado era proveniente do reator de lodos ativados da estação de tratamento de efluentes da própria empresa fornecedora dos efluentes e nos dois últimos, o lodo era proveniente do reator de lodos ativados da ETE Arrudas da COPASA (Belo Horizonte, MG). A concentração de COT dos reatores foi monitorada com intervalo de aproximadamente 2 dias até que se mantivesse estável por 2 coletas consecutivas.

COT inerte a processos aeróbios

Para avaliar a fração de COT inerte dos efluentes foi empregada uma adaptação do método de DQO inerte proposto por Germili *et al.* (1991). Foram monitorados três reatores em batelada, dois alimentados com cada um dos efluentes com concentração de COT conhecida e outro com solução de glicose com concentração de COT equivalente. Os reatores também foram alimentados com inóculo (lodo do reator de lodos ativados da ETE Arrudas da COPASA (Belo Horizonte, MG)) e 1mL/L das soluções de nutrientes da análise de DBO e aerados com compressores de ar. Os reatores foram monitorados através da concentração de COT até que a atividade biológica fosse encerrada, o que foi determinado como o momento em que a concentração de COT se manteve estável por 2 coletas consecutivas. Os testes foram realizados em duplicata.

Distribuição de massa molar

A distribuição de massa molar dos efluentes foi determinada usando uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, Amicon) e membranas com massa molar de corte de 10 e 100 kDa de acordo com o procedimento descrito por Amaral *et al.* (2009). As frações retidas em cada membrana e os efluentes filtrados com filtro com abertura de poros de 0,45µm foram analisados quanto à concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), lipídeos (POSTMA e STROES, 1968) e DQO (APHA, 2005). Com os resultados, determinou-se as concentrações dos constituintes menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa. Os testes foram realizados com os efluentes provenientes de quatro amostragens diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização físico-química convencional

A Tabela 1 apresenta a média, o valor máximo e o valor mínimo para os principais parâmetros físico-químicos obtidos em seis diferentes coletas dos efluentes bruto e pós-flotação.

Observa-se uma elevada concentração de matéria orgânica e sólidos e elevada cor e turbidez em ambos os efluentes. As relações DBO₅/DQO de 0,43 e 0,55 para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente, apesar de se encontrarem abaixo dos valores relatados na literatura (DANALEWICH *et al.*, 1998, e MACHADO *et al.*, 2002), ainda são altas e indicam a elevada biodegradabilidade dos efluentes. A relação entre matéria orgânica e nutrientes, expressa em termos de DBO/Nitrogênio/Fósforo, de 100/7/1 para ambos os efluentes, também se mostra adequada para tratamento biológico. De acordo com Jordão e Pessôa (2005), a relação ótima entre os nutrientes para um sistema de tratamento biológico aeróbio é de 100/5/1.

Nota-se que há uma redução da DQO total do efluente após o sistema de flotação em relação ao efluente bruto, o que está relacionado à remoção de sólidos em suspensão, uma vez que não podem ser observadas diferenças relevantes entre as concentrações de DQO solúvel. O fato de as concentrações de DBO dos dois efluentes serem bastante semelhantes indica que os compostos removidos na flotação eram de natureza refratária ou lentamente biodegradáveis. Os menores valores de alcalinidade do efluente pós-flotação também mostram que a flotação com ar comprimido removeu parte do CO₂ dissolvido no efluente.

Tabela 1: Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e pós-flotação

Parâmetros	Unidade	Efluente bruto			Efluente após flotação		
		Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo
DQO total	mg/L	4575	5319	3394	3963	4952	2757
DQO solúvel	mg/L	2542	3414	1925	2590	3143	1783
DQO solúvel/DQO total	-	57%	64%	53%	62%	65%	57%
DBO ₅	mg/L	1914	2515	1425	1954	2713	1235
DBO ₂₀	mg/L	2809	2988	2678	2840	3614	2231
DBO ₅ /DQO total	-	43%	56%	28%	55%	94%	27%
DBO ₂₀ /DQO total	-	63%	81%	52%	64%	75%	49%
COT	mg/L	985	1183	708	953	1207	643
Cor	uH	1717,2	2514,2	1018,2	1680,2	2445,2	988,1
Turbidez	NTU	1530	2266	932	1373	1750	893
pH	-	8,47	11,76	5,97	7,68	11,51	5,26
Alcalinidade	mg/L	1266	2926	108	819	1518	58
Nitrogênio total (NT)	mg/L	139	159	125	134	161	104
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	11,6	26,8	2,1	9,7	23,3	0,8
Fósforo	mg/L	15,6	27,5	2,5	10,5	15,4	2,9
Sólidos totais	g/L	3,938	4,574	3,212	4,064	4,814	3,306
Sólidos totais fixos	g/L	1,572	2,522	1,000	1,820	3,010	1,218
Sólidos totais voláteis	g/L	2,366	3,186	1,564	2,244	2,738	1,804
Sólidos suspensos	g/L	1,050	1,630	0,480	0,838	1,270	0,450
Sólidos suspensos fixos	g/L	0,429	1,190	0,070	0,301	1,070	0,030
Sólidos suspensos voláteis	g/L	0,621	1,110	0,385	0,537	0,872	0,200
Sólidos sedimentáveis	mL/L	3	9	0	0	0	0

