



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE ACADÊMICA
COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

Andréa Cavalcante Vilar

**UTILIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO EM COLUNA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA
LÁCTEA**

Recife

2009

Andréa Cavalcante Vilar

**UTILIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO EM COLUNA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA
LÁCTEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em **Desenvolvimento de Processos Ambientais**.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Informática, Modelagem e Controle de Processos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Christine Lamenha Luna Finkler

Recife

2009

V697u

Vilar, Andréa Cavalcante

Utilização da flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria láctea / Andréa Cavalcante Vilar ; orientador Christine Lamenha Luna Finkler, 2009.

74 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Pernambuco. Pró-reitoria Acadêmica. Coordenação Geral de Pós-graduação. Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2009.

1. Flotação. 2. Resíduos industriais. 3. Eliminação de resíduos.
I. Título

CDU 628.16

Vilar, Andréa Cavalcante

Utilização da flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria láctea. Recife, 2009. 74p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

1. Flotação 2. Indústria láctea 3. Tratamento de efluentes. I. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Centro de Ciências e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

ANDRÉA CAVALCANTE VILAR

**UTILIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO EM COLUNA PARA O TRATAMENTO
DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA LÁCTEA**

Dissertação apresentada à Universidade Católica de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

APROVADA em: 13/02/2009

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. **Carlos Adolpho Magalhães Baltar** – UFPE
Examinador Externo

Prof. Dr. **Valdemir Alexandre dos Santos** – UNICAP
Examinador Interno

Prof^a. Dr^a. **Christine Lamenha Luna Finkler** – UNICAP
Orientadora

**Recife
2009**

“O que ocorre com a terra recairá sobre os filhos da terra. O homem não tramou os tecidos da vida; ele é simplesmente um de seus fios. Tudo o que fizer ao tecido, fará a si mesmo”.

Chefe Seattle, 1854.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais na pessoa de seu coordenador, secretário, professores e demais funcionários.

À Prof^a. Dr^a. Christine Lamenha Luna Finkler, pela oportunidade concedida, apoio e disponibilidade a mim dedicada no decorrer do curso de mestrado.

Aos colegas de curso e laboratório.

As alunas de iniciação científica Arlem, Caroline e Camila.

À Indústria de laticínios que gentilmente forneceu o efluente.

A Rogério e Flávio, da Clariant, pelo fornecimento do coagulante e pela atenção dispensada.

Ao professor José Edson Gomes de Souza e a Clécio Gomes dos Santos, pelo auxílio nas análises de potencial zeta.

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

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1	19
1.1 Introdução	19
1.2 Revisão da Literatura	21
1.2.1 Efluente Lácteo	22
1.2.2 Indústrias de Laticínios em Pernambuco	24
1.2.3 Tratamento de Efluentes	26
1.2.3.1 Flotação	28
1.2.3.1.1 Flotação em Coluna	30
1.2.3.1.2 Cinética da Flotação	32
1.2.3.1.3 Flotação no Tratamento de Efluentes Líquidos	32
1.2.4. Potencial Zeta	34
1.2.5. Hidrofobicidade	37
1.3 Objetivos	39
1.3.1 Objetivo Geral	39
1.3.2 Objetivos Específicos	39
1.4 Referências Bibliográficas	40
CAPÍTULO 2	
Caracterização de efluente lácteo sintético visando seu tratamento por floculação/sedimentação ou flotação	44
Resumo	44
2.1 Introdução	45
2.2 Material e Métodos	46
2.2.1 Efluente Sintético	46
2.2.2 Observação Visual da Formação dos Flocos	46

2.2.3 Determinação da Condição Ótima de Flocculação	47
2.2.4 Determinação da Curva de Sedimentação	47
2.2.5 Caracterização da Suspensão Flocculenta	48
2.2.5.1 Densidade Média dos Flocos e Fração Volumétrica do Fluido	48
2.2.5.2 Diâmetro Médio dos Flocos	48
2.2.6. Ensaio de Flotação	49
2.3 Resultados e Discussão	49
2.3.1 Condição de Melhor Desempenho de Flocculação do Efluente Sintético	49
2.3.2 Curva de Sedimentação	50
2.3.3 Caracterização da Suspensão Flocculenta	50
2.3.4. Ensaio de Flotação	51
2.4 Conclusões	51
2.5 Referências Bibliográficas	52
CAPÍTULO 3	
Coluna de Flotação Aplicada ao Tratamento de Efluente Lácteo Industrial	54
Resumo	54
3.1 Introdução	55
3.2 Material e Métodos	56
3.2.1 Coleta e Acondicionamento do Efluente	56
3.2.2 Caracterização Físico-Química do Efluente	57
3.2.3 Teste de Flocculação	57
3.2.4 Ensaio de Flotação	57
3.2.5. Ensaio de Hidrofobicidade	59
3.2.6. Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula	60
3.3 Resultados e Discussão	60
3.3.1 Caracterização Físico-Química	60
3.3.2 Observação Visual da Formação dos Flocos	61
3.3.3 Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula.....	61
3.3.4 Ensaio de Flotação.....	62
3.4 Conclusões	72
3.5 Referências Bibliográficas	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação esquemática de uma coluna de flotação	31
Figura 1.2	Esquema geral do tratamento de efluentes através da flotação	33
Figura 1.3	Partículas negativamente carregadas e suas forças de atração e de repulsão.....	35
Figura 1.4	Vaiiação do potencial zeta com a distância à superfície de uma partícula carregada	36
Figura 2.1	Determinação da condição de melhor desempenho de floculação do efluente sintético.....	49
Figura 2.2	Curva de sedimentação do efluente sintético floculado na condição de pH 4,0	50
Figura 3.1	Dimensões da coluna de flotação	58
Figura 3.2	Coluna de flotação utilizada nos experimentos: (a) compressor; (b) rotâmetro; (c) coluna de flotação contendo o efluente lácteo.....	58
Figura 3.3	Valores de potencial zeta em função do pH.....	62
Figura 3.4	Distribuição de tamanhos das partículas do efluente soro de queijo (coleta 1).....	62
Figura 3.5	Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	64
Figura 3.6	Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	64
Figura 3.7	Valores preditos <i>versus</i> valores observados para a variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	65
Figura 3.8	Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	66
Figura 3.9	Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	66
Figura 3.10	Valores preditos <i>versus</i> valores observados para a variável percentual	

	de remoção de DQO (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	67
Figura 3.11	Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	67
Figura 3.12	Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	68
Figura 3.13	Valores preditos <i>versus</i> valores observados para a variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$).....	68
Figura 3.14	Resultados de hidrofobicidade das suspensões do efluente lácteo em função do pH.....	70
Figura 3.15	Valores de percentual de remoção de DQO em função do tempo (pH 5,0; vazão de ar de 1.362mL/min; DQO inicial de $123.320 \pm 16.502 \text{ mgO}_2/\text{L}$; floculante catiônico Bozefloc C 630).....	71
Figura 3.16	Determinação da constante cinética para a flotação em coluna operando em batelada (vazão de ar de 1.362 mL/min; DQO inicial de $124.942 \pm 14.744 \text{ mgO}_2/\text{L}$; floculante catiônico Bozefloc C 630).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) para diferentes tipos de águas residuárias	22
Tabela 1.2	Operações usualmente empregadas para os diferentes tipos de contaminantes existentes nos efluentes industriais	27
Tabela 2.1	Composição do leite em pó (Retirado do rótulo da embalagem)	46
Tabela 2.2	Determinação da densidade média dos flocos e da fração volumétrica do fluido.....	51
Tabela 3.1	Planejamento experimental utilizado nos ensaios de flotação em coluna	59
Tabela 3.2	Resultados de caracterização físico-química do efluente.....	61
Tabela 3.3	Parâmetros da análise de variância para o percentual de remoção de DQO de acordo com o tempo de flotação	69

LISTA DE SÍMBOLOS

p/v	peso por volume
v/v	volume por volume
%	porcentagem
k	constante de permeabilidade do meio
k_c	constante cinética
C_p	concentração de partículas
dC_p	derivada da concentração de partículas
dt	derivada do tempo
n	ordem da reação
$R(\%)$	eficiência de recuperação dos sólidos
A_i	absorbância da amostra antes da sedimentação
A_f	absorbância do sobrenadante após a sedimentação
V_f	volume de floco centrifugado
V_{sob}	volume do fluido sobrenadante
ρ_{fl}	densidade média dos flocos
ε_f	fração volumétrica de fluido
V_t	volume total de suspensão
D_{fl}	diâmetro médio dos flocos
β	parâmetro que depende da porosidade para sistemas particulados expandidos
μ_f	viscosidade do fluido
v_s	velocidade de sedimentação calculada à taxa constante
ρ_f	densidade do fluido
g	aceleração gravitacional
ζ	potencial zeta
η	viscosidade cinemática
v_e	velocidade de deslocamento
D	constante dielétrica do meio líquido
E	campo elétrico
v	mobilidade eletroforética
ΔG	variação da energia livre por unidade de área
γ_{GL}	tensão interfacial gás-líquido

θ	ângulo de contato entre a superfície do sólido e a bolha de gás
H	grau de hidrofobicidade
I	absorbância inicial da suspensão
R	absorbância residual da suspensão

LISTA DE ABREVIATURAS

HCl	Ácido Clorídrico
pH	Potencial hidrogeniônico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
ANA	Agência Nacional de Águas
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
EF	Eletro-flotação
IAF	Flotação por Ar Disperso
ASH	Pulverizador de Ar Hidrociclone
CAF	Flotação por Cavitação
OMS	Organização Mundial da Saúde
NPCIAMB	Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais
APHA	American Public Health Association

RESUMO

Os principais impactos ambientais causados pelas indústrias de laticínios estão relacionados ao lançamento dos efluentes líquidos, geralmente sem nenhum tipo de controle ou tratamento. O efluente lácteo é caracterizado pelo elevado teor de matéria orgânica, sendo de fundamental importância a implementação de técnicas de tratamento eficazes e de baixo custo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de uma coluna de flotação operando em batelada para o pré-tratamento de um efluente lácteo. A primeira etapa consistiu em investigar os processos de floculação/sedimentação e flotação de um efluente lácteo sintético em seu ponto isoelétrico. Este foi preparado pela adição de leite em pó à água, sob agitação mecânica, de maneira a obter-se uma suspensão homogênea. Foi utilizada uma concentração de leite de 6,5% (p/v), visando simular as características de um efluente real. A condição ótima de floculação foi determinada através do teste de jarro pela adição de uma solução aquosa de HCl na proporção de 1:10 (v/v). Testes de sedimentação da suspensão na condição ótima de floculação foram realizados em duplicata por meio da observação do deslocamento da altura de flocos em função do tempo. A densidade dos flocos foi avaliada por meio da técnica de centrifugação e o diâmetro dos flocos foi determinado de acordo com equações que descrevem a fluidodinâmica de sistemas floculentos. O ensaio de flotação foi realizado em uma coluna operando em batelada. A condição ótima de floculação foi observada a pH 4,0, sendo obtida uma eficiência de recuperação dos flocos de 88% no teste de jarro. Os ensaios de sedimentação demonstraram que após cerca de 15 minutos os flocos já atingiam a região de compactação, sendo observada uma estabilização da altura do sedimento. A velocidade máxima de sedimentação observada foi semelhante para ambos os experimentos, com valores de 0,97 cm/min e 0,84 cm/min. A densidade e o diâmetro médio dos flocos foram de $1,016 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$ e 275 μm , respectivamente, e o percentual de recuperação dos sólidos foi de 93%, demonstrando a eficiência do processo de floculação/sedimentação para o tratamento primário de efluente lácteo sintético floculado. Por outro lado, a flotação não foi satisfatória, sendo observada a sedimentação dos flocos na coluna de flotação. Na segunda etapa do trabalho foi utilizado um efluente lácteo industrial (soro de queijo), obtido de uma pequena indústria localizada no Agreste pernambucano. A caracterização físico-química do efluente foi realizada em termos do teor de proteínas, cinzas, lipídios, carboidratos e pH. O efluente apresentou aproximadamente 5 g/100mL de carboidratos, 0,8 g/100mL de proteínas e 0,6 g/100mL de lipídios e um pH igual a 5,0. Não foi possível a observação visual de formação de flocos variando-se o pH da suspensão entre 2,5 e 5,5. Um

planejamento fatorial foi empregado para avaliar a eficiência da coluna de flotação na remoção da DQO do efluente, tendo como variáveis o pH e a vazão de ar do sistema. A máxima remoção de DQO (70%) foi atingida para uma vazão de ar de 1.362 mL/min, enquanto que o pH não apresentou-se como uma variável significativa. A eficiência de flotação atinge 76% na presença de um flocculante catiônico a uma concentração de 0,1%. O efluente apresentou baixa hidrofobicidade, ponto isoelétrico a pH 4,0 e diâmetro médio de partícula de 0,43 μm . Os dados experimentais foram ajustados de maneira satisfatória a um modelo cinético de primeira ordem.

Palavras-Chave: Flotação, indústria láctea, tratamento de efluentes

ABSTRACT

The main environmental impacts caused by the dairy industries are related to discharge of liquid effluents, usually without any kind of control or treatment. The dairy effluent is characterized by high content of organic matter, being important the implementation of techniques for its effective treatment and low cost. This study aims to evaluate the performance of a flotation column operating in batch for the pre-treatment of a dairy effluent. The first step was to investigate the processes of flocculation / sedimentation and flotation of a synthetic dairy effluent in the isoelectric point. This was prepared by the addition of milk powder to water under mechanical stirring, to obtain a homogeneous suspension. It was used a milk concentration of 6.5% (w/v), aiming simulate the characteristics of a real effluent. The optimal condition of flocculation was determined using a jar test by the addition of an aqueous solution of HCl 1:10 (v/v). Settling tests using the flocculated suspension were performed in duplicate through the observation of the displacement of flocs along the time. Flocs density was evaluated through centrifugal technique and the flocs diameter was determined according equations that describe the flocculent systems fluidodynamic. Flotation test was carried out in a column operating in batch. The optimal condition of flocculation was observed at pH 4.0, with a flocs recovery efficiency of 88% in the jar test. Settling tests showed that after 15 minutes flocs had already reached the compactation region, being observed a stabilization of the sediment height. Settling maximum velocity was similar for both experiments, with values of 0.97 cm/min and 0.84 cm/min. Density and flocs diameter were $1,016 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$ and 275 μm , respectively, and the solids recovery efficiency was 93%, demonstrating the efficiency of the flocculation/sedimentation process for primary treatment of a flocculated synthetic dairy effluent. Moreover, flotation was not satisfactory, with a effluent sedimentation in the flotation column. In the second stage of work was used an industrial dairy effluent (obtained from cheese processing) from a small industry located in the agreste region of Pernambuco State. Physical-chemical characterization of effluent was made to determine the contents of protein, ash, lipids, carbohydrates and pH. The effluent had approximately 5 g/100mL carbohydrates, 0.8 g/100mL of proteins and lipids of 0.6 g/100mL and pH 5.0. The visual observation of flocs formation in the range pH 2,5 to pH 5,5 was not possible. A factorial design was used to evaluate the efficiency of the flotation column to remove the COD content, and the variables investigated were pH and air flow. The maximum removal of COD (70%) was achieved for an air flow of 1.362 mL/min, while pH was not statistically significant. Flotation efficiency reaches 76% in the presence of a flocculating agent in a concentration of 0.1%. The effluent

showed low hydrophobicity, isoelectric point at pH 4.0 and mean particle diameter of 0.43 μm . Experimental data were fitted satisfactorily to a first-order kinetic model.

Keywords: Flotation, dairy industry, wastewater treatment.

CAPÍTULO 1

1.1. Introdução

Os efluentes de laticínios lançados nos cursos d'água provocam danos ambientais graves devido ao alto teor de matéria orgânica destes resíduos. A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de um litro de soro de leite pode variar de 30.000 a 60.000 mg O₂, tornando-os altamente poluentes em consequência do elevado consumo do oxigênio dissolvido da água.

Para um laticínio se adequar aos padrões da legislação ambiental, faz-se necessário que algumas medidas sejam tomadas, como a redução dos efluentes líquidos gerados no beneficiamento do leite e seus derivados bem como o seu tratamento, visando à minimização do impacto ambiental provocado por este tipo de atividade industrial. A água de lavagem sozinha é responsável por sérios danos ambientais, ainda que haja o aproveitamento de todo o soro. (MOREIRA, 2007)

Caso pretenda-se lançar o efluente em um corpo hídrico receptor, o sistema deve ser planejado de forma que se atenda a Legislação Ambiental, havendo a garantia de que o efluente tratado não irá alterar a classe de enquadramento dos cursos d'água.

Se a opção for o reuso do efluente tratado para fins agrícolas, devem-se levar em consideração as características físico-químicas do efluente, como os teores de nitrogênio e fósforo, e as necessidades nutricionais das culturas sugeridas.

Apesar dos efluentes líquidos oriundos dos diversos setores de um laticínio possuírem natureza semelhante entre si, verifica-se que a sua composição depende de vários fatores como: Processos industriais em curso; Volume de leite processado; Condições e tipos de equipamentos utilizados; Práticas de redução da carga poluidora e do volume de efluentes; Atitudes de gerenciamento e da direção da indústria em relação às práticas de gestão ambiental; Quantidade de água utilizada nas operações de limpeza e no sistema de refrigeração.

A necessidade de reuso das águas residuárias, sejam industriais ou domésticas, têm motivado a pesquisa por novas e melhores alternativas tecnológicas de tratamento para o reaproveitamento de águas. Assim, avanços tecnológicos têm tornado viável a aplicação do processo de flotação para o tratamento de efluentes contendo, por exemplo, óleos, corantes, metais pesados e alto teor de matéria orgânica, como é o caso de efluentes da indústria láctea.

A indústria de laticínios em geral constitui uma importante parcela da indústria alimentícia, e sua contribuição em termos de poluição de águas receptoras é significativa sendo, portanto, necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do descarte final. A alta carga de material orgânico é típica desse tipo de efluente, e com o objetivo de encontrar tratamentos alternativos para atingir os padrões de descarte estabelecidos pela legislação, procura-se investigar o desempenho de sistemas de flotação para o seu pré-tratamento. (Puget *et al.*, 2001)

Diante deste contexto, o presente trabalho visou investigar o tratamento de efluente lácteo por meio de flotação em coluna. Numa primeira etapa foi utilizado um efluente lácteo sintético, avaliando-se os processos de floculação/sedimentação e flotação. Na segunda etapa do trabalho, um efluente lácteo industrial (soro de queijo) foi caracterizado em termos físico-químicos, sendo investigada a eficiência de seu tratamento utilizando-se uma coluna de flotação operando em batelada.

1.2. Revisão da Literatura

A preocupação com o meio ambiente e, em especial, com o uso dos recursos hídricos tem levado os órgãos de controle ambiental a revisar a legislação em vigor, estipulando limites mais rigorosos para o descarte de efluentes industriais.

Alguns órgãos ambientais foram criados no Brasil com o intuito de estabelecer e fiscalizar o descarte de efluentes, podendo ser citada a criação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 1981, um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). A resolução CONAMA Nº 357 de 17 de abril de 2005 classifica os corpos de água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Outro órgão importante é a Agência Nacional de Águas (ANA), criada no ano 2000 e vinculada ao Ministério do Meio Ambiente, tendo por finalidade supervisionar, controlar e avaliar as ações e atividades decorrentes do cumprimento da legislação federal pertinente aos recursos hídricos (BRASIL, 2000).

Visando atender à legislação e à necessidade de reuso das águas residuárias, sejam industriais ou domésticas, pesquisas por novas e melhores alternativas de tratamento de efluentes tem sido realizadas.

As impurezas contidas nos diversos efluentes são constituídas de substâncias minerais e orgânicas carregadas pela água em parte sob a forma de material não-dissolvido (substâncias sedimentáveis, em suspensão ou flutuantes), em parte sob forma dissolvida. A estas se acrescem os microrganismos, principalmente bactérias, que encontram sua alimentação na matéria orgânica. As bactérias podem produzir mau cheiro e dar origem a epidemias. Como principais tipos de efluentes podemos citar: Sólidos grosseiros em suspensão e sedimentáveis; Óleos, graxas e substâncias flutuantes análogas; Material miúdo em suspensão; Substâncias orgânicas dissolvidas, semidissolvidas e finamente divididas e efluentes contendo microrganismos patogênicos. (IMHOFF e IMHOFF, 1985).

Dentre os efluentes industriais, os originados da indústria alimentícia merecem atenção especial devido ao seu alto teor de matéria orgânica, como é o caso de efluentes da indústria láctea.

1.2.1. Efluente Lácteo

A indústria de laticínios em geral constitui uma importante parcela da indústria alimentícia, e sua contribuição em termos de poluição de águas receptoras é significativa sendo, portanto, necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do descarte final. Como pode ser observado na Tabela 1.1, a alta carga de material orgânico é típica desse tipo de efluente.

Tabela 1.1 - Valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) para diferentes tipos de águas residuárias (GLAZER e NIKAIDO, 1995)

Águas residuárias	DBO (mg/L)
Esgotos sanitários	200-600
Efluente de alimentos - enlatados	500-2.000
Efluente de cervejarias	500-2.000
Efluente de processamento de óleo comestível	15.000-20.000
Efluente de destilaria de álcool (vinhaça)	15.000-20.000
Percolado de aterros sanitários (chorume)	15.000-20.000
Efluente de matadouros (sem recuperação de resíduos)	30.000
Efluente de laticínios (sem recuperação de soro de queijo)	40.000-48.000

Os principais impactos ambientais ocasionados pelas indústrias de laticínios estão relacionados ao lançamento dos efluentes líquidos, incluindo águas de lavagem de equipamentos e piso, como também a geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas, geralmente sem nenhum controle ou tratamento. Os resíduos sólidos incluem embalagens e bombonas plásticas, embalagens de papelão, lixo doméstico, e em menor quantidade, metais e vidros que podem significar perdas econômicas e agressões ao meio ambiente. Em geral, são utilizadas as grades simples como tratamento primário para remoção de sólidos grosseiros e desarenadores para remoção da areia proveniente das operações de lavagem na plataforma de recepção. As gorduras em estado livre são retiradas através de caixas comuns de gorduras e, quando há formação de emulsão, esta deve ser quebrada pela adição de produtos químicos e utilização de flotação (MACHADO *et al.*, 2001).

Segundo Domingues *et al.* (1999), entre os principais efluentes do setor de laticínios encontra-se o soro de queijo, traduzindo-se no líquido obtido após precipitação da caseína do leite. A produção de queijo é responsável pela geração de grande quantidade de efluente, constituindo num grave problema ambiental devido à sua elevada carga orgânica e difícil biodegradabilidade. A DQO do soro de queijo chega a atingir 60.000 mgO₂/L, impossibilitando a sua incorporação em qualquer processo de tratamento tradicional de efluentes. Com o avanço da tecnologia, a fabricação de queijo passou de um processo tradicional, onde as pequenas quantidades de soro produzidas eram despejadas nos campos ou usadas como ração alimentar, para um processo industrial, onde são produzidos diariamente milhares de litros de soro, cuja disposição é agravada por tão elevada produção. Urge, assim, encontrar uma solução para a enorme quantidade de soro produzida por esta indústria alimentícia.

A quantificação da vazão ou volume de águas residuárias geradas em laticínios depende fundamentalmente de uma caracterização prévia dos produtos obtidos e das formas de processamento empregadas. Segundo Matos (2005), a vazão das águas residuárias provenientes destas indústrias é dependente do período do dia e do tipo de atividade executada e, de uma forma geral, a determinação da vazão de águas residuárias em agroindústrias pode ser obtida diretamente em pontos de lançamento. Pode-se ainda estimar a vazão e o volume dos efluentes tomando-se por base o consumo de água no processo de produção, incluindo-se águas usadas na lavagem de pisos e maquinário (MACHADO *et al.*, 1999; MATOS, 2005).

Segundo Strydom *et al.* (1997), o valor da relação entre a vazão de efluentes líquidos e a vazão de água consumida pelos laticínios costuma situar-se entre 0,75 e 0,95. Em planos de controle ambiental apresentados à Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), o valor desse mesmo coeficiente varia entre 0,89 e 0,96.

No processamento do leite para consumo, as operações geradoras de águas residuárias são a lavagem e desinfecção de equipamentos como pasteurizador, embaladeira, tubulações e outros; Quebra de embalagens contendo leite; Perda nas enchedeiras e lubrificação dos transportadores. Em média, produz-se cerca de 3,25 litros de água residuária para cada litro de leite processado. Tem-se, em média, a geração de 2,0 kg ou mais de DBO por cada 1.000 kg de leite processado. (MATOS, 2005).

Na produção de queijos, o leite desnatado ou puro é submetido a um processo de coagulação com a adição de enzimas como a renina, por exemplo. Após a coagulação, a emulsão é quebrada, obtendo-se uma parte sólida (coágulo) e uma parte líquida (soro), esta

se constituindo no resíduo que causa maior preocupação pela significativa carga orgânica que detém.

Para cada litro de leite utilizado na fabricação de queijo são gerados de 0,6 a 0,9 litro de soro ou, de outra forma, para cada quilo de queijo produzido gera-se cerca de 27-55 kg de soro. Na produção de queijos gera-se entre 3 e 4 litros de água residuária para cada litro de leite processado, além de mais 5 a 10 litros de soro para cada quilo de queijo produzido (MATOS, 2005).

As águas residuárias da queijaria possuem, além de soro, coágulos, leite diluído (cuja matéria orgânica contém compostos protéicos, gordurosos e carboidratos), materiais sólidos flutuantes (principalmente graxas), produtos químicos ácidos e alcalinos, detergentes e desinfetantes. O seu pH é mais baixo do que no processamento do leite e do creme, devido à produção do ácido láctico pelos microrganismos (BRAILE e CAVALCANTE, 1993).

As águas residuárias podem conter também diversas substâncias usadas para a limpeza de equipamentos e utensílios na fábrica, como os alcalinos, os fosfatos, os ácidos, os tensoativos e os complexantes. Entre os principais agentes alcalinos utilizados, destaca-se o hidróxido de sódio, que apresenta um pH próximo a 13 quando em solução a 1%. Já entre os agentes ácidos inorgânicos estão os ácidos nítrico, fosfórico e clorídrico. Dentre os sanitizantes químicos mais usados em laticínios estão os compostos à base de cloro, iodo, amônia quaternária, peróxido de hidrogênio e outros (MATOS, 2005).

O lançamento de águas residuárias agroindustriais nos corpos hídricos, sem tratamento prévio, gera diversos impactos ambientais, como a elevação da DBO da água (o que provoca diminuição do oxigênio dissolvido no meio), alteração da temperatura e aumento da concentração de sólidos suspensos (aumento da turbidez), eutrofização dos corpos hídricos e proliferação de doenças veiculadas pela água. O soro de leite, quando despejado junto com os demais resíduos líquidos de laticínios, pode significar a duplicação do sistema de tratamento (MATOS, 2005).

1.2.2. Indústrias de Laticínios em Pernambuco

A indústria de laticínios está presente, em maior ou menor escala, em todos os Estados brasileiros. A maior concentração se verifica nos estados onde a produção de leite e o consumo de laticínios são mais desenvolvidos. Assim sendo, Minas Gerais possuía, em 2001, 34,16% dos estabelecimentos; São Paulo - 13,93%; Goiás - 10,16%; Paraná - 8,03%;

Rio Grande do Sul - 5,95% e Rio de Janeiro - 3,52% (INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO INTEGRADO DE MINAS GERAIS, 2003).

Em Pernambuco, as produções de leite e seus derivados constituem um dos principais suportes econômicos nas microrregiões do Vale do Ipojuca, Vale do Ipanema e Garanhuns, além de manter uma importância relativa nos pólos de produção de leite e lácteos estabelecidos na Zona da Mata, Sertão do São Francisco, Sertão do Araripe e Sertão do Pajeú. É uma atividade econômica de grande importância e em crescimento. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção subiu de 266,1 milhões de litros anuais, em 1999, para 360,2 milhões em 2001, sendo a cidade de Garanhuns responsável por 80% da produção. O Programa de Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Leite do Governo de Pernambuco estabeleceu como metas o aumento do faturamento em 20% das indústrias de laticínios, sendo 5% em 2005, 10% em 2006 e 5% em 2007, o aumento de 15% no faturamento dos produtores de leite em três anos, o aumento de 30% no volume de leite resfriado na fazenda até 2007, o aumento de 15% da produtividade de leite por vaca e o aumento de empresas formais produtoras de leite em todo Estado (SEBRAE, 2007).

De acordo com uma notícia publicada em 07/03/07 (Governo de Pernambuco, 2007), a empresa Parmalat do Brasil S.A.[®] espera investir R\$ 12 milhões na modernização da fábrica localizada em Garanhuns, sendo R\$ 10 milhões utilizados em novas tecnologias e maquinário para a produção de leite e outros R\$ 2 milhões para a recuperação do núcleo de produção de iogurte, também em Garanhuns. Atualmente, Pernambuco é responsável por 1,8% da produção nacional de leite comercializado por esta empresa.

Investimentos do Governo incluem ainda o incentivo aos pequenos produtores de leite. A produção de leite e seus derivados, especialmente o queijo, é uma atividade econômica de grande importância para Pernambuco. O projeto de desenvolvimento da cadeia produtiva no agreste do Estado tem como público alvo 275 produtores de leite e 25 empresas de laticínios, organizados em sindicatos rurais, cooperativas e associações do setor, localizados na região do Agreste e coordenado pela Unidade de Negócios do Sebrae em Garanhuns (SEBRAE, 2007). Dados de 2005 revelam que a agropecuária pernambucana, onde está incluída a pecuária leiteira, representa 8% na economia estadual, sendo cerca de 14 mil pequenos e médios produtores de leite em Pernambuco (GOVERNO DE PERNAMBUCO, 2007).

1.2.3. Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes industriais envolve processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE *et al.*, 2000).

A Tabela 1.2 ilustra os tipos de tratamento utilizados de acordo com os diferentes contaminantes presentes nos efluentes industriais.

Dentre os processos de tratamento primário destacam-se os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação dos resíduos. Esses métodos correspondem à transferência dos resíduos para uma nova fase, predominando mecanismos de ordem física (DI BERNARDO, 1993).

Quando o efluente a ser tratado contém partículas finas (suspensões coloidais) que apresentam grande estabilidade devido a sua pequena dimensão e a existência de cargas superficiais que promovem a sua repulsão, os métodos físicos de separação somente não são efetivos. Um dos métodos utilizados para desestabilizar essas suspensões é a coagulação através da adição de produtos químicos, que aumentam a velocidade de sedimentação das partículas como agentes de precipitação (IMHOFF e IMHOFF, 1985).

O tratamento secundário remove uma parte significativa do material orgânico em suspensão fina (DBO em suspensão) não removida no tratamento primário, e parte do material orgânico na forma de sólidos dissolvidos (DBO solúvel). Pode ser usada a filtração biológica, lodos ativados, lagoas de estabilização, tratamento por escoamento superficial ou sistemas de tratamento em áreas alagadas ("wetlands"). Neste tipo de tratamento, o material orgânico é utilizado como nutriente por meio de transformações bioquímicas proporcionadas pelos microrganismos, como bactérias, protozoários e fungos. A eficiência obtida na remoção de poluentes no tratamento secundário depende mais do sistema utilizado e de detalhes de dimensionamento e projeto do que no tratamento primário. Entretanto, pode-se considerar que, de forma geral, a remoção de DBO e de bactérias coliformes deve ocorrer na faixa de 60 a 99% (MATOS, 2005).

Tabela 1.2 – Operações usualmente empregadas para os diferentes tipos de contaminantes existentes nos efluentes industriais (METCALF e EDDY, 1991)

Contaminantes	Operação ou Tratamento
Sólidos suspensos	<ul style="list-style-type: none"> - Gradeamento - Remoção de areia - Sedimentação - Filtração - Coagulação / Sedimentação
Orgânicos biodegradáveis	<ul style="list-style-type: none"> - Lodos ativados - Filtros biológicos
Orgânicos voláteis	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Stripping</i> - Tratamento de gás <i>pós-stripping</i> - Adsorção por carvão
Patogênicos	<ul style="list-style-type: none"> - Cloração - Cloreto de Bromo - Ozonização - Radiação UV
Nutrientes (Nitrogênio)	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrificação e desnitrificação com culturas em suspensão ou filme fixo - <i>Stripping</i> de amônia - Troca iônica - Cloração
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> - Adição de sais metálicos - Coagulação / Sedimentação com sal - Remoção biológica - Remoção química-biológica
Orgânicos refratários	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção por carvão - Ozonização
Metais Pesados	<ul style="list-style-type: none"> - Precipitação química - Troca iônica
Sólidos orgânicos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> - Troca iônica - Osmose reversa - Eletrodialise

O tratamento terciário objetiva a remoção de poluentes específicos, como nitrogênio, fósforo, metais pesados, outras substâncias tóxicas ou compostos não biodegradáveis, agentes patogênicos ou ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário, sendo, por isso, geralmente utilizados processos químicos ou físico-químicos de remoção. Entretanto, com o maior conhecimento de sistemas solo-planta como reatores, altamente eficientes na remoção de sólidos dissolvidos e de agentes patogênicos das águas residuárias, o emprego de sistemas alternativos, de baixo custo de operação e manutenção começaram a ser implantados, notadamente em locais onde a disponibilidade de área para implantação do sistema de tratamento não seja

problema. Com isso, importantes resultados têm sido obtidos sob o ponto de vista de minimização dos riscos de eutrofização de mananciais de água (MATOS, 2005).

1.2.3.1. Flotação

A flotação é um processo de separação onde as partículas presentes na suspensão são recuperadas pela adesão das mesmas a bolhas de gás (geralmente ar). Ao contrário do que ocorre na sedimentação gravitacional, o agregado (definido como agregado bolha-partícula) possui densidade menor que a densidade da suspensão. Este agregado ascende na fase aquosa permitindo, assim, a separação da partícula.

Sua utilização teve início no século passado e possui aplicação clássica no beneficiamento de minérios. Neste caso, a recuperação de espécies sólidas existentes em suspensões não homogêneas é baseada nas diferentes capacidades das partículas em suspensão de se aderirem às bolhas, permitindo uma separação seletiva. A técnica mostra-se particularmente vantajosa em relação aos métodos tradicionais, quando a diferença entre as fases contínua e particulada é reduzida, como ocorre no tratamento de emulsões e suspensões flocculentas.

O processo é baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de ar e a fase dispersa, que serão denominadas genericamente de partículas (flocos no caso de efluente floculado). Como a densidade do ar é menor do que a densidade das partículas é de se esperar que as bolhas ascendam na massa líquida promovendo a ocorrência do contato (choque) bolha-partícula, sendo este conjunto carregado para superfície onde são recuperadas (LUNA, 2004).

Uma série de produtos químicos que podem induzir ou melhorar a separação seletiva das espécies. Estes reagentes são comumente classificados como segue (LUNA, 2004):

- a) Coletores: substâncias químicas utilizadas com o objetivo de provocar uma hidrofobização nas partículas presentes na polpa de flotação, possibilitando sua aderência às bolhas de ar e aumentando a eficiência de coleta.
- b) Ativadores: Substâncias conhecidas como ativadores são adicionadas à polpa de flotação com o objetivo de propiciar uma melhor adsorção do coletor na superfície destas partículas.
- c) Depressores ou Inibidores: substâncias que evitam a adsorção do coletor a determinada espécie, permitindo uma coleta seletiva. Formam um dos mais importantes grupos de compostos químicos usados na flotação de minérios.
- d) Reguladores: a eficiência da maioria dos processos de separação por flotação depende consideravelmente do pH da suspensão. Compostos que modulam o ambiente da flotação através da regulação do pH são denominados de reguladores.

- e) Espumantes: substâncias tensoativas heteropolares que adsorvem na interface ar-água. Sua ação na fase líquida da polpa de flotação eleva a resistência mecânica das bolhas de ar, favorecendo a dispersão das bolhas e diminuindo a coalescência. Ocorre um aumento da superfície de aderência das partículas, permitindo a formação de uma espuma estável e consistente.
- f) Floculantes: atuam na aglomeração das partículas, possibilitando a formação de agregados mais susceptíveis a serem separados por flotação. Em geral, são substâncias de alto peso molecular, sintéticas ou naturais.

Resultados promissores vêm sendo obtidos através da flotação por ar dissolvido (FAD) para o tratamento de efluentes de indústria de leite. Couto *et al.* (2004) observaram uma eficiência de recuperação de 98,5% para um efluente lácteo floculado após um tempo de operação de 5 minutos na operação em batelada. Na operação contínua foi possível obter uma eficiência de separação de partículas suspensas acima de 90% para uma pressão de saturação de ar de 4 atm.

Os principais tipos de sistemas de flotação existentes são: eletro-flotação, flotação por ar disperso, flotação por ar dissolvido, flotação por aspersão (*nozzle*), flotação centrífuga, flotação rápida, flotação por cavitação e flotação em coluna (RUBIO *et al.*, 2002).

Na eletro-flotação (EF), o princípio para a geração de micro-bolhas é a eletrólise de soluções aquosas com a produção de gás nos dois eletrodos. Tem aplicação na remoção de sistemas coloidais leves, tais como: emulsificação de óleo em água, íons, pigmentos, tintas e fibras. A vantagem desse processo é a clarificação da água e a desvantagem é a baixa quantidade de gás que flui por unidade de tempo, a emissão de gás hidrogênio, o custo do eletrodo e a manutenção e o volume de resíduo (sedimento) produzido.

Na flotação por ar disperso (IAF), as bolhas são formadas mecanicamente pela combinação de um agitador mecânico de alta velocidade e um sistema injetor de ar. Esta tecnologia faz uso da força centrífuga desenvolvida no processo. O gás (introduzido no topo) e o líquido se misturam completamente e, após passarem por um dispersor, múltiplas bolhas são formadas com tamanhos que variam de 700-1500µm de diâmetro. Este método, bastante conhecido no processo de flotação mineral, é também utilizado na indústria petroquímica para separação do sistema óleo-água.

Na flotação por ar dissolvido (FAD), as bolhas são formadas pela redução de pressão da água pré-saturada com ar a pressões mais altas que a atmosférica. A água supersaturada é forçada através de válvulas de agulha ou orifícios especiais, e nuvens de bolhas de 30-100 µm de diâmetro são produzidas.

A flotação por aspersão (*nozzle*) utiliza um aspirador de gás (exaustor) para extrair ar da água reciclada, que em seguida é descarregada em um recipiente de flotação (similar às máquinas convencionais de ar disperso) para desenvolver uma mistura de ar e água de duas fases. As bolhas formadas têm diâmetros que variam de 400-800 μm . As vantagens deste processo incluem baixos custos iniciais e de consumo de energia (utiliza apenas uma bomba de ar), menor manutenção e maior tempo de vida do equipamento, porque a unidade não tem partes que se movem em alta velocidade.

Na flotação centrífuga é desenvolvido um campo centrífugo e a aeração ocorre tanto pela injeção de ar quanto pelos misturadores estáticos ou *nozzles*. O tamanho médio da bolha formada varia de 100-1000 μm . O pulverizador de ar hidrociclone (ASH) pode ser classificado como a unidade de flotação centrífuga e consiste em um sistema de aeração onde o ar é pulverizado através de uma parede de um tubo poroso encamisado, havendo a formação de numerosas pequenas bolhas pelo rodaminho de alta velocidade na fase aquosa.

Na flotação rápida, a célula de flotação apresenta um grande potencial para separação sólido/líquido e líquido/líquido no processo mineral. Sua principal vantagem é a grande quantidade de gás que flui por unidade de tempo, alta eficiência e custo moderado do equipamento. Além disso, sem partes móveis, a célula de flotação rápida tem baixo consumo de potência e baixo custo de manutenção. A célula consiste de uma zona de aeração/contato, uma zona de bolha-partícula e uma zona de limpeza ou formação de espuma. O tamanho médio da bolha formada varia de 100 a 600 μm de diâmetro.

A flotação por cavitação (CAF) utiliza um aerador que extrai ar do ambiente e injeta micro-bolhas diretamente na água residuária. É utilizada em indústrias alimentícias, especialmente na indústria de laticínios, tintas e em curtumes, para remover sólidos suspensos, gorduras, óleos e graxas.

Em relação aos diferentes equipamentos de flotação existentes para tratamento de efluentes líquidos, um dos principais é a coluna de flotação.

1.2.3.1.1. Flotação em Coluna

A Figura 1.1 ilustra uma coluna típica de flotação. A coluna pode ser dividida em duas regiões principais: a de coleta e a de limpeza. A região de coleta representa a região compreendida entre o ponto de injeção de ar e o ponto de alimentação da suspensão. Nesta região ocorre a colisão entre as partículas dispersas e as bolhas, pois as partículas descendentes na suspensão entram em contato direto com as bolhas ascendentes. Se o tempo de contato for suficiente para que ocorra a adesão das partículas hidrofóbicas à

superfície da bolha, tem-se a formação do agregado bolha-partícula, responsável pela separação das espécies.

A região de limpeza está compreendida entre o ponto de alimentação e a adição da água de lavagem. Nesta região, as partículas não flotáveis que foram arrastadas pelas bolhas são forçadas a retornar à região de coleta, sob a ação da água de lavagem. O fluxo da água de lavagem, em operações contínuas, também força a suspensão alimentada a se mover descendente, evitando a contaminação do produto concentrado no topo da coluna (SANTOS, 1996).

O sistema de injeção de ar deve assegurar a distribuição homogênea das bolhas no interior da coluna e um tamanho de bolha uniforme, de forma a garantir as condições de estabilidade requeridas no processo. Usualmente, são utilizados dispersores internos, onde o ar atravessa um meio poroso.

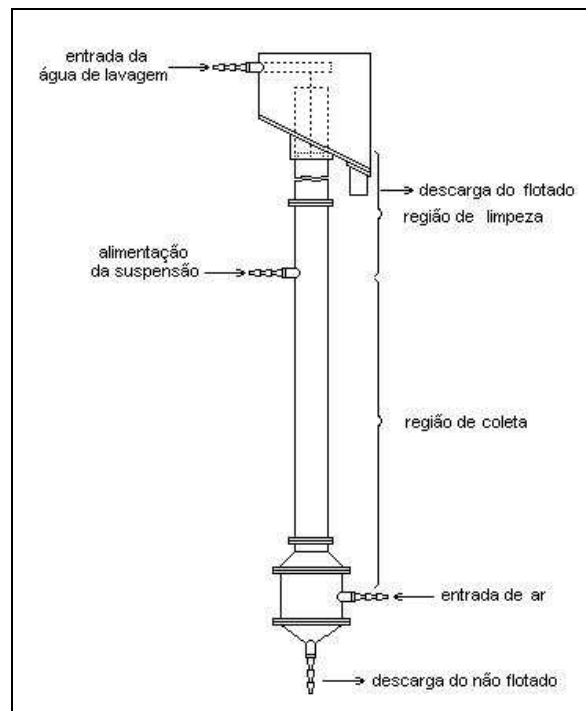


Figura 1.1 – Representação esquemática de uma coluna de flotação (LUNA, 2004)

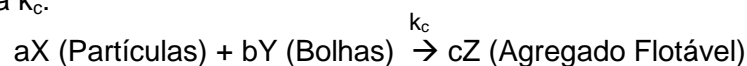
A utilização de colunas de flotação tem se intensificado ao longo dos anos, especialmente devido a uma série de vantagens, tais como (LUNA, 2004):

- (i) forma de contato entre as fases: a suspensão escoava em contracorrente com as bolhas de ar, proporcionando um contato mais eficiente entre as bolhas e as partículas;
- (ii) a adição de água de lavagem no topo da coluna possibilita o arraste das partículas hidrofílicas para o fundo, aumentando o teor do material flotado no produto de topo;

- (iii) aumento na eficiência de remoção das espécies, especialmente devido a um melhor controle do tamanho das bolhas;
- (iv) maior facilidade de controle da operação, possibilitando a automação do processo;
- (v) capazes de flotar partículas menores pela formação de bolhas de menores tamanhos;
- (vi) menores custos de investimento e de operação;
- (vii) maior capacidade de processamento por área instalada.

1.2.3.1.2. Cinética da Flotação

De acordo com Santos (1996), a cinética da flotação pode ser representada como uma reação química de constante cinética k . De maneira bastante simplificada, o processo é comparado a uma reação química na qual as partículas são “consumidas” pelas bolhas de ar, formando como produto, um agregado bolha-partícula que é retirado do sistema. Desta forma, podemos descrever a flotação de acordo com o seguinte esquema reacional de constante cinética k_c :



Conseqüentemente, para uma reação de ordem desconhecida, pode-se escrever a taxa de remoção de partículas de acordo com a Equação 1.1:

$$R = \frac{dC_p}{dt} = -k_c \cdot C_p^n \quad (1.1)$$

onde k_c é a constante cinética ou de remoção, C_p é a concentração de partículas e n é a ordem da reação.

Szatowshi (1987) verificou que a Equação 1.1 não pode ser aplicada nos casos em que a área superficial das bolhas passa a ser o fator limitante da cinética de flotação (bolhas grandes). Nas células tipo coluna, tais limites estão diretamente ligados ao tipo de injetor de ar. Se este for devidamente projetado, garantindo um tamanho de bolhas adequado e uma uniformidade na distribuição das mesmas, a abordagem é válida na descrição da cinética de flotação.

Assim como nas reações químicas convencionais, a constante k_c é um parâmetro de ajuste que mede a velocidade de remoção de espécies flotáveis sendo, na maioria dos casos, determinada experimentalmente.

1.2.3.1.3. Flotação no Tratamento de Efluentes Líquidos

No tratamento de efluentes para os quais a diferença de densidade entre as fases é pequena, como no caso de efluentes líquidos em geral, fica difícil ou mais demorada a

utilização de processos tais como a decantação ou centrifugação na separação das fases. Neste contexto, a flotação surge como alvo de grande interesse para tratamento destes efluentes.

A eficiência de remoção dependerá fundamentalmente da distribuição dos diâmetros das partículas e das condições de operação empregadas. O contato bolha-partícula é de essencial importância para a separação por flotação e, em geral, é controlado por interações hidrodinâmicas entre as mesmas (SATO *et al.*, 1980).

De uma forma geral, o tratamento de efluentes através do processo de flotação pode ser dividido em duas etapas: uma primeira etapa na qual são geradas as bolhas de ar que promovem o contato bolha-partícula e uma segunda etapa na qual é feita a separação do agregado bolha-partícula formado, levando à formação de uma corrente de efluente tratado e uma corrente concentrada em partículas. A Figura 1.2 mostra esquematicamente as etapas para o tratamento de efluentes líquidos por flotação.

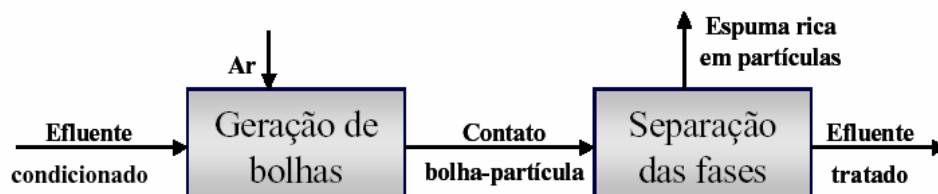


Figura 1.2 – Esquema geral do tratamento de efluentes através da flotação.

Atualmente, a flotação tem sido utilizada para a recuperação de uma grande variedade de materiais em suspensão, sejam eles de natureza mineral ou orgânica. Por exemplo, podem ser citados os processos industriais relacionados com os processamentos de alimentos e de papel, visando à remoção de óleos, gorduras, fibras e tintas.

Recentemente, têm sido desenvolvidas novas técnicas para a recuperação de minérios por flotação, incluindo-se a utilização de agentes biológicos, sendo esta técnica denominada de bioprocessamento mineral (Chen e Somasundaran, 1998). No campo da biotecnologia, a flotação é utilizada no tratamento de águas residuárias, na separação de proteínas, separação de células vegetais e de microrganismos (LUNA, 2004).

A flotação remove sólidos em suspensão e, quando em combinação com agentes coagulantes, pode remover nutrientes, principalmente o fósforo, e parcela da matéria orgânica dissolvida. A flotação proporciona, também, a redução dos teores de gases odoríferos, além de elevar o nível de oxigênio dissolvido, o que resulta num efluente de melhor qualidade (AISSE *et al.*, 2001).

Encontra aplicação no tratamento de efluentes oleosos (Metcalf e Eddy, 1991), além de ser empregada como alternativa de tratamento preliminar nas indústrias de laticínios para a remoção de gordura do efluente industrial, que poderá prejudicar o funcionamento do sistema de tratamento.

Segundo Schoenhals *et al.* (2006) as principais diferenças entre a flotação convencional de minérios e a flotação aplicada ao tratamento de efluentes são as seguintes:

- São requeridas microbolhas (<100 μm) no tratamento de efluentes industriais que contém partículas extremamente pequenas (coloidais).
- Devido às espécies presentes na suspensão serem usualmente colóides e agregados dispersos, altas taxas de aeração devem ser evitadas para prevenir a destruição de agregados frágeis.

No entanto, a diferença mais significativa entre os dois processos de aplicação da flotação é o fato de que na flotação de minérios é requerida a seletividade das espécies, a técnica de concentração mineral empregada em um determinado processo depende das propriedades dos minerais e da viabilidade econômica, sendo a flotação por coluna a técnica mais adequada para o beneficiamento de minérios complexos, com baixos teores e com granulometria mais fina. O tamanho de partícula é uma variável importante para o desempenho do processo de flotação. A maioria dos resultados observados na literatura mostra que para um determinado sistema de flotação, há uma faixa de tamanho de partícula ótima para o processo.

Estudos sobre a influência do tamanho da partícula na flotação de minérios em coluna, considera-se os melhores resultados das respostas de teor, recuperação e seletividade. (Farnese e Barrozo, 2006)

1.2.4. Potencial Zeta

As partículas sólidas presentes em líquidos variam em relação ao seu tamanho, morfologia e natureza química. De acordo com Hughes (1981), partículas menores que 1 μm são denominadas de colóides, enquanto que dispersões de partículas maiores são denominadas de suspensões. No entanto, esta classificação é apenas arbitrária, e suspensões podem exibir propriedades coloidais.

A separação de partículas pequenas apresenta muitos problemas, e algumas técnicas são aplicadas de maneira a provocar a sua aglomeração visando facilitar a operações de separação.

As dispersões podem ser alteradas em termos do tamanho das partículas e da área interfacial das mesmas pelo tratamento da interface sólido-líquido por meio da adição de eletrólitos ou agentes ativos de superfície.

A Figura 1.3 mostra a aproximação entre duas partículas que possuem carga líquida superficial negativa. Neste caso, as forças de repulsão prevalecem, embora seja observada a presença de forças de atração, tais como as forças de London e de van der Waals. Se ocorrer uma redução da carga das partículas, a aproximação é favorecida e o fenômeno da aglomeração torna-se possível.

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. O modelo coloidal descreve que, para uma partícula carregada, ocorre a formação de uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido. Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície (camada de Stern) e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico (camada difusa). Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distancia da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingir o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero.

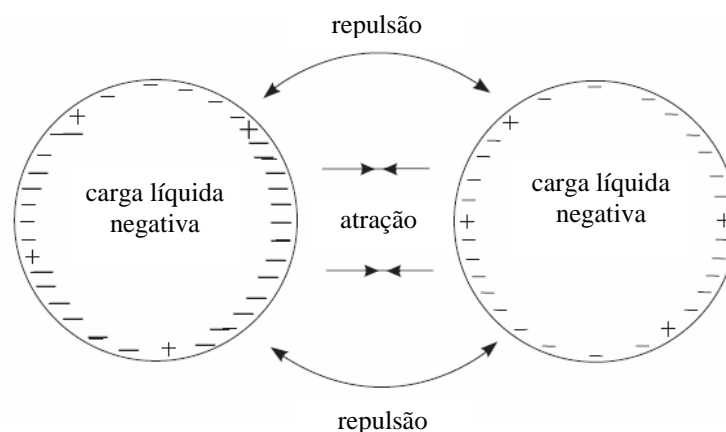


Figura 1.3 – Partículas negativamente carregadas e suas forças de atração e de repulsão (adaptado de Hughes, 1981)

O potencial zeta (ζ) pode ser definido como o potencial elétrico no plano de deslizamento (Figura 1.4). Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da

partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda.

O potencial zeta não pode ser medido diretamente, mas pode ser calculado a partir de uma propriedade eletrocinética, e a técnica mais usada é através da mobilidade eletroforética. A técnica baseia-se na introdução de uma suspensão coloidal diluída em uma cuba com dois eletrodos. Aplica-se um potencial elétrico à suspensão, e as partículas com carga elétrica líquida mover-se-ão na direção do eletrodo de carga contrária, tão mais rapidamente quanto maior a sua carga elétrica e maior o campo elétrico aplicado. O quociente da velocidade de deslocamento (v_e) pelo campo elétrico (E) chama-se mobilidade eletroforética (ν). Dessa forma, o potencial zeta pode ser determinado de acordo com a Equação 1.2:

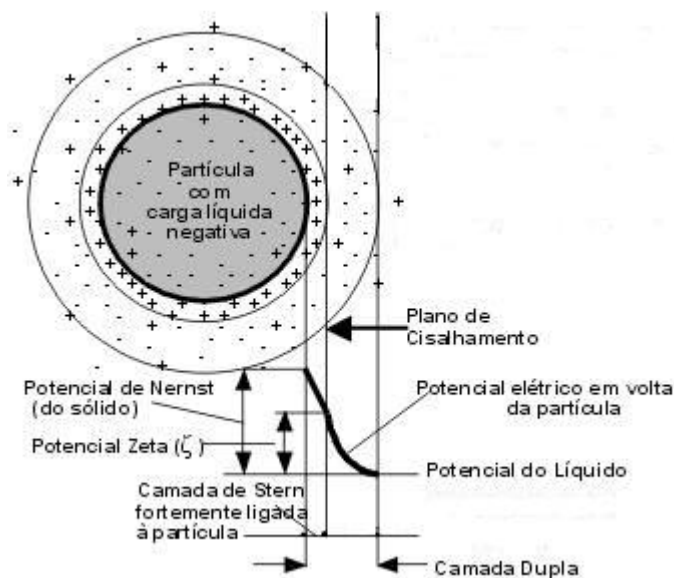


Figura 1.4 – Variação do potencial zeta com a distância à superfície de uma partícula carregada (adaptado de Andrade, 2008)

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v_e}{D \cdot E} \quad (1.2)$$

onde:

ζ - potencial zeta

η - viscosidade cinemática

v_e - velocidade de deslocamento

D - constante dielétrica do meio líquido

E - campo elétrico

Expressando o potencial zeta em termos da mobilidade eletroforética, temos:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v}{D} \quad (1.3)$$

onde v é a mobilidade eletroforética.

O potencial zeta é positivo quando as partículas migram do pólo positivo para o pólo negativo, e negativo quando ocorre o contrário.

Quando estão muito próximas, as forças de Van der Waals provocam a aderência entre as partículas formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, o potencial zeta. Dessa forma, o potencial zeta é um indicador útil da carga efetiva nas partículas e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

A medida do potencial zeta é com freqüência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto a purificação de águas, moldes cerâmicos, formulação de tintas e cosméticos, entre outras aplicações.

1.2.5. Hidrofobicidade

O processo de separação por flotação depende fortemente de características interfaciais, como a adesão do ar nas partículas. Geralmente se designa a característica da fase dispersa (partículas sólidas ou gotículas líquidas) de se aderir às bolhas de ar no seio da fase líquida de hidrofobicidade, que exprime a tendência destas espécies terem maior afinidade pela fase gasosa do que pela fase líquida. Em geral, quase todas as partículas sólidas e a maioria dos precipitados químicos inorgânicos apresentam superfície com grande afinidade pela água, ou seja, são hidrofílicas. A adição de agentes ativos de superfície, como os coletores, pode modificar esta característica, pois agem na interface e diminuem a interação da superfície da partícula com a água, tornando-as hidrofóbicas.

De acordo com Gochin (1981), para que ocorra a adesão bolha-partícula deve ser atendida uma condição termodinâmica que relaciona a energia livre com a tensão interfacial. Esta condição é controlada pela hidrofobicidade da partícula e é dada pela Equação 1.4:

$$\Delta G = \gamma_{GL} \cdot (\cos \theta - 1) \quad (1.4)$$

onde:

ΔG – variação da energia livre por unidade de área

γ_{GL} – tensão interfacial gás-líquido

θ – ângulo de contato entre a superfície do sólido e a bolha de gás.

De acordo com a Equação acima, o processo de adesão bolha-partícula é termodinamicamente viável se $\theta > 0$. No entanto, para que a flotação seja eficiente, é requerido um ângulo de contato maior que 30° . Quanto maior é o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do sólido.

Diversos trabalhos têm sido relatados na literatura com o objetivo de avaliar o ângulo de contato e o processo de adesão bolha-partícula sobre a eficiência da flotação de diversos materiais, tais como sais de carbonato (Ozdemir *et al.*, 2008), remoção de partículas de tinta em efluentes de papel e celulose (Beneventi *et al.*, 2008), partículas de galena (Prestidge e Ralston, 1995), entre outros.

As forças de atração hidrofóbicas são determinantes para a captura das partículas pelas bolhas durante o processo de flotação. De acordo com Ralston *et al.* (2001), as propriedades da superfície do sólido, o tipo e a concentração do gás dissolvido e as características de superfície das microbolhas influenciam na estabilidade do filme aquoso que se forma entre a partícula e a bolha de gás durante o processo de captura. No entanto, uma descrição precisa das forças que agem ao longo deste filme ainda constituem um desafio.

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Utilizar a flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria láctea.

1.3.2 Objetivos Específicos

- 1) Preparar e caracterizar um efluente lácteo sintético;
- 2) Avaliar o tratamento de um efluente lácteo sintético por sedimentação e por flotação em coluna;
- 3) Realizar a caracterização físico-química de um efluente lácteo industrial (soro de queijo);
- 4) Realizar um planejamento experimental para levantamento das condições ideais de tratamento do soro de queijo, utilizando uma coluna de flotação operando em batelada;
- 5) Avaliar a cinética de flotação.

1.4. Referências Bibliográficas

AISSE, M.M.; JÜRGENSEN, D.; SOBRINHO, P.A. Avaliação do sistema reator UASB e filtro biológico para o tratamento de esgoto sanitário. In: CHERNICHARO, C.A.L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: PROSAB, v.2, p.111-118, 2001.

ANDRADE, J.E. Medidas de tamanho e potencial zeta de nanopartículas utilizando espalhamento de luz, 2008. Disponível em: <<http://www.fisica.ufs.br/npgfi/cursos/apresentacoes/Seminario-Elisandro.pdf>>. Acesso em 25 jan. 2009.

BENEVENTI, D.; ALLIX, J.; ZENO, E.; NORTIER, P., Influence of surfactant concentration on the ink removal selectivity in a laboratory flotation column, **International Journal of Mineral Processing**, v.87 p. 134–140, 2008.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTE, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB. São Paulo, p.139-154, 1993.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357, 17 mar. 2005. Disponível<<http://www.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegiyipo=3&ano=2005>>. Acesso em 23. mai. 2007.

BRASIL. Lei n. 9.984, de 17 de julho de 2000. Agência Nacional de Águas. **MMA**. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/Legislação/default2.asp>>. Acesso em 23. mai. 2007.

CHEN, T.; SOMASUDARAN, P. Preparation of novel core-shell nanocomposite particles by controlled polymer bridging. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 01, p. 140-144, 1998.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, n. 01, p. 83-91, 2004.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. ABES, v.1, Rio de Janeiro, 1993.

DOMINGUES, L.; LIMA, N.; TEIXEIRA, J. A. **Novas metodologias para a fermentação alcoólica do soro de queijo**. In: Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, v. 3, p. 271-280, 1999.

FARNESE, A.C.C.; BARROZO, M.A.S. **Estudo da influência do tamanho das partículas minerais na flotação da apatita**, Projeto Nº C-029, 2006.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA –ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. **Microbial biotechnology: Fundamentals of applied microbiology**. New York: W. H. Freeman & Company, 1995.

GOCHIN, R.J. Flotation. In: SVAROVSKY, L. (ed.). **Solid-liquid separation**. London: Butterworths, 2nd ed, 1981.

GOVERNO DE PERNAMBUCO. Disponível em:
<http://www.pe.gov.br/gabinete_civil/news1_.asp?idnoticia=306&argumento=leite>. Acesso em 23 mai. 2007.

HUGHES, M.A. **Coagulation and flocculation**. In: SVAROVSKY, L. (ed.). Solid-liquid separation. London: Butterworths, 2nd ed, 1981.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO INTEGRADO DE MINAS GERAIS. Disponível em:
<<http://www.indi.mg.gov.br/Estudos/2003/AbordagemGeral.pdf>>. Acesso em: 23 mai. 2007.

IMHOFF, K.; IMHOFF, K. R. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: Edgard Blücher, 26ª ed., 1985.

LUNA, C. L.; **Avaliação de técnicas de separação fluido-sólido na produção de bioinseticidas a partir de *Bacillus sphaericus* e *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis***, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

MACHADO, R. M.G.; SILVA, P. C.; FREIRE, V. H. Controle ambiental em indústrias de laticínios. **Brasil Alimentos**, n. 7, p. 34-36, 2001.

MACHADO, R.M.G.; SILVA, P.C.; CASSEB, M.M.S.; PRINCE, A.A.; FREIRE, V.H. **Sistemas de tratamento utilizados para efluentes líquidos de laticínios**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro: ABES, p.1-12, 1999.

MATOS, A.T. Tratamento de Resíduos Agroindustriais. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Universidade Federal de Viçosa, 2005. Disponível em: <http://www.ufv.br/dec/simea/apresentacoes/CursoMatosFEAM2005.pdf>. Acesso em: 21 jun 2007.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. New York: Mc Graw Hill, 3rd ed., 1991.

MOREIRA, A.C.F., Projeto experimentalista para tratamento sistemas de tratamento de águas residuárias provenientes de indústria de Laticínios, 2007. Disponível em: < [http://www. STAR - Modelo Experimental Aplicado à Industria de Laticínios.mht](http://www.STAR-ModeloExperimentalAplicadoàIndustriaDeLaticínios.mht)>. Acesso em 25 jan. 2009.

OZDEMIR, O.; KARAGUZEL, C.; NGUYEN, A.V.; CELIK, M.S.; MILLER, J.D., Contact angle and bubble attachment studies in the flotation of trona and other soluble carbonate salts, **Minerals Engineering**, 2008, *in press*.

PRESTIDGE, C.A.; RALSTON, J., Contact angle studies of galena particles, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.172, n.2, p. 302-310, 1995.

PUGET, F. P.; MELO, M. V.; MASSARANI, G.; **Análise do desempenho de coluna de flotação para o tratamento de efluentes da indústria láctea**. In: XXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São João Del Rei, MG, 2001.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D.; MISHCHUK, N., The hydrophobic force in flotation-a critique, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.192, p. 39–51, 2001.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 139-155, 2002.

SANTOS, L. C. **Simulação da flotação em coluna**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 1996.

SATO, Y.; MURAKAMI, Y.; HIROSE, T.; URYU, Y.; HIRATA, K. Removal of emulsified oil particles by dispersed air flotation. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 13, n. 5, p. 385-389, 1980.

SCHOENHALS, M.; SENA, R.F.; JOSÉ, H.J. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos**. Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p. 5-024, 2006.

SEBRAE. Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Leite no Agreste Pernambucano. Disponível em: <<http://www.pe.sebrae.com.br>>. Acesso em 31 mar. 2008.

STRYDOM, J.P.; BRITZ, T.J.; MOSTERT, J.F. Two-phase anaerobic digestion of three different dairy effluents using a hybrid bioreactor. **Water SA**, v. 23, n. 2, p. 151-155, 1997.

SZATOWSHI, M. Some comments on flotation kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 10, p. 2475-2478, 1987.

CAPÍTULO 2

Caracterização de efluente lácteo sintético visando seu tratamento por floculação/sedimentação ou flotação

Andréa Cavalcante Vilar, Christine Lamenha Luna-Finkler*

Universidade Católica de Pernambuco, Rua do Príncipe, 526, 50050-900, Boa Vista, Recife, PE, Brasil. Fone: (+55) (81) 2119-4188. E-mail: chrislluna@yahoo.com.br

Resumo: Os principais impactos ambientais causados pelas indústrias de laticínios estão relacionados ao lançamento dos efluentes líquidos, geralmente sem nenhum tipo de controle ou tratamento. Estes representam um sério problema devido ao seu alto teor de matéria orgânica, ocasionando sérios problemas ao meio ambiente. A implementação de processos como a floculação/sedimentação ou a flotação constituem alternativas importantes para o pré-tratamento do efluente lácteo gerado. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar um efluente lácteo sintético em termos da condição ótima de floculação, avaliando-se a densidade e o diâmetro médio dos flocos e a velocidade de sedimentação, bem como investigar o tratamento do efluente por flotação em coluna. O pH ótimo de floculação foi equivalente a 4,0, com valores para a densidade e diâmetro dos flocos de $1,016 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$ e $275 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Comparando-se o processo de floculação/sedimentação com a flotação, pode-se concluir que o primeiro apresentou uma melhor eficiência no tratamento do efluente lácteo sintético floculado.

Palavras-chave: efluente lácteo sintético; floculação; flotação

* Autor para correspondência

2.1. Introdução

Atualmente, a disponibilidade da água é uma das grandes questões políticas, sociais e econômicas, já que a mesma afeta diretamente a vida de milhões de pessoas. Nos próximos cinquenta anos, os problemas relacionados com a falta de água afetarão a população mundial, sendo que as regiões afetadas por este problema vêm crescendo nos últimos anos. Além do problema da disponibilidade dos recursos hídricos, outro fator preocupante é a forma de sua utilização, que muitas vezes leva a acelerar sua contaminação, em especial nas áreas urbanizadas.

Segundo Shiklomanov (1997), o percentual de água requerido pelo setor industrial é de 20%, enquanto que a agricultura requer 70% de toda a disponibilidade de água do planeta. A demanda de água no setor industrial é agravada quando após o seu uso, ocorre o descarte de efluentes com elevados teores de matéria orgânica e sólida, que devem ser submetidos a um tratamento adequado.

Segundo a OMS - Organização Mundial da Saúde, o Brasil consome cerca de 120 litros de leite *per capita*, e o setor encontra-se em crescente demanda, sendo de uma forma geral dominado por médias e pequenas empresas. Em Pernambuco, a produção de leite e seus derivados é uma atividade econômica de grande importância e em crescimento. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção subiu de 266,1 milhões de litros anuais, em 1999, para 360,2 milhões em 2001, sendo a cidade de Garanhuns responsável por 80% da produção (SEBRAE, 2007).

Dessa forma, a indústria de laticínios contribui de maneira significativa com a poluição de águas receptoras, sendo necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do descarte final, especialmente considerando a alta carga de material orgânico desse tipo de efluente.

Com o objetivo de serem atingidos os padrões de descarte estabelecidos pela legislação, os processos de sedimentação e de flotação constituem-se alternativas eficientes para o seu pré-tratamento. São responsáveis pela remoção da maior parte da matéria poluidora, e podem ter sua eficiência melhorada pelo uso de agentes flocculantes para a promoção da floculação das partículas em suspensão, facilitando a remoção dos sólidos.

O conhecimento das características da suspensão é de fundamental importância para o projeto e avaliação da eficiência destes processos de tratamento de efluentes. Alguns dos principais fatores que influenciam a sedimentação e a flotação das suspensões são: natureza das partículas (distribuição de tamanhos, densidade, diâmetro), concentração, tipo

de pré-tratamento (floculação), dimensões e geometria do equipamento (OSBORNE, 1981; LUNA, 2004).

Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar um efluente lácteo sintético em termos da condição ótima de floculação, avaliando-se a densidade e o diâmetro médio dos flocos e a velocidade de sedimentação do sistema floculento, bem como investigar a utilização da flotação em coluna no tratamento do efluente. Os resultados poderão se constituir em importante contribuição à aplicação dos processos de sedimentação e de flotação para o tratamento de efluentes.

2.2. Material e Métodos

2.2.1. Efluente Sintético

Foi utilizado um leite em pó integral (Elegê Alimentos S.A., Teutônia, RS, Brasil) para o preparo do efluente sintético. A Tabela 2.1 mostra a composição do leite.

Tabela 2.1 - Composição do leite em pó (Retirado do rótulo da embalagem)

Componente	Concentração (g/100g)
Proteínas	26
Carboidratos	40
Lipídeos	41,9
Cálcio (mg)	960
Sódio (mg)	400

O efluente lácteo sintético foi preparado de acordo com a metodologia apresentada por Puget *et al.* (2001), que consistiu na adição de leite em pó à água, sob a agitação mecânica, de maneira a obter-se uma suspensão homogênea. Foi utilizada uma concentração de leite de 6,5% (p/v), visando simular as características de um efluente real.

2.2.2. Observação Visual da Formação dos Flocos

A precipitação de gordura e proteínas foi realizada pela adição lenta de uma solução aquosa de HCl na proporção de 1:10 (v/v) em um volume de amostra de 250 mL até a observação visual do início da formação dos flocos.

2.2.3. Determinação da Condição Ótima de Flocculação

A condição ótima de flocculação foi determinada através do “teste de jarro”, muito utilizado em estações de tratamento de água para determinação das condições ótimas de agitação, teor de floculante e tempo de sedimentação dos flocos de uma suspensão. O equipamento utilizado foi Jar Test (Quimis), que opera com 6 béqueres e possui controle de tempo e agitação.

Amostras contendo 250 mL do efluente sintético anteriormente preparado eram submetidas à agitação de 90 rpm; posteriormente, foram adicionados lentamente diferentes volumes de HCl 1:10 (v/v), variando de 1,5 a 9,0 mL. Após agitação das suspensões durante 5 minutos para a completa mistura do ácido, estas eram agitadas a 40 rpm durante 10 min para a formação dos flocos. Em seguida, as suspensões eram mantidas em repouso para observação visual da melhor condição de sedimentação dos flocos e da qualidade do clarificado.

Para determinação da eficiência da flocculação, amostras eram retiradas no início do processo de agitação e após um tempo de decantação de 30 min. O percentual de recuperação de sólidos foi calculado pela Equação 2.1:

$$R(\%) = \left(\frac{A_I - A_F}{A_I} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

onde $R(\%)$ é a eficiência de recuperação dos sólidos, A_I é a absorbância da amostra antes da sedimentação e A_F é a absorbância da amostra final (sobrenadante) após a sedimentação.

As absorbâncias foram determinadas em espectrofotômetro marca Cintra 10 (UV-Visible Spectrometer) a 600 nm. Vale salientar que para a leitura da absorbância da amostra inicial, uma vigorosa agitação prévia foi realizada com a finalidade de promover a quebra de total dos flocos.

2.2.4. Determinação da Curva de Sedimentação

A suspensão floculenta na condição ótima de flocculação foi transferida para uma proveta de 500 mL de capacidade até uma altura correspondente a 30 cm. A proveta era agitada cuidadosamente e o teste de sedimentação foi realizado segundo a metodologia de Kynch (1952), por meio da observação do deslocamento da altura de flocos em função do tempo.

A velocidade máxima de sedimentação foi calculada através da inclinação da seção linear da curva de sedimentação. O ensaio foi realizado em duplicata.

2.2.5. Caracterização da Suspensão Floculenta

2.2.5.1 Densidade Média dos Flocos e Fração Volumétrica do Fluido

A densidade média dos flocos foi determinada através da técnica de centrifugação, descrita por França (2000). Primeiramente, pesa-se um tubo de centrífuga vazio, e em seguida com 10 mL da amostra. Esta é então centrifugada de forma a se obter uma fase floculada sem sinais de compactação, sendo lidos os volumes de floco centrifugado (V_{fl}) e de fluido sobrenadante (V_{sob}). A massa do sobrenadante é determinada considerando sua densidade equivalente a 1 g/cm³, e a massa dos flocos calculada por diferença. Com o volume V_{fl} , calcula-se a densidade média dos flocos (ρ_{fl}). As condições de rotação e tempo de centrifugação foram determinadas de acordo com a observação visual dos flocos, de forma a se obter um sedimento não compactado.

Esta técnica também permite a determinação da fração volumétrica de fluido, através da Equação 2.2:

$$\varepsilon_f = \frac{V_{sob}}{V_t} \quad (2.2)$$

onde ε_f é a fração volumétrica de fluido, V_{sob} é o volume de fluido sobrenadante e V_t o volume total de suspensão no tubo de ensaio.

2.2.5.2. Diâmetro Médio dos Flocos

O diâmetro médio dos flocos (D_{fl}) foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Massarani (2002), a partir da Equação 2.3:

$$k = k(\varepsilon_f) = \frac{D_{fl}^2 \varepsilon_f^3}{36\beta(1-\varepsilon_f)^2} \quad (2.3)$$

onde k é a permeabilidade do meio, calculada pela Equação 2.4:

$$k(\varepsilon_f) = \frac{\mu_f V_s}{(1-\varepsilon_f)(\rho_{fl} - \rho_f)g} \quad (2.4)$$

e β é um parâmetro que depende da porosidade para sistemas particulados expandidos, calculado através das Equações 2.5 e 2.6:

$$\beta = 0,60 \frac{(\varepsilon_f^{-1,94})}{1 - \varepsilon_f}, \quad 0,5 < \varepsilon_f \leq 0,9 \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{\varepsilon_f^2}{2(1 - \varepsilon_f)(4,8\varepsilon_f - 3,8)}, \quad 0,9 < \varepsilon_f < 1 \quad (2.6)$$

μ_f é a viscosidade do fluido, v_s é a velocidade de sedimentação calculada à taxa constante, ρ_{fl} é a densidade do floco, ρ_f a densidade do fluido e g a aceleração gravitacional.

2.2.6. Ensaio de Flotação

Foi utilizada uma coluna de flotação em escala de bancada, projetada e construída em vidro e acrílico e que pode operar continuamente ou em batelada. Na parte inferior da coluna está localizado um dispersor de ar conectado a um compressor, possibilitando a dispersão das bolhas na suspensão. O controle da aeração foi realizado pelo ajuste de um rotâmetro conectado ao compressor e a coluna, sendo utilizada uma vazão de ar de 1.362 mL/min.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Condição de Melhor Desempenho de Floculação do Efluente Sintético

A Figura 2.1 mostra os resultados de determinação da condição ótima de floculação do efluente através de medidas de pH em função da eficiência de recuperação dos flocos. Pode ser observado que o valor máximo de eficiência de floculação (88%) foi obtido para um pH equivalente a 4,0, sendo este valor considerado como o ponto isoelétrico do efluente sintético.

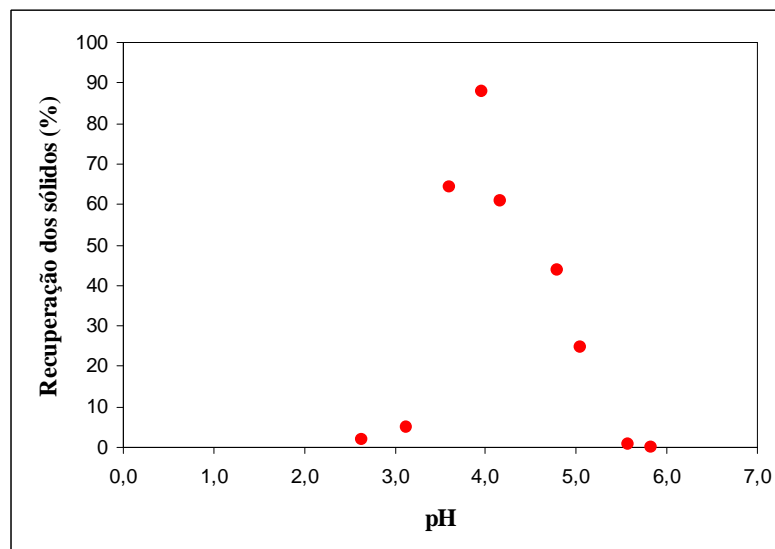


Figura 2.1 – Determinação da condição de melhor desempenho de floculação do efluente sintético

O ponto isoelétrico é o valor de pH onde as moléculas contidas na amostra, por exemplo, aminoácidos e proteínas, apresentam carga elétrica líquida igual a zero, ou seja, onde há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos seus grupamentos iônicos. Trata-se de uma informação importante, pois possui aplicação prática no tratamento de águas e efluentes industriais. O resultado encontrado é similar ao obtido por Puget *et al.* (2000), quando trabalhando com um efluente lácteo sintético observaram um pH para o ponto isoelétrico correspondente a 4,5 – 4,65.

2.3.2. Curva de Sedimentação

A Figura 2.2 mostra as curvas de sedimentação do efluente sintético floculado na condição de pH 4,0, em duplicata. Pode ser observado que após cerca de 15 minutos de sedimentação os flocos já atingem a região de compactação, sendo observada uma estabilização da altura do sedimento.

A velocidade máxima de sedimentação observada foi semelhante para ambos os experimentos, com valores de 0,97 cm/min e 0,84 cm/min. Esta estimativa é útil para a determinação do diâmetro médio dos flocos. O percentual de recuperação dos sólidos em ambos os experimentos foi de 93%, demonstrando a eficiência do processo de floculação/sedimentação para o tratamento primário de efluente lácteo floculado.

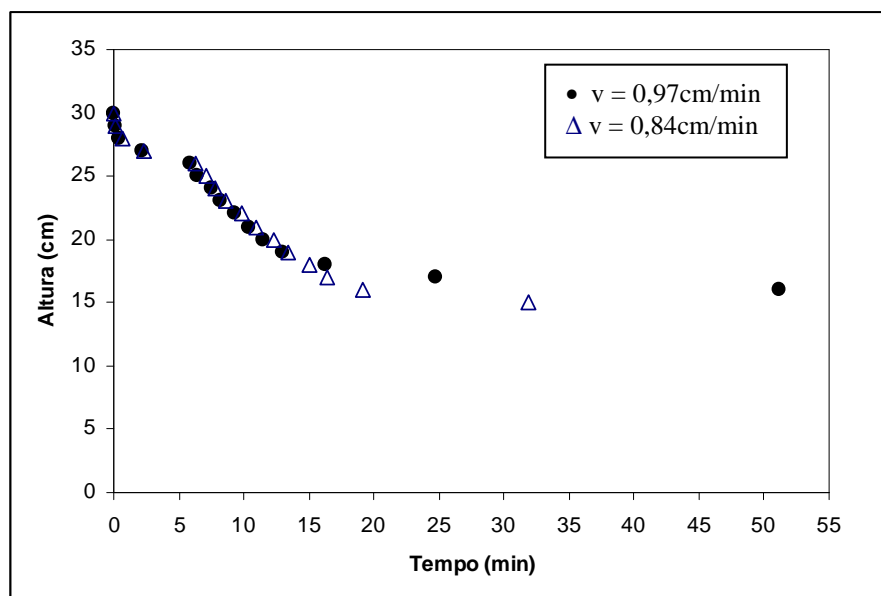


Figura 2.2 – Curva de sedimentação do efluente sintético floculado na condição de pH 4,0.

2.3.3. Caracterização da Suspensão Floculenta

A Tabela 2.2 ilustra os resultados da densidade média dos flocos e da fração volumétrica do fluido. Os experimentos foram repetidos seis vezes com a amostra floculada a pH 4,0, sendo o tempo de rotação utilizado de 15 minutos. A densidade média dos flocos foi equivalente a $1,016 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$, e o valor médio de ε_f foi de $0,77 \pm 0,01$.

Utilizando a metodologia proposta por Massarani (2002), o diâmetro médio dos flocos foi calculado em 275 μm . Finkler *et al.* (2007) realizaram a caracterização morfológica de flocos da bactéria *Cupriavidus necator* 545 por meio de uma análise comparativa entre a metodologia proposta por Massarani e a análise de imagens, sendo verificado que a metodologia é adequada e produz resultados semelhantes com a análise microscópica.

Tabela 2.2 – Determinação da densidade média dos flocos e da fração volumétrica do fluido

Massa total da amostra (g)	Volume de flocos (mL)	Volume do sobrenadante (mL)	Massa do sobrenadante (g)	Massa de flocos (g)	Densidade do floco (g/cm^3)	ε_f
10,070	2,20	7,80	7,80	2,270	1,032	0,78
10,024	2,30	7,70	7,70	2,324	1,010	0,77
10,039	2,40	7,60	7,60	2,439	1,016	0,76
10,008	2,30	7,70	7,70	2,308	1,003	0,77
10,016	2,40	7,60	7,60	2,416	1,007	0,76
10,071	2,50	7,50	7,50	2,571	1,028	0,75

2.3.4. Ensaio de Flotação

Os ensaios de flotação em coluna utilizando o efluente lácteo sintético floculado não foram satisfatórios, visto que o efluente sedimentava no fundo da coluna, impossibilitando a remoção dos sólidos suspensos.

2.4. Conclusões

O efluente lácteo sintético apresentou um pH ótimo de floculação equivalente a 4,0, sendo observado um valor para a velocidade de sedimentação em torno de 0,9 cm/min e um elevado percentual de recuperação dos sólidos em suspensão (93%). A partir da metodologia proposta, foi possível caracterizar o sistema floculento estudado, que apresentou um valor de densidade dos flocos muito próximo da densidade da água ($1,016 \pm 0,012 \text{ g/cm}^3$) e um diâmetro médio de 275 μm . A caracterização de um sistema floculento

em termos da densidade e do diâmetro dos flocos constitui-se em uma etapa fundamental para a caracterização do processo de tratamento de efluentes por floculação/sedimentação. O método da flotação em coluna não se apresentou satisfatório para o tratamento do efluente lácteo sintético floculado, o que sugere a possibilidade de utilização de outras técnicas de flotação tal como a flotação em célula mecânica convencional.

Observação: este trabalho foi apresentado sob a forma oral no VI Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, realizado de 30 de abril a 3 de maio de 2008, em Serra Negra-SP.

2.5. Referências Bibliográficas

FINKLER, L.; GINORIS, Y.P.; LUNA-FINKLER, C. L., ALVES, T.L.M.; PINTO, J.C.C.; COELHO, M.A.; Morphological characterization of *Cupriavidus necator* DSM 545 flocs through image analysis. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.23, p. 801 - 808, 2007.

FRANÇA, S.C.A. **Equações constitutivas para a sedimentação de suspensões floculentas**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

KYNCH, G.J.; A Theory of Sedimentation. **Trans. Faraday Soc.** v. 48, p. 166-176, 1952.

LUNA, C.L., **Avaliação de técnicas de separação sólido-fluido na produção de bioinseticidas a partir de *Bacillus sphaericus* e *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis***, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

MASSARANI, G., **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. E-papers, 2 ed., Rio de Janeiro, 2002.

OSBORNE, D.G., **Gravity thickening**. In: Svarovsky, L. (Ed), Solid-liquid separation. London: Butterworths, 1981.

PUGET, F. P.; MELO, M. V.; MASSARANI, G.; **Análise do desempenho de coluna de flotação para o tratamento de efluentes da indústria láctea**. In: XXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São João Del Rei, MG, 2001.

SHIKLOMANOV, I. A.; Comprehensive assessment of the freshwater resources of the world, assessment of water resources and water availability in the world. In: **WMO**, p. 85, 1997.

SEBRAE. Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Leite no Agreste Pernambucano. Disponível em: <<http://www.pe.sebrae.com.br>>. Acesso em 31 mar. 2008.

CAPÍTULO 3

Coluna de flotação aplicada ao tratamento de efluente lácteo industrial

Andréa Cavalcante Vilar, Christine Lamenha Luna-Finkler*

Universidade Católica de Pernambuco, Rua do Príncipe, 526, 50050-900, Boa Vista, Recife, PE, Brasil. Fone: (+55) (81) 2119-4188. E-mail: chrislluna@yahoo.com.br

Resumo: A indústria de laticínios em geral constitui uma importante parcela da indústria alimentícia, e sua contribuição em termos de poluição de águas receptoras é significativa sendo, portanto, necessário e obrigatório o tratamento prévio de seus despejos líquidos antes do descarte final. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da técnica de flotação em coluna para o pré-tratamento de um efluente lácteo industrial (soro de queijo). O efluente utilizado foi caracterizado em termos da demanda química de oxigênio (DQO), teor de proteínas, lipídios, carboidratos, pH, distribuição de tamanho de partícula, potencial zeta e hidrofobicidade. Foi empregada a técnica de planejamento experimental para levantamento das condições ideais de tratamento do efluente, utilizando uma coluna de flotação operando em batelada em escala de laboratório. Os resultados mostram uma eficiência de remoção de DQO de 70% após 30 min de processo, tendo como variável significativa a vazão de ar do sistema. Na presença de um floculante catiônico a 0,1% a eficiência de flotação atinge 76%. O efluente apresentou baixa hidrofobicidade, ponto isoelétrico a pH 4,0 e diâmetro médio de partícula de 0,43 μm . Os dados experimentais foram ajustados de maneira satisfatória a um modelo cinético de primeira ordem.

Palavras-chave: efluente lácteo; flotação em coluna; tratamento de efluentes.

* Autor para correspondência

3.1. Introdução

O custo da água de processo e as novas políticas de saneamento têm obrigado as empresas a melhorarem seus níveis de consumo, reuso e tratamento de seus efluentes. Atualmente existe uma crescente aplicação de novas tecnologias e desenvolvimento (e adaptação) de técnicas eficientes na remoção de partículas, microorganismos, íons, macromoléculas, matéria orgânica e outros materiais presentes nas águas residuárias. Neste contexto, a flotação tem-se apresentado como técnica de grande potencial no tratamento de águas e diversos efluentes, principalmente em função da elevada eficiência e alta capacidade dos equipamentos modernos (RUBIO *et al.*, 2002).

A flotação pode ser definida como um processo de separação de partículas por meio da adesão destas a bolhas de ar. O agregado partícula-bolha apresenta uma densidade menor que a do meio aquoso e flutua até a superfície da célula de flotação, de onde as partículas são removidas (França, 2003). A técnica apresenta-se particularmente vantajosa face a outras tradicionais, especialmente quando a diferença entre as fases contínua e particulada é reduzida, como ocorre no tratamento de emulsões e suspensões flocculentas.

Encontra aplicação clássica no beneficiamento mineral, sendo empregada recentemente no tratamento de efluentes e na reciclagem de materiais de valor econômico (Puget *et al.*, 2001). Apresenta simplicidade, flexibilidade e eficiência na sua operação, requer pouco espaço físico, gera um pequeno e concentrado volume de lama e pode ser utilizada em pequena, média e larga escala.

A otimização das técnicas de flotação aplicadas ao tratamento de efluentes envolve o conhecimento dos fenômenos físico-químicos interfaciais, bem como os mecanismos envolvidos na geração de bolhas e nas etapas de condicionamento e separação. Além desses fatores, a eficiência da remoção das espécies por flotação é influenciada pela forma e distribuição do tamanho de bolhas, distribuição do tamanho de partículas, características de hidrofobicidade e potencial zeta.

A coluna de flotação é um aparato experimental desenvolvido na década de 60 que se tornou alvo de pesquisadores por revelar resultados superiores aos valores reportados nas células convencionais de flotação. Possui uma série de vantagens, como uma maior eficiência na separação seletiva de espécies, maior facilidade de controle de operação, menores custos de investimentos e de operação e maior capacidade de processamento por área instalada, devido a sua característica vertical (SANTOS, 1996).

Couto *et al.* (2002) utilizaram um sistema de flotação por ar dissolvido acoplado a uma coluna de flotação operando em batelada, e obtiveram uma eficiência de até 98,5% de

separação de leite floculado, com um tempo de 5 minutos e pressão de saturação de 4 atm. Pressões de saturação do ar acima de 4 atm não melhoraram a eficiência de flotação, sendo esta pressão utilizada nos experimentos contínuos no tanque de flotação.

Gorain *et al.* (1997) investigaram as condições hidrodinâmicas em uma coluna de flotação em escala laboratorial, avaliando a influência da vazão de gás do sistema. Os autores constataram que o aumento na velocidade superficial do gás ocasiona uma elevação na taxa de flotação. Da mesma forma, foi verificado que o aumento da vazão de ar resultou numa maior velocidade de remoção de esporos da bactéria *Bacillus sphaericus*, como descrito por LUNA (2004).

De acordo com Pitta (2001), para que o processo de flotação seja eficiente é necessário que, além da colisão e da ligação bolha-partícula, não ocorra a destruição deste agregado. Segundo Ye e Miller (1989), na célula mecânica a probabilidade de contato diminui com a diminuição do tamanho das partículas. No entanto, na coluna de flotação ocorre o inverso, pois diminui a velocidade de queda das partículas, aumentando o tempo de deslizamento entre as partículas e as bolhas (FINCH e DOBBY, 1990).

O objetivo do presente trabalho é caracterizar o efluente em termos físico-químicos e avaliar a eficiência de remoção da DQO de um efluente lácteo industrial (soro de queijo) em uma coluna de flotação operando em batelada.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Coleta e Acondicionamento do Efluente

A empresa fornecedora do efluente está localizada no município de São Bento do Una/PE e caracteriza-se como uma microempresa de caráter familiar, produtora de quatro diferentes tipos de queijo (coalho, muzzarela, ricota e manteiga), com produção média diária de 500 kg, 300 kg, 100 kg e 200 kg, respectivamente. A empresa também é produtora de outros derivados, como requeijão, doce de leite, manteiga e bebidas lácteas de vários sabores.

Foram realizadas três coletas do efluente constituindo um volume total de 215 L, sendo 50 L na primeira amostra, 40 L na segunda amostra e 125 L na terceira amostra. As amostras foram provenientes do processo industrial da fabricação do queijo de coalho, sem qualquer tipo de tratamento prévio, sendo a amostra transportada sob refrigeração em recipientes de polietileno com capacidade volumétrica de 20 L. O volume coletado foi homogeneizado, distribuído em garrafas plásticas limpas e não estéreis de 2 L de

capacidade e congelado à temperatura de -20°C no Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais (NPCIAMB) da Universidade Católica de Pernambuco.

3.2.2. Caracterização Físico-Química do Efluente

O efluente obtido na coleta 1 foi caracterizado em termos do teor de proteínas, cinzas, lipídios e carboidratos, sendo a análise realizada através do método Adolfo Lutz (Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 2005) no Laboratório de Experimentação e Análises de Alimentos do Departamento de Nutrição da Universidade Federal de Pernambuco.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada de acordo com metodologia da APHA (1992) pelo método de refluxo fechado utilizando a solução digestora de dicromato de potássio como oxidante. As análises foram realizadas em triplicata.

A determinação do pH foi realizada através da leitura instrumental de um pHmetro digital (ORION, modelo 20A). Após a calibração com soluções tampões de pH 4,0 e 7,0, o eletrodo de vidro foi imerso em um béquer com aproximadamente 50 mL da amostra, fornecendo diretamente o resultado através do mostrador digital.

3.2.3. Teste de Flocculação

Foi adicionado ao efluente uma solução aquosa de HCl na proporção de 1:10 (v/v) em um volume de amostra de 250 mL para a observação visual da formação dos flocos, sendo investigada numa faixa de pH de 2,5 a 5,5.

3.2.4. Ensaio de Flotação

Foi utilizada uma coluna de flotação em escala de bancada, projetada e construída em vidro e acrílico e que pode operar continuamente ou em batelada. Na parte inferior da coluna está localizado um dispersor de ar conectado a um compressor, possibilitando a dispersão das bolhas na suspensão. O controle da aeração foi realizado pelo ajuste de um rotâmetro conectado ao compressor e a coluna. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram as dimensões da coluna de flotação e o aparato experimental utilizado, respectivamente.

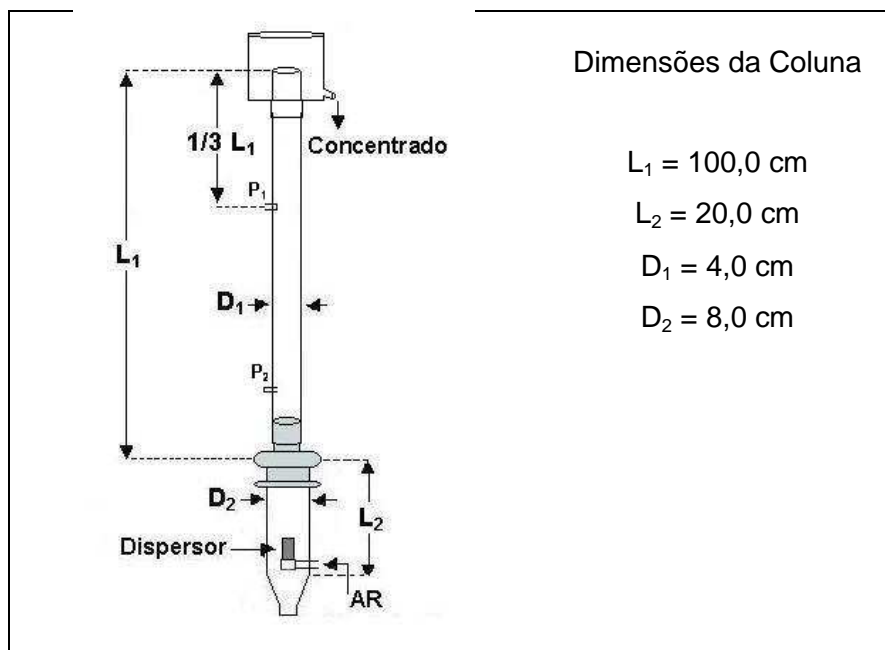


Figura 3.1 – Dimensões da coluna de flotação

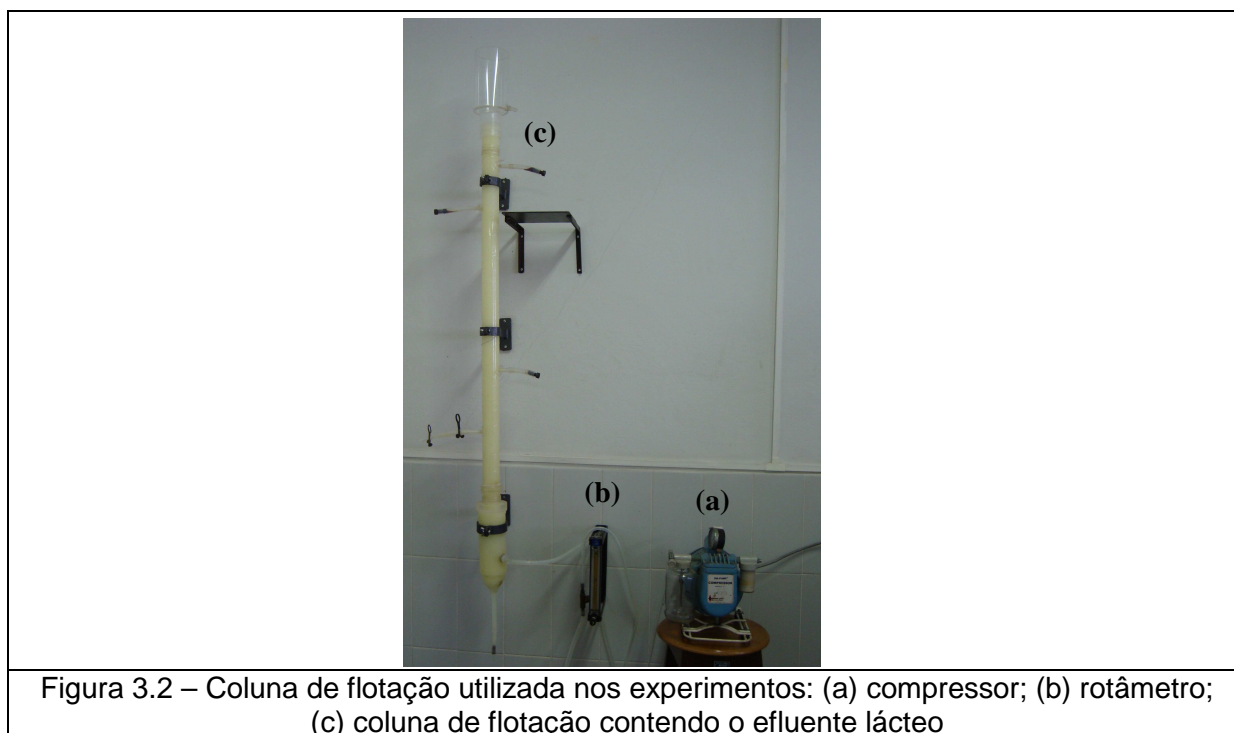


Figura 3.2 – Coluna de flotação utilizada nos experimentos: (a) compressor; (b) rotâmetro; (c) coluna de flotação contendo o efluente lácteo

Foi realizado um planejamento experimental do tipo completo de duas variáveis (pH e vazão de ar) a dois níveis, com ensaios em triplicata no ponto central. A Tabela 3.1 mostra o planejamento experimental utilizado e os níveis das variáveis investigados. A variável resposta investigada foi o percentual de remoção de DQO.

Tabela 3.1 – Planejamento experimental utilizado nos ensaios de flotação em coluna

Experimentos	Nível da vazão de ar	Vazão de ar*	Nível do pH	pH
1	- 1	45	- 1	2,0
2	- 1	45	+1	5,0
3	+1	65	- 1	2,0
4	+1	65	+1	5,0
5	0	55	0	3,5
6	0	55	0	3,5
7	0	55	0	3,5

*Leitura no rotâmetro

Valores correspondentes: 45 = 1.098 mL/min; 55 = 1.362 mL/min; 65 = 1.627 mL/min

Os experimentos de flotação foram realizados em batelada. Após injeção de ar, a coluna era carregada com o efluente pela parte superior até um volume correspondente a aproximadamente 2,5 L. A vazão de ar era ajustada e amostras eram recolhidas ao longo do tempo, a intervalos de 5 minutos, no ponto de amostragem P₁ (Figura 3.1) para determinação da eficiência do processo. O tempo de experimento estabelecido foi de 30 minutos. Vazões maiores que 1.627 mL/min ocasionavam uma maior turbulência, com formação de bolhas de tamanhos irregulares e transbordamento de líquido da coluna, o que não é interessante do ponto de vista hidrodinâmico do sistema.

Todos os experimentos de flotação foram realizados com o efluente obtido na terceira coleta. As amostras foram acondicionadas em frascos de penicilina contendo aproximadamente 10 mL da suspensão, sendo congeladas para posterior análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Os experimentos de flotação também foram realizados com a mesma sistemática descrita acima, diferenciando na adição de um floculante catiônico Bozefloc C 630 líquido (Clariant®) em concentrações variando de 0,05 a 0,1%, a pH 5,0 e vazão de ar de 1.362 mL/min. Da mesma maneira, as amostras foram acondicionadas para posterior análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

3.2.5. Ensaios de Hidrofobicidade

A hidrofobicidade foi determinada de acordo com Luna (1999), substituindo-se o solvente tolueno pelo solvente hexadecano. Foram preparadas amostras do efluente obtido na terceira coleta com valores de pH entre 2,0 e 8,0, utilizando-se soluções aquosas de HCl e de NaOH na proporção de 1:10 (v/v). Volumes de 5 mL das suspensões foram colocados em tubos e, após agitação vigorosa, tiveram suas absorvâncias medidas a um comprimento

de onda de 400 nm. Cuidadosamente, o mesmo volume do solvente hexadecano (J.T.Baker) foi adicionado e, após agitação em vórtex por 5 minutos, a absorvância das suspensões aquosas residuais foi medida. As leituras iniciais e finais das absorvâncias foram realizadas com alíquotas diluídas em 1:10 (v/v). Para cada valor de pH, os experimentos foram realizados em triplicata.

O comprimento de onda foi selecionado após realização de uma varredura para a determinação da maior absorvância.

O grau de hidrofobicidade (H) das amostras do efluente foi determinado de acordo com a Equação 3.1:

$$H = \left[1 - \frac{R}{I} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

onde I e R correspondem às absorvâncias inicial e residual da suspensão.

3.2.6. Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula

O potencial zeta e a distribuição de tamanho de partícula foram determinados no equipamento Malvern Zetasizer Nanoseries (NANO ZS90), utilizando-se 1 mL da suspensão do efluente a uma temperatura ajustada para 25°C. A determinação do potencial zeta foi efetuada utilizando-se as amostras do efluente com valores de pH entre 2,0 e 8,0 para as três coletas realizadas, enquanto que a distribuição de tamanho de partícula foi determinada para o efluente obtido na coleta 1.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Caracterização Físico-Química

A Tabela 3.2 ilustra os resultados de caracterização físico-química do efluente. Pode ser observado que a concentração total de matéria orgânica presente, incluindo proteínas, lipídios e carboidratos, foi equivalente a 5,98 g/100g. O alto valor nutritivo desse efluente está representado pela proporção de 1:6 entre a fonte de nitrogênio constituída pelas proteínas e a fonte de carbono, formada por carboidratos mais lipídeos.

Tabela 3.2 - Resultados de caracterização físico-química do efluente

Ensaio	Concentração (g/100g)
Umidade e substâncias voláteis	93,45
Proteínas	0,83
Cinzas	0,57
Lipídeos	0,60
Carboidratos	4,55

O efluente apresentou um teor de DQO de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$, valor superior ao reportado na literatura por Lyberatos *et al.* (1997), que relataram um valor médio de DQO de $60.271 \text{ mgO}_2/\text{L}$ em efluente de laticínios. O pH do efluente foi de 5,0.

3.3.2. Observação Visual da Formação dos Flocos

Não foi possível observar visualmente a floculação do efluente variando-se o pH da suspensão na faixa investigada. A condição ótima de floculação, neste caso, deve ser avaliada por meio do potencial zeta, que avalia a carga superficial de amostras por meio da mobilidade eletroforética de partículas em suspensão.

3.3.3. Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula

A Figura 3.3 ilustra os valores de potencial zeta em função do pH. Podemos verificar que, para as três amostras investigadas, o valor do potencial zeta diminui com o aumento do pH, e que as partículas presentes na suspensão apresentam superfície carregada negativamente em valores de pH maiores que 4,0. Dessa forma, pode-se verificar que o efluente apresenta ponto isoelétrico de carga aproximadamente em pH 4,0, valor idêntico ao relatado anteriormente para o efluente lácteo sintético.

A curva de distribuição de tamanhos das partículas do efluente (Figura 3.4) apresenta uma distribuição unimodal, com diâmetro médio de 432,2 nm ou 0,43 μm . Dessa forma, podemos observar um tamanho médio muito pequeno das partículas no efluente.

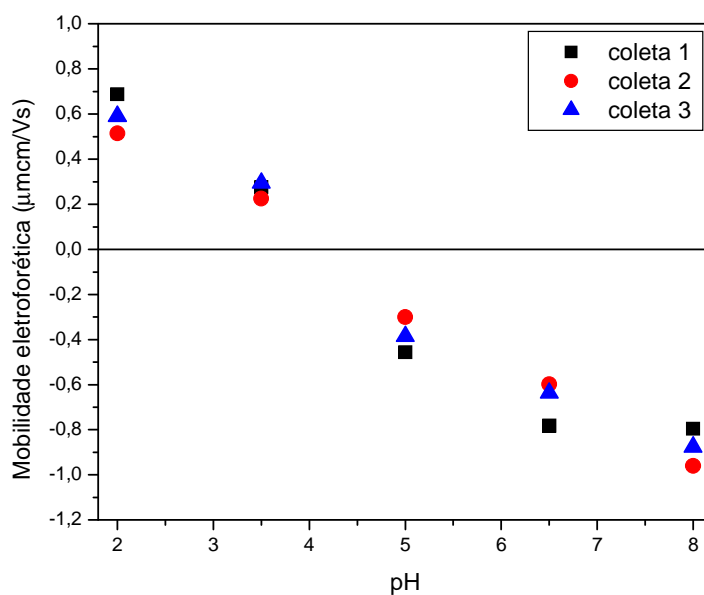


Figura 3.3 – Valores de potencial zeta em função do pH

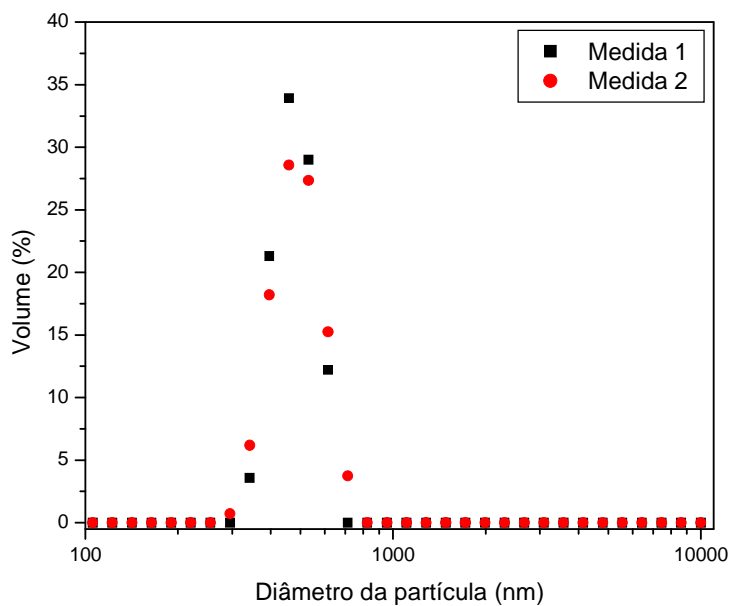


Figura 3.4 – Distribuição de tamanhos das partículas do efluente soro de queijo (coleta 1)

3.3.4. Ensaio de Flotação

Com o planejamento fatorial, verificou-se a influência das duas variáveis de entrada (vazão de ar e pH) sobre os valores da variável resposta (% de remoção de DQO) do processo, buscando definir as faixas ótimas de operação do mesmo, ou seja, faixas que

maximizem a resposta. Os resultados foram avaliados utilizando-se o *software* Statistica® versão 6.0. Cabe ressaltar que os experimentos foram realizados randomicamente e o erro experimental do planejamento foi obtido através da média e desvio padrão dos pontos centrais que foram repetidos.

A Figura 3.5 mostra a superfície de resposta para o percentual de remoção de DQO em função da vazão de ar e do pH para um tempo de flotação de 20 minutos. Os resultados mostram que foi obtida uma eficiência máxima de remoção de DQO em torno de 40% para a condição de vazão intermediária (1.362 mL/min), enquanto que o pH parece não influenciar a variável resposta.

O diagrama de Pareto (Figura 3.6), que apresenta de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes, mostra que apenas o termo quadrático da vazão de ar tem significância. A Figura 3.7 apresenta os resultados experimentais *versus* os resultados previstos pelo modelo ajustado, mostrando uma boa concordância entre eles.

Para um tempo de flotação de 25 minutos, foi observada uma maior recuperação de DQO, em torno de 55% (Figura 3.8). Da mesma maneira que no caso anterior, o termo significativo do modelo é o termo quadrático da vazão de ar (Figura 3.9), enquanto que pode ser observada uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo ajustado (Figura 3.10).

O melhor resultado de remoção de DQO foi obtido para um tempo de flotação de 30 minutos, sendo este o tempo máximo avaliado nos experimentos. Uma remoção de 70% de DQO foi observada (Figura 3.11), podendo ser notada a forte influência da vazão de ar do sistema. Mais uma vez, o termo quadrático da vazão de ar foi o único termo significativo (Figura 3.12), sendo obtida uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo ajustado (Figura 3.13).

A avaliação estatística para os demais tempos de flotação investigados demonstrou que nenhuma das variáveis estudadas mostrou significância. Vale salientar ainda que também foi realizada uma análise estatística incluindo os possíveis efeitos de interação entre as variáveis. Os resultados não foram diferentes dos obtidos anteriormente, razão pela qual os efeitos de interação não foram considerados.

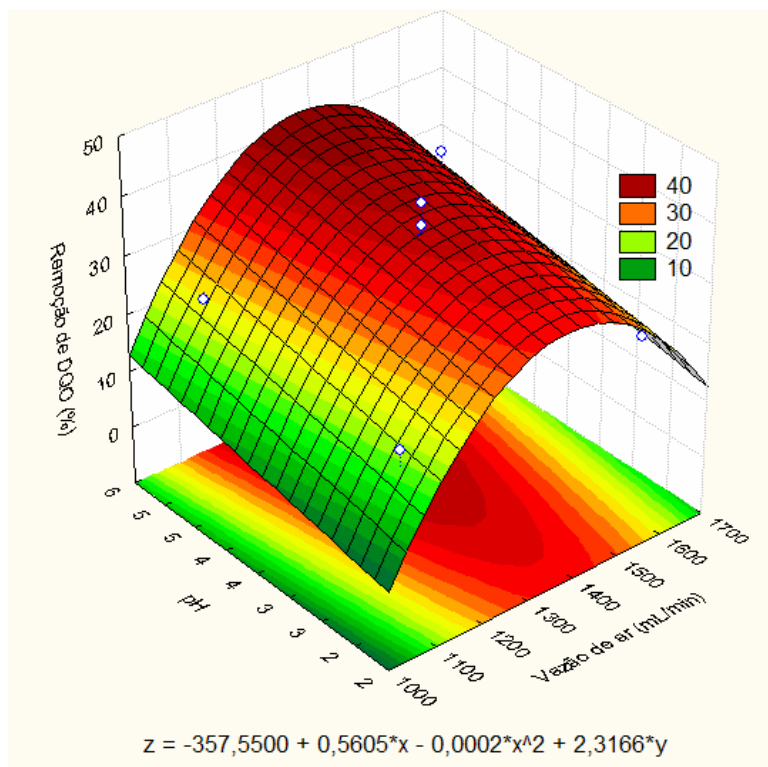


Figura 3.5 – Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

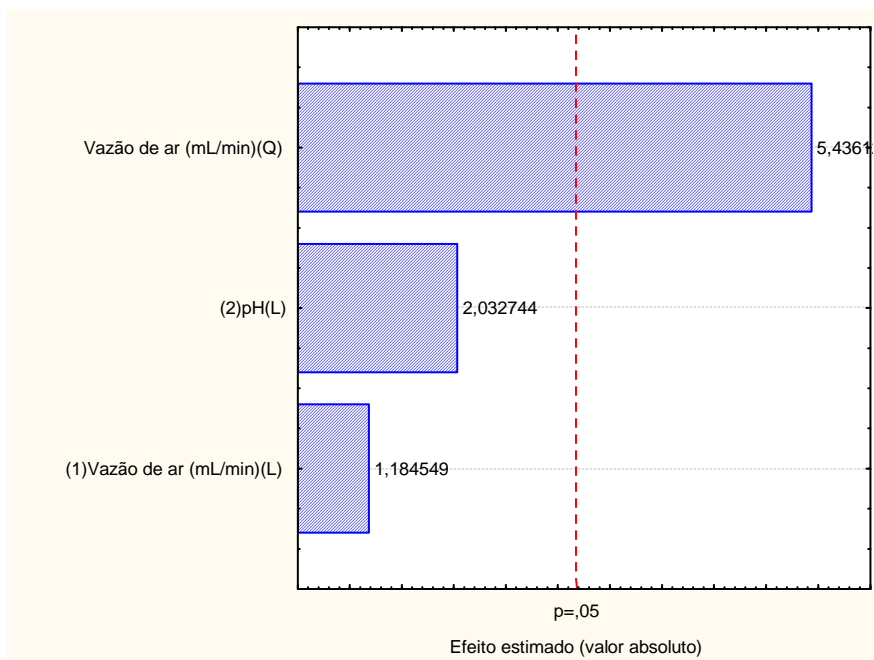


Figura 3.6 – Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

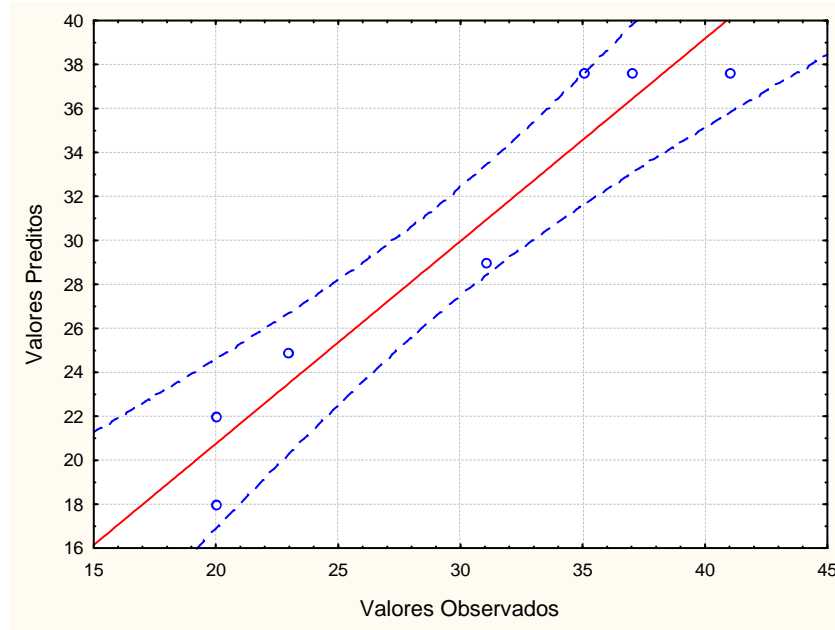


Figura 3.7 – Valores preditos *versus* valores observados para a variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 20 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

As Equações 3.2, 3.3 e 3.4 representam os modelos empíricos ajustados para o percentual de remoção de DQO nos tempos de flotação de 20, 25 e 30 minutos e suas respectivas variâncias explicadas. Os parâmetros em **negrito** são os estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. As variáveis Z, x e y expressam o percentual de remoção de DQO, a vazão de ar e o pH, respectivamente.

$$\text{Tempo de flotação de 20 min: } Z = -\mathbf{357,5500} + 0,5605 \cdot x - \mathbf{0,0002} \cdot x^2 + 2,3166 \cdot y; \quad (3.2)$$

$$R^2 = 0,9212$$

$$\text{Tempo de flotação de 25 min: } Z = -\mathbf{595,3443} + 0,9403 \cdot x - \mathbf{0,0003} \cdot x^2 + 0,1666 \cdot y; \quad (3.3)$$

$$R^2 = 0,9244$$

$$\text{Tempo de flotação de 30 min: } Z = -\mathbf{700,7452} + 1,1322 \cdot x - \mathbf{0,0004} \cdot x^2 + 0,3333 \cdot y; \quad (3.4)$$

$$R^2 = 0,9323$$

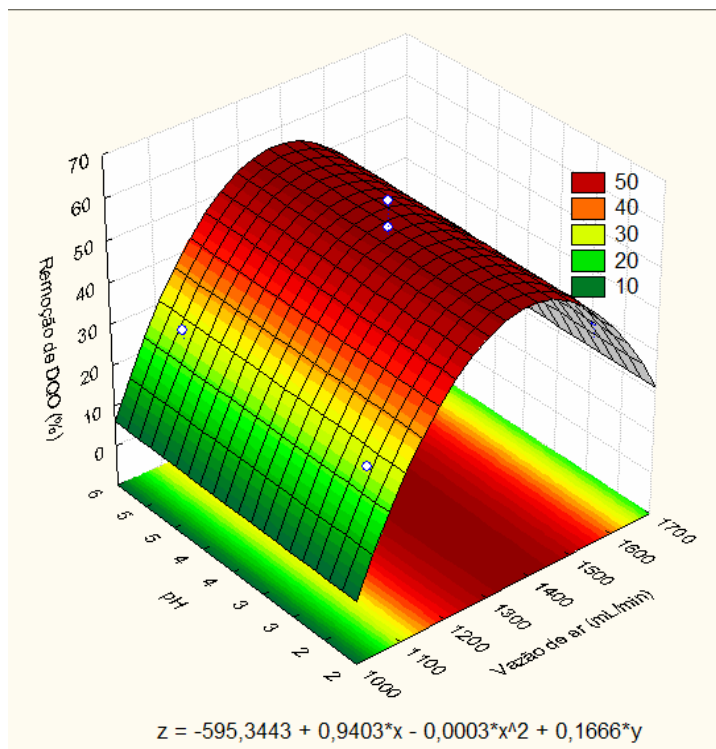


Figura 3.8 – Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

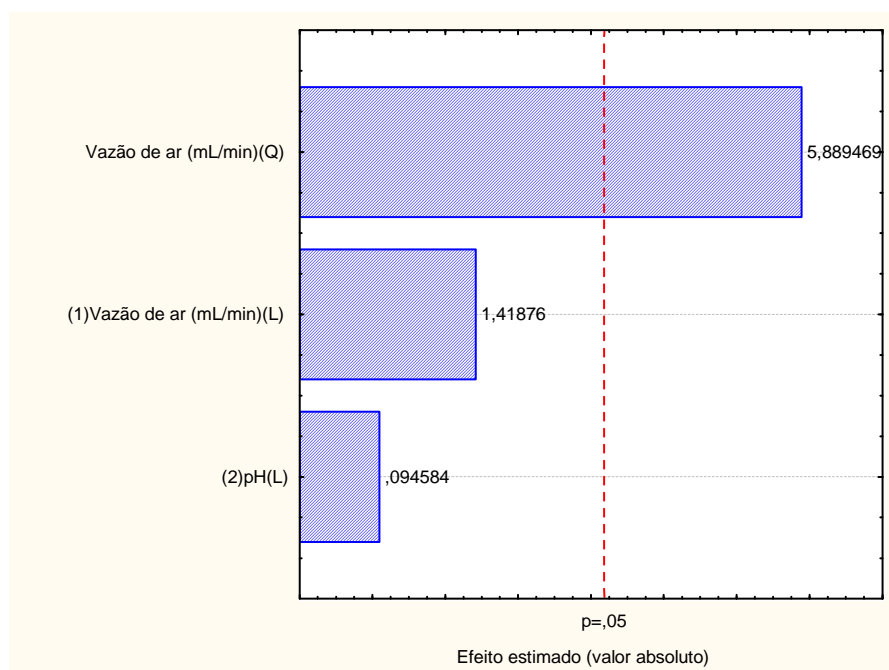


Figura 3.9 – Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

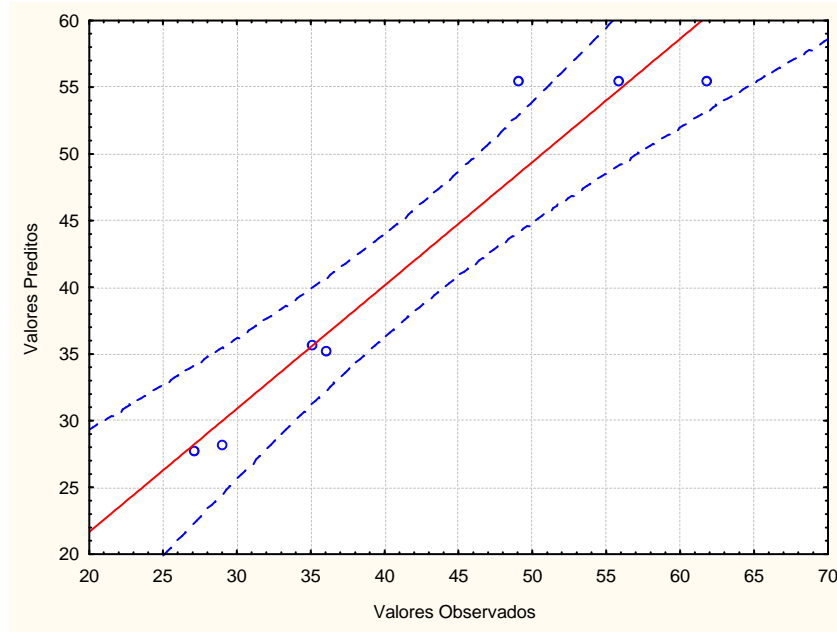


Figura 3.10 – Valores preditos *versus* valores observados para a variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 25 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

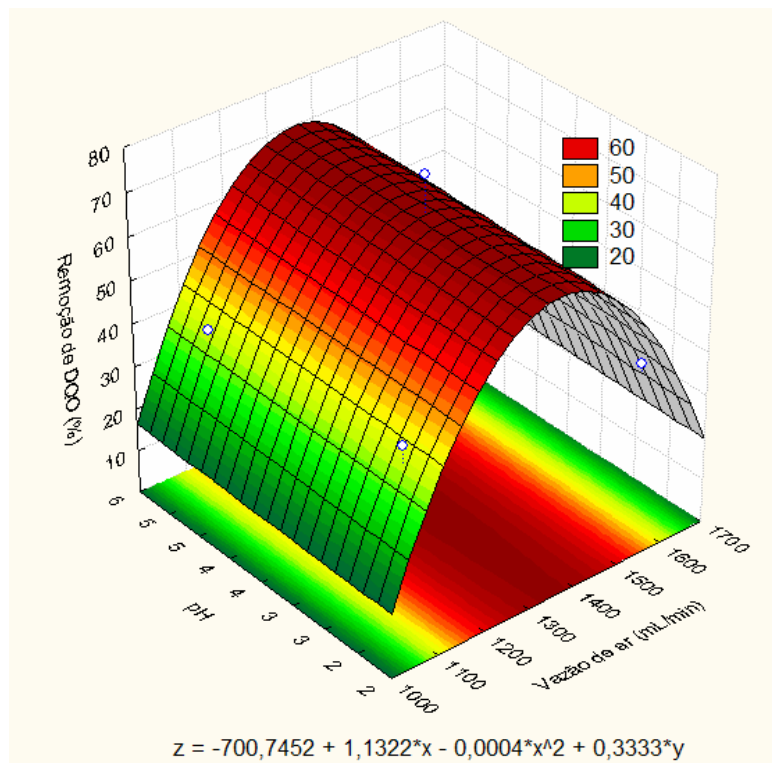


Figura 3.11 – Variável percentual de remoção de DQO como função da vazão de ar e do pH (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

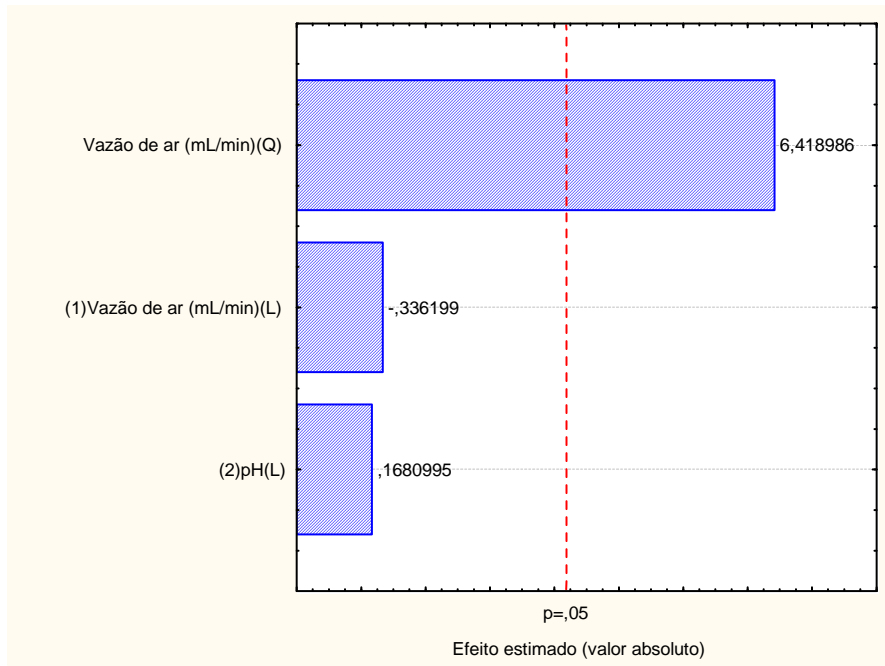


Figura 3.12 – Diagrama de Pareto da variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

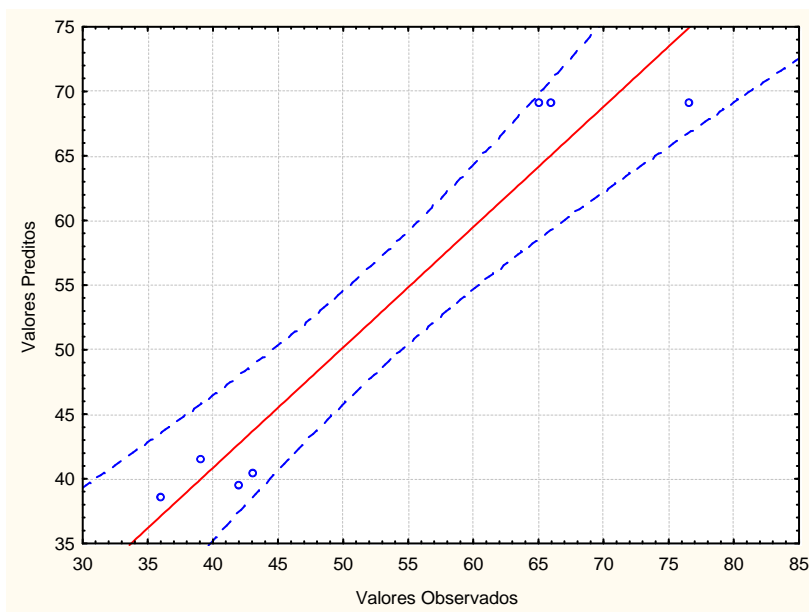


Figura 3.13 – Valores preditos *versus* valores observados para a variável percentual de remoção de DQO (tempo de flotação de 30 minutos; 95% de significância; DQO inicial de $131.233 \pm 22.019 \text{ mgO}_2/\text{L}$)

Na Tabela 3.3 encontram-se os parâmetros das análises de variância (ANOVA) (coeficiente de variação explicada - R^2 e teste F) para o ajuste do modelo quadrático tendo como variável resposta o percentual de remoção de DQO nos tempos de flotação de 20, 25 e 30 minutos. Observa-se que os modelos descritos nas Equações 3.2 a 3.4 são estatisticamente significativos, pois os coeficientes de variação explicada são satisfatórios e a razão de $F_{\text{calculado}}$ por F_{tabelado} está acima de 1, para um nível de confiança de 95% (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Tabela 3.3 - Parâmetros da análise de variância para o percentual de remoção de DQO de acordo com o tempo de flotação

Tempo de flotação	Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$ (95%)	F_{tabelado} (95%)	R^2
20min	Vazão de ar (termo quadrático)	345,4487	1	345,4487	29,5515	10,13	0,9212
	Erro	35,0692	3	11,6897			
	Total	445,0371					
25min	Vazão de ar (termo quadrático)	969,2980	1	969,2977	34,6858	10,13	0,9244
	Erro	83,8350	3	27,9450			
	Total	1109,0570					
30min	Vazão de ar (termo quadrático)	1458,1420	1	1458,1420	41,2034	10,13	0,9323
	Erro	106,1670	3	35,3890			
	Total	1569,5000					

Os principais fatores que determinam a eficiência do processo de flotação são: colisão, aderência e retenção entre as partículas e as bolhas de gás. De maneira geral, a eficiência do processo de remoção das partículas em suspensão pode ser melhorada pelo aumento da vazão de ar, pois este aumento resulta numa maior agitação e turbulência do sistema, resultando numa maior quantidade de bolhas disponíveis para o processo de adesão e remoção das partículas, além de uma redução do tamanho das bolhas e consequente aumento de sua área superficial. Isto tende a ocorrer principalmente para partículas hidrofóbicas, que possuem uma maior tendência de adesão às bolhas de ar. Entretanto, um sistema muito turbulento pode ocasionar o efeito inverso, seja pelo aumento da turbulência do sistema, seja pela dificuldade de adesão bolha-partícula quando esta não apresenta uma boa característica de hidrofobicidade.

A Figura 3.14 mostra os resultados de hidrofobicidade do efluente em função do pH. Podemos observar que o maior grau de hidrofobicidade foi obtido para pH 2,0, mas atingindo apenas um valor de $16 \pm 2,8\%$. Com o aumento do pH até 8,0, a hidrofobicidade decresce até valores de 4 a 5%. Dessa forma, verifica-se que o pH afeta a hidrofobicidade do efluente, mas não de maneira significativa a ponto de influenciar a característica de flotabilidade do mesmo. Os resultados corroboram com a observação anterior de que o pH não exerce efeito significativo na remoção da DQO do efluente lácteo investigado em comparação com a vazão de ar introduzida na coluna de flotação.

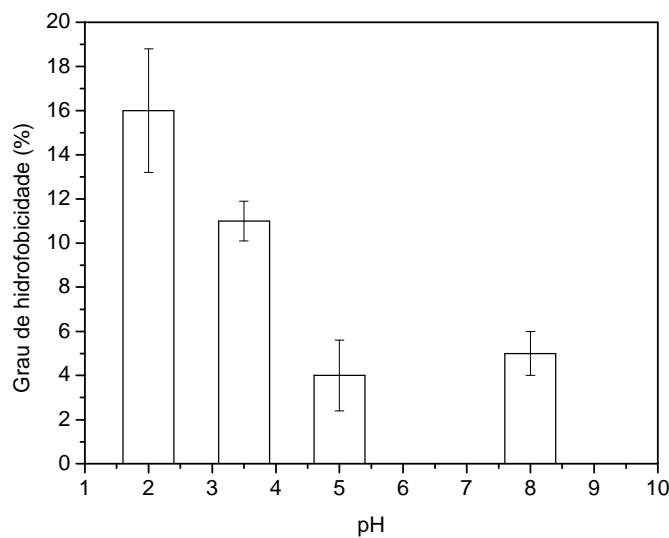


Figura 3.14 – Resultados de hidrofobicidade das suspensões do efluente lácteo em função do pH

A adição de flocculantes como reagentes de flotação afeta a distribuição de tamanho das bolhas devido a mudanças na tensão superficial do líquido. Com o objetivo de avaliar se a presença de um flocculante catiônico poderia melhorar a eficiência de remoção de DQO, foram realizados experimentos com concentrações do flocculante variando de 0,05 a 0,1%. Todos os ensaios foram realizados na condição de pH 5,0 (pH final do efluente) e na melhor condição de vazão de ar observada nos experimentos anteriores, ou seja, 1.362 mL/min. Os resultados estão mostrados na Figura 3.15.

Observa-se que houve um comportamento similar para a remoção percentual de DQO na presença de flocculante nas concentrações de 0,05 e 0,08%, bem como em relação ao experimento controle (sem flocculante), com valores máximos de remoção de DQO entre

37 e 50%. Um aumento na concentração do flocculante para 0,1% melhora a eficiência de flotação, atingindo um percentual de 76% após 30 minutos de processo.

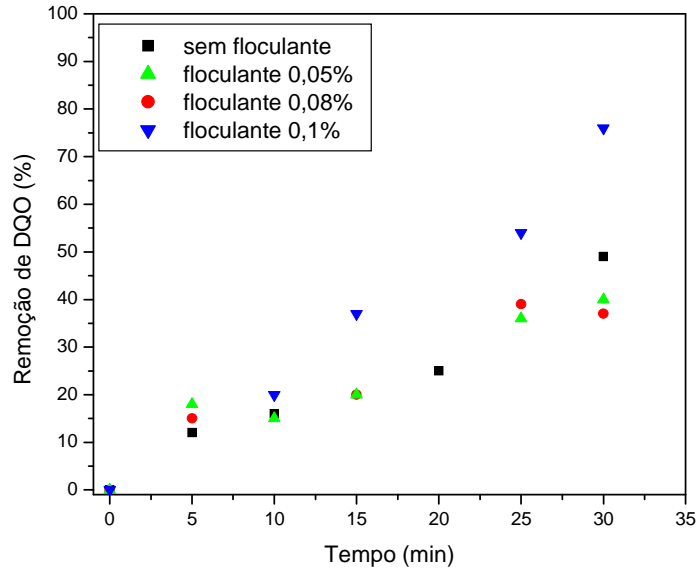


Figura 3.15 – Valores de percentual de remoção de DQO em função do tempo (pH 5,0; vazão de ar de 1.362mL/min; DQO inicial de 123.320 ± 16.502 mgO₂/L; flocculante catiônico Bozefloc C 630)

A Figura 3.16 mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético descrito pela Equação 1.1, considerando-o de primeira ordem ($n=1$). Os resultados mostram uma correlação satisfatória, sendo obtido o melhor ajuste para a condição de flotação na presença do flocculante a 0,1%. As maiores constantes cinéticas, ou seja, as maiores velocidades de remoção de DQO foram observadas nas condições de pH 3,5 (melhor resultado obtido no planejamento fatorial) e de flocculante a 0,1%. A hipótese de que a taxa de remoção obedece a uma cinética de primeira ordem mostrou-se adequada.

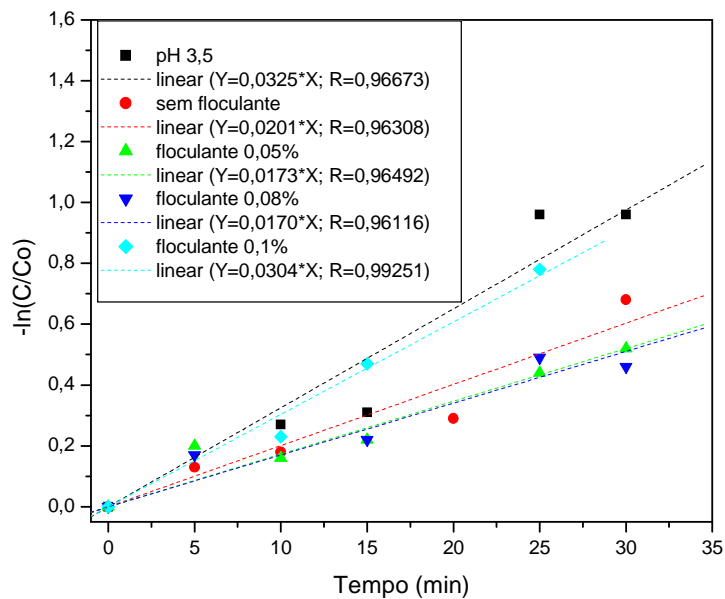


Figura 3.16 – Determinação da constante cinética para a flotação em coluna operando em batelada (vazão de ar de 1.362 mL/min; DQO inicial de 124.942 ± 14.744 mgO₂/L; floculante catiônico Bozefloc C 630)

3.4. Conclusões

Os resultados de caracterização físico-química do efluente lácteo industrial (soro de queijo) indicam o alto valor nutritivo desse efluente, representado pela proporção de 1:6 entre a fonte de nitrogênio constituída pelas proteínas e a fonte de carbono, formada por carboidratos mais lipídeos.

O efluente apresentou um elevado teor de DQO em comparação com dados da literatura, não sendo possível observar visualmente a floculação do efluente variando-se o pH da suspensão na faixa de 2,5 a 5,5.

A partir de um planejamento fatorial, os resultados dos ensaios de flotação demonstraram que o pH não exerce efeito significativo nas condições experimentais investigadas sobre a remoção de DQO, ao contrário da vazão de ar. Os modelos estatísticos obtidos resultaram numa boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelos modelos ajustados. Foi verificado que o efluente não apresenta boa hidrofobicidade, e que a presença de um floculante catiônico melhora a eficiência de flotação. Os dados experimentais foram ajustados de maneira satisfatória a um modelo cinético de primeira ordem.

3.5. Referências Bibliográficas

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **Standard Methods for Water and Wastewater**, 18th ed., APHA, 1992.

COUTO, H. J. B.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. **Tratamento de efluentes da indústria láctea através da flotação por ar dissolvido**. In: XXX ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos-SP, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 401p., 2001.

FRANÇA, S. C. A. **Utilização do processo de flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes da indústria minero-metalúrgica**. Relatório Técnico, CETEM/MCT, p. 23, 2003.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S., **Column Flotation**. Oxford, Pergamon Press, 1990.

GORAIN, B.K.; FRANZIDIS, E. V.; MANLA, E. V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in a industrial scale flotation cell. Part. 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance minerals engineering. **Minerals Engineering**, v.10, n. 4, p. 367 -379, 1997.

LYBERATOS, G.; GAVALA, H.N.; STAMATELATOU, A. An integrated approach for management of agricultural industries wastewater. **Nonlinear Anal-Theor**, v. 30, p. 2341-2351, 1997.

LUNA, C.L., **Separação de Esporos de Bacillus sphaericus 2362 por Flocculação**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1999.

LUNA, C.L., **Avaliação de técnicas de separação sólido-fluido na produção de bioinseticidas a partir de Bacillus sphaericus e Bacillus thuringiensis var. israelensis**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 4th ed., São Paulo, 2005.

PITTA, F.A.G., **Influência do equipamento na flotação por espumas: célula mecânica versus coluna**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

PUGET, F. P. ; MELO, M. V. ; MASSARANI, G. **Análise do desempenho de coluna de flotação para o tratamento de efluentes da indústria láctea**. In: XXVIX ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São João Del Rei, 2001.

RUBIO, J., SOUZA, M. L. E SMITH, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, 15(3), p.139-155, 2002.

SANTOS, L.C., **Simulação da Flotação em Coluna**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

SCHOENHALS, M.; SENA, R.F.; JOSÉ, H.J. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 5-024, 2006.

YE, Y.; MILLER, J.D. The significance of bubble/particle contact time during collision in the analysis of flotation phenomena. **International Journal of Mineral Processing**, v.25, p.199-219, 1989.