

**MARCIEL DELA JUSTINA**

**APLICAÇÃO DE TANINO VEGETAL COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS E GESTÃO DO LODO PARA APLICAÇÃO  
AGRONÔMICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Everton Skoronski, Dr.

Co-Orientador: Mauricio Vicente Alves, Dr.

**Lages, SC  
2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com  
auxílio do programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC

Dela Justina, Marciel

Aplicação de tanino vegetal como coagulante no  
tratamento de efluentes de laticínios e gestão do  
lodo para aplicação agronômica / Marciel Dela  
Justina. - Lages, 2017.  
123 p.

Orientador: Everton Skoronski

Co-orientador: Mauricio Vicente Alves  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado  
de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Ambientais, Lages, 2017.

1. Tanino. 2. Lodo de Laticínio. 3.  
Coagulação/floculação. 4. Valorização de resíduos. I.  
Skoronski, Everton. II. Vicente Alves, Mauricio. ,  
.III. Universidade do Estado de Santa Catarina,  
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Ciências Ambientais. IV. Título.

**MARCIEL DELA JUSTINA**

**APLICAÇÃO DE TANINO VEGETAL COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS E GESTÃO DO LODO PARA APLICAÇÃO  
AGRONÔMICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

**Banca examinadora:**

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
(Prof. Dr. Everton Skoronski)  
UDESC

Co-orientador:

  
\_\_\_\_\_  
(Prof. Dr. Maurício Vicente Alves)  
UNOESC

Membros:

  
\_\_\_\_\_  
(Prof.ª Dr.ª Viviane Trevisan)  
UDESC

  
\_\_\_\_\_  
(Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer)  
UFSC

**Lages, SC  
2017**



À minha esposa, Mariléia.



## AGRADECIMENTOS

O agradecimento inicial e maior é a Deus, pelo dom da vida. Vida que é a maior dádiva com a qual somos agraciados e através da qual devemos salgar e iluminar a terra, não sendo expectadores da nossa própria existência.

Agradeço à minha esposa, Mariléia, pela presença, pela força e paciência. Também pelo exemplo de determinação que representa para mim.

Agradeço à minha família, nas pessoas de meus pais e irmão. Pelo exemplo e pelos seus bons valores me ensinaram a importância da boa educação. Agradeço também pela instrução formal que me oportunizaram.

Agradeço ao Professor Everton Skoronski, que me orientou e guiou nesta etapa, pelos ensinamentos e conhecimentos transmitidos desde a graduação e pela amizade cultivada neste período.

Agradeço à equipe do LABTRAT, nas pessoas da Beatriz Rodrigues Bagnolin Muniz e da Mariana Mattge Bröring, pelo auxílio na execução dos experimentos.

Finalmente agradeço ao Professor Mauricio Vicente Alves pela co-orientação deste trabalho.





## RESUMO

DELA JUSTINA, Marciel. **Aplicação de tanino vegetal como coagulante no tratamento de efluentes de laticínios e gestão do lodo para aplicação agrônômica.** 2017. 123p. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Ambientais) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2017.

O presente trabalho objetivou avaliar a viabilidade da aplicação do tanino no tratamento de efluentes da indústria de laticínios e também a adequabilidade do uso do lodo gerado no processo de flotação por ar dissolvido utilizando este coagulante para fins agrônômicos. Para tanto foram realizados estudos comparativos de coagulação/floculação, através de ensaios de *jar test*, onde avaliou-se a influência de diferentes concentrações e faixas de pH de aplicação dos coagulantes tanino e policloreto de alumínio na remoção de demanda química de oxigênio, cor, turbidez e sólidos totais além da influência sobre a condutividade elétrica do efluente tratado e o consumo de alcalinidade. Foram também executados ensaios para avaliação do comportamento cinético da floculação, determinando-se os coeficientes de agregação e ruptura dos flocos na mistura lenta. Quanto ao lodo obtido no processo de flotação por ar dissolvido aplicando tanino como coagulante, realizou-se uma caracterização agrônômica com base na resolução CONAMA 375/2006 e caracterizações ambientais com base também da resolução CONAMA 375/2006 e na NBR 10.004/2004. A partir dos dados obtidos nas caracterizações ambientais foram realizados experimentos de lixiviação em coluna de solo para avaliar o comportamento da liberação de espécies poluentes do lodo pela ação de chuva. Por fim, realizou-se um experimento de incubação do solo com doses crescentes de lodo avaliando os efeitos desta aplicação sobre o pH, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7,0, saturação por bases, alumínio trocável e acidez potencial do solo. Os resultados não apontaram diferenças estatisticamente significativas de desempenho entre os dois coagulantes utilizados na remoção de cor, turbidez, demanda química de oxigênio e sólidos totais do efluente de laticínios. Contudo o policloreto de alumínio apresentou maior consumo de alcalinidade, e maior influência sobre a condutividade elétrica do efluente clarificado. O tanino apresentou boa eficiência em uma faixa de pH mais larga que o policloreto de alumínio, de 5,0 e 10,0. O policloreto de alumínio apresentou bons resultados apenas em pH acima de 6,0. Os flocos formados com a aplicação do tanino mostraram menor tendência à desagregação e menores valores para o coeficiente de agregação. No ensaio de solubilização realizado para a caracterização do lodo foi identificada a liberação de fenóis, nitrato, cianeto, fluoreto e cloreto acima dos limites considerados seguros para água de consumo humano. Destes poluentes a presença de fenol e cianeto foi atribuída ao processo de secagem térmica a que o lodo é submetido. Na caracterização de acordo com os parâmetros ambientais da resolução CONAMA 375/2006 não se encontrou nenhum dos poluentes listados na referida norma, bem como não foi detectada a presença de agentes patogênicos no lodo. A caracterização agrônômica do lodo mostrou bom potencial agrônômico, com elevados teores de cálcio e magnésio, além de alta relação carbono nitrogênio. O ensaio de lixiviação em colunas de solo foi realizado com lodo seco em secador térmico e em leito de secagem, buscando avaliar se o tipo de processo de secagem influencia na liberação das espécies estudadas, que foram fenol, cloreto e nitrato. Para nenhuma das doses aplicadas observou-se aumento significativo na concentração dos poluentes lixiviados em relação à prova testemunha. Já nos ensaios de incubação do solo com os dois lodos observou-se incremento dos valores de pH, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7,0, da saturação por bases e diminuição da acidez potencial e do alumínio trocável no solo. Estes efeitos foram mais significativos para o lodo obtido por secagem térmica. Concluiu-se que o tanino é uma boa

alternativa para o tratamento do efluentes da indústria de laticínios e que o lodo gerado pela coagulação destes efluentes com o tanino possui bom potencial para ser utilizado como condicionante agrícola.

**Palavras-chave:** Tanino. Lodo de laticínio. Coagulação/floculação. Valorização de resíduos.

## ABSTRACT

DELA JUSTINA, Marciel. **The application of vegetable tannin as coagulant in dairy wastewater treatment and sludge management as agricultural amender.** 2017. 123p. Dissertation (Masters in Environmental Sciences) – Santa Catarina State University. Graduate Program in Environmental Sciences, Lages, 2017.

The aim of this work was to evaluate the suitability of using tannin as coagulant to dairy industry wastewater, also evaluating the viability of applying sludge obtained in dissolved air flotation using tannin as coagulant as soil amendment. For so, it were conducted comparative studies between tannin and aluminium polychloride for coagulation of dairy effluent coagulation in bench jar tests in which were evaluated the influences of different dosages and pH range of application in removal of chemical oxygen demand, color, turbidity, total solids and the influences on alkalinity consumption and in electrical conductivity of clarified effluent. That also were conducted assays for study the kinetic behavior of slow mixture, determining the aggregation and breakage coefficients in this stage. Regarding the sludge obtained in air dissolved flotation employing tannin as coagulant, it was made an agronomic characterization, based in resolution CONAMA 375/2006 and an environmental characterization based also in CONAMA 375/2006 and NBR 10.004/2004. Based on environmental characterization it was conducted an soil column leaching experiment to evaluate the behavior of releasing pollutant species from sludge to environment, by action of simulated rain. Finally, it was conducted a soil incubation experiment, employing growing doses of studied residue, aiming to verify the influences of this application on chemical agronomic attributes of the soil, namely pH, effective cation exchange capacity and at pH 7,0, bases saturation, exchangeable aluminium and potential acidity. Obtained results did not pointed statistic significant differences between the two employed coagulants in removal of chemical oxygen demand, color, turbidity and total solids from the wastewater. However, PAC presented higher alkalinity consumption and more influences on electrical conductivity of clarified effluent. Tannin also presented good performance at a wider pH range, from pH 5,0 to 10,0, while PAC had good results only in pH values over 6,0. Floccs obtained in slow mixture step for tannin showed less tendency to disaggregation, even tannin presenting lower aggregation coefficients. In solubilization assay it was identified the releasing of chemical species, like phenols, nitrate, cyanide, fluoride and chloride over standard settled as safe to human water consumption. Among these species, phenols and cyanide were attributed to thermal drying process to which sludge is subjected. In environmental characterization according to CONAMA 375/2006 it were not found any of the listed pollutants, as well as it was not found any of the listed pathogens. Agronomic characterization, according to CONAMA 375/2006 showed good potential for soil amendment, with high levels of calcium and magnesium, and high carbon-nitrogen ratio. Soil column leaching experiment was carried out with sludge dried through thermal process and in drying bed, aiming to evaluate if drying process could cause any influence in releasing of analysed species. That were not observed significant differences for sludges obtained by both drying processes in relation to blank probe. Finally, in incubation experiments, it was observed improvements in pH, effective cation exchange capacity and at pH 7,0 and bases saturation of studied soil. It was also observed decreasing in potential acidity and exchangeable aluminum in soil. It was concluded that tannin is a good alternative for treating dairy industry wastewater and the sludge obtained in this activity presents good potential to be employed as a soil amender.

**Keywords:** Tannin. Dairy industry sludge. Coagulation/flocculation. Residue valorization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Reação de cationização do tanino da <i>Acacia mearnsii</i> .....	43
Figura 4.2 - Estrutura polimérica do Tanfloc, coagulante a base de tanino produzido pela empresa TANAC .....	44
Figura 4.3 - Remoção de cor e turbidez de efluente de laticínios para o tanino e PAC, em função da concentração de coagulante (média±desvio padrão) .....	51
Figura 4.4 - Remoção da DQO em função da concentração de tanino e PAC (média±desvio padrão) .....	53
Figura 4.5 - Remoção de sólidos totais em função da concentração de tanino e PAC (média±desvio padrão) .....	55
Figura 4.6 - Comportamento do consumo de alcalinidade pelo tanino e pelo PAC .....	56
Figura 4.7 - Efeito das dosagens de tanino e de PAC sobre a condutividade elétrica do efluente clarificado .....	58
Figura 4.8 - Remoção de cor para o tanino e PAC, sob diferentes condições de pH à concentração de 300 p.p.m. ....	59
Figura 4.9 - Remoção de turbidez para o tanino e PAC, sob diferentes condições de pH e à concentração de 300 p.p.m. ....	60
Figura 4.10 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação $N/N_0$ para o tanino (A) e para o PAC (B), sob vários G .....	63
Figura 4.11 - Curvas da TGA e DTG para o lodo obtido com (A) tanino e (B) PAC.....	65
Figura 5.1 - Estrutura molecular hipotética do tanino condensado* .....	72
Figura 6.1 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de fenóis totais..	100
Figura 6.2 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de fenóis totais* .....	101
Figura 6.3 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de cloreto .....	103
Figura 6.4 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de cloreto* .....	104
Figura 6.5 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de nitrato.....	106
Figura 6.6 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de nitrato* .....	107
Figura 6.7 - Variação do pH do solo em água em função das diferentes dosagens dos resíduos testados .....	110
Figura 6.8 - Variação do teor de alumínio trocável em função da dosagem dos resíduos .....	112
Figura 6.9 - Variação da acidez potencial em função da dosagem dos resíduos.....	113
Figura 6.10 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a CTC efetiva em função da dose	114
Figura 6.11 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a CTC a pH 7,0 em função da dose .....	114
Figura 6.12 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a saturação por bases em função da dose.....	116
Figura 6.13 - Teores de matéria orgânica em função do tipo de lodo e da dose aplicada.....	117



## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Tecnologias empregadas no tratamento dos efluentes pelas empresas estudadas .....	32
Quadro 3.2 – Padrões para lançamento de efluentes de laticínios em Santa Catarina .....	35





## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Remoção média percentual de matéria orgânica em DBO <sub>5</sub> .....	35
Tabela 3.2 – Concentração média de óleos e graxas residuais no efluente tratado.....	35
Tabela 3.3 - Valores médios de pH do efluente após tratamento.....	36
Tabela 3.4 - Valores médios de sólidos sedimentáveis presentes no efluente tratado .....	37
Tabela 4.1 - Características do efluente bruto, com base nos parâmetros estudados.....	50
Tabela 4.2 - Valores de K <sub>A</sub> e K <sub>B</sub> médio, melhor relação N <sub>0</sub> /N e R <sup>2</sup> das curvas de melhor ajuste para cada coagulante e gradiente de velocidade estudado.....	62
Tabela 5.1 - Concentração dos poluentes inorgânicos (mg.Kg <sup>-1</sup> de lodo) encontrados em lodos de diferentes fontes, e comparação aos limites estabelecidos pelas normas avaliadas .....	78
Tabela 5.2 - Resultados obtidos para os poluentes orgânicos listados na resolução CONAMA 375/2006 .....	80
Tabela 5.3 – Caracterização microbiológica do resíduo sólido em estudo, de acordo com a resolução CONAMA 375/2006.....	81
Tabela 5.4 - Avaliação dos parâmetros de toxicidade do resíduo, com base na norma NBR 10.004/2004 e US-EPA CFR 40 Part 261 .....	81
Tabela 5.5 - Resultado da análise dos padrões de reatividade do resíduo.....	82
Tabela 5.6 - Resultados obtidos no ensaio de solubilização e comparação aos critérios de potabilidade da água e com os parâmetros da NBR 10.004/2006.....	83
Tabela 5.7 - Caracterização agrônômica do resíduo estudado e comparação com os resultados obtidos por outros autores* .....	85
Tabela 6.1 - Caracterização química do solo utilizado nos experimentos.....	94
Tabela 6.2 - Caracterização granulométrica do solo utilizado nos experimentos .....	94
Tabela 6.3 - Dados da caracterização obtidos para os lodos utilizados nos experimentos.....	95
Tabela 6.4 - Caracterização da chuva simulada utilizada e parâmetros operacionais do experimento .....	97



## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
CIDASC	Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina
CTC	Capacidade de troca de cátions
C.V.	Coefficiente de variação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química do Oxigênio
DTG	Termogravimetria derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPAGRI/CEPA	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Socioeconomia Aplicada
EPAGRI/CIRAM	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FATMA	Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
$K_A$	Coefficiente de agregação dos flocos
$K_B$	Coefficiente de quebra dos flocos
M.O.	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
NTU	Nephelometric turbidity unit (Unidade nefelométrica de turbidez)
PAC	Policloreto de alumínio
RPM	Rotações por minuto
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SMP	Solução tampão de Shoemaker, Maclean e Pratt
TGA	Análise termogravimétrica
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket reactor
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Association



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
<b>3</b>	<b>TECNOLOGIAS EMPREGADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS DO VALE DO RIO BRAÇO DO NORTE – SC.....</b>	<b>27</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	28
3.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
<b>3.3.1</b>	<b>Tecnologias empregadas no tratamento dos efluentes .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Eficiências operacionais do tratamento de efluentes das empresas pesquisadas..</b>	<b>33</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Dados referentes à gestão ambiental nas empresas .....</b>	<b>38</b>
3.4	CONCLUSÃO .....	38
	REFERÊNCIAS .....	39
<b>4</b>	<b>ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O POLICLORETO DE ALUMÍNIO E O TANINO VEGETAL COMO COAGULANTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS .....</b>	<b>41</b>
4.1	INTRODUÇÃO.....	42
4.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
<b>4.2.1</b>	<b>Coleta, estocagem e preservação das amostras .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Avaliação dos efeitos da dosagem dos coagulantes sobre os parâmetros estudados .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Avaliação dos efeitos do pH sobre o processo de coagulação/floculação.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Estudo dos parâmetros cinéticos de floculação.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Análise termogravimétrica dos lodos obtidos nos ensaios de <i>jar test</i>. .....</b>	<b>49</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
<b>4.3.1</b>	<b>Caracterização do efluente bruto .....</b>	<b>50</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Avaliação e comparação dos efeitos da dosagem dos coagulantes sobre a eficiência do processo de coagulação/floculação .....</b>	<b>51</b>
<i>4.3.2.1</i>	<i>Remoção de cor e turbidez .....</i>	<i>51</i>
<i>4.3.2.2</i>	<i>Remoção de DQO e sólidos.....</i>	<i>53</i>
<i>4.3.2.3</i>	<i>Consumo de alcalinidade e variação na condutividade elétrica do efluente.....</i>	<i>56</i>

4.3.3	<b>Avaliação do efeito do pH sobre o desempenho do processo de coagulação/floculação.....</b>	58
4.3.4	<b>Determinação dos parâmetros ótimos de mistura lenta e dos valores de <math>K_A</math> e <math>K_B</math>.....</b>	61
4.3.5	<b>Análise termogravimétrica dos lodos obtidos nos ensaios de <i>jar test</i>.....</b>	64
4.4	CONCLUSÃO .....	66
	REFERÊNCIAS .....	67
5	<b>ASPECTOS AMBIENTAIS E AGRONÔMICOS DO LODO PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIO COM O USO DE COAGULANTE A BASE DE TANINO .....</b>	71
5.1	INTRODUÇÃO .....	72
5.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	75
5.2.1	<b>Caracterização da estação de tratamento de efluentes e obtenção do lodo utilizado no estudo.....</b>	75
5.2.2	<b>Caracterização do lodo .....</b>	76
5.2.3	<b>Instrumentação analítica utilizada .....</b>	77
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	77
5.4	CONCLUSÃO .....	87
	REFERÊNCIAS .....	87
6	<b>EFEITO DA APLICAÇÃO DE DOSES CRESCENTES DE LODO DE LATICÍNIOS TRATADO COM TANINO NA LIXIVIAÇÃO DE CONTAMINANTES E NOS ATRIBUTOS QUÍMICOS DE FERTILIDADE DO SOLO.....</b>	91
6.1	INTRODUÇÃO .....	92
6.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	94
6.2.1	<b>Obtenção e caracterização das amostras de solo utilizadas nos experimentos....</b>	94
6.2.2	<b>Obtenção das amostras de lodo utilizadas nos experimentos.....</b>	95
6.2.3	<b>Ensaio de lixiviação em colunas de solo .....</b>	95
6.2.4	<b>Avaliação da influência da aplicação do lodo sobre os atributos químicos do solo. ....</b>	98
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	99
6.3.1	<b>Ensaio de lixiviação em colunas de solo .....</b>	100
6.3.2	<b>Ensaio de incubação do resíduo em parcelas de solo .....</b>	109
6.4	CONCLUSÃO .....	118
	REFERÊNCIAS .....	119
7	<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	123

## 1 INTRODUÇÃO

A disposição final dos resíduos sólidos originados nas atividades de tratamento de efluentes é um fator importante a ser considerado tanto do ponto de vista econômico, haja vista o valor pago pelas empresas na disposição final em aterros sanitários, quanto ambiental. A disposição em aterros industriais, apesar de ser amplamente empregada aos resíduos sólidos da indústria, deveria ser considerada a última opção de destinação, uma vez que estes resíduos podem ainda possuir certo valor agregado em si, sendo, portanto, passíveis de aproveitamento para fins diversos, de acordo com as suas características.

Em contraponto, embora haja interesse da indústria, por vezes, em buscar alternativas de destinação dos resíduos do tratamento de seus efluentes, observa-se a falta de regulamentação que forneça padrões de aplicabilidade a estes. Muito disso se deve à grande variabilidade na composição dos resíduos sólidos do tratamento de efluentes em função da atividade produtiva de origem. O Brasil possui hoje a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375, de 29 de Agosto de 2006, que define critérios e procedimentos a serem adotados para aproveitamento de lodo de esgoto sanitário como fertilizante agrícola, o que não se pode simplesmente extrapolar às diversas atividades do setor produtivo industrial. Contudo, abre precedente para que se realizem estudos que busquem dar destinação semelhante aos resíduos sólidos do tratamento de efluentes industriais.

O lodo gerado na indústria de laticínio é um exemplo que pode ser aplicado a esta problemática: embora haja interesse em dar destinos alternativos à disposição em aterros industriais, como fertilização e correção de solos, desde que de forma ambientalmente segura, há também o entrave da legislação que não fornece padrões ou alternativas para que esta atividade se torne viável. Soma-se a este fator ainda a grande importância econômica e social das atividades de produção e beneficiamento do leite no estado de Santa Catarina, especificamente na região em que se executou este trabalho, conforme será abordado e demonstrado adiante nesta dissertação.

Além do entrave jurídico, aspectos técnicos também podem impossibilitar a utilização dos lodos do efluente de laticínio para os fins aqui propostos. Um destes é a realização do tratamento de efluentes com a utilização de coagulantes a base de sais inorgânicos de ferro e alumínio, que adicionam espécies químicas aos resíduos que podem ser danosas ao ambiente, à coletividade ou até à própria cultura em que se aplica o resíduo. A aplicação de coagulantes

de origem vegetal vai de encontro à redução ou até a mitigação destes potenciais riscos, contudo é necessária a realização de estudos que atestem a viabilidade desta proposta.

O surgimento de tecnologias mais sustentáveis para o tratamento de efluentes, como os coagulantes a base de tanino, abre a possibilidade para pesquisa e desenvolvimento de novas alternativas de manejo dos resíduos sólidos do tratamento de efluentes industriais. Também neste contexto se torna justificável a condução de estudos que forneçam dados seguros para viabilizar o desenvolvimento de práticas que agreguem valor aos mesmos.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento de Água e Resíduos (LABTRAT) do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina. O grupo de estudos do LABTRAT tem desenvolvido vários trabalhos utilizando tanino vegetal para o tratamento de recursos hídricos como efluentes industriais, água residual da piscicultura e água de abastecimento para consumo humano.

Inicialmente o presente trabalho apresentará um panorama sobre a situação do tratamento dos efluentes da indústria de laticínios na região do Vale do Rio Braço do Norte, onde o mesmo foi realizado. Os demais capítulos irão detalhar, também em formato de artigos científicos, os métodos utilizados, os resultados obtidos e a conclusão após a realização deste trabalho, com base nos objetivos descritos.

Dos capítulos sob a forma de artigo apresentados nesta dissertação, o terceiro se encontra já publicado na Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, sob a referência:

DELA JUSTINA, M.; KEMPKA, A.P.; SKORONSKI, E. Tecnologias empregadas no tratamento de efluentes de laticínios do Vale do Rio Braço do Norte – SC. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v.10, n.3, p. 809-824, 2017.

O Capítulo 5, intitulado “Aspectos ambientais e agronômicos do lodo produzido no tratamento de efluentes de laticínio com uso de coagulante a base de tanino” se encontra submetido a processo de revisão para publicação na revista “*International Journal of Environmental Technology and Management*”.

Os artigos apresentados nos capítulos 4 e 6 serão ainda submetidos à publicação em periódicos científicos.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade do uso do tanino como coagulante para o tratamento de efluentes da indústria de laticínios, bem como da aplicação agrícola do lodo gerado no processo de flotação aplicando tanino como coagulante.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Traçar um perfil das tecnologias empregadas para o tratamento de efluentes de laticínios da região do Vale do Rio Braço do Norte;
- comparar a eficiência do processo de coagulação aplicando tanino como coagulante, frente ao policloreto de alumínio (PAC);
- avaliar a ocorrência ou não de espécies orgânicas, inorgânicas e microbiológicas no lodo obtido no tratamento de efluentes de laticínios empregando tanino como coagulante, que possam gerar algum tipo de dano ambiental, e também o seu potencial agronômico;
- avaliar a qualidade da água de lixiviação do lodo do processo de flotação aplicando tanino como coagulante quando incorporado ao solo e as influências da aplicação do mesmo nas propriedades químicas de fertilidade do solo.



### **3 TECNOLOGIAS EMPREGADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS DO VALE DO RIO BRAÇO DO NORTE – SC**

**RESUMO:** Associada à atividade produtiva de laticínios está o grande montante de efluentes gerados no processo de beneficiamento do leite. Devido à complexidade de composição, variação nas taxas de produção e variação na própria composição do efluente gerado nesta atividade, a escolha de um sistema eficaz na remoção dos contaminantes ali presentes pode ser bastante complexa. Desta forma com o presente estudo buscou-se apresentar as técnicas utilizadas em escala global para essa finalidade, e paralelamente traçar um perfil das tecnologias aplicadas pelas empresas de laticínios na região do Vale do Rio Braço do Norte, sul de Santa Catarina, bem como demais aspectos relacionados à gestão ambiental dessas empresas. Após levantamento de dados, através de pesquisa de campo via questionário e avaliação documental, observou-se que as empresas dessa região aplicam predominantemente sistemas anaeróbios para remoção de matéria orgânica biodegradável, atingindo níveis de remoção dentro da legislação. Contudo demais parâmetros analisados, como óleos e graxas, pH e sólidos sedimentáveis apresentaram alguns valores fora do preconizado pelos órgãos ambientais. A gestão ambiental das empresas é realizada predominantemente por pessoal terceirizado, deixando evidente a falta de pessoal interno, tecnicamente capacitado para atuar nas mesmas.

**Palavras-chave:** Gestão Ambiental. Monitoramento Ambiental. Controle da Poluição Hídrica.

#### **TECHNOLOGIES APPLIED FOR DAIRY INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT AT VALE DO RIO BRAÇO DO NORTE'S REGION – SC**

**ABSTRACT:** Linked to dairy industries activity there is a great amount of effluents arising from milk processing. Due to its complex composition, variation on generation rates and variation in the composition of the effluents coming from this activity, choosing an effective way to removal of these contaminants becomes a hard task. On this way, this study aims to show the ways generally utilized for this purpose, and simultaneously to present a screening of the techniques applied by dairy industries at Vale do Rio Braço do Norte's region, at Santa Catarina State's southern, as well as others aspects related to the environmental management of the companies. After data collect, the authors have applied a survey and a document analysis. It was observed that most of the companies use anaerobic systems for removal of biodegradable organic compounds, getting removal levels always according to the requirements of the legislation. However, others analyzed parameters, such as oils and grease, pH and settleable solids have shown some out of requirements values. The environmental management of the companies is frequently done by outsourcing, which highlights the shortage of internal qualified staff.

**KEYWORDS:** Environmental Management. Environmental Monitoring. Control of Water Pollution.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Santa Catarina é o sexto maior industrializador de leite em nível nacional, com 572,5 milhões de litros processados no primeiro trimestre de 2017, dos 5,87 bilhões de litros processados em todo o Brasil, perfazendo 9,7% de todo o leite industrializado no país (IBGE, 2017). O estado obteve um incremento de 25,3% em sua produção leiteira no período de 2010 a 2014, ficando acima do crescimento observado em nível nacional, de 14,5% no mesmo período (EPAGRI/CEPA, 2015). No ano de 2010 o estado contava com 591 empresas atuantes no setor de produção de laticínios (SEBRAE, 2013). Segundo a EPAGRI/CEPA (2015) em 2014 a região sul do estado respondia por 7,0% (209,7 milhões de litros no ano) da produção estadual (2,98 bilhões de litros de leite no período), sendo a terceira região com maior montante de leite produzido no estado, ficando apenas atrás da região oeste e do vale do Itajaí. A microrregião de Tubarão no sul do estado, ainda em 2014, respondeu por 5,3% dos 7,0% da produção leiteira do sul de Santa Catarina.

Uma das principais características da indústria de laticínios é a elevada geração de efluentes. Para cada litro de leite processado nas plantas industriais de laticínios são gerados de 2 a 2,5 litros de efluente (DVARIONIENE; KRUIPIENE; STANKEVICIENE, 2012). As principais fontes de efluentes neste ramo industrial são lavagem de linhas de transporte do leite, equipamentos, caminhões, silos e também os erros de procedimento podendo ser de ordem operacional ou falhas de equipamentos (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005). O soro gerado no processo também é importante fonte de efluentes em plantas beneficiadoras de leite. Para cada litro de leite de vaca processado na produção de queijo é gerado 0,873 litro de soro, sendo este considerado o poluente mais importante da indústria de laticínios, tanto pela elevada carga orgânica quanto pelo volume gerado (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

No processamento de leite para produção do queijo o efluente gerado apresenta DQO variando de 0,8 a 102 g.L<sup>-1</sup> e DBO entre 0,6 e 60 g.L<sup>-1</sup>. Esta demanda por oxigênio é atribuída principalmente à presença de gordura e lactose no efluente. Além de gordura e carboidratos, ocorrem compostos nitrogenados presentes sob formas orgânicas (proteínas, uréia, ácidos nucléicos) ou sob a forma de íons: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Também há ocorrência de fósforo, como ortofosfato, polifosfato e sob formas orgânicas. A presença de sólidos suspensos origina-se principalmente a partir de leite coagulado, massa de queijo e ingredientes flavorizantes. Observa-se também uma ampla variação de pH de 3,3 a 9,0 (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Águas residuais da indústria de laticínios são tratadas por vias físico-químicas e microbiológicas, sendo que pelo custo de reagentes e da pobre remoção de DQO solúvel por vias físico-químicas, os processos biológicos são geralmente preferidos (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005). O grau de tratamento a dar-se aos efluentes depende principalmente de dois fatores: a qualidade do efluente antes de ser lançado ao corpo receptor e a legislação ambiental vigente e aplicável à região de despejo (DEZOTTI, 2008).

De modo geral, o tratamento de efluentes pode ser dividido em três etapas, sendo elas: pré tratamento/tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O pré tratamento e tratamento primário removem os contaminantes presentes no efluente principalmente em virtude de suas características físicas, como tamanho de particulados e diferença entre densidade de fases. Desta forma agem as grades, peneiras, desarenadores e caixas de gordura (pré tratamento) e instalações de coagulação, floculação e sedimentação (tratamento primário) (DEZOTTI, 2008).

Tanques de equalização devem ser utilizados em virtude das grandes variações existentes tanto nas taxas de geração quanto nas características físico-químicas do efluente gerado em indústrias como as de laticínios. A sua utilização serve para fornecer uniformidade ao efluente destinado para as etapas posteriores de tratamento, tanto em relação às taxas de alimentação do sistema quanto às suas características físico-químicas (BABATOLA et al., 2011).

A flotação por ar dissolvido (FAD) é uma boa alternativa de tratamento primário quando há formação de emulsão no efluente. A FAD é uma operação utilizada para remoção de colóides, proteínas e óleos dispersos e emulsificados em água (BABATOLA et al., 2011). O envio de lipídios para o tratamento secundário é problemático, uma vez que os ácidos graxos gerados na hidrólise de gorduras inibem a ação das bactérias metanogênicas em sistemas anaeróbios (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005).

O tratamento secundário destina-se à remoção de matéria orgânica através da degradação biológica desses compostos, que são transformados em moléculas mais simples como  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ , dentre outros (DEZOTTI, 2008).

O tratamento biológico aeróbio convencional de efluentes de laticínios geralmente emprega tecnologias como lodos ativados, filtros biológicos, lagoas aeradas ou uma combinação destes, sendo que os reatores de batelada seqüencial (RBS) têm se mostrado promissores (SHETE; SHINKAR, 2013). Um inconveniente neste tipo de tratamento é a grande produção de lodo biológico (DEZOTTI, 2008).

Pelo processo anaeróbio a matéria orgânica é transformada por microorganismos facultativos ou estritamente anaeróbios em metano (60 a 70%) e dióxido de carbono (30 a 40%), além de outros componentes minoritários (DEZOTTI, 2008). Por não necessitar de aeração, pela baixa quantidade de lodo gerado, baixo consumo de energia, baixa demanda de área, além de potencial para geração de energia esse processo apresenta vantagens sobre as vias aeróbias (SHETE; SHINKAR, 2013). Alguns exemplos desses sistemas são os filtros anaeróbios, reatores anaeróbios em batelada seqüencial, além dos reatores de circulação interna derivados do sistema UASB que permitem tanto o tratamento de efluentes com baixa carga orgânica, baixo tempo de retenção, quanto efluentes muito carregados com elevadas taxas de alimentação (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005). Sistemas de lagoas anaeróbias, os mais simples, apresentam eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 50 a 60%, portanto devem ser combinados a outros sistemas de tratamento (DEZOTTI, 2008).

O tratamento terciário visa remover contaminantes que não tenham sido removidos nas etapas anteriores de tratamento, aplicando tanto processos biológicos para remoção de nutrientes quanto processos físico-químicos como filtração e adsorção (DEZOTTI, 2008).

Processos para completa remoção de nutrientes ocorrem através da conjugação entre etapas aeróbias e anaeróbias do tratamento. Estudos recentes têm sido realizados visando a remoção de carbono, nitrogênio e fósforo em uma única etapa de tratamento. Desta forma um sistema denominado “Upflow aerobic-anoxic flocculated sludge bioreactor (UAASB)” tem atingido este objetivo em escala laboratorial, apresentando remoção de 71% para DQO, 95% para nitrogênio total e 96,5% para fósforo (AMINI et al., 2013). Os Processos de Oxidação Avançada têm sido considerado uma boa alternativa no tratamento de efluentes complexos como os de laticínios, podendo ser utilizados como pré tratamento, aumentando a biodegradabilidade, pós tratamento ou até como etapa única (MENDES; ZIZAS; FARIA, 2014).

Desta forma, diante de todas as formas de tratamento apresentadas anteriormente, o presente trabalho objetivou traçar um perfil das tecnologias utilizadas para tratamento de efluentes pelas indústrias de laticínios na região do Vale do Rio Braço do Norte – SC, trazendo informações sobre sua eficiência operacional. Além dos aspectos operacionais relativos ao tratamento dos efluentes, o trabalho também buscou verificar aspectos da gestão ambiental das empresas relacionados à gestão dos seus recursos hídricos.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

A região do Vale do Rio Braço do Norte localiza-se na bacia hidrográfica do Rio Tubarão e Complexo Lagunar, formando uma das sub-bacias do Rio Tubarão, no sul de Santa Catarina. É composta pelos municípios de Anitápolis, Santa Rosa de Lima, Rio Fortuna, Braço do Norte, São Ludgero e Grão Pará. A sub-bacia do Rio Braço do Norte, que dá nome à região estudada, ocupa uma área de 1.756,16 Km<sup>2</sup> do total de 5.959,97 Km<sup>2</sup> da bacia hidrográfica do Rio Tubarão. O Rio Braço do Norte é um dos principais afluentes do Rio Tubarão, juntamente com o Rio Capivari, tendo sua nascente localizada no município de Anitápolis e atravessando os municípios de Santa Rosa de Lima, Rio Fortuna, Braço do Norte e São Ludgero, onde deságua no Rio Tubarão. Ao longo de sua extensão, recebe cargas poluidoras advindas de diferentes atividades como agrícolas, agropecuárias, especialmente suinocultura e bovinocultura de corte e leite, e agroindustriais.

Para coleta de dados inicialmente realizou-se um levantamento sobre as empresas do ramo de laticínios presentes na região delimitada para realização do estudo, junto à Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina - CIDASC.

Em seguida foram realizadas visitas às empresas para aplicação de questionários e realização de consultas documentais buscando-se informações sobre: montante de efluente gerado, etapas de tratamento a que estes efluentes são submetidos, eficiência obtida na remoção dos contaminantes presentes e parâmetros físico-químicos utilizados para realização do monitoramento das condições de lançamento dos despejos.

Foram obtidas também informações sobre a gestão ambiental das empresas quanto à existência de pessoal qualificado na operação das estações de tratamento dos efluentes, monitoramento das condições ambientais de despejo dos mesmos e quanto a iniciativas de reuso da água tratada.

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1 Tecnologias empregadas no tratamento dos efluentes

Pelo levantamento realizado apontou-se a existência de 14 empresas do ramo de laticínios na região estudada. As principais tecnologias empregadas no tratamento dos efluentes encontram-se descritas no Quadro 3.1.

Observou-se, nos dados coletados, que entre as empresas pesquisadas apenas uma utilizava processos estritamente físicos/físico-químicos no tratamento de seus efluentes. Todas as demais adotam conjugação entre processos físicos e/ou físico-químicos como pré-tratamento e tratamento primário, e processos microbiológicos como tratamento secundário dos efluentes.

**Quadro 3.1 – Tecnologias empregadas no tratamento dos efluentes pelas empresas estudadas**

<b>Empresa</b>	<b>Pré-tratamento/ Tratamento primário</b>	<b>Tratamento secundário</b>	<b>Vazão de trabalho</b>
A	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Filtro anaeróbio; Sumidouros.	Projeto: 20 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 10 a 15 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
B	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Lagoa anaeróbia; Duas lagoas facultativas.	Projeto: 45 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
C	Gradeamento; Caixa de gordura; Tanque séptico/decantador.	Lagoa anaeróbia; Lagoa facultativa.	N.I.*
D	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Lagoa aerada.	Projeto: 20 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 15 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
E	Gradeamento; Flotação por ar dissolvido.	Lagoa aeróbia; Decantador.	Operação: 170 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
F	Gradeamento; Equalização; Flotação por ar dissolvido.	N.I.*	Operação: 9 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> , em bateladas.
G**	Separadores estáticos primário e secundário; Flotação por ar dissolvido;	Lagoa aerada; Decantador.	Operação: 6 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
H	Gradeamento; Caixa de gordura.	Lagoa anaeróbia; Lagoa facultativa.	N.I.*
I	Gradeamento; Caixa de gordura.	Filtro anaeróbio; Lagoa de polimento.	N.I.*
J	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Reator UASB; Filtro anaeróbio.	Projeto: 15 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 12 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
K	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Reator Anaeróbio; Filtro anaeróbio.	Projeto: 10 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 10 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
L	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Filtro anaeróbio; Sumidouros.	Operação: 3 a 4 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
M	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Reator Anaeróbio; Filtro anaeróbio.	Projeto: 10 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 10 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>
N	Gradeamento; Caixa de gordura; Decantador.	Reator Anaeróbio; Filtro anaeróbio.	Projeto: 15 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> Operação: 15 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup>

Fonte: O autor (2017).

\*N.I.: Não informado ou não existente.

\*\*Apenas a empresa G possui etapa terciária em sua estação de tratamento de efluentes, composta por filtração e desinfecção após o sistema de lagoas.



Também verificou-se que apenas uma das empresas utiliza tratamento em nível terciário ao efluente, com uma etapa de filtração como polimento seguido de desinfecção. Fica evidente a ampla predominância de processos anaeróbios aplicados como tratamento secundário, sendo que apenas três empresas utilizam vias aeróbias no tratamento dos seus efluentes. Vantagens quanto à aplicação dos processos anaeróbios já foram citadas, como baixo consumo de energia, baixa demanda de espaço físico para instalação e baixa geração de lodo quando comparado aos sistemas aeróbios, podendo ser estes fatores determinantes na escolha desta via para tratamento dos efluentes.

A utilização de sistemas de lagoas (aeróbias, anaeróbias e facultativas) também apresentou-se bastante comum, com 7 empresas utilizando esta tecnologia nos seus processos. Sistemas de lagoas apresentam baixa complexidade, tanto construtiva quanto operacional, sendo boa alternativa para empresas que não apresentam mão de obra qualificada alocada especificamente ao tratamento dos seus efluentes, e têm sido utilizadas como tratamento principal ou dando polimento ao mesmo.

Deve-se salientar que todas as empresas pesquisadas declararam não encaminhar o soro de queijo gerado no seu processo produtivo para a estação de tratamento de efluentes. Das catorze empresas pesquisadas onze afirmaram destinar o soro de queijo para alimentação animal, duas combinam destinação para alimentação animal e comercialização, e uma não apresenta geração de soro em suas atividades.

Os poluentes presentes no soro da produção de queijo não devem ser encaminhados à estação de tratamento de efluentes por serem os mais dificilmente biodegradáveis. À exceção do soro, todos os demais efluentes podem ser tratados conjuntamente, incluindo aqueles com presença de detergentes e desinfetantes (JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008). Assim sendo, todas as empresas destinam o soro do seu processo de forma adequada, de acordo com as informações por elas repassadas, não o encaminhando à estação de tratamento de efluentes.

### **3.3.2 Eficiências operacionais do tratamento de efluentes das empresas pesquisadas**

A FATMA (Fundação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina), através da sua Instrução Normativa nº 04 (FATMA, 2014), determina que as empresas que se dediquem a “preparação do leite e fabricação de produtos de laticínios” são atividades às quais se exige a realização de Estudo Ambiental Simplificado para seu licenciamento ambiental. De acordo com a Instrução Normativa nº 04 (FATMA,2014), é responsabilidade

da empresa a identificação dos potenciais impactos ambientais decorrentes das suas atividades, bem como as medidas mitigadoras a estes impactos. É também responsabilidade da empresa definir os programas ambientais de controle e/ou monitoramento dos impactos ambientais gerados pelas suas atividades e da eficiência das medidas mitigadoras aplicadas. Uma vez elaborados os programas ambientais de mitigação/monitoramento dos impactos decorrentes da atividade, o mesmo é apresentado à FATMA que delibera sobre a viabilidade das medidas apresentadas.

As empresas A e L empregam sumidouros no sistema de tratamento de seus efluentes. Assim sendo, não há dados históricos para os parâmetros ambientais dos efluentes para análise, uma vez que não são realizadas coletas para monitoramento de suas características físico-químicas já que seus programas de controle e/ou monitoramento dos impactos ambientais não prevêm isso. A empresa C teve seu sistema de lagoas superdimensionado para o montante de efluente gerado. Desta forma, o efluente enviado às lagoas é perdido por evaporação antes mesmo de completar o volume total do sistema. Assim, nenhum efluente é despejado no corpo receptor, de forma que não são realizadas análises periódicas que possam demonstrar a eficiência do processo. A empresa H não disponibilizou dados referentes ao histórico das análises do seu sistema de tratamento.

Para as demais empresas, o histórico de monitoramento fornecido foi das 7 últimas análises realizadas para as empresas D, F, J, K, M e N. As empresas B, E, G e I forneceram resultados referentes às três últimas análises realizadas.

Todas as empresas pesquisadas lançam seus efluentes no Rio Braço do Norte ou seus afluentes, com exceção da empresa B, que lança seus efluentes em um afluente do Rio Capivari. Estes dois rios são os principais afluentes do Rio Tubarão, que dá nome à bacia hidrográfica em que está inserido: Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão e Complexo Lagunar. Os rios Braço do Norte e Capivari formam duas sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Tubarão que levam os seus nomes.

Todas as empresas têm periodicidade trimestral na realização das análises das condições de lançamento dos efluentes aos corpos receptores. Para todas as empresas pesquisadas os parâmetros físico-químicos avaliados para fins de monitoramento ambiental do lançamento de efluentes nos corpos receptores são os que se seguem no Quadro 3.2. Tanto a periodicidade quanto os parâmetros a serem avaliados são determinados pela empresa no processo do seu licenciamento, conforme definido na Instrução Normativa nº 04 da FATMA (FATMA, 2014).

**Quadro 3.2 – Padrões para lançamento de efluentes de laticínios em Santa Catarina**

Parâmetro	Padrão de lançamento	Legislação
DBO <sub>5</sub> , 20°C	Máx. 60 mg.L <sup>-1</sup> ou remoção mínima de 80% da carga poluidora	Lei estadual 14.675, de 13 de Abril de 2009 <sup>a</sup> .
pH	Entre 6,0 e 9,0	Lei estadual 14.675, de 13 de Abril de 2009 <sup>a</sup> .
Óleos vegetais e gorduras animais	Máx. 30 mg.L <sup>-1</sup>	Lei estadual 14.675, de 13 de Abril de 2009 <sup>a</sup> .
Sólidos sedimentáveis	1 mL.L <sup>-1</sup> e ausência quando o corpo receptor for lago ou lagoa	Resolução CONAMA número 430, de 13 de maio de 2011 <sup>b</sup> .

Fonte: <sup>a</sup> (SANTA CATARINA, 2009); <sup>b</sup> (BRASIL, 2011).

Na Tabela 3.1, são apresentados os resultados alcançados pelas estações de tratamento de efluentes pesquisadas em relação às exigências das legislações aplicáveis, de acordo com as informações fornecidas pelas próprias empresas, ou seus representantes. As variações nas eficiências dos foram comentadas em termos de coeficiente de variação (C.V.).

**Tabela 3.1 – Remoção média percentual de matéria orgânica em DBO<sub>5</sub>**

Empresa	B	D	E	F	G	I	J	K	M	N
Remoção média da DBO (%)	91,27	89,00	95,30	89,27	81,98	91,42	89,18	89,56	88,86	87,30
C.V. (%)	8,15	5,86	2,25	4,54	1,94	4,26	7,68	7,42	7,18	7,14

Fonte: O autor (2017).

Observa-se que todas as empresas se encontram de acordo com o que exige a legislação ambiental, Lei Estadual 14.675 (SANTA CATARINA, 2009), ou seja, remoção da DBO acima de 80%. Também observou-se que os desempenhos apresentados pelos sistemas são bastante estáveis, de forma que o maior coeficiente de variação encontrado foi para a empresa B, com valor de 8,15%.

Para remoção de óleos e graxas (O.G.), os resultados médios obtidos por empresa estão apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Concentração média de óleos e graxas residuais no efluente tratado**

Empresa	B	D	E	F	G	I	J	K	M	N
Residual de O.G. (mg.L <sup>-1</sup> )	12,73	21,34	2,27	13,21	14,80	10,57	17,33	22,59	18,67	23,49
C.V. (%)	16,18	34,80	20,38	43,48	76,97	16,29	51,01	108,60	44,50	31,78

Fonte: O autor (2017).

Apesar de todos os valores médios de residual de O.G. estarem em conformidade com o exigido pela legislação, observou-se que os efluentes de algumas das empresas pesquisadas apresentaram concentrações para este parâmetro acima dos limites permitidos pela lei estadual 14.675 (SANTA CATARINA, 2009), de 30 mg.L<sup>-1</sup>, em pelo menos uma das análises apresentadas. Foram encontrados valores de lançamento acima do permitido para as empresas D (36,00 mg.L<sup>-1</sup>), J (36,50 mg.L<sup>-1</sup>), K (78,00 mg.L<sup>-1</sup>), M (36,00 mg.L<sup>-1</sup>) e N (40,00 mg.L<sup>-1</sup>). Com base nos resultados das análises fornecidos pelas empresas, observou-se que a empresa E apresentou a menor concentração de O.G., com média de 2,27±0,46 mg.L<sup>-1</sup> residual no efluente tratado, mesmo com coeficiente de variação de 20,38%, que foi tão alto devido ao baixo valor médio do parâmetro avaliado.

Todas as empresas que apresentaram residuais de óleos e graxas acima do permitido no efluente utilizam caixa de gordura para remoção deste contaminante. Assim sendo, mesmo com utilização de um equipamento de operação simples, não foi alcançada a eficiência necessária. Esse fato pode ser explicado pela ocorrência de defeito do equipamento ou formação de emulsão do óleo na água. Elevada temperatura, presença de substâncias detergentes, pH elevado ou ocorrência simultânea destes fatores podem favorecer esta condição.

A alta variabilidade nos níveis de O.G. lançados pela mesma empresa em diferentes análises é evidenciada por valores de C.V. que atingem 108,60% e 76,97% para as empresas K e G respectivamente, demonstrando baixo nível de controle do processo e, conseqüentemente, de gestão dos seus aspectos ambientais relacionados aos recursos hídricos.

Os resultados das análises de pH para os efluentes tratados pelas empresas se encontram representados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 - Valores médios de pH do efluente após tratamento**

<b>Empresa</b>	<b>B</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>	<b>M</b>	<b>N</b>
pH médio do efluente tratado	6,71	6,48	7,04	6,86	7,18	6,53	6,65	6,62	6,70	6,45
C.V. (%)	6,92	5,38	10,91	8,86	5,39	10,46	5,16	4,83	6,49	5,73

Fonte: O autor (2017).

Observa-se novamente, a exemplo das concentrações de O.G., que os valores médios das análises de pH que as empresas forneceram atendem ao exigido pela legislação pertinente. Contudo, as empresas F e M apresentaram valores de pH para o efluente tratado de 5,61 e 5,96 respectivamente em uma oportunidade cada, caracterizando que o efluente não estaria

adequado ao lançamento no corpo receptor. Os maiores valores de C.V. foram encontrados para as empresas E e I, 10,91 e 10,46% respectivamente, apontando menor variação dos valores de pH entre as análises, quando comparado ao parâmetro O.G. Contudo, ainda verifica-se a falta de controle dos parâmetros relativos à qualidade do efluente destinado ao corpo receptor, evidenciado pelo lançamento de efluente fora da faixa ideal de pH, que é entre 6,0 e 9,0.

Os resultados fornecidos pelas empresas para sólidos sedimentáveis (S.S.) dos seus efluentes tratados estão listados na Tabela 3.4:

**Tabela 3.4 - Valores médios de sólidos sedimentáveis presentes no efluente tratado**

<b>Empres a</b>	<b>B</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>	<b>M</b>	<b>N</b>
Volume médio de S.S. (mL.L <sup>-1</sup> )	0,07	0,20	0,10	0,00*	0,07	0,03	0,39	0,46	0,14	0,14
C.V. (%)	0,00	141,42	0,00	0,00	106,07	212,13	348,32	371,23	55,08	55,08

Fonte: O autor (2017).

\*Em todas as análises os valores encontrados foram inferiores a 0,10 mL.L<sup>-1</sup>.

Observou-se que a grande maioria das empresas atende aos padrões de lançamento para S.S., que é de no máximo 1,00 mL.L<sup>-1</sup> quando o corpo receptor é um rio, caso aplicável a todas as empresas pesquisadas. Observaram-se valores de S.S. acima do permitido pela resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011), apenas nas empresas J (2,00 mL.L<sup>-1</sup>) e K (2,50 mL.L<sup>-1</sup>), em uma oportunidade cada. A exemplo dos outros parâmetros analisados observou-se que a média dos valores fornecidos pelas empresas sempre atendem ao exigido pela legislação.

Nenhuma das empresas realiza o monitoramento do montante de nutrientes que lança ao corpo receptor. Uma vez que o efluente de laticínios é fonte simultânea de fósforo e nitrogênio ao ambiente seria muito pertinente a realização deste monitoramento por serem estes nutrientes causadores de grandes danos ao meio aquático, notadamente a eutrofização do corpo receptor (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013).

Percebe-se que o monitoramento ambiental realizado pelas empresas aponta alguns casos em que os efluentes são lançados fora dos padrões permitidos por lei. Ressalta-se ainda que as análises dos parâmetros especificados para o monitoramento ambiental são realizadas trimestralmente. Desta forma, embora os resultados das análises possam apresentar valores de acordo com o exigido pelas legislações acima citadas, é possível que no período que decorre

entre uma coleta e outra haja despejo de efluentes fora dos padrões preconizados sem que seja detectada a não conformidade.

### **3.3.3 Dados referentes à gestão ambiental nas empresas**

De todas as empresas pesquisadas, apenas as empresas E e F declararam ter pessoal internamente qualificado na operação do seu sistema de tratamento de efluentes, além da responsabilidade técnica pela gestão dos seus aspectos ambientais ser exercida também por pessoal interno. A empresa G declarou ter pessoal internamente qualificado apenas para a operação do sistema de tratamento de efluentes, sendo que a responsabilidade técnica pela sua eficiência e pelo monitoramento da qualidade dos despejos é terceirizada.

Todas as demais empresas trabalham com consultoria externa na gestão de seus aspectos ambientais, em que tanto o monitoramento das condições dos efluentes quanto a responsabilidade técnica pelas suas condições são exercidas por terceiros, além de declararem não possuir pessoal qualificado na operação da estação de tratamento de efluentes. Apenas as empresas G e E declararam fazer o reúso da água tratada no seu processo produtivo.

## **3.4 CONCLUSÃO**

Diante destes resultados, é possível concluir que as empresas utilizam sistema primário de tratamento de efluentes baseados em métodos predominantemente físicos de separação dos contaminantes. O tratamento em nível secundário (biológico) apresenta predominância de sistemas anaeróbios. Sistemas de lagoas, foram utilizados por metade das empresas, o que pode ser reflexo da ausência de pessoal tecnicamente capacitado na operação do tratamento de efluentes, em vista da sua baixa complexidade operacional.

Quanto à eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes foram encontrados valores fora dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais para parâmetros como óleos e graxas, pH e sólidos sedimentáveis, demonstrando falhas na gestão dos aspectos ambientais relacionados à atividade, além de não serem considerados aspectos importantes da atividade como lançamento de nutrientes ao corpo receptor. O reúso da água é pouco realizado pelas empresas estudadas.

Quanto à gestão ambiental observou-se a carência de pessoal capacitado atuando interna e continuamente nas empresas, o que pode ser determinante nos problemas identificados com a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- AMINI, M.; YOUNESI, H.; LORESTANI, A. A. Z.; NAJAFPOUR, G. Determination of optimum conditions for dairy wastewater treatment in UAASB reactor for removal of nutrients. **Bioresource Technology**, v.145, p. 71-79, 2013.
- BABATOLA, J. O.; OLADEPO, K. T.; LUKMAN, S.; OLARINOYE, N. O.; OKE, I. A. Failure analysis of a dissolved air flotation treatment plant in a dairy industry. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v.11, p.110-122, 2011.
- CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, v. 445-446, p. 385-396, 2013.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União n° 92. Brasília, DF, 16 de Maio de 2011.
- DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2583-2595, 2005.
- DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.
- DVARIONIENE, J.; KRUIPIENE, J.; STANKEVICIENE, J. Application of cleaner technologies in milk processing industry to improve the environmental efficiency. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 14, p. 1037-1045, 2012.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2015-2016**. Florianópolis: EPAGRI/CEPA, 2016, 188p.
- FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – FATMA. **Instrução Normativa n° 04**: Atividades industriais. Abril, 2014.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Estatística da produção pecuária Junho de 2017**. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Pecuaria/Fasciculo\\_Indicadores\\_IBGE/abate-leite-couro-ovos\\_201701caderno.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201701caderno.pdf)> Acesso em 29/08/2017.
- JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource technology**, v. 99, p 4199-4205, 2008.
- MENDES, P. R. A.; ZIZAS, L. N.; FARIA, L. F. F. Utilização de processo oxidativo avançado do tipo foto-fenton na degradação de efluente da produção de queijos. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 20., 2014, Florianópolis. **Anais**. Vol. 1, 2014, p. 24.674. Disponível em: □

[https://proceedings.galoa.com.br/cobeq/trabalhos/utilizacao\\_de\\_processo\\_oxidativo\\_avancado\\_do\\_tipo\\_foto-fenton\\_na\\_degradacao\\_de\\_efluente\\_da\\_producao](https://proceedings.galoa.com.br/cobeq/trabalhos/utilizacao_de_processo_oxidativo_avancado_do_tipo_foto-fenton_na_degradacao_de_efluente_da_producao) Acesso em: 25 nov. 2015.

SANTA CATARINA. **Lei nº 14.675, de 13 de Abril de 2009**. Institui o código estadual do meio ambiente e estabelece outras providências. Diário Oficial do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 14 de Abril de 2009.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS/SC. **Santa Catarina em números**. Florianópolis: SEBRAE/SC, 2013. 150 p.

SHETE, B. S.; SHINKAR, N. P. Comparative study of various treatments for dairy industry wastewater. **IOSR Journal of Engineering**. v.3, n. 8, p.42-47, 2013.



#### 4 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O POLICLORETO DE ALUMÍNIO E O TANINO VEGETAL COMO COAGULANTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIOS

**RESUMO:** Foi estudado e comparado o desempenho do tanino e do policloreto de alumínio para o tratamento de efluente da indústria de laticínio. Objetivou-se determinar as condições ótimas de coagulação e floculação para os dois coagulantes em relação à dosagem aplicada, ao pH de aplicação e aos parâmetros de mistura lenta (gradiente de velocidade e tempo de agitação). A fim de atingir este objetivo, foram conduzidos *Jar tests* nos quais foram avaliados os seguintes parâmetros: remoção de DQO, cor, turbidez e sólidos totais, consumo de alcalinidade e influência na condutividade elétrica, relacionando os resultados obtidos às concentrações aplicadas de cada um dos coagulantes (100, 200, 300, 400, 500, e 600 p.p.m.). Determinou-se também o intervalo de pH ótimo para coagulação/floculação e os parâmetros ótimos de mistura lenta, além dos valores dos coeficientes de agregação ( $K_A$ ) e de ruptura ( $K_B$ ) dos flocos. Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas de desempenho entre os dois coagulantes para remoção de cor, turbidez e sólidos totais em todas as concentrações avaliadas, contudo o tanino apresentou menor desvio padrão nos resultados obtidos a baixas concentrações, na remoção de cor e turbidez. O PAC apresentou maior consumo de alcalinidade e provocou maior aumento na condutividade elétrica do efluente tratado, o que ficou evidenciado pelas análises de regressão linear. O tanino teve bom desempenho na remoção de cor e turbidez em uma faixa de pH mais larga que o PAC, de 5,0 a 10,0. O policloreto de alumínio apresentou maior tendência à formação de flocos que o tanino (maiores valores de  $K_A$ ) em praticamente todos os gradientes de velocidade testados, contudo o tanino proporcionou maior resistência à quebra nos flocos formados ao longo do tempo de mistura lenta. Com base nos resultados obtidos concluiu-se que o tanino é uma boa opção como coagulante para efluente da indústria de laticínios.

**Palavras-chave:** Tanino. PAC. Efluente de laticínios. Coagulação. Floculação.

#### COMPARATIVE STUDY BETWEEN ALUMINIUM POLYCHLORIDE AND VEGETABLE TANNIN AS COAGULANTS FOR DAIRY WASTEWATER

**ABSTRACT:** We studied and compared the performance of tannin based coagulant and aluminium polychloride in treatment of a dairy industry wastewater. We looked for determine optimum conditions for coagulation and flocculation parameters for both the two coagulants, related to applied dosage, pH of application and slow mixture parameters (velocity gradient and slow mixing time). For this purpose, we carried out jar tests where were evaluated the following parameters: COD, color, turbidity and total solids removal, alkalinity consumption and electrical conductivity changes for both the two evaluated coagulants, relating the results to applied dosage of each coagulant (100, 200, 300, 400, 500 and 600 p.p.m). Also we determined optimum pH range for flocculation and optimum slow mixing kinetic parameters for both the two coagulants, moreover we determined the floc's aggregation ( $K_A$ ) and breakage ( $K_B$ ) coefficients. There were not found statistically significant differences between the two coagulants performances in COD, color, turbidity and total solids removal for all evaluated concentrations, however tannin showed smaller standard deviation than aluminium polychloride in its performance at lower concentrations for removing color and turbidity. Aluminium polychloride showed significant higher alkalinity consumption and promoted

higher increasing in electrical conductivity of treated wastewater, evidenced by linear fitting analysis. Tannin showed good performance at a wider pH range, when compared to aluminium polychloride, from 5,0 to 10,0. Aluminium polychloride showed higher tendency to floc's formation (higher  $K_A$  values) at almost all the tested velocity gradients, however tannin presented higher resistance to floc's breakage along slow mixing time. Based on obtained data, it is possible to conclude that tannin is a good choice for dairy wastewater treatment.

**Keywords:** Tannin. PAC. Dairy wastewater. Coagulation. Flocculation.

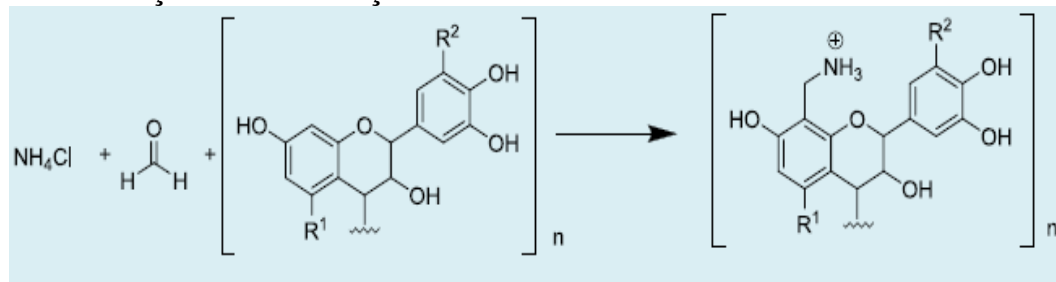
## 4.1 INTRODUÇÃO

A coagulação é um processo essencial para o tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais (YIN, 2010). É um processo muito conhecido que envolve a desestabilização de colóides e materiais suspensos a fim de promover a sua agregação em flocos pesados e grandes através da subsequente floculação (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011; YANG; GAO; YUE, 2010). Para promover a coagulação destas espécies em suspensão, geralmente são empregados coagulantes inorgânicos, derivados de sais de ferro e alumínio, como  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$  e policloreto de alumínio (PAC) (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011; YIN, 2010). Dentre os compostos citados acima, os coagulantes pré hidrolisados, como o PAC, apresentam algumas vantagens sobre aqueles não hidrolisados, como menor consumo de alcalinidade e geração de menores quantidades de lodo (CHOY et al., 2014; SINHA et al., 2004).

Como alternativa a estes coagulantes inorgânicos a base de metais, pesquisas tem buscado novos coagulantes vegetais que possam substituir àqueles, e agregar algumas vantagens não encontradas neles, como biodegradabilidade do lodo gerado, baixo consumo de alcalinidade, obtenção a partir de fontes renováveis, e não liberação de metais para o consumo humano na água tratada (YIN, 2010). A liberação de alumínio à água tratada torna-se um agravante ainda maior devido à relação entre o consumo deste metal e a ocorrência de doenças relacionadas às demências, como o mal de Alzheimer, em seres humanos (ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; SOUZA et al., 2013; YIN, 2010). Neste contexto, coagulantes a base de tanino tem mostrado boa eficiência no tratamento de vários tipos de água e efluentes, apresentando resultados iguais ou melhores quando comparados aos coagulantes inorgânicos tradicionais (GRAHAM et al., 2008; SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010; SOUZA et al., 2013; TALIB; IDRIS; ASLINA, 2016).

Taninos são polifenóis macromoleculares extraídos de diferentes fonte vegetais, como *Schinopsis balansae* Engler, *Castanea sativa* Miller e *Acacia mearnsii* De Wildemann. Por serem obtidos de diferentes fontes, a estrutura química dos taninos não é a mesma para todas as espécies vegetais das quais são extraídos, o que torna difícil a determinação exata das estruturas química dos taninos obtidos de cada espécie vegetal. (TALIB; IDRIS; ASLINA, 2016). Sua presença em elevados níveis nas cascas das plantas é relacionada à proteção térmica e às suas propriedades antimicrobianas, atuando como forma de defesa das mesmas (XIA et al., 2015). Taninos vegetais não apresentam naturalmente características catiônicas que o habilitem para uso como coagulante. Buscando conferir esta característica à estrutura polifenólica, o tanino é submetido a um processo de cationização, que envolve a reação de Mannich (de acordo com a Figura 4.1).

**Figura 4.1 - Reação de cationização do tanino da *Acacia mearnsii***



Fonte: Mangrich et al. (2014).

Por este processo um nitrogênio quaternário é adicionado à estrutura polifenólica do tanino pela sua reação com um aldeído e uma amina, produzindo um composto de peso molecular maior que o inicial (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011). O tanino cationizado preserva as características do extrato vegetal natural, como solubilidade em água, e apresenta algumas outras, como centros catiônicos que podem provocar a neutralização de cargas. Além disso, apresenta comportamento anfotérico, devido à presença dos nitrogênios quaternários e dos agrupamentos fenólicos (TALIB; IDRIS; ASLINA, 2016). Outras características técnicas importantes deste composto químico são sua estabilidade em larga faixa de pH, menor consumo de alcalinidade, não liberação de metais à água tratada e capacidade de formar complexos com metais presentes na água (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010).

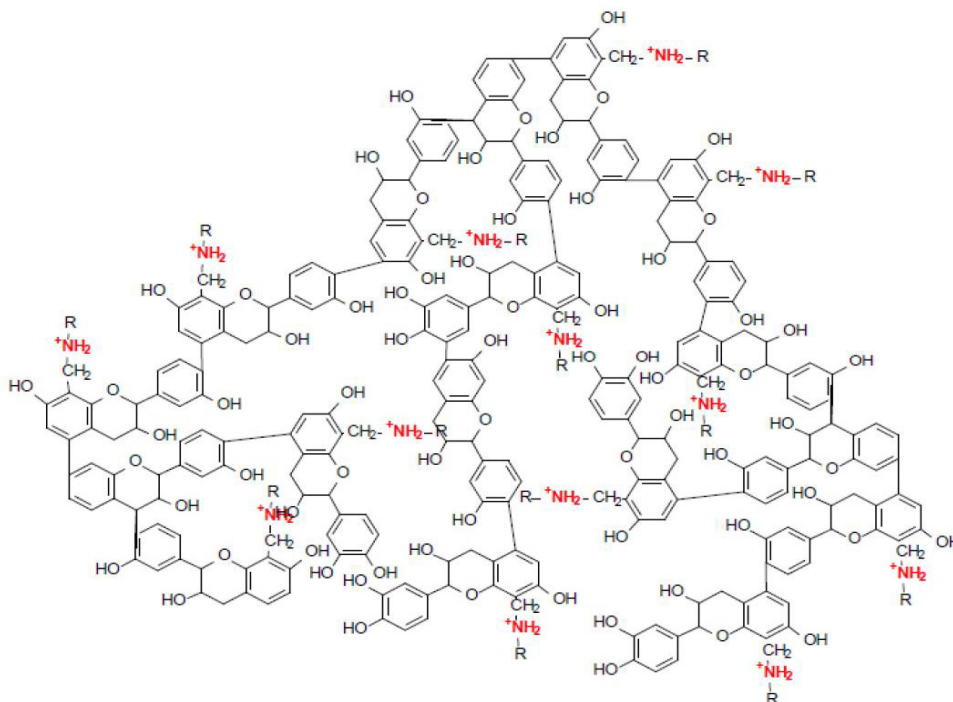
Na reação de cationização (Figura 4.1)  $R^1$  e  $R^2$  podem ser grupos OH ou simplesmente átomos de hidrogênio, dependendo da unidade monomérica da estrutura polifenólica. Na *Acacia mearnsii* os principais monômeros são a galocatequina e o robinetinidol. O tanino

obtido da *Acacia mearnsii* é um tanino condensado (MANGRICH et al., 2014). Taninos condensados são polímeros de unidades flavonóides ligadas umas às outras por ligações carbono-carbono, diferentemente dos taninos hidrolisáveis, que apresentam ligações do tipo poliéster entre unidades de ácido gálico e elágico na sua estrutura (SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001). A Figura 4.2 apresenta a estrutura polimérica hipotética do tanino cationizado comercial Tanfloc, produzido pela empresa brasileira TANAC.

A cadeia polimérica do tanino cationizado da *Acacia mearnsii* produzido pela empresa TANAC (utilizado neste trabalho), apresenta peso molecular de aproximadamente 600.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e de 1.000 a 2.000 unidades monoméricas por molécula (GRAHAM et al., 2008).

Neste trabalho estudou-se o desempenho de um coagulante a base de tanino vegetal no tratamento de efluente de uma indústria de laticínios, comparando a sua efetividade a um coagulante tradicional a base de alumínio (PAC). O efluente de laticínios apresenta composição variável com grandes quantidades de matéria orgânica, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, alta cor e alta turbidez. Sua composição é marcada pela presença de constituintes do leite, como caseína e gordura, sais dissolvidos, detergentes e sanitizantes. Observa-se também grandes variações de pH e temperatura (SHETE; SHINKAR, 2013).

**Figura 4.2 - Estrutura polimérica do Tanfloc, coagulante a base de tanino produzido pela empresa TANAC**



Fonte: Mangrich et al. (2014).

O principal objetivo deste trabalho foi determinar as condições ótimas de coagulação e floculação (dosagem de coagulante, pH de floculação e parâmetros cinéticos de mistura lenta) para os dois coagulantes avaliados, comparando os resultados entre si e buscando atestar a viabilidade do uso do tanino para tratamento deste tipo de efluente.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 Coleta, estocagem e preservação das amostras

As amostras do efluente bruto foram coletadas diretamente do tanque de equalização da empresa. As coletas foram realizadas uma vez por semana, alternando entre dias e horários, com o objetivo de cobrir possíveis variações nas características do efluente bruto. Após a coleta as amostras foram armazenadas em garrafas de polietileno e resfriadas à temperatura máxima de 4°C até o momento em que se procederam as análises.

### 4.2.2 Avaliação dos efeitos da dosagem dos coagulantes sobre os parâmetros estudados

As soluções de coagulante utilizadas para execução do presente estudo foram preparadas a partir de soluções comerciais de PAC (Buschle & Lepper, concentração de 18% m/m) e tanino extraído da *Acacia mearnsii* (TANAC, concentração de 25% m/m). Para cada ensaio de *jar test* foram preparadas novas soluções estoque a partir das soluções comerciais concentradas. As concentrações das soluções comerciais foram informadas pelos fabricantes.

A avaliação dos efeitos da dosagem dos coagulantes sobre a eficiência da coagulação e floculação foi realizada aplicando-se seis diferentes dosagens de PAC e de tanino. Foram empregadas dosagens de 100, 200, 300, 400, 500, e 600 p.p.m. a alíquotas de 1,5 L de efluente bruto para cada um dos dois coagulantes. Os parâmetros de mistura utilizados foram: 90 segundos para mistura rápida a 120 RPM, 30 minutos de mistura lenta a 45 RPM e tempo de sedimentação de uma hora. Tão logo se adicionavam os coagulantes às alíquotas, realizava-se o ajuste de pH do meio, pela adição de soluções de NaOH ou HCl, a fim de manter o mesmo no intervalo entre 6,0 e 7,0. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Para execução dos *jar tests* empregou-se equipamento Milano, modelo JT 102. Este aparelho permite a avaliação simultânea de seis alíquotas com até dois litros cada. A curva de gradiente de velocidade *versus* velocidade de rotação das palhetas acompanha o equipamento.

Após o tempo de sedimentação foram coletadas amostras do efluente clarificado sobrenadante nas quais foram analisados os seguintes parâmetros, seguindo os métodos preconizados pela APHA (2012) indicados após cada parâmetro, relacionando os resultados às diferentes dosagens de cada coagulante: remoção de cor (método 2120 C), turbidez (método 2130 B), sólidos totais (método 2540 B) e DQO (método 5220 D), consumo de alcalinidade (método 2320 B) e variação da condutividade elétrica (método 2510 B). As leituras de cor ( $\text{mgPt/Co.L}^{-1}$ ) e turbidez (NTU) foram feitas no equipamento Spectroquant Nova 60 (Merck) enquanto as leituras de DQO foram feitas no espectrofotômetro Pharo 300 (Merck). Condutividade elétrica e pH foram lidos utilizando um analisador multiparâmetro de bancada (ThermoScientific), com a condutividade elétrica sendo expressa em  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . A alcalinidade foi expressa em  $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ . Para remoção de cor e turbidez, consumo de alcalinidade e variação da condutividade elétrica foram realizadas quatro repetições, enquanto para avaliação da remoção da DQO apenas três. Cada repetição representa uma diferente amostra coletada diretamente do tanque de equalização da empresa. Para avaliação do consumo de alcalinidade as alíquotas para análise foram coletadas imediatamente após a adição dos coagulantes e antes do ajuste de pH do meio.

Para remoção de cor, turbidez, DQO e sólidos totais o arranjo experimental seguiu um fatorial  $2 \times 6$ , em que um fator (tipo de coagulante) apresentou dois níveis e o outro (concentração de coagulante) apresentou seis níveis. A comparação de médias foi feita por aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de significância. As comparações de média foram realizadas através do *software* Assistat 7.0 (Universidade Federal de Campina Grande).

Para consumo de alcalinidade e avaliação da variação da condutividade elétrica foi aplicada análise de regressão linear, relacionando o comportamento observado para cada parâmetro às concentrações empregadas dos coagulantes, com a utilização do *software* OriginPro<sup>®</sup> 8 (Originlab Corporation).

#### **4.2.3 Avaliação dos efeitos do pH sobre o processo de coagulação/floculação**

Para avaliar o efeito do pH sobre a eficiência da coagulação/floculação fixou-se a concentração a ser aplicada. Esta concentração foi definida com base nos resultados obtidos na avaliação da influência da dosagem de coagulante sobre os parâmetros avaliados. Os coagulantes foram adicionados a alíquotas de 1,5 L de efluente bruto, nas quais se variou o pH de 4,0 a 10,0 em intervalos de 1,0 unidade de pH. O pH foi ajustado pela adição de soluções de NaOH ou HCl, imediatamente após a adição dos coagulantes às alíquotas. Os

parâmetros de mistura empregados foram os mesmos aplicados na avaliação dos efeitos da dosagem sobre o processo de coagulação/floculação. A eficiência do processo em função do pH foi determinada com base nas remoções de cor e turbidez.

O arranjo experimental seguiu um fatorial 2X7, em que um fator (tipo de coagulante) apresentou dois níveis e o outro fator (valor de pH) apresentou sete. O experimento foi conduzido em triplicata para cada valor de pH. Para comparação de médias aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Utilizou-se também análise de regressão para observar o valor teórico ótimo de pH.

#### 4.2.4 Estudo dos parâmetros cinéticos de floculação

Uma vez obtidos os valores ótimos de concentração e pH de coagulação/floculação, determinaram-se os valores ótimos de gradiente de velocidade e tempo de floculação a serem empregados para mistura lenta no tratamento do efluente. Para tanto avaliou-se o comportamento cinético da floculação para cada coagulante estudado, quando submetido a diferentes valores de gradiente de velocidade na mistura lenta, calculando-se também os valores das constantes de agregação ( $K_A$ ) e ruptura ( $K_B$ ) dos flocos.

O estudo da cinética de floculação foi realizado através do monitoramento da remoção de turbidez em função do tempo de mistura lenta sob aplicação de seis diferentes gradientes de velocidade: 25, 40, 55, 70, 85, e 100  $s^{-1}$ . Os gradientes de velocidade foram ajustados com base na curva de gradiente *versus* velocidade de rotação das palhetas do *jar test*, fornecido pelo fabricante. Para execução deste experimento foram utilizadas alíquotas de 2,0 L do efluente bruto, em conformidade com a indicação do fabricante do equipamento de *jar test*.

Para execução do experimento foram tomadas alíquotas do efluente sob agitação durante a mistura lenta, nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30 e 45 minutos para cada gradiente de velocidade estudado. Estas alíquotas foram deixadas em sedimentação por um período de duas horas, período após o qual procedeu-se a leitura da turbidez residual do sobrenadante. Construíram-se gráficos de  $N/N_0$  *versus* tempo de mistura lenta para cada gradiente de velocidade empregado, e aos dados obtidos buscaram-se as curvas de melhor ajuste no *software* Origin<sup>®</sup> 8, considerando-se que para cada gradiente de velocidade haja uma condição específica de agregação e ruptura dos flocos e que uma simples regressão exponencial, conforme a abordagem clássica propõe, não seja capaz de traduzir com fidedignidade os dados obtidos experimentalmente (DI BERNARDO, BOTARI; PAZ, 2005).

Os cálculos do  $K_A$  e  $K_B$  médios das curvas para cada gradiente de velocidade empregado foram realizados com base na equação cinética de agregação e ruptura dos flocos, apresentada na equação (1):

$$\frac{dN}{dt} = -K_A N G + K_B N_0 G^2 \quad (1)$$

Onde:

$N_0$  = Concentração inicial de partículas primárias no efluente ( $m^{-3}$ );

$N$  = Concentração remanescente de partículas primárias ao tempo  $t$  ( $m^{-3}$ );

$K_A$  = Coeficiente de agregação (adimensional);

$K_B$  = Coeficiente de ruptura (s);

$G$  = Gradiente de velocidade aplicado ( $s^{-1}$ ).

A concentração de partículas primárias pode ser relacionada com a turbidez do efluente, de forma que nos cálculos se aplicam os valores de turbidez inicial e turbidez residual para  $N_0$  e  $N$  respectivamente. Pela abordagem clássica a integração da equação cinética básica (1) para tempo inicial = 0 e tempo final =  $T$ , e considerando turbidez inicial =  $N_0$  e turbidez final =  $N$ , para determinado gradiente de velocidade obtêm a equação (2):

$$\frac{N_0}{N} = \left[ \left( \frac{K_B}{K_A} G \right) + \left( 1 - \frac{K_B}{K_A} G \right) \times e^{K_A G T} \right]^{-1} \quad (2)$$

Onde:

$T$  = tempo de mistura lenta (s).

Para o tempo de mistura lenta que apresentou a melhor eficiência na remoção de turbidez (menor relação  $N/N_0$ ) em cada gradiente de velocidade, aplicou-se a relação apresentada na equação (3). Esta relação é obtida ao se considerar que no ponto em que a curva  $N/N_0$  versus tempo de floculação, para um dado gradiente de velocidade, se torna horizontal não há variação no número de partículas primárias ao longo do tempo de mistura lenta, pois chega-se ao equilíbrio em que a quantidade de partículas que se agrega aos flocos é a mesma quantidade devolvida ao meio aquoso pelos processos de ruptura. Ou seja, iguala-se a diferencial  $dN/dt$ , equação (1), a zero.



$$\frac{K_B}{K_A} = \frac{1}{G \frac{N_0}{N}} \quad (3)$$

Uma vez obtida a relação  $K_B/K_A$ , o rearranjo da equação (2) permite que se calcule o valor de  $K_A$  isoladamente, conforme descrito na equação (4). Assim, tomando sucessivos pontos ao longo da curva ajustada de  $N/N_0$  versus tempo de mistura lenta (especificamente nos tempos em que se realizaram as coletas das alíquotas do efluente sob agitação) de cada gradiente de velocidade calculou-se o  $K_A$  médio para cada curva obtida com a aplicação de cada gradiente de velocidade.

$$K_A = \frac{1}{GT} \ln \frac{1 - \frac{K_B}{K_A} G}{\frac{N}{N_0} - \frac{K_B}{K_A} G} \quad (4)$$

Aplicando-se novamente a relação apresentada na equação (3) e com os valores de  $K_A$  em mãos, calculou-se também os valores de  $K_B$  médio da curva obtida para cada gradiente de velocidade empregado.

#### 4.2.5 Análise termogravimétrica dos lodos obtidos nos ensaios de *jar test*.

As amostras para análise termogravimétrica foram tomadas do fundo dos recipientes do *jar test* após o período de sedimentação do lodo. As mesmas foram secas ao ar e após a secagem foram trituradas e reduzidas a diâmetro máximo de 60,0  $\mu\text{m}$ , sendo separadas as partículas maiores por peneiramento. As amostras utilizadas no experimento tiveram massa variando entre 0,79 e 2,23 g. A pirólise de cada lodo foi realizada em duplicata a uma taxa de aquecimento de 15  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  no intervalo entre a temperatura ambiente e 1173 K. Os experimentos foram conduzidos em um analisador termogravimétrico automático multi amostra TGA-2000 (NAVAS *instruments*), sob fluxo contínuo de gás nitrogênio a uma taxa de 2  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 Caracterização do efluente bruto

Para desenvolvimento deste trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros: DQO, cor, turbidez, condutividade elétrica, alcalinidade e sólidos totais. A Tabela 4.1 traz a caracterização do efluente bruto, com base nestes parâmetros:

**Tabela 4.1 - Características do efluente bruto, com base nos parâmetros estudados**

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de variação (%)	n
DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	8.042,60	1.827,33	22,72	3
Turbidez (NTU)	763,84	275,76	36,10	6
Cor (mg.L <sup>-1</sup> Pt/Co)	837,20	419,28	50,08	5
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	622,00	154,93	24,91	4
Condutividade elétrica (µS.cm <sup>-1</sup> )	4.800,00	2.037,19	42,44	4
Sólidos totais (mg.L <sup>-1</sup> )	5.766,37	1.360,16	23,59	3

Fonte: O autor (2017).

Observa-se na Tabela 4.1 uma larga dispersão dos resultados para os parâmetros avaliados, o que fica evidente pelos altos valores dos coeficientes de variação, que ficaram todos acima de 20%. Uma vez que as amostras foram coletadas do tanque de equalização em dias e horas diferentes, procurando obter dados representativos para a realização deste trabalho, ficam claras as fortes variações nas concentrações dos poluentes.

De fato, vários autores tem demonstrado grandes variações na composição dos efluentes da indústria de laticínios, principalmente devido à fabricação de diferentes produtos e aos diferentes métodos empregados para esta produção (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013; JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008; SHETE; SHINKAR, 2013). Também são reportados variações sazonais, diárias e mesmo entre diferentes períodos do mesmo dia na geração de efluente, tanto em quantidade quanto em composição (JANCZUKOWICZ; ZIELINSKI; DEBOWSKI, 2008). Assim sendo, os poluentes presentes nos efluentes de laticínios podem mudar ao longo do dia, seja pela fabricação de diferentes produtos, processos de limpeza que podem ocorrer simultaneamente ou não em diferentes setores da empresa. O efluente utilizado para elaboração deste trabalho foi obtido de uma empresa que produz principalmente queijo prato e mussarela, contudo também há produção de manteiga, ricota, nata e requeijão. Desta forma, existem várias possibilidades de

combinação para os efluentes de cada setor produtivo, sendo que cada uma destas combinações gera efluente com características específicas.

Os poluentes da indústria de laticínios são compostos basicamente por leite diluído, vindo dos processos de limpeza, ou por resíduos de seus produtos (CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013). Este leite diluído e seus derivados são responsáveis pela presença de matéria orgânica solúvel, sólidos suspensos, óleos e gorduras, caseína e outros componentes. São também encontrados neste efluente cloretos, sulfato, sódio, detergentes, sanitizantes, etc. (SHETE; SHINKAR, 2013)

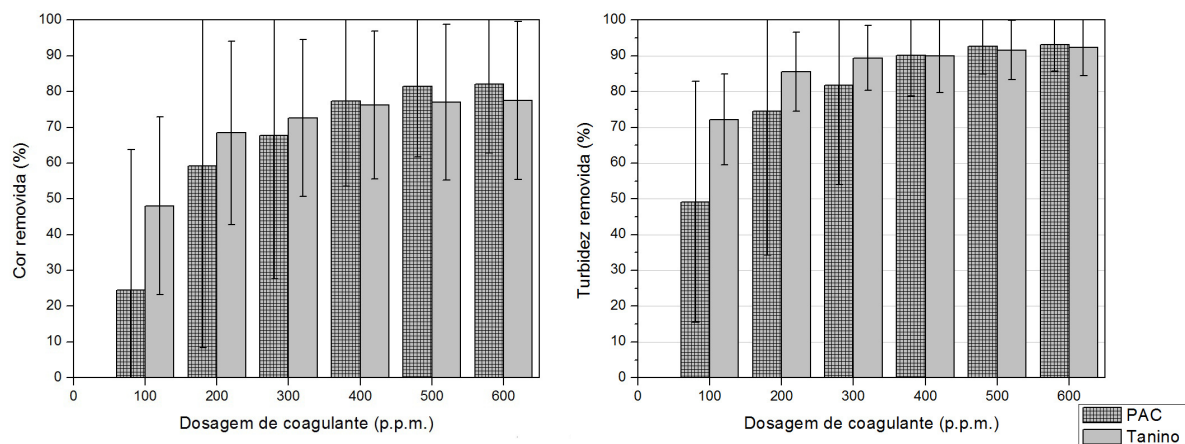
Além de grandes variações na sua composição e taxas de geração, é importante citar a grande quantidade de efluentes gerada pela indústria de laticínios: em média se gera 2,5 litros de efluente por litro de leite industrializado, todavia estes valores podem variar grandemente de acordo com o produto fabricado (SHETE; SHINKAR, 2013).

#### 4.3.2 Avaliação e comparação dos efeitos da dosagem dos coagulantes sobre a eficiência do processo de coagulação/floculação

##### 4.3.2.1 Remoção de cor e turbidez

Os resultados para remoção de cor e turbidez são apresentados na Figura 4.3. Observou-se que o tanino teve menor variação nos resultados, evidenciado pelas barras de desvio padrão na figura, frente ao PAC, especialmente nas mais baixas concentrações.

**Figura 4.3 - Remoção de cor e turbidez de efluente de laticínios para o tanino e PAC, em função da concentração de coagulante (média±desvio padrão)**



Fonte: O autor (2017).

Os resultados mostraram um desempenho ligeiramente melhor para o tanino na remoção de cor nas concentrações mais baixas aplicadas, com remoção de 48,1, 68,5 e 73,6% nas concentrações de 100, 200 e 300 p.p.m. respectivamente, enquanto o PAC obteve remoções de 24,5, 59,2 e 67,7% nas mesmas concentrações. Já o PAC obteve ligeira superioridade nas concentrações mais altas, removendo 77,4, 81,4 e 82,1% da cor nas doses de 400, 500 e 600 p.p.m. respectivamente. Nas respectivas concentrações citadas anteriormente o tanino removeu 76,2, 77,1 e 78,5% da cor do efluente. Todavia, observou-se uma dispersão bastante expressiva para os resultados obtidos com o PAC, maior que para o tanino, nos percentuais de remoção de cor, especialmente nas mais baixas concentrações (até 300 p.p.m.), chegando a um valor de desvio padrão de  $\pm 50,9\%$  na concentração de 200 p.p.m. Para o tanino o maior desvio padrão observado foi de  $\pm 25,6\%$ , também na concentração de 200 p.p.m.

Nenhum dos coagulantes apresentou melhora significativa na remoção de cor nas concentrações acima de 200 p.p.m. para o tanino e 400 p.p.m. para o PAC. Junior, Barros e Pereira (2013) também observaram melhor efetividade do tanino em baixas concentrações quando comparado a outro coagulante a base de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), quando tratando efluente da indústria têxtil. Este mesmo comportamento foi observado para remoção de turbidez, como pode ser visto na Figura 4.3.

De forma semelhante aos resultados para remoção de cor, o coagulante a base de tanino apresentou melhor desempenho nas concentrações mais baixas (com remoção de 72,2 86,6 e 89,4% de turbidez nas concentrações de 100, 200 e 300 p.p.m. respectivamente) e teve resultado muito semelhante ao PAC nas concentrações mais altas testadas. Nas concentrações mais baixas, até 300 p.p.m., o PAC obteve remoção de 49,2, 74,6 e 81,8% da turbidez do efluente. Não observou-se, novamente, melhora significativa de desempenho acima dos 200 p.p.m. para o tanino e dos 400 p.p.m. para o PAC.

Novamente se observou uma alta dispersão nos percentuais de remoção de turbidez para o PAC (com desvio padrão de até  $\pm 40,3\%$  na concentração de 200 p.p.m.), comparando-se com os resultados obtidos para o tanino (desvio padrão máximo de  $\pm 12,7\%$  na concentração de 100 p.p.m.).

Alguns trabalhos tem mostrado a boa efetividade do tanino, comparando ou não a sua eficiência a outros coagulantes inorgânicos, na remoção de cor e turbidez de diferentes tipos de corpos hídricos, como água de superfície para abastecimento (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010), esgoto municipal (SÁNCHEZ-

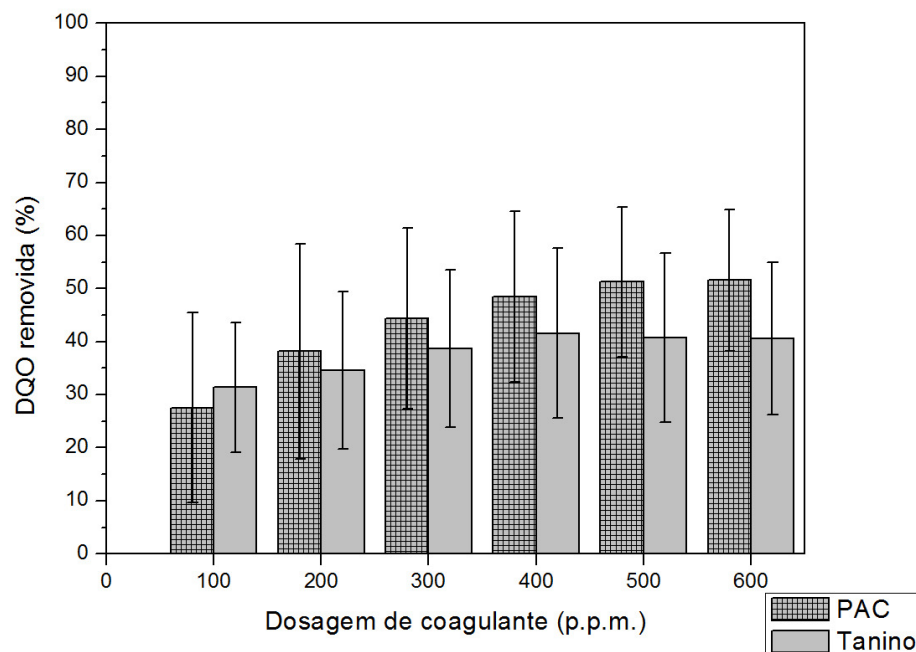
MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010; TALIB; IDRIS; ASLINA, 2016) e efluentes industriais, como os da indústria têxtil (JUNIOR; BARROS; PEREIRA, 2013; SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010) e tratamento da vinhaça da produção de etanol (SOUZA et al., 2013), frequentemente obtendo os melhores resultados quando comparados aos coagulantes a base de sais inorgânicos na remoção de cor e turbidez.

A comparação das médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância não mostrou diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos para cada coagulante em nenhuma das concentrações testadas, tanto para remoção de cor quanto de turbidez. Também não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre as diferentes dosagens do mesmo coagulante.

#### 4.3.2.2 Remoção de DQO e sólidos totais

O comportamento da remoção da DQO em função da concentração de cada coagulante está descrito no gráfico da Figura 4.4, abaixo:

**Figura 4.4 - Remoção da DQO em função da concentração de tanino e PAC (média±desvio padrão)**



Fonte: O autor (2017).

O gráfico mostra que o tanino teve melhor desempenho na concentração de 100 p.p.m., mas em todas as outras o PAC obteve melhores resultados. Além do mais, o PAC incrementou sua efetividade até a concentração de 500 p.p.m., onde estabilizou em 51% de remoção. O tanino teve o seu ponto máximo de remoção em 400 p.p.m., com 41,6%, contudo teve leve piora de desempenho acima desta concentração, ficando em torno de 40,5%, sugerindo que este é o limite do seu potencial. Os resultados para ambos os coagulantes são comparáveis àquele obtidos para remoção de cor e turbidez, em que acima de certa concentração não há melhora significativa de eficiência.

Os resultados sugerem que há grande presença de material orgânico dissolvido, uma vez que mesmo com remoção acima de 90% para turbidez, apenas um máximo de 51% de DQO foi removido pelo PAC e 41,6% pelo tanino. De fato Shete and Shinkar (2013) citaram em seu trabalho alguns valores indicando que os sólidos suspensos totais representam apenas algo entre 48% e 51% dos sólidos totais em efluente de laticínios. Uma vez que o processo de coagulação/floculação remove apenas partículas coloidais suspensas, mas não os sólidos dissolvidos, os resultados são compreensíveis, apontando na direção de que os sólidos suspensos respondem por aproximadamente metade da DQO do efluente. Estudando o processo de coagulação/floculação da vinhaça da cana de açúcar com tanino, Souza et al. (2013) verificaram comportamento similar: os autores atingiram remoção de praticamente toda a turbidez do efluente, contudo apenas 45% da DQO foi removida na concentração mais alta do coagulante, 250 p.p.m.

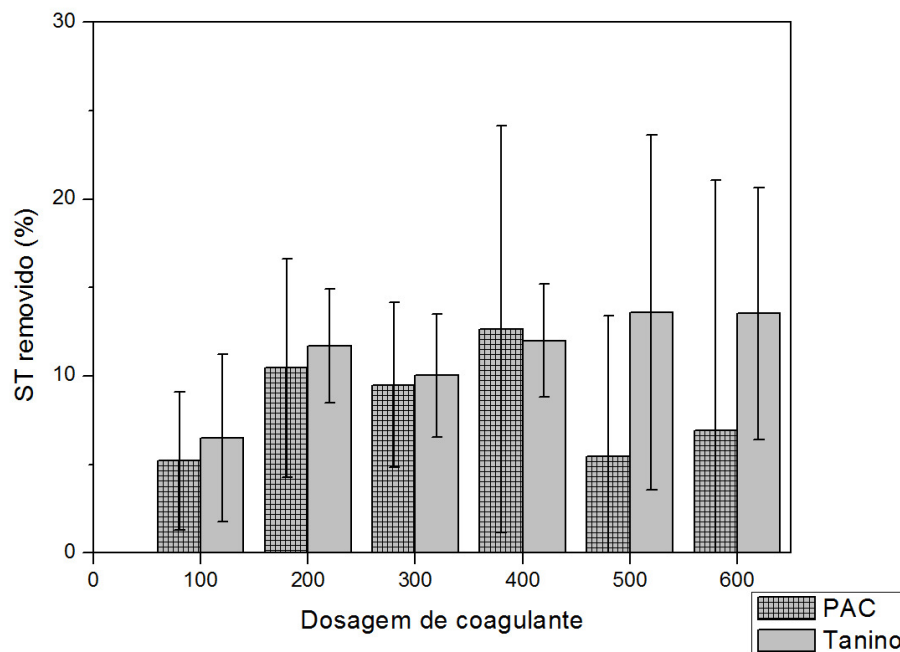
Comportamento diferente foi descrito por Junior et al. (2013) em efluente da indústria têxtil, onde a remoção de DQO e turbidez foram de 94,81% e 99,65% respectivamente, por tanino em concentração de 400 p.p.m.. No mesmo trabalho, estes resultados foram comparados com os obtidos com aplicação de sulfato de alumínio: 99,3% e 93,7% de remoção de DQO e turbidez, respectivamente. Esta relação maior entre a remoção de DQO e turbidez pode ser explicada pelas características de cada tipo de efluente.

O teste de Tukey não mostrou diferenças significativas ao nível de 5% de significância, entre os resultados obtidos tanto para as diferentes concentrações de um mesmo coagulante como para concentrações iguais de coagulantes diferentes em qualquer das possíveis combinações.

Os resultados para remoção de sólidos totais são mostrados na Figura 4.5. Os resultados foram bastante semelhantes entre si até a concentração de 400 p.p.m. Acima desta concentração o tanino apresentou valores médios superiores aos obtidos pelo PAC, com uma remoção máxima de 13,6% a 500 p.p.m. Já o PAC atingiu seu máximo de redução em

concentração de 400 p.p.m., com 12,6%. Assim como já observado para outros parâmetros o tanino forneceu menores variações nos resultados obtidos, evidenciado pelas barras de desvio padrão no gráfico. O pior desempenho para o PAC em altas concentrações pode ser devido à adição de NaOH para o ajuste do pH, fortemente influenciado pela ação deste coagulante. Quanto maior a quantidade de PAC adicionada, maior a quantidade de NaOH a ser empregada para este ajuste de pH, que permanece na solução do efluente clarificado. O tanino não requereu ajuste tão severo de pH quanto o PAC. Este fato pode ser bem compreendido analisando os resultados obtidos para o consumo de alcalinidade e influência na condutividade elétrica causados pela adição dos coagulantes estudados.

**Figura 4.5 - Remoção de sólidos totais em função da concentração de tanino e PAC (média±desvio padrão)**



Fonte: O autor (2017).

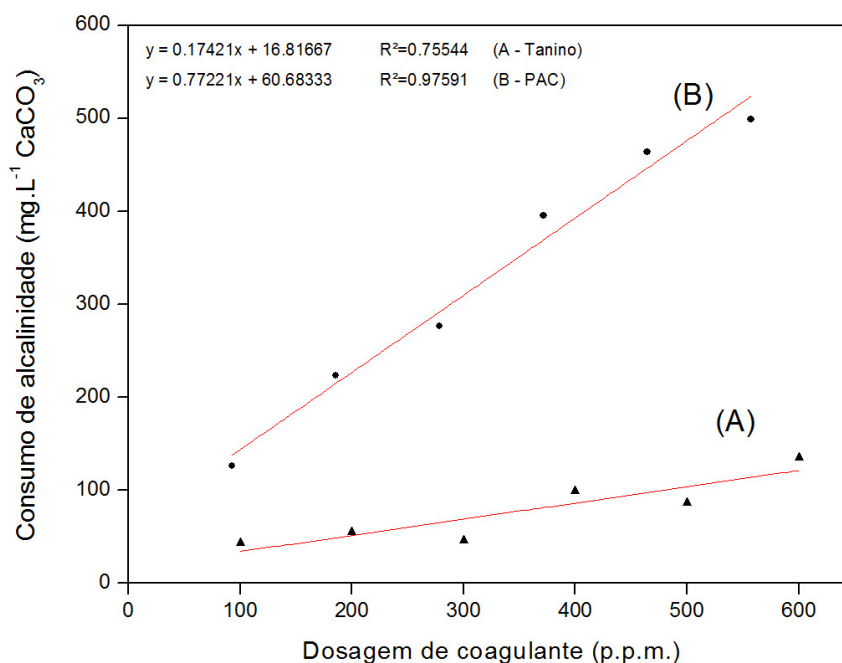
A comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância não evidenciou diferença estatisticamente significativa entre as diferentes concentrações de um mesmo coagulante nem entre os dois coagulantes em qualquer concentração testada.

#### 4.3.2.3 Consumo de alcalinidade e variação na condutividade elétrica do efluente

O comportamento do consumo de alcalinidade está descrito no gráfico representado na Figura 4.6. A análise de regressão linear dos dados obtidos para os dois coagulantes mostrou boa correlação, evidenciado pelos valores de  $R^2$  obtidos, entre as concentrações de coagulante e o consumo de alcalinidade proporcionado por cada um deles. O PAC apresentou maior consumo de alcalinidade que o tanino quando comparados os valores obtidos para cada concentração. Considerando-se os valores resultantes das regressões lineares para cada concentração aplicada, o tanino consumiu em média apenas  $23,69 \pm 0,62\%$  da alcalinidade consumida pelo PAC, considerando-se as mesmas dosagens de cada coagulante.

O maior consumo de alcalinidade implica em maior necessidade de ajuste de pH para que ocorra boa coagulação e floculação, elevando o consumo de produtos que atendam a esta necessidade, o que aumenta os custos do processo, já que o mesmo é dependente do pH (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011).

**Figura 4.6 - Comportamento do consumo de alcalinidade pelo tanino e pelo PAC**



Fonte: O autor (2017).

Os resultados obtidos concordam com os citados previamente na literatura. Choy et al. (2014) afirmam que não há necessidade de ajuste de pH com a utilização de coagulantes de



origem vegetal, devido ao baixo consumo de alcalinidade. O mesmo comportamento foi reportado por Skoronski et al. (2014), na aplicação de tanino para coagulação/floculação de água de abastecimento municipal. Da mesma forma Talib et al. (2016) afirmam não haver mudanças significantes de pH causada pelo uso do tanino no tratamento de esgoto municipal, mesmo na mais alta concentração testada ( $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ). De fato neste trabalho, nas concentrações até 300 ou 400 p.p.m. de tanino, não houve necessidade de ajustes de pH da amostra, enquanto para o PAC este procedimento se fez necessário desde as concentrações mais baixas.

Os coagulantes parcialmente neutralizados, ou pré hidrolisados, como o PAC, apresentam algumas vantagens sobre os sais de ferro e alumínio simples (como sulfato de alumínio e cloreto férrico), e dentre elas destaca-se menor influência sobre o pH da água a ser tratada. A extensão da influência sobre o pH e o consumo de alcalinidade pelos coagulantes parcialmente neutralizados é relacionada à relação molar que existe entre os íons  $\text{OH}^-$  e os íons  $\text{Al}^{3+}$  ( $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ ) na formulação do coagulante, de forma que quanto maior esta relação menores os efeitos sobre o pH do meio (YAN et al., 2008; YE et al., 2007). Todavia, mesmo apresentando consumo de alcalinidade menor que os sais simples de alumínio, o PAC causou um consumo de alcalinidade estatisticamente maior que o tanino em todas as concentrações testadas, exceto para 100 p.p.m., demonstrando existência de interação entre os fatores analisados, quando as médias foram comparadas por teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

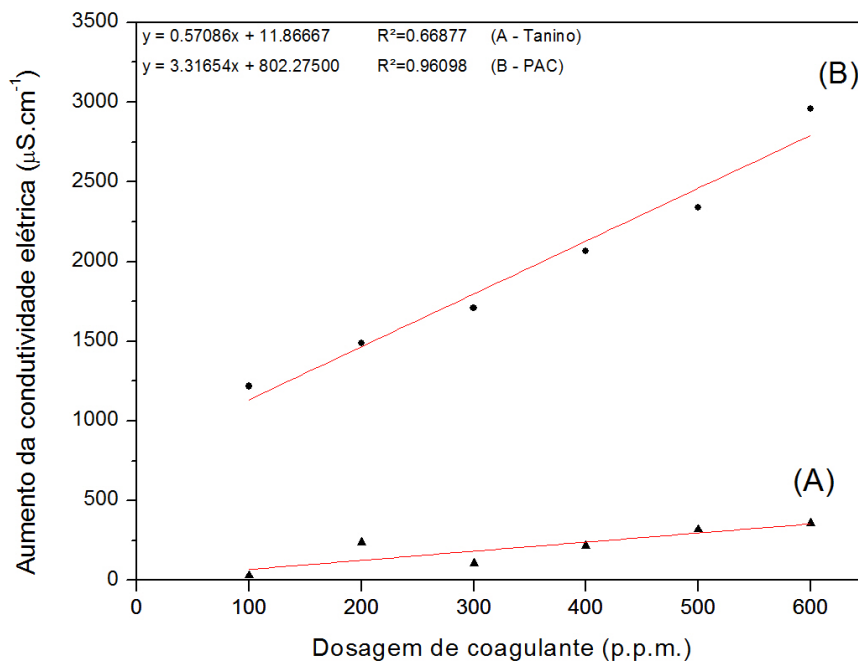
Com o objetivo de retornar o valor de pH para o intervalo entre 6,0 e 7,0 após a adição dos coagulantes, se fez necessária a adição de solução de NaOH ao meio. Devido ao consumo de alcalinidade maior observado para o PAC, este coagulante requereu maiores quantidades de NaOH para que o pH fosse restabelecido aos valores desejados. Juntando isto ao fato da ocorrência da hidrólise deste coagulante em meio aquoso, observou-se também uma maior influência sobre a condutividade elétrica do efluente clarificado, após a sedimentação. No caso do tanino estas influências foram notadamente menores devido à menor necessidade de correção de pH e também à não ocorrência de formação de produtos de hidrólise.

. Da mesma forma que observado para o consumo de alcalinidade, observou-se uma tendência maior para o PAC em direção ao aumento da condutividade elétrica do efluente clarificado, quando comparado ao tanino. Devido às grandes variações observadas experimentalmente, não observou-se interação entre os fatores estudados. Contudo o efeito principal dos fatores apresentou diferença estatisticamente significativa, pelo teste de Tukey

para comparação de médias ao nível de 5% de significância, demonstrando que o PAC apresentou maior influência sobre a condutividade elétrica do efluente clarificado.

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para a variação da condutividade elétrica em função da concentração para o tanino e para o PAC

**Figura 4.7 - Efeito das dosagens de tanino e de PAC sobre a condutividade elétrica do efluente clarificado**



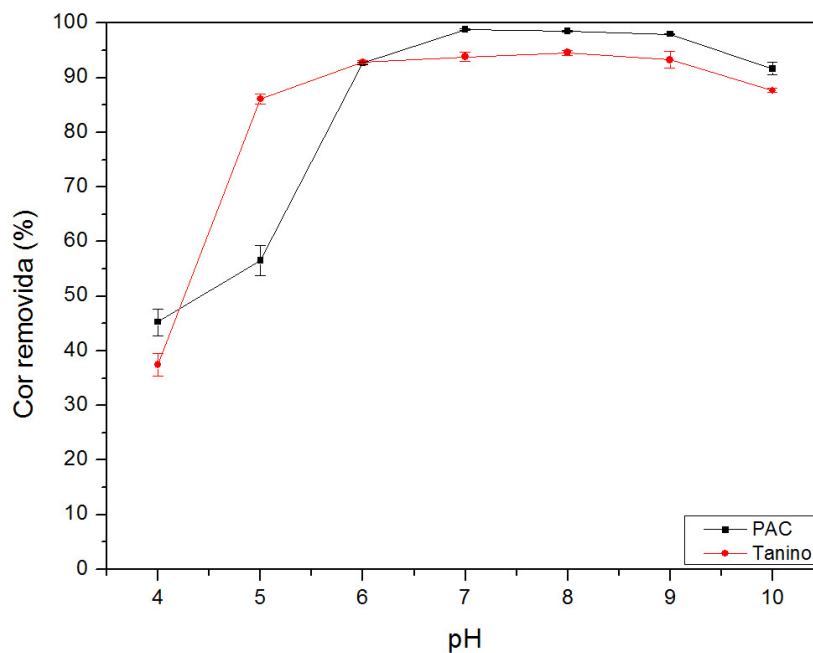
Fonte: O autor (2017).

### 4.3.3 Avaliação do efeito do pH sobre o desempenho do processo de coagulação/floculação

Para avaliação dos efeitos do pH sobre a eficiência de cada coagulante as concentrações foram fixadas em 300 p.p.m. Esta concentração foi escolhida pois não observou-se melhoria significativa de performance na remoção de cor e turbidez do efluente para os dois coagulantes acima desta concentração, mesmo que o tanino tenha atingido boa estabilidade já a partir de 200 p.p.m. Desta forma, optou-se por utilizar a mesma concentração dos dois coagulantes visando à isonomia das condições operacionais. Todas as comparações de média realizadas neste experimento foram feitas através da aplicação de teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Abaixo, nas Figuras 4.8 e 4.9, são apresentados os gráficos que ilustram os resultados obtidos para os dois coagulantes na remoção de cor e turbidez, sob diferentes valores de pH.

**Figura 4.8 - Remoção de cor para o tanino e PAC, sob diferentes condições de pH à concentração de 300 p.p.m.**



Fonte: O autor (2017).

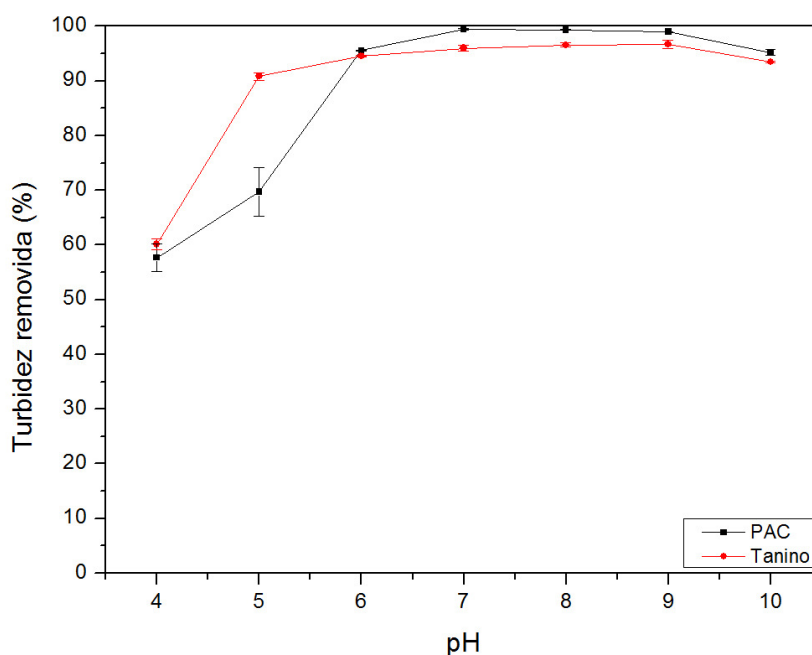
O tanino apresentou bons resultados, acima de 85% de remoção, no intervalo de pH entre 5,0 e 10,0. Não observaram-se diferenças estatisticamente significativas de eficiência no intervalo compreendido entre 6,0 e 9,0. Os valores obtidos em pH 5,0 e 10,0 são estatisticamente inferiores aos citados anteriormente, contudo são iguais entre si. O PAC teve boa eficiência no intervalo de pH de 6,0 a 10,0. A remoção de cor foi estatisticamente igual no intervalo de pH 7,0 a 9,0. Os valores obtidos em pH 6,0 e 10,0 são estatisticamente iguais entre si, contudo menores que os obtidos na faixa de pH de 7,0 a 9,0. Em pH 4,0 nenhum dos coagulantes apresentou bom desempenho, obtendo remoção de cor entre 35% e 45%.

Comparando os desempenhos dos coagulantes entre si, o tanino obteve melhores resultados, com diferença estatisticamente significativa, apenas em pH 5,0. Em pH 6,0 os dois coagulantes tiveram resultados estatisticamente iguais e no intervalo de pH de 7,0 a 10,0 o PAC obteve resultados ligeiramente superiores. Mesmo com o PAC apresentando resultados ligeiramente melhores na maior parte da faixa de pH testada, o tanino obteve bons resultados

em uma faixa mais larga de atuação, de pH 5,0 a pH 10,0, enquanto o PAC apenas acima de pH 6,0.

A análise de regressão, considerando que a performance dos coagulantes em função do pH segue o comportamento de uma equação do segundo grau, apresentou um pH ótimo de efetividade na remoção de cor para o tanino de 7,8 e para o PAC de 8,2, a 300 p.p.m.

**Figura 4.9 - Remoção de turbidez para o tanino e PAC, sob diferentes condições de pH e à concentração de 300 p.p.m.**



Fonte: O autor (2017).

Os resultados para remoção de turbidez apresentaram um comportamento parecido com o observado para remoção de cor. O tanino apresentou boa performance, acima de 90%, no intervalo de pH de 5,0 até 10,0. Não observaram diferenças estatisticamente significativas nos resultados obtidos com uso do tanino em um largo intervalo de pH, de 6,0 a 10,0. O resultado obtido a pH 5,0 foi estatisticamente menor quando comparado aos obtidos em pH 7,0, 8,0 e 9,0, contudo obteve desempenho igual aos obtidos em pH 6,0 e 10,0. O PAC, assim como para remoção de cor, obteve bons resultados apenas acima de pH 6,0. Não observaram diferenças estatisticamente significantes nos resultados obtidos a pH 7,0, 8,0, e 9,0. Em pH 6,0 obteve-se eficiência estatisticamente menor que a observada em pH 7,0 e 8,0, contudo igual aos resultados obtidos em pH 9,0 e 10,0.

No intervalo de pH estudado o tanino obteve maior remoção de turbidez, com diferença estatisticamente significativa, que o PAC apenas em pH 4,0 e 5,0. Em pH 7,0 e 8,0 o PAC obteve resultados superiores aos observados para o tanino e em pH 6,0, 9,0 e 10,0 não se observou diferença estatisticamente significativa de performance entre os dois coagulantes. Mais uma vez o tanino apresentou uma faixa mais larga de pH com bom desempenho, quando comparado ao PAC.

Na análise de regressão, considerando mais uma vez que o comportamento do desempenho em função do pH segue uma equação do segundo grau, observou-se um pH ótimo para o tanino na remoção de turbidez de 7,9 e para o PAC de 8,2.

Os resultados para remoção de turbidez obtidos para o PAC concordam com os publicados por Yang, Gao e Yue (2010), que mostraram boa efetividade no intervalo de 6,0 a 9,0, o valor máximo avaliado pelos autores, tratando água coletada de um rio. No estudo destes autores o PAC apresentou melhor desempenho comparado ao  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em valores de pH diferentes de 6,0. Resultados similares foram encontrados por Yang et al. (2010) onde o PAC obteve bom desempenho na faixa de pH de 6,0 a 9,0, tratando efluente sintético composto por ácido húmico e caulinita.

Uma faixa de pH com boa efetividade mais ampla para o tanino foi observada por Sánches-Martin, Beltrán-Heredia e Solera-Hernández (2010) tratando águas de superfície com tanino. Os autores observaram bons resultados no intervalo de pH compreendido entre 4,0 e 9,0. Eles observaram, assim como neste trabalho, boa efetividade ao longo de toda faixa de pH trabalhada. Mesmo em valores de pH mais altos, nos quais os coagulantes catiônicos têm interações mais fracas com as cargas negativas presentes nos colóides em suspensão devido à grande presença de hidroxilas, o tanino apresentou boa efetividade. Os autores atribuíram este comportamento às características anfóteras do tanino, causadas pela presença de sítios de amônia quaternária e de estruturas fenólicas na estrutura.

#### **4.3.4 Determinação dos parâmetros ótimos de mistura lenta e dos valores de $K_A$ e $K_B$**

Para realização deste experimento mais uma vez a concentração foi fixada em 300 p.p.m. e o pH foi mantido entre 6,0 e 7,0. O valor de pH foi mantido neste intervalo pelo fato de ambos os coagulantes terem apresentado bom desempenho nesta faixa de trabalho e por não serem necessárias grandes correções de pH após a adição dos coagulantes para manter este valor de pH. Após a realização dos *jar tests*, sob diferentes gradientes de velocidade, foram construídos gráficos de  $N/N_0$  versus tempo de mistura lenta. A relação  $K_B/K_A$  para cada

gradiente de velocidade foi obtida no ponto de maior eficiência de cada gráfico de  $N/N_0$  versus tempo de mistura lenta, de acordo com Di Bernardo, Botari e Paz (2005), aplicando a equação (3). Este ponto de maior eficiência, para cada gradiente de velocidade, foi aquele que apresentou o menor valor de  $N/N_0$  no menor tempo de mistura lenta.

Após obter os valores da relação  $K_B/K_A$  para cada gradiente de velocidade e coagulante estudado, obteve-se a curva de melhor ajuste para os dados experimentais obtidos em cada gradiente de velocidade no *software* Origin<sup>®</sup> 8.0. As curvas de melhor ajuste foram tomadas com base nos valores de  $R^2$ , dados pelo *software*. Tendo em mãos as curvas de melhor ajuste para os dados obtidos com cada gradiente de velocidade, foi possível obter os valores ajustados de  $N/N_0$  para todos os tempos de mistura lenta avaliados em cada gradiente de velocidade testado (1, 5, 10, 20, 30 e 45 minutos). Com base nos valores de  $K_B/K_A$ , tomados no ponto de máxima eficiência, e nos valores de  $N/N_0$ , obtidos das curvas de melhor ajuste aos dados experimentais, pôde-se calcular os valores de  $K_A$  para cada tempo de mistura lenta em cada gradiente de velocidade, pela aplicação da equação (4). Com os valores de  $K_A$ , para cada tempo de mistura lenta avaliado em cada gradiente de velocidade, foi possível calcular o  $K_A$  médio para cada gradiente de velocidade estudado. O valor de  $K_B$  médio pode ser calculado aplicando-se novamente a relação explicitada pela equação (3). Os resultados obtidos deste procedimento experimental são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 - Valores de  $K_A$  e  $K_B$  médio, melhor relação  $N_0/N$  e  $R^2$  das curvas de melhor ajuste para cada coagulante e gradiente de velocidade estudado**

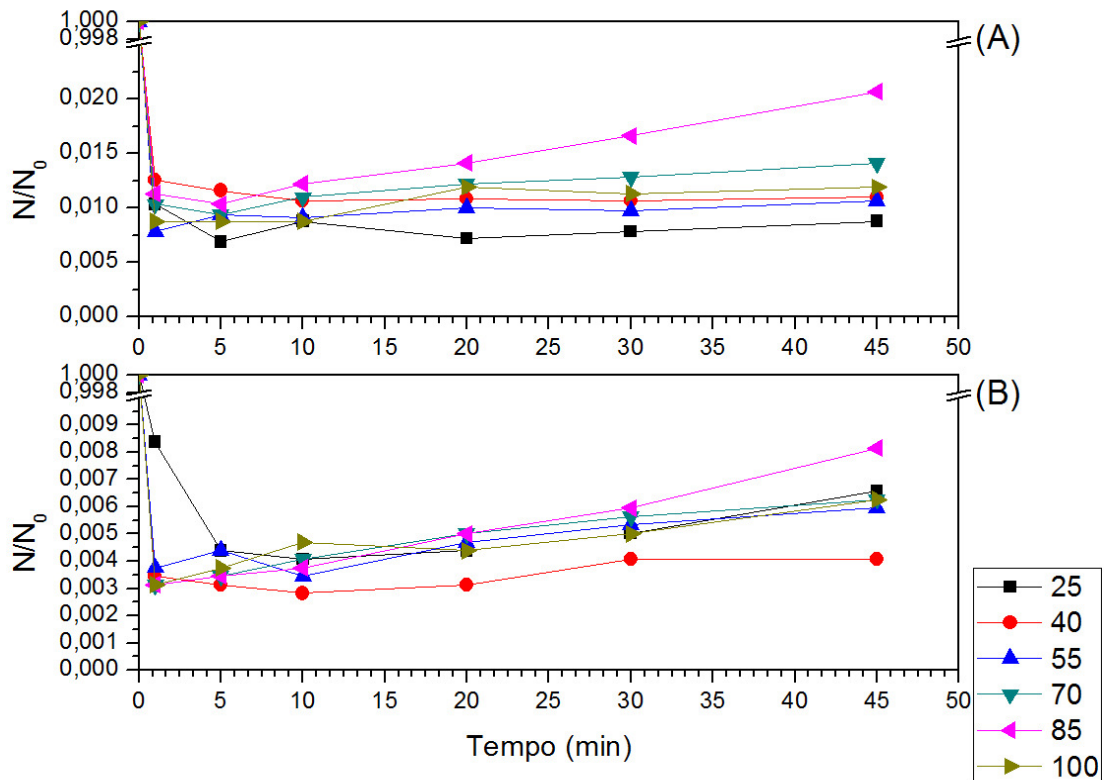
Coagulante	$G(s^{-1})$	$K_A$ médio para a curva ( $\times 10^{-4}$ )	$K_B$ médio para a curva ( $\times 10^{-8}s$ )	Melhor relação $N_0/N$	Relação entre $K_B/K_A$ no melhor ponto $N_0/N$ ( $\times 10^{-5}$ )	$R^2$ da curva de melhor ajuste
PAC	25	10,1	16,40670	245,39	16,28850	0,98281
	40	8,0	5,60900	354,44	7,05330	0,97822
	55	5,6	3,49990	290,00	6,27530	0,52217
	70	6,2	2,76660	319,00	4,47380	0,99533
	85	5,1	1,88370	319,00	3,68430	0,99135
	100	3,4	1,07790	319,00	3,13170	0,79216
Tanino	25	9,8	26,9039	145,00	27,57380	-0,56371
	40	6,6	17,4790	93,82	26,63800	0,86432
	55	6,1	8,61970	127,60	14,24300	0,73155
	70	4,2	5,60790	106,33	13,43500	0,78305
	85	3,5	4,24390	96,67	12,17000	0,90731
	100	4,4	3,84590	113,93	8,77430	0,70777

Fonte: O autor (2017).

Observaram-se valores mais altos de  $K_A$  médio para o PAC em quase todos os gradientes de velocidade estudados, exceto  $55 \text{ s}^{-1}$  e  $100 \text{ s}^{-1}$ . Os valores médios de  $K_B$  foram maiores para o tanino em todos os gradientes de velocidade estudados.

Na Figura 4.10, são apresentadas as curvas de  $N/N_0$  dos dados experimentais obtidos com o uso do PAC e do tanino sob vários gradientes de velocidade.

**Figura 4.10 - Efeito do tempo de mistura lenta na relação  $N/N_0$  para o tanino (A) e para o PAC (B), sob vários  $G$**



Fonte: O autor (2017).

Os resultados obtidos concordam com os apresentados por Talib et al. (2016). Estudando o tratamento de esgoto municipal com o PAC e o tanino os autores observaram que para tempos de mistura lenta acima de 10 minutos ocorria a quebra dos flocos formados com uso do PAC, aumentando então a turbidez do efluente após o período de sedimentação. Os resultados do presente trabalho, como observa-se na Figura 4.10, mostraram que nos gradientes de velocidade mais baixos ( $25$ ,  $40$  e  $55 \text{ s}^{-1}$ ) obteve-se uma diminuição na relação  $N/N_0$  para o PAC até o tempo de mistura lenta de aproximadamente 10 minutos. Após este tempo, a relação  $N/N_0$  voltou a aumentar, sugerindo quebra e desagregação de flocos,

causando aumento de turbidez residual. Em gradientes de velocidade mais altos não observou-se qualquer aumento na remoção de turbidez em função do tempo de mistura lenta, uma vez que os valores de  $N/N_0$  foram aumentando conforme o tempo de mistura lenta aumentava. A melhor condição observada para remoção de turbidez pelo PAC foi obtida com tempo de mistura lenta de 10 minutos e gradiente de velocidade de  $40 \text{ s}^{-1}$ . Já para o tanino a melhor condição foi obtida com 5 minutos de mistura lenta sob gradiente de velocidade de  $25 \text{ s}^{-1}$ .

Os mesmos autores citados acima observaram que o tempo ótimo de mistura lenta para o tanino foi também de 10 minutos em seu estudo. Todavia, quando se aumentou este tempo até 100 minutos eles não observaram qualquer aumento na turbidez residual do efluente tratado. Os autores atribuem este comportamento ao mecanismo de formação de pontes na floculação, característico do tanino, que forma flocos resistentes. Estas informações também concordam com os resultados obtidos neste estudo, como pode ser visto na Figura 4.10, onde se observa um aumento menos acentuado nos valores de  $N/N_0$  ao longo do tempo de mistura lenta para o efluente coagulado com tanino, que sugere uma menor tendência à quebra dos flocos formados, à exceção dos gradientes de velocidade de  $70$  e  $85 \text{ s}^{-1}$ .

Di Bernardo, Botari e Paz (2005) citam dois principais fatores responsáveis pela quebra dos flocos: erosão superficial de partículas primárias dos flocos, devido às forças de cisalhamento provocadas pela agitação do meio sobre a superfície dos flocos, e fragmentação dos flocos, devido às forças que atuam umas contra as outras em lados opostos do floco durante a mistura lenta.

Os resultados obtidos revelaram que mesmo apresentando melhores valores dos coeficientes de agregação e ruptura dos flocos, o PAC apresentou maior tendência à desagregação dos flocos formados, mesmo nos gradientes de velocidade mais baixos, conforme pode se observar na Figura 4.10. A maior vantagem do tanino, sob este aspecto, reside no fato de que, uma vez formados, os flocos dificilmente retornam à forma de partículas primárias, mesmo no gradiente de velocidade mais alto estudado.

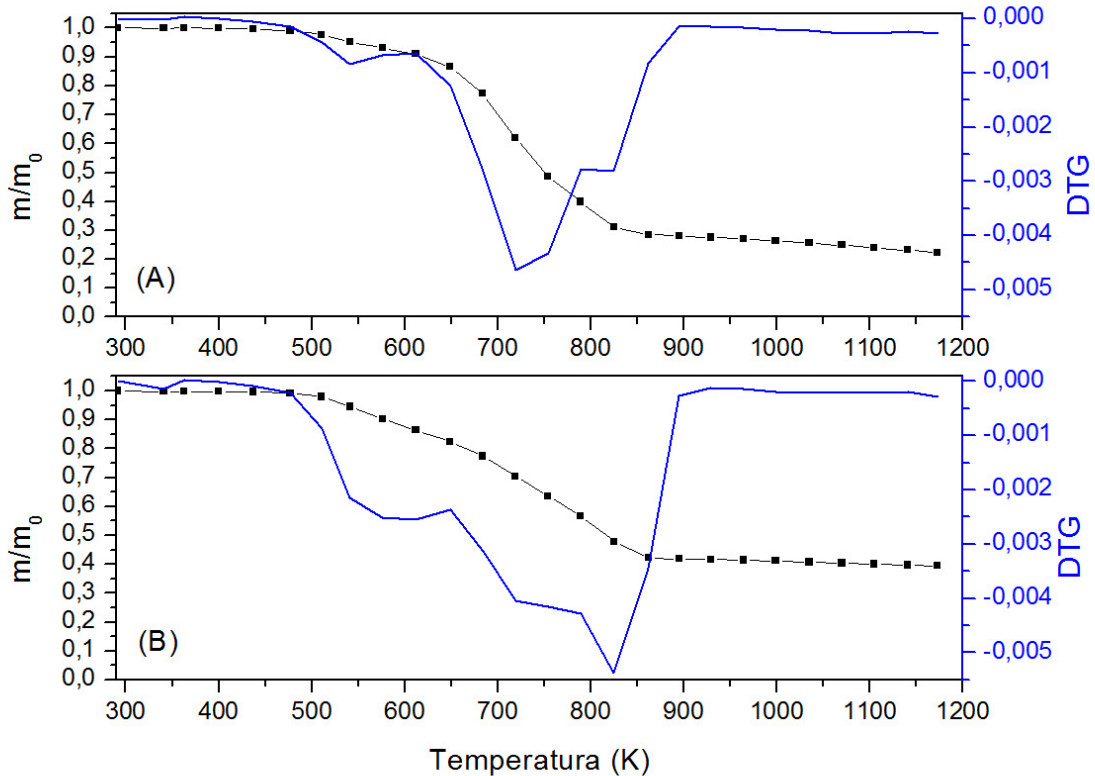
#### **4.3.5 Análise termogravimétrica dos lodos obtidos nos ensaios de *jar test*.**

Os resultados da análise termogravimétrica dos lodos obtidos com utilização do tanino e do PAC estão representados na Figura 4.11. A análise dos gráficos da TGA e DTG mostram que ambos os lodos apresentaram um comportamento semelhante na sua decomposição térmica, iniciando em torno de  $500\text{K}$  e terminando por volta de  $900\text{K}$ , ponto a partir do qual não se observou mais perda significativa de massa, conforme evidenciado pelas curvas de



DTG na figura. Não observou-se perda significativa de água por eliminação da umidade nos estágios iniciais do aquecimento devido a esta ter sido eliminada na secagem antes da realização da análise.

**Figura 4.11 - Curvas da TGA e DTG para o lodo obtido com tanino (A) e PAC (B).**



Fonte: O autor (2017).

O lodo obtido com a utilização do tanino apresentou sua maior taxa de perda de massa à temperatura de 719K, enquanto para o PAC foi em de 825K. Observa-se também que a temperaturas mais baixas o lodo obtido com PAC apresentou maiores taxas de degradação que o lodo obtido com tanino, como no intervalo entre 540 e 650K. Este fato já havia sido reportado por Shao et al. (2010), estudando o efeito da aplicação de diferentes óxidos metálicos sobre o comportamento da pirólise de lodos de esgoto. Estes autores observaram que a presença de espécies metálicas, dentre elas o alumínio, promoveu o abaixamento da temperatura inicial da degradação térmica daquele material. Contudo, os mesmos autores reportaram também a diminuição da temperatura final da pirólise, o que não se observou no presente estudo, já que os dois coagulantes apresentaram praticamente a mesma temperatura

final de perda de massa. Para o lodo de esgoto sem adição de qualquer tipo de espécie metálica, Shao et al. (2010) observaram que a pirólise ocorreu no intervalo entre 447 e 847K, em taxa de aquecimento de  $10 \text{ k.min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio, próximo ao intervalo observado no presente estudo. Estudando também a decomposição térmica de lodo de esgoto, Urych e Smolinski (2016) observaram que o processo pirolítico ocorreu nas temperaturas entre 500 e 800K, com taxas máximas de conversão em torno de 600K para várias taxas de aquecimento analisadas. Cao et al. (2013) também observaram as maiores conversões térmicas ocorrendo entre as temperaturas de 473 e 823K para lodo de esgoto, com fortes picos entre 593 e 623K, mais baixos que os observados neste trabalho.

Conforme citado por Cao et al. (2013), a degradação pirolítica de resíduos orgânicos se dá em estágios, em que nas temperaturas entre 473 e 823K se degradam os componentes polissacarídeos e lipídeos do resíduo e a temperaturas mais altas, em torno de 723K observa-se a decomposição de componentes protéicos. Os resultados de presente estudo demonstraram que a composição do lodo obtido com tanino apresentou 78,85% de voláteis, 7,32% de carbono fixo e 13,83% de cinzas. Já o lodo obtido com PAC apresentou 60,89% de voláteis, 1,56% de carbono fixo e 37,55% de cinzas. Estas diferenças estão relacionadas à composição química dos coagulantes utilizados, uma vez que o PAC é inorgânico, aumentando a fração de cinzas do resíduo.

#### 4.4 CONCLUSÃO

Comparando-se o desempenho do tanino vegetal a um coagulante tradicional a base de alumínio, não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes na remoção de cor, turbidez, DQO e sólidos totais. Contudo, o tanino obteve menores desvios padrões para os dados obtidos desde as concentrações mais baixas, enquanto o PAC apresentou grandes variações de desempenho em concentrações até 300 p.p.m., o que ficou evidenciado pelos grandes valores de desvio padrão.

Para o consumo de alcalinidade e influência na condutividade elétrica, o tanino apresentou vantagens em relação ao PAC: menor consumo de alcalinidade (23,69% da alcalinidade consumida pelo PAC), e menor interferência na condutividade elétrica, devido à menor necessidade de adição de alcalinizantes e não formação de produtos de hidrólise. O tanino também apresentou boa eficiência em faixa de pH mais larga que a observada para o PAC, com resultados satisfatórios na faixa de pH compreendida entre 5,0 e 10,0.

O estudo do comportamento cinético da floculação revelou que o tanino leva à formação de flocos mais estáveis, com menor desagregação e quebra ao longo do tempo de mistura lenta, mesmo nos gradientes de velocidade mais altos. Mesmo apresentando menores valores de  $K_A$  e maiores valores de  $K_B$  e  $K_B/K_A$ , o tanino demonstrou maior estabilidade dos flocos formados.

O lodo obtido com a aplicação de tanino apresentou menor teor de cinzas e maiores teores de sólidos voláteis e carbono fixo quando comparado com o lodo obtido com PAC. Atribuiu-se tal fato à composição orgânica do tanino.

Ao fim deste trabalho foi possível concluir que o tanino é uma boa alternativa para o tratamento de efluentes da indústria de laticínios.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th. ed. Washington, D.C.: APHA, 2012.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1704–1712, fev. 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1019–1025, 2010.

BERNARDO, L. DI; BOTARI, A.; PAZ, L. P. S. Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 82–90, 2005.

BERNARDO, L. DI; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1. ed. São Carlos: LDiBe, 2011.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007.

CAO, J. et al. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. **Fuel**, v. 104, p. 1–6, 2013.

CARVALHO, F.; PRAZERES, A. R.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 385–396, 2013.

CHOY, S. Y. et al. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 2014.

FITZPATRICK, C. S. B.; FRADIN, E.; GREGORY, J. Temperature effects on flocculation , using different coagulants. **Water Science & Technology**, v. 50, n. 12, p. 171–175, 2004.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, n. 1–3, p. 9–16, set. 2008.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4199–4205, 2008.

JUNIOR, O. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 83–88, 30 jan. 2013.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 2003.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 2051–2058, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho ( *Schinopsis balansae* ). v. 165, p. 851–858, 2010.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, n. 1–2, p. 21–40, 2001.

SHAO, J. et al. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 9, p. 1113–1118, 2010.

SHETE, B. S.; SHINKAR, N. P. Comparative Study of Various Treatments For Dairy Industry Wastewater. **IOSR Journal of Engineering**, v. 3, n. 8, p. 42–47, 2013.

SINHA, S. et al. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. **Chemosphere**, v. 57, n. 9, p. 1115–1122, 2004.

SKORONSKI, E. et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente e Agua**, v. 9, n. 4, p. 445–458, 17 out. 2014.

SOUZA, R. P. DE et al. Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 89–95, 30 jan. 2013.

TALIB, Y.; IDRIS, A.; ASLINA, S. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of

municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503, 2016.

URYCH, B.; SMOLINSKI, A. Kinetics of sewage sludge pyrolysis and air gasification of its chars. **Energy & Fuels**, v. 30, p. 4869-4878, 2016.

YAN, M. et al. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1665–1673, 2008.

YANG, Z.; GAO, B.; YUE, Q. Coagulation performance and residual aluminum speciation of  $Al_2(SO_4)_3$  and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 122–132, 2010.

YANG, Z. L. et al. Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid – kaolin synthetic water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 596–603, 2010.

YE, C. et al. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1–3, p. 163–173, 2007.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.



## 5 ASPECTOS AMBIENTAIS E AGRONÔMICOS DO LODO PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIO COM O USO DE COAGULANTE A BASE DE TANINO

**RESUMO:** Foram estudadas as características agronômicas e ambientais do lodo gerado no processo de flotação por ar dissolvido do efluente de uma indústria de laticínios aplicando tanino como coagulante. Inicialmente realizou-se uma caracterização química do lodo, baseada na resolução CONAMA 375/2006. Subsequentemente realizaram-se testes de lixiviação e solubilização de acordo com as normas NBR 10.005 e NBR 10.006, respectivamente, a fim de avaliar o potencial de contaminação dos corpos hídricos pela aplicação do lodo no solo. Os resultados do ensaio de lixiviação mostraram que o lodo é um resíduo não perigoso, e todos os parâmetros encontrados ficaram abaixo dos limites nacional e internacionalmente estabelecidos. Adicionalmente, a caracterização agronômica mostrou que o lodo possui bom potencial para fins agrícolas. Todavia, no teste de solubilização, algumas espécies químicas como fenóis, cianeto e nitrato foram solubilizados, fazendo com que fossem liberados para a água acima dos limites estabelecidos pela WHO e US-EPA para consumo humano. Como conclusão, embora o tanino tenha produzido lodo com boas características para aplicação agronômica, alguns limites devem ser observados para prevenção de impactos ambientais e à saúde.

**Palavras-chave:** Indústria de laticínios. Tanino. Caracterização de lodo. Lixiviação e solubilização. Características agronômicas e ambientais.

### ENVIRONMENTAL AND AGRONOMIC ASPECTS OF SLUDGE PRODUCED FROM TANNIN-BASED COAGULANTS IN DAIRY INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT

**ABSTRACT:** We studied the environmental and agronomic features concerning the sludge generated by a dissolved air flotation process applying a tannin-based coagulant in a dairy industry. First, the sludge was chemical and physical characterized, according to CONAMA 375/2006 resolution. Subsequently, those where performed leaching and solubilization tests to evaluate the potential of groundwater contamination after the application of sludge on soil, according to brazilian standards NBR 10.005 and 10.006, respectively. Results have shown that the studied sludge is a non hazardous waste, and all evaluated parameters are lower than the maximum reference values according to brazilian and international criteria. Additionally, agronomic characterization has shown good potential for agricultural purposes. However, in solubilization test, chemicals such as phenols, cyanide, and nitrate were solubilized, and the water showed concentrations above the limits required by the international criteria for drinking water. In conclusion, although tannin-based coagulants produce sludge with the potential to agronomic applications, some limits have to be considered to avoid environmental impacts.

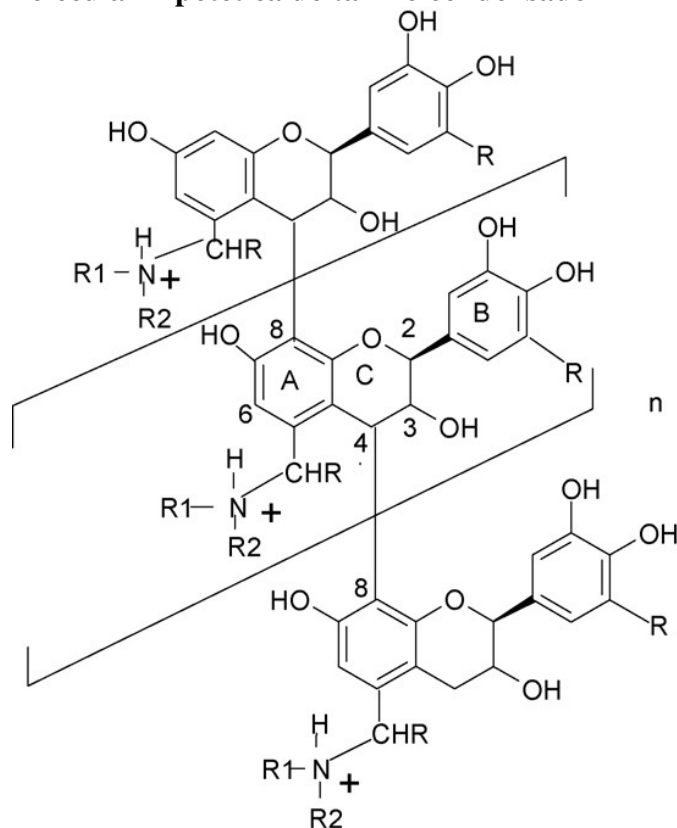
**Keywords:** Dairy industry. Tannin. Sludge characterization. Leaching and solubilization. Agronomic and environmental features.

## 5.1 INTRODUÇÃO

Para realização do tratamento de água e efluentes, por muito tempo tem sido empregados sais inorgânicos, como os de ferro e alumínio. Estes sais formam hidróxidos poliméricos insolúveis quando em contato com a água, fato este responsável pelos mecanismos de desestabilização das partículas suspensas (SOUZA et al., 2013). Apesar de sua bem conhecida eficiência, estes compostos apresentam alguns inconvenientes, como ineficiência em baixas temperaturas, alta geração de lodo e alteração do pH do meio em que é adicionado, como resultado da hidrólise do sal (YIN, 2010).

Recentemente tem havido um crescente interesse em novos coagulantes, como o tanino, que tem se mostrado alternativas promissoras no tratamento de água e efluentes. Quimicamente, estes compostos são polifenóis macromoleculares, que são extraídos de diferentes fontes vegetais (Figura 5.1). Comparando-se com os sais inorgânicos, os taninos apresentam vantagens, a citar larga faixa de pH de aplicação, menor consumo de alcalinidade e o fato de não adicionar metais à água tratada ou ao lodo obtido.

**Figura 5.1 - Estrutura molecular hipotética do tanino condensado\***



Fonte: Graham et al.(2008).

\*R1 e R2 podem ser tanto átomos de hidrogênio quanto agrupamentos orgânicos constituintes da estrutura do grupo amino utilizado na sua síntese. Os centros catiônicos da molécula são os átomos de nitrogênio quaternário.



Dentre as vantagens técnicas da aplicação do tanino, referentes ao resíduo sólido obtido, pode-se citar as possibilidades de manejo do lodo gerado, tais quais degradação térmica ou conversão biológica, devido à sua composição orgânica (JUNIOