

ULTRAFILTRAÇÃO DE EFLUENTE MODELO E EFLUENTE INDUSTRIAL DE LATICÍNIOS

ULTRAFILTRATION OF MODEL AND INDUSTRIAL DAIRY WASTEWATER

Vandré Barbosa Brião¹, Célia Regina Granhen Tavares², Danúbia Paula Cadore Favaretto¹, Marcelo Hemkemeier¹,

¹ Universidade de Passo Fundo – Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Endereço: Rodovia BR 285, km 171. Bairro São José. Passo Fundo, Rio Grande do Sul, Brasil. CEP 99052-900. vandre@upf.br

² Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química. Endereço: Av. Colombo, 5790. Jardim Universitário. Maringá, Paraná, Brasil. CEP 87020-900. celia@deq.uem.br

RESUMO

A preocupação com a poluição hídrica tem levado a busca de soluções diferenciadas para o tratamento de efluentes da indústria de laticínios, os quais são gerados em grandes volumes e com alta carga poluidora. O trabalho objetivou aplicar duas diferentes membranas de ultrafiltração para o tratamento de duas amostras de efluentes de laticínios: uma amostra modelo, produzida pela diluição de leite em pé em água; e outra amostra industrial. Avaliou-se a rejeição dos compostos presentes no efluente pelas membranas e o fluxo permeado, comparando o comportamento das membranas para os dois efluentes. Os resultados demonstraram que o efluente modelo apresentou rejeições semelhantes ao efluente industrial para ambas as membranas, removendo DQO acima de 70%, cerca de 97% das proteínas e gorduras acima de 90%. A membrana tubular de PVDF, com diâmetro de corte de 30-80 kDa apresentou um fluxo superior à membrana espiral de PES (diâmetro de corte de 5 kDa) para o efluente modelo e industrial, embora o fluxo permeado com o efluente industrial foi 50% inferior ao efluente modelo, devido maior concentração presença de sólidos suspensos. A ultrafiltração demonstrou ser uma promissora alternativa para o tratamento de efluentes de laticínios.

Palavras-chave: membrana, leite, efluentes.

ABSTRACT

The concern with the hydric pollution has been taken the search of differentiated solutions for the wastewater treatment of the dairy industry, which are generated in great volume with high organic load. The work aimed use two different ultrafiltration membranes for the treatment of two samples of dairy wastewater: a model effluent, produced by diluting powder milk in water; and another sample of industrial wastewater. The membrane rejection of the composite present in wastewater and permeate flux were evaluated, comparing the behavior of the membranes for two effluents. The model dairy wastewater has shown the same rejections of the industrial wastewater, above 70% for COD, about 97% for proteins and above 90% for fat. Tubular PVDF ultrafiltration membrane with molecular weight cut off 30-80 kDa has shown a permeate flux higher than spiral wounded PES membrane (5 kDa of MWCO) for the both effluents, while the flux with the industrial wastewater was lower (about 50%) than the model effluent due to higher concentration of suspended solids. The ultrafiltration has shown a promising alternative for the treatment of the dairy wastewater.

Keywords: membrane, milk, wastewater.

1 INTRODUÇÃO

O setor lácteo encontra-se em ampla expansão no Brasil, sendo que a produção nacional cresceu cerca de 40% na última década chegando a 29 bilhões de litros de leite em 2011 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2012). Esta expansão, contudo, pode gerar problemas do ponto de vista ambiental, pois as indústrias de laticínios consomem grandes volumes de água para o processamento de seus produtos e limpeza de seus equipamentos. Em alguns casos, cada litro de leite processado pode gerar até onze litros de efluente enviados ao tratamento de final de tubo (Brião,

2000), e este efluente contém ainda elevada carga orgânica (Brião and Tavares, 2007, Baskaran et al., 2003, Vourch et al., 2005).

O tratamento de efluentes de laticínios geralmente combina processos físico-químicos com sistemas biológicos, permitindo a remoção de matéria orgânica suspensa, coloidal e solúvel (Braile e Cavalcanti, 1993). Esses processos tradicionais atingem boas eficiências de remoção, permitindo o descarte dos efluentes tratados com características que permitem atingir os parâmetros de controle citados na legislação. Contudo, o processo físico-químico demanda o uso de produtos químicos, enquanto que sistemas biológicos podem requerer elevado consumo de energia (como o lodo ativado, por exemplo), além de ambos os processos gerarem lodo, o qual deve ser descartado. Além disso, sistemas físico-químicos e biológicos exigem uma dedicação operacional elevada, pois o sucesso de sua eficiência exige uma supervisão técnica atenciosa. Nisso, novos processos devem ser testados para o tratamento de efluentes de laticínios, buscando melhorar a qualidade dos efluentes tratados ou mesmo para suplementar os processos de tratamento existentes. Os processos de separação por membranas podem ser utilizados para esse objetivo.

Os processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) apresentam um grande potencial para o tratamento de efluentes, pois são meios porosos (no caso da osmose inversa até mesmo despreza-se a presença de poros) que atuam como filtros em nível molecular, possibilitando o fracionamento e recuperação dos compostos que constituem o efluente (Brião e Tavares, 2012). As propriedades básicas destes processos fazem com que sejam ideais para as aplicações industriais: geralmente são atérmicos, não envolvendo mudança de fase; não necessitam de aditivos químicos; são simples em conceito e operação; são modulares e apresentam facilidade para a realização da ampliação de escala (*scale up*); exigem um baixo consumo de energia; apresentam um uso racional de matérias-primas e recuperação de subprodutos (Drioli e Romano, 2001).

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas no qual uma solução contendo macromoléculas é forçada contra uma membrana que permite a passagem do solvente e retem o soluto macromolecular. A ultrafiltração possui uma grande variedade de aplicações, incluindo purificação de água, processamento de leite e sucos, bem como o tratamento de efluentes (Peppin e Elliot, 2001; Brião e Tavares, 2012a).

A aplicação dos processos de separação por membranas na purificação de efluentes da indústria alimentícia apresenta-se como um desafio, visto que o volume e a carga dos efluentes apresentam uma grande variação, dependendo, sobretudo, da água utilizada, do tipo de processo e do controle exercido sobre as várias descargas de resíduos. Além disso, a possibilidade de reutilização da fração concentrada (ou retida) é uma motivação adicional, pois muitas vezes é uma corrente rica em nutrientes e sais (Brião e Tavares, 2012a).

As características dos efluentes na indústria de laticínios são muito variadas. Brião e Tavares (2007) demonstraram que a DQO média do efluente industrial é de 2491 mg.L^{-1} , mas pode atingir valores de até quase 10000 mg.L^{-1} , indicando que cada processo de produção gera efluentes com características diferenciadas. Por tal motivo é usual realizar ensaios experimentais com efluente modelo, nos quais se consegue controlar a característica do efluente alimentado, e atribuindo-se as diferenças nas variáveis de resposta às variáveis de processo estudadas. Contudo, os processos industriais exigem versatilidade nos sistemas de tratamento de efluentes, de modo que é essencial a realização de ensaios laboratoriais também com efluentes reais, avaliando o seu comportamento e validando os ensaios com efluente modelo.

O objetivo do trabalho foi utilizar a ultrafiltração para o tratamento de efluentes de laticínios, utilizando-se amostras de efluente modelo e industrial, comparando a performance do processo nas duas situações.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O efluente modelo foi obtido diluindo-se leite em pó integral em água potável na proporção de 1,7 g.L⁻¹. Essa relação foi testada de modo que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) estivesse próxima de 2000 mg.L⁻¹, valor este encontrado por Brião (2000), como característica média de um efluente industrial.

O efluente industrial foi coletado em um laticínio de pequeno porte que produz 10000 litros de leite por dia, pasteurizado e envasado em embalagem plástica flexível. O efluente consistiu da água do enxágue inicial dos setores de recepção, linha de pasteurização e envase, incluindo tubulações e equipamentos como tanques, centrífuga clarificadora, pasteurizador e máquina de envase. Devido à coleta do efluente abranger a área de leite cru, uma separação prévia foi necessária para a remoção de material particulado grosseiro. O efluente era repousado por duas horas e separado o sobrenadante. O líquido era filtrado por meio de uma filtração grosseira em tecido; a caracterização era realizada no filtrado obtido.

Duas membranas de ultrafiltração foram utilizadas. Uma membrana tubular (HFM 180 - Koch Membrane Systems Inc.) de diâmetro de 1,27 cm (0,5 polegada), constituída de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com peso molecular de corte de 30 kDa a 80 kDa e área de 166 cm²; e uma membrana espiral de PES (polieterssulfona), com peso molecular de corte de 5 kDa e área de 0,28 m² (HFM 131 - Koch Membrane Systems Inc.). O processo foi operado em batelada, recirculando-se o retido e o permeado.

O módulo de ultrafiltração utilizado no trabalho é apresentado na Figura 1. O sistema contém um tanque construído em aço inoxidável para a solução de alimentação e uma bomba pneumática, possibilitando a variação da vazão. A pressão foi ajustada por meio da válvula de diafragma e verificada no manômetro localizado na linha de retido. O fluxo foi medido coletando-se o permeado em béqueres em intervalos de tempo definidos e pesando-se em balança (fabricante Marte, modelo AS2000C) com precisão de 0,1 mg. O processo foi realizado durante 70 min, e após foi coletada amostra do permeado para sua caracterização físico-química.

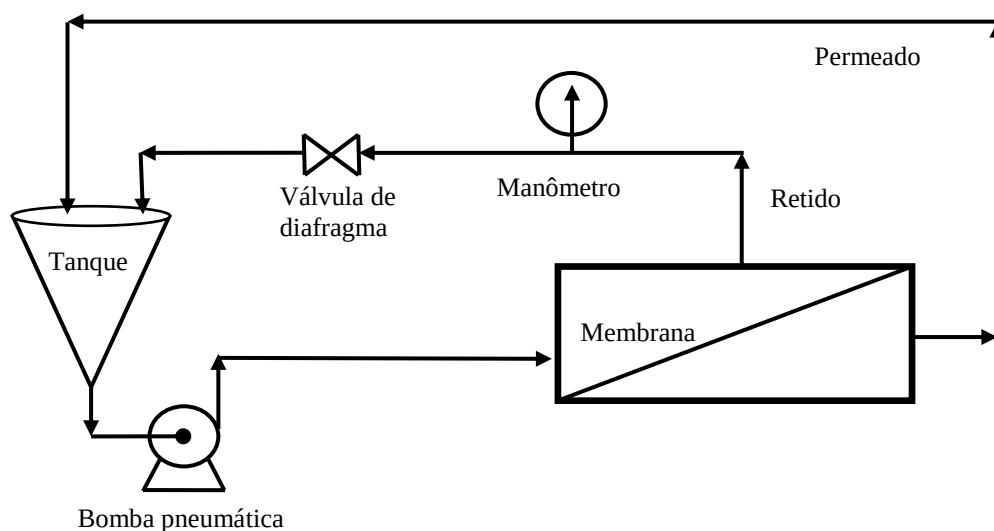


Figura 1: Diagrama do processo de ultrafiltração

A temperatura foi 23°C ± 1°C, sendo mantida nessa faixa com o auxílio de frascos herméticos de polietileno contendo gelo, os quais eram inseridos no tanque de alimentação. A pressão de operação foi de 294 kPa, enquanto que as velocidades tangenciais foram diferenciadas para cada membrana: 2,23 m.s⁻¹ para a membrana tubular e 0,44 m.s⁻¹ para a membrana espiral. Isto ocorreu devido às limitações do equipamento, o qual não atingia a mesma vazão de recirculação para ambas as membranas.

Após cada experimento, as membranas eram submetidas ao processo de limpeza realizado no próprio equipamento. Inicialmente, realizou-se um enxágue com água destilada por cerca de 2 min, descartando-se o permeado e retido. Após, foi recirculada uma solução alcalina (solução de NaOH com pH 10,5) e um novo enxágue foi realizado; uma limpeza ácida (solução de HNO₃ com pH 2,0) e enxágue final. O tempo de circulação das soluções de limpeza foi 45 min. No término do ciclo de limpeza, era medido fluxo para comparação com o fluxo inicial com água. Caso esses fluxos não tivessem valores próximos, repetia-se a limpeza alcalina.

As variáveis de resposta do sistema foram o fluxo permeado e a rejeição da membrana relacionada aos diferentes parâmetros físico-químicos analisados. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A caracterização do efluente, do permeado e do retido foi realizada pelos seguintes parâmetros. A turbidez foi medida em espectrofotômetro marca HACH (modelo DR2010). Os ensaios de DQO, fósforo, óleos e graxas, cálcio e fósforo seguiram os métodos de American Public Health Association (APHA, 2001). A concentração de proteínas foi mensurada pelo método de Lowri segundo descrição de Sakai (2002) e lactose foi medida como um açúcar redutor pelo método do 3,5 DNS (ácido dinitrossalissílico) descrito em Bergamasco (1989). Os ensaios analíticos foram realizados em duplicata.

A rejeição da membrana foi calculada de acordo com a Equação 1, sendo que R representa o Coeficiente de Rejeição (expresso em %), C_p a concentração do constituinte no permeado (expressa em mg.L⁻¹) e C_r a concentração do constituinte no retido (mg.L⁻¹).

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r} \right) * 100 \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a caracterização do efluente modelo e industrial.

Tabela 1: Caracterização do efluente modelo e industrial alimentado ao processo

Efluente	Turbidez (FAU)	DQO (mg.L ⁻¹)	Proteína (mg.L ⁻¹)	Lactose (mg.L ⁻¹)	Óleos e graxas (mg.L ⁻¹)	Fósforo (mg.L ⁻¹)	Cálcio (mg.L ⁻¹)	Sólidos suspensos (mg.L ⁻¹)
Modelo	2134	2241,2	416,5	815,2	611,0	12,1	42,2	199,0
Industrial	2194	3364,4	469,6	923,4	843,0	11,8	44,1	746,0

Brião e Tavares (2007) caracterizaram o efluente de vários processos de uma indústria de laticínios e encontraram um valor médio de DQO próximo daquele apresentado na Tabela 1 (2491 mg.L⁻¹). Contudo, os valores determinados pelos autores apresentaram um alto desvio padrão (1225 mg.L⁻¹), indicando que o efluente industrial apresenta elevada variação, dependendo do produto que está sendo processado na fábrica. De qualquer modo, o efluente modelo da Tabela 1 apresenta uma DQO (2241 mg.L⁻¹) próxima deste valor, justificando a sua utilização em ensaios laboratoriais. Por outro lado, o efluente industrial coletado do laticínio que processa leite pasteurizado possui características semelhantes, apenas sendo um pouco mais concentrado. O efluente industrial apresentava uma maior concentração de proteínas, lactose e óleos e graxas que o efluente modelo, refletindo em uma maior DQO, próxima de 3500 mg.L⁻¹.

A Tabela 2 apresenta a caracterização físico-química do permeado obtido com os experimentos realizados com o efluente modelo e industrial de laticínios.

Tabela 2: Características físico-químicas do permeado obtido na ultrafiltração do efluente modelo e do efluente industrial de laticínios

Efluente	Membrana	Turbidez	DQO	Proteína	Lactose	Óleos e Graxas	Fósforo	Cálcio
Modelo	Tubular	0,5	641,0	12,4	575,9	39,0	6,1	19,1
Industrial	Tubular	0,5	893,9	16,1	737,0	71,0	7,2	21,9
Modelo	Espiral	0,5	612,5	8,0	612,0	24,5	7,3	27,7
Industrial	Espiral	0,0	776,6	9,4	682,8	35,0	6,6	29,0
Unidade		FAU	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)

A Tabela 2 evidencia que os permeados obtidos nos ensaios com efluente industrial apresentaram maior concentração do que os permeados obtidos com os efluentes modelos. Contudo, conforme demonstra a Tabela 1, o efluente industrial possui uma maior concentração de carga orgânica, e isto reflete em uma maior passagem de todos os compostos através das membranas tubular e espiral. Observa-se que os permeados apresentaram baixas concentrações de óleos e graxas, fósforo, cálcio, proteínas. No entanto, os permeados apresentaram uma moderada DQO, variando de 612 mg.L⁻¹ a 893 mg.L⁻¹. Esta concentração de DQO deve-se especialmente à presença da lactose, que passa através das membranas e contribui para este valor residual de carga orgânica.

Esta permeação parcial de lactose e sua contribuição com a DQO pode ser avaliada quando demonstrada a demanda teórica de oxigênio da lactose, apresentada na forma simplificada da Equação 2.



A Equação 2 mostra que para a oxidação total de 342 g de lactose seriam necessários 384 g de oxigênio, ou, de acordo com a Equação 3.

$$\frac{1,1228 \text{ g de } O_2}{\text{g de lactose}} \quad (3)$$

Logo, pode-se avaliar também a relação DQO/lactose para os experimentos realizados. Da Tabela 2, observa-se que esta relação varia de 1,00 a 1,21, e embora os permeados contivessem resíduos de proteínas e óleos e graxas, uma relação muito semelhante foi observada para ambas as membranas e para ambos os tipos de efluentes, sendo possível associar esta demanda de oxigênio à lactose que permeou através da membrana.

Quanto à baixa turbidez, observou-se uma remoção praticamente completa deste parâmetro. Embora ambos os efluentes apresentassem uma elevada turbidez (próximo de 2100 FAU), houve uma remoção de turbidez próxima de 100%. Esta remoção de turbidez é explicada pela remoção da gordura e proteínas, pois estas são responsáveis pela cor, consistência e opalescência do leite. A cor é também resultado da dispersão da luz em proteínas, gorduras, fosfatos e citrato de cálcio (TETRA PAK, 1992). A Figura 2 mostra uma foto do permeado, alimentação e retido obtidos em um ensaio de ultrafiltração do efluente modelo com a membrana espiral.

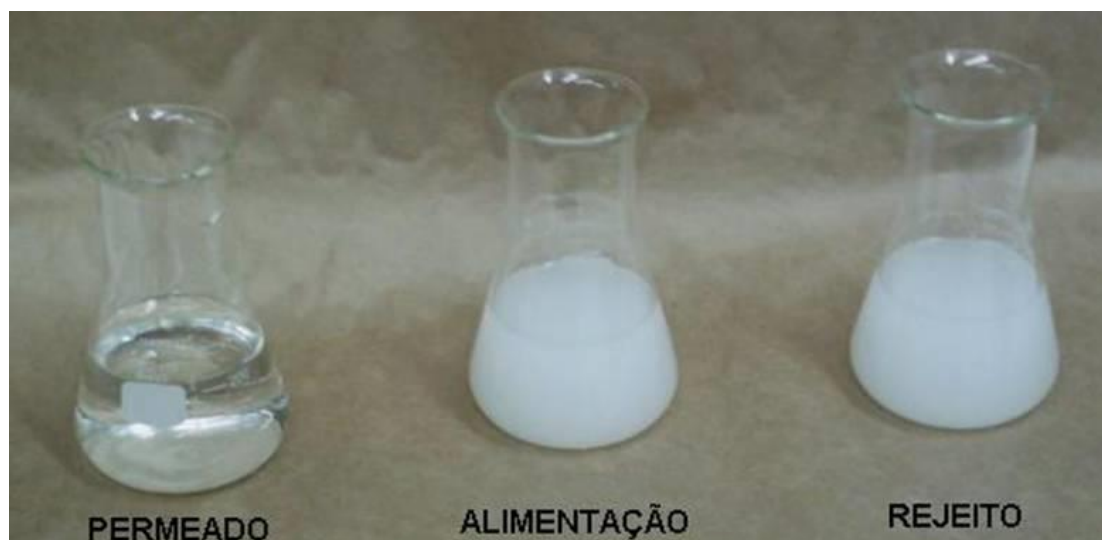


Figura 2: Fotografia do permeado, alimentação e rejeito do processo de ultrafiltração do efluente modelo com a membrana espiral

A Tabela 3 mostra o fluxo permeado e as rejeições obtidas com as membranas de UF tubular e espiral para os efluentes modelo e industrial de laticínios.

Tabela 3: Fluxo permeado e remoção dos parâmetros físico-químicos obtidos na ultrafiltração do efluente modelo e do efluente industrial de laticínios

Efluente	Membrana	Fluxo Permeado	Turbidez	DQO	Proteína	Lactose	Óleos e Graxas	Fósforo	Cálcio
Modelo	Tubular	93,2	99,98	71,40	97,02	29,35	93,62	49,59	54,74
Industrial	Tubular	49,9	99,98	73,43	96,57	20,19	91,58	38,98	50,34
Modelo	Espiral	34,8	99,98	72,67	98,08	24,93	95,99	39,67	34,36
Industrial	Espiral	18,5	100,00	76,92	98,00	26,06	95,85	44,07	34,24
Unidade		(kg.m ⁻² .h ⁻¹)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)

A remoção de proteínas foi superior a 96% para a membrana tubular e de 98% para a membrana espiral. As proteínas e gorduras são passíveis de serem fracionadas por ultrafiltração. A caseína constitui cerca de 80% das proteínas (Bylund, 1995) e possui um tamanho aproximado de 100 nm. Quanto às proteínas do soro, a α -lactoalbumina possui um peso molar de 14500 Da, enquanto que a β -lactoalbumina possui um peso molar de 36000 Da (cerca de 3 nm e 4 nm de diâmetro, respectivamente) (James et al., 2003). É possível que a membrana espiral (que possui um menor diâmetro de corte) tenha obtido uma melhor separação das proteínas do soro, apresentando uma remoção maior desse composto. Embora estas constituam apenas uma fração do teor total das proteínas do leite (~ 6%), o fato explicaria a pequena disparidade entre a concentração de proteínas no permeado das duas membranas, e em consequência, uma melhor remoção quando utilizou-se membrana espiral.

Paiva (2000) fabricou membranas poliméricas com diâmetro de corte na faixa de 80 kDa a 100 kDa (faixa próxima da membrana tubular utilizada neste trabalho – 30 kDa a 80 kDa), e aplicou na separação de proteínas de soro de leite; Vilani (2001) ultrafiltrou soro de leite com uma membrana espiral de mesmo modelo daquela utilizada neste trabalho; as rejeições foram de 74,7% e 92% de proteínas, respectivamente. Logo, era de se esperar que as proteínas do soro no efluente modelo

tivessem uma permeação maior na membrana tubular, esclarecendo a pequena diferença de remoção entre as duas membranas.

A membrana espiral apresentou uma remoção de óleos e graxas próxima de 96% enquanto que este valor com a membrana tubular oscilou entre 91% e 93%. O tamanho dos glóbulos de gordura do leite são superiores a 500 nm (James et al., 2003), mas entretanto, a fração lipídica do leite consiste de glicerídeos (mono, di e tri), ácidos graxos, esteróis, carotenoides (responsável pela cor amarelada do leite), vitaminas (A, D, E e K) e outros elementos traços (Bylund, 1995). Logo, estes elementos de menores dimensões possivelmente permearam em maiores proporções na membrana tubular (de maior diâmetro de corte) do que na membrana espiral, resultando em uma menor remoção de óleos e graxas na primeira.

Segundo Veisseyre (1988), as concentrações de cálcio e fósforo no leite correspondem a 1200 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. Uma parte desses sais encontra-se solúvel e outra parcela ligada ao complexo formado entre as micelas de caseína e gordura na forma de fosfato de cálcio (Bylund, 1995). Quando a caseína é rejeitada no processo, é provável que o cálcio e fosfato que integram esse complexo também sejam rejeitados, resultando em um fracionamento parcial da matéria mineral, embora ambos os sais possuam dimensões muitas vezes inferiores do que o diâmetro dos poros. Por outro lado, a remoção da ordem de 40% a 50% destes sais pode se dar também pela colmatação da membrana, formando uma camada secundária que colabora na retenção destes sais, conforme sugestão de Obermeyer et al. (1993), os quais realizaram testes formando uma camada de proteínas do soro em membranas de ultrafiltração, e verificaram que esta colmatação aumentava a retenção de lactose e sais.

Quanto à remoção de DQO, esta oscilou entre 71% e 76%, não sendo superior devido principalmente à passagem da lactose, fato comentado anteriormente.

Os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 permitem a realização das seguintes observações:

- a) A remoção de turbidez, DQO e fósforo foi semelhante nas duas membranas para ambos efluentes;
- b) De um modo geral, na comparação entre os permeados obtidos com os efluentes modelo e industrial, a rejeição de moléculas de maiores dimensões (proteínas e gorduras) se manteve;
- c) A membrana espiral apresentou uma maior remoção de óleos e graxas nos testes realizados com ambos efluentes;
- d) A membrana tubular apresentou melhor remoção de cálcio para ambos efluentes; no entanto, a concentração de cálcio pode se considerada uma variável de resposta secundária, uma vez que o objetivo primário desta ultrafiltração era a remoção da carga orgânica, influenciada principalmente por proteínas, lactose e gorduras do leite e que estavam presentes no efluente.

A etapa seguinte foi avaliar se o tipo de membrana apresentaria efeito nas variáveis de resposta dos ensaios realizados com o efluente industrial. A Tabela 4 mostra as médias obtidas para cada variável de resposta na comparação de médias realizada pelo Teste de Tukey com significância de 5%.

A partir da Tabela 4, observou-se que:

- a) A membrana tubular apresentou um fluxo 270% maior que a membrana espiral;
- b) A turbidez, bem como a concentração de fósforo e cálcio foram iguais nos permeados obtidos com as duas membranas;
- c) A concentração de proteínas foi menor no permeado da membrana espiral;
- d) A membrana espiral produziu um permeado com uma concentração de óleos e graxas cerca de 50% menor que o da membrana tubular;
- e) A concentração de lactose foi menor no permeado obtido com a membrana espiral, e em consequência, a DQO.

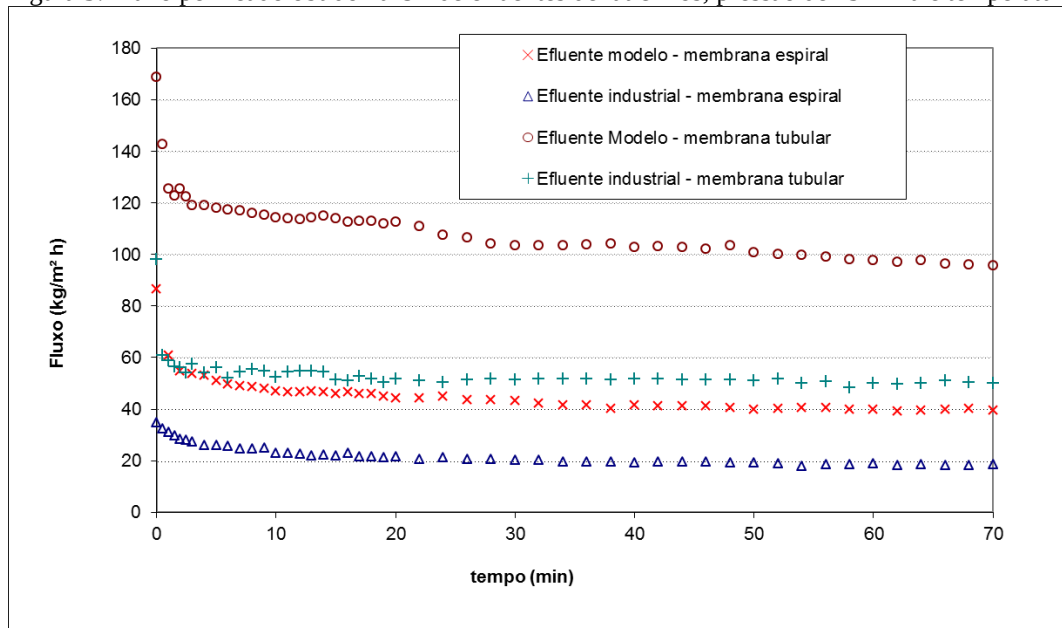
- f) Não houve uma membrana que apresentasse vantagens em termos de todas as variáveis de resposta. A membrana espiral apresentou uma maior remoção de alguns parâmetros, embora a membrana tubular apresentasse um maior fluxo.

Tabela 4: Comparativo entre os resultados obtidos nos ensaios de ultrafiltração realizados com o efluente industrial nas membranas tubular e espiral

Variável de resposta	Membrana Tubular	Membrana Espiral
Fluxo ($\text{kg.m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	49,95 ^(a)	18,50 ^(b)
Turbidez (FAU)	0,5 ^(a)	0,0 ^(a)
DQO (mg.L^{-1})	893,9 ^(a)	776,6 ^(b)
Proteína (mg.L^{-1})	16,1 ^(a)	9,4 ^(b)
Lactose (mg.L^{-1})	737,0 ^(a)	692,8 ^(b)
Óleos e graxas (mg.L^{-1})	71,0 ^(a)	35,0 ^(b)
Fósforo (mg.L^{-1})	7,2 ^(a)	6,6 ^(a)
Cálcio (mg.L^{-1})	21,9 ^(a)	20,9 ^(a)

O perfil de fluxo permeado obtido nos experimentos de ultrafiltração modelo e industrial de laticínios com as membranas tubular e espiral é apresentado na Figura 3.

Figura 3: Fluxo permeado obtido na UF de efluentes de laticínios; pressão de 294 kPa e temperatura de 23°C



A membrana tubular apresentou maior fluxo que a membrana espiral por apresentar um maior diâmetro de poros, permitindo uma maior passagem de permeado. Ambas as membranas demonstraram um típico comportamento de ultrafiltração de soluções, com um rápido declínio nos primeiros minutos seguindo-se de uma queda mais lenta no decorrer da filtração (Suki et al, 1984; Marshall et al., 1993). Decorridos setenta minutos de experimento, os fluxos da membrana tubular oscilaram entre 50% e 56% do fluxo inicial, sendo esta faixa entre 45% e 53% para a membrana espiral.

Quanto ao comparativo entre o fluxo permeado obtido com o efluente modelo e industrial, observa-se que os experimentos com o efluente industrial para as duas membranas produziu um fluxo cerca de 50% menor que o fluxo com o efluente modelo. O motivo para a diferença de fluxo entre a

ultrafiltração dos efluentes modelo e industrial foi atribuído ao conteúdo de sólidos suspensos do efluente industrial (conforme demonstra a Tabela 2). O efluente industrial que era coletado continha resíduos de toda a linha de produção, inclusive pasteurizador e centrífuga clarificadora. A pasteurização do leite leva à desnaturação de proteínas, e estas, aglomeram-se com lactose, gordura, fosfato e carbonato de cálcio e magnésio para aderirem na superfície aquecida (Lee, 1999; Byllund, 1995). No momento do enxágue, a água arrasta uma parcela deste depósito que, juntamente com sujidades separadas na centrífuga clarificadora, acrescentam ao efluente uma carga de sólidos suspensos próxima de 800 mg.L^{-1} , valor este cerca de quatro vezes maior que a concentração do efluente modelo. Os sólidos suspensos depositam-se na superfície da membrana, formando uma torta de filtração, aumentando a resistência de filtração e, portanto, reduzindo o fluxo permeado.

Esta camada aderida, contudo, pode vir a auxiliar na separação dos poluentes presentes no efluente. As Figuras 4, 5 e 6 apresentam a concentração de proteínas, lactose e DQO no decorrer da filtração do efluente industrial de laticínios. Esta determinação foi realizada com o objetivo de verificar se a formação da camada de depósito estaria auxiliando na separação, ou seja, aumentando a rejeição da membrana a estes compostos.

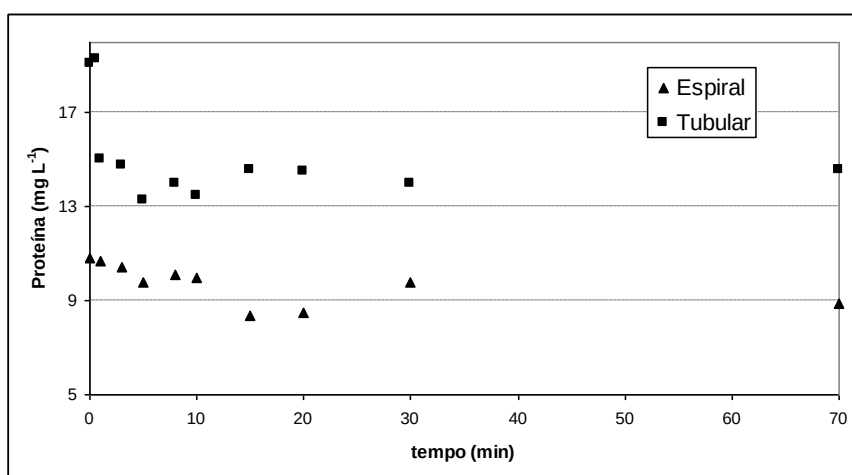


Figura 4: Concentração de proteínas no permeado no decorrer da ultrafiltração do efluente industrial com as membranas espiral e tubular

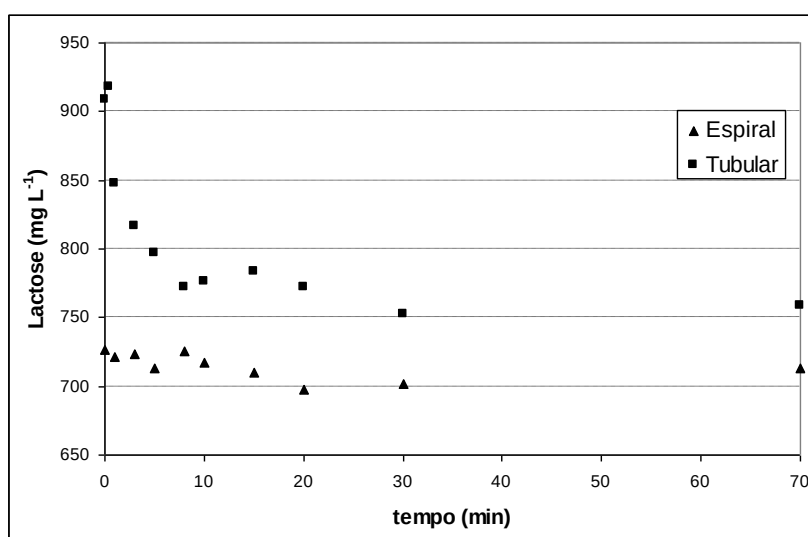


Figura 5: Concentração de lactose no permeado no decorrer da ultrafiltração do efluente industrial com as membranas espiral e tubular

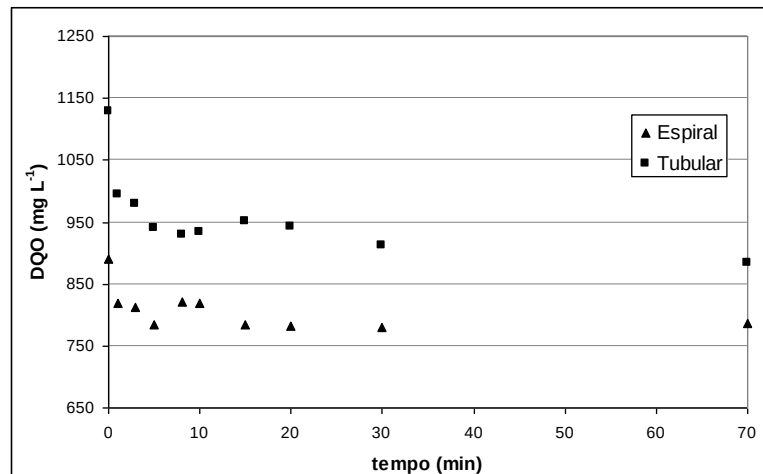


Figura 6: DQO do permeado ao longo da ultrafiltração do efluente industrial de laticínios com as membranas espiral e tubular

As Figuras 4, 5 e 6 mostram que para ambas membranas, houve o decréscimo da concentração de proteínas, lactose e DQO ao longo do tempo de filtração. À medida que se formava uma camada de macromoléculas, principalmente de proteínas, sobre a membrana, esta camada ia atuando como uma membrana secundária, auxiliando na retenção destes compostos. Esta redução foi mais acentuada na membrana tubular, obtendo-se, após 70 min de filtração, valores 23%, 16% e 21% menores para as concentrações de proteínas, lactose e DQO, respectivamente. Para a membrana espiral estas porcentagens foram de 17% e 12% para a concentração de proteínas e DQO, respectivamente, enquanto que a concentração de lactose manteve-se em um mesmo patamar.

As Figuras 4 a 6 mostram também que as concentrações de lactose e DQO decresceram rapidamente nos primeiros oito minutos de filtração para a membrana tubular, para após apresentarem um declínio gradual semelhante ao declínio de fluxo típico da ultrafiltração. Este comportamento não foi similar para a filtração com a membrana espiral, que apresentou apenas uma redução gradual de concentração, e à medida que esta camada foi aderindo à membrana, auxiliava na rejeição destes compostos até estacionar em um patamar.

Tracey e Davis (1994) estudaram a retenção de BSA (*bovine serum albumine*) em proteínas de microfiltração, e verificaram que à medida que a resistência ao fluxo aumentava a concentração de BSA no permeado diminuía, apesar do tamanho da molécula ser inferior ao tamanho dos poros das membranas utilizadas. Marshall e colaboradores (1997) realizaram experimentos semelhantes com lactoglobulina, em membranas inorgânicas com diâmetro de poros de 50 nm e 100 nm, e verificaram que, com um fluxo de $200 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ atingiu-se uma permeação de proteínas menor que 20% (rejeição maior que 80%). Os resultados apresentados na Figura 5 estão em concordância com aqueles obtidos por esses pesquisadores, no entanto, devido a uma menor proporção de proteínas do soro no efluente, a rejeição total não sofreu uma influência da mesma ordem de grandeza. Conclusões análogas podem ser obtidas para a lactose para a membrana tubular, a qual teve sua concentração reduzida no permeado no decorrer da filtração.

4 CONCLUSÃO

O processo de ultrafiltração demonstrou ser uma promissora alternativa para o tratamento de efluentes de laticínios, possibilitando a retirada de nutrientes da corrente descartada. A remoção dos parâmetros analisados foi semelhante nas duas membranas, removendo DQO acima de 70%, proteínas

em cerca de 97% e óleos e graxas acima de 90%. Compostos como lactose, cálcio e fosfato, de menores dimensões, também são removidos, embora com menores rejeições.

A ultrafiltração do efluente industrial apresentou comportamento de rejeição semelhante ao efluente modelo utilizado, rejeitando DQO na faixa de 73%-76%, proteínas na faixa de 96% – 98%, óleos e graxas na faixa de 91% - 95%, lactose em torno de 22% - 25%, cálcio na ordem de 34% - 50% e fósforo entre 38% a 44%. O maior conteúdo de sólidos suspensos do efluente industrial aumentou a resistência de filtração, reduzindo o fluxo para cerca da metade do valor daquele obtido nos ensaios com o efluente modelo para as duas membranas testadas. Esta torta de filtração atua como uma membrana secundária, melhorando a rejeição de poluentes do efluente.

A comparação entre membrana tubular de PVDF e corte de 30 kDa – 80 kDa, e a membrana espiral de PES com corte de 5 kDa, permitiu mostrar que as duas membranas apresentaram vantagens e desvantagens em termos de algumas das variáveis de resposta, de modo que não foi possível selecionar a melhor para ser aplicada no processo de tratamento do efluente de laticínios, podendo ambas ser utilizadas.

5 REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 19 ed, 2001.

BASKARAN, K.; PALMOWSKI, L.M.; WATSON, B.M. Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry. **Water Science & Technology: Water Supply**, v. 3, n. 3, p. 85-91, 2003.

BERGAMASCO, R. **Cinética da hidrólise da sacarose pela invertase: modelagem matemática**. 1989. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRIÃO, V.B. Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de laticínios. 2000. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá.

BRIÃO, V.B.; TAVARES, C.R.G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, p. 487-497, 2007.

BRIÃO, V.B.; TAVARES, C.R.G. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 393-407, 2012.

BRIÃO, V.B., TAVARES, C.R.G. Ultrafiltração de água de enxágue modelo da indústria de laticínios para a recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, n.4, p. 362-362, 2012a.

BYYLUND, G. **Tetra Pak Dairy Processing Handbook**. Sweden: Tetra Pak Processing System, 1995.

DRIOLI, E.; ROMANO, M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.40, n. 5, p. 1277 – 1300, 2001

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Produção Brasileira de Leite. Relatório Anual de Produção Agropecuária. Disponível em www.ibge.gov.br. Acesso em 7 nov 2012.

JAMES, B.J.; JYNG, Y.; CHENG, X.D. Membrane Fouling during filtration of milk – a microstructural study. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 431-437, 2003.

LEE, H. J. Higienização. **Leite e Derivados**, n°46. São Paulo: Editora Dipemar, p. 22-26, 1999.

MARSHALL, A.D., MUNRO, P.A., TRÄGARDH, G., The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review. **Desalination**, 91, 65-108, 1993.

MARSHALL, A.D.; MUNRO, E.A.; TRÄGARDH, Gun. Influence of permeate flux on fouling during the microfiltration of α -lactoglobulin solutions under cross-flow conditions. **Journal of Membrane Science**, 1997, v.130, p. 23-30.

OBERMEYER, H.D.; KULOZIK, U.; KESSLER, H.G. Controlled deposit formation to influence the retention of solutes in reverse osmosis and ultrafiltration. **Desalination**, v.90, p. 161-172, 1993.

PAIVA, F. S. **Ultrafiltração do soro de queijo**, 2000, 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PEPPIN, S.S.L.; ELLIOT, J.A.W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 92, p. 1-72, 2001.

SAKAI, C.R. **Pré-tratamento de soro de queijo para obtenção de concentrado protéico por ultrafiltração**. 2002. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.

SUKI, A., FANE, A.G., FELL, C.J.D., Flux decline in protein ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, 21, 269-283, 1984.

TETRA PAK. Leite: Alimento indispensável. São Paulo, 1992. Catálogo de exposição.

TRACEY, E.M.; DAVIS, R.H. Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 104-116, 1994.

VEYSSEYRE, R. **Lactologia técnica, composición, recogida, tratamiento y transformación de la leche**. Zaragoza: Ed. Acribia, 1988.

VILANI, C. Tratamento do soro de queijo desnatado empregando a ultrafiltração e estudo da biodegradabilidade da fração permeada utilizando o processo anaeróbio, 2001. 127 p. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. **Desalination**, 172, p. 245-256, 2005.