Biodegradabilidade aeróbia

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes.

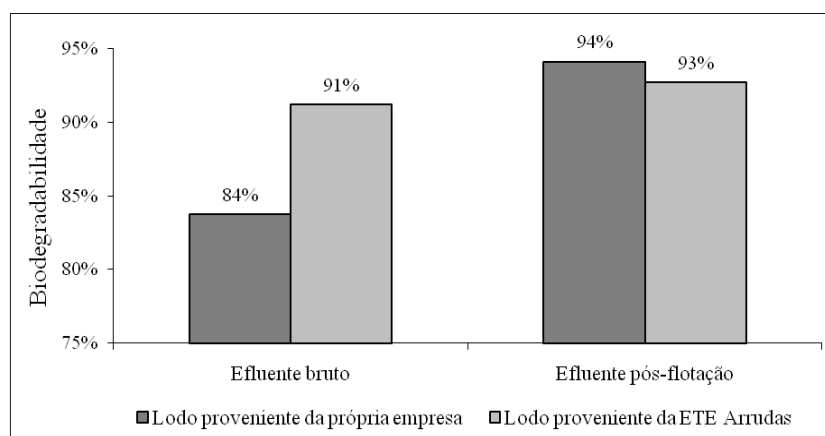


Figura 1: Resultados dos ensaios de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes bruto e pós-flotação utilizando como inóculo lodo proveniente da própria empresa e da ETE Arrudas

Pode-se observar que a biodegradabilidade do efluente pós-flotação é maior que a do efluente bruto. Isso provavelmente está relacionado à remoção de gorduras no sistema de flotação. Os óleos e gorduras, além de possuírem cinética de degradação lenta, podem inibir a degradação biológica e reduzir a transferência de oxigênio para os flocos biológicos (CHIPASA e MECHZYKA, 2006).

Nota-se também que, se por um lado para o efluente pós-flotação os resultados obtidos nos ensaios utilizando lodo proveniente do reator de lodos ativados da própria empresa e do reator de lodos ativados da ETE Arrudas foram semelhantes, para o efluente bruto houve uma diferença relevante. Esperava-se que a biodegradabilidade resultante dos ensaios utilizando lodo da própria empresa fosse maior, uma vez que a biomassa presente estaria mais aclimatada ao efluente, porém isso não foi observado. O resultado contrário obtido provavelmente se deve ao fato de que o reator de lodos ativados da indústria de laticínios em questão recebe o efluente que passou pelo sistema de flotação e que, portanto, possui baixa concentração de gorduras. Assim, os microorganismos constituintes do lodo não estão aclimatados à elevada concentração desses compostos presente no efluente bruto. De acordo com Machado *et al.* (2002), efluentes de laticínios podem possuir até 550 mg/L de óleos e graxas e gorduras. Por outro lado, a concentração de óleos e graxas nos esgotos domésticos varia entre 50 e 150 mg/L, com valor típico de 100 mg/L (JORDÃO e PESSÔA, 2005). Esses óleos e graxas são provenientes de óleos vegetais e manteigas utilizados em cozinha e óleos minerais derivados de petróleo. Assim, lodos de estações de tratamento de esgoto doméstico podem ser mais aclimatados à degradação de gorduras que o lodo do reator de lodos ativados da empresa fornecedora do efluente.

COT inerte a processos aeróbios

Na Tabela 2 estão contidos os valores de concentração de COT e porcentagem de COT inerte obtidos nos testes para os efluentes bruto e pós-flotação.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de COT inerte para os efluentes bruto e pós-flotação.

Parâmetros	Efluente bruto	Efluente pós-flotação
COT efluente (mg/L)	1183	1119
COT inicial (mg/L)	406,7	402,2
COT final (mg/L)	19,6	19,3
COT glicose (mg/L)	19,1	19,1
COT inerte (%)	2,8%	2,6%

A diferença entre os valores de COT do efluente e COT inicial é devido à diluição do efluente empregada na montagem dos reatores.

Observa-se que as porcentagens de COT inerte a processos de degradação biológica aeróbios são bastante baixas para os dois efluentes avaliados. Aproximadamente 3% do COT de ambos os efluentes, o que equivale a 33 mg/L para o efluente bruto e 28 mg/L para o efluente pós-flotação, são constituídos de matéria orgânica refratária. Esses valores podem ser considerados baixos, principalmente se comparados com a porcentagem de DQO inerte de outros efluentes, como, por exemplo, efluente de indústria de papel e celulose (20%) (EREMEKTAR *et al.*, 1998) e de abatedouro de frango (10%) (BABUNA *et al.*, 1999), e ratificam a alta biodegradabilidade dos efluentes.

Distribuição de massa molar

A Figura 2 mostra os resultados de distribuição de massa molar para os efluentes bruto e pós-flotação.

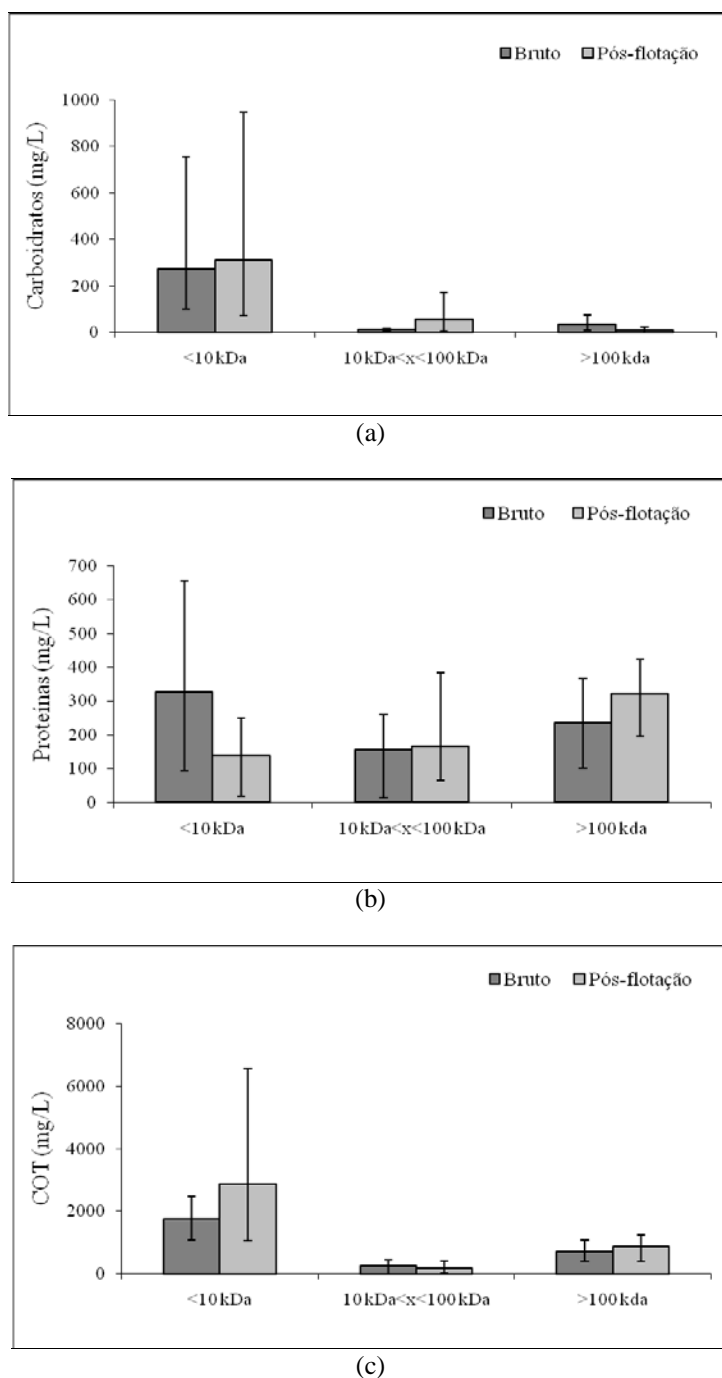


Figura 2: Concentrações de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) DQO das frações de massa molar menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa dos efluentes bruto e pós-flotação

Os resultados apontam para uma distribuição de massa molar semelhante para ambos efluentes com predominância de compostos com massa molar menor que 10 kDa. Uma vez que a cinética de degradação de moléculas de baixa massa molar é favorecida (SONNENBERG *et al.*, 1995), pode-se concluir que a maior parte dos constituintes dos efluentes é rapidamente biodegradável, o que mais uma vez aponta para a viabilidade da aplicação de tratamentos biológicos para os efluentes em questão.

Observa-se uma elevada concentração de proteínas (médias de 720 mg/L e 630 mg/L para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente) e carboidratos (médias de 323 mg/L e 379 mg/L para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente), o que se deve à perda de produtos e matérias primas no efluente devido às operações de lavagem e descarte. A distribuição de massa molar das proteínas é mais homogênea entre as três

faixas avaliadas (<10 kDa, entre 10 e 100 kDa e >100 kDa), enquanto carboidratos e COT se concentram na faixa menor que 10 kDa.

Ao contrário do esperado, as concentrações de lipídeos encontradas para ambos os efluentes foram muito baixas (dados não apresentados). Isso pode estar relacionado ao fato de as amostras serem pré-filtradas em filtro com abertura de 0,45 µm antes de serem alimentadas na célula de ultrafiltração. Dessa forma, provavelmente as gorduras, que não são solúveis, ficaram retidas no filtro.

CONCLUSÕES

Ambos os efluentes avaliados apresentaram elevada concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, DBO e COT, e de sólidos e nutrientes. A elevada biodegradabilidade dos efluentes indicada pela alta relação DBO/DQO pôde ser confirmada através dos testes de biodegradabilidade e COT inerte. Ressalta-se que a remoção de gorduras no sistema de flotação com ar comprimido se mostrou um método eficaz para a melhora da taxa de biodegradação. Os resultados da distribuição de massa molar mostram a predominância de compostos de baixa massa molar, que geralmente possuem cinética de degradação rápida. Esses resultados mostraram também que grande parte dos efluentes é constituída de proteínas e carboidratos provenientes, provavelmente, da perda de matérias primas e produtos.

Os resultados obtidos na etapa de caracterização proporcionaram uma melhor compreensão das propriedades e do comportamento sob a ação da degradação biológica dos efluentes. Esses resultados são essenciais para as etapas de concepção, projeto e operação de sistemas de tratamento mais eficientes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, v. 81, n. 5, p. 499-505, 2009.
2. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed.. Washington: APHA, 2005.
3. BABUNA, F. G.; ÇEKYAY, E.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Pollution loads and inert COD in the laying chicken industry. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 207-213, 1999.
4. CHIPASA, K. B.; MECHZYKA, K. Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes. *Industrial Microbiology Biotechnology*, v. 33, p. 635-645, 2006.
5. DANALEWICH, J. R.; PAPAGIANNIS, T. G.; BELYEA, R. L.; TUMBLESÓN, M. E., RASKIN, L. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices and potential for biological nutrient removal. *Water Research*, v. 32, p. 3555-3568, 1998.
6. EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Gado de Leite. Página corporativa disponível em <http://www.cnpgl.embrapa.br/>.
7. DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2583-2595, 2005.
8. DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, P. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
9. EREMEKTAR, G.; BABUNA, F. G.; ORHON, D. Inert COD fractions in two-stage treatment of a pulp and paper mill effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, p. 7-14, 1998.
10. GERMILI, E., ORHON, D., ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 1077-1086, 1991.
11. JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. 4 ed. Rio de Janeiro: Segrac, 2005. 932 P.
12. LOWRY, O. H.; ROSENBOUGH, N. J.; FARR, R. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265-275, 1951.

13. MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.
14. MAGANHA, M. F. B. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. São Paulo: CETESB, 95p., 2006.
15. POSTMA, T.; STROES, J. A. P. Lipid screening in clinical chemistry. *Clinica Chimica. Acta*, v. 22, p. 569-578, 1968.
16. OECD. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph N° 98, 1995
17. SONNENBERG, L. B.; WIMER, P.; ARD, T. A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1995, *Tappi. Anais...* Atlanta: Tappi Press, 1995, p. 219-231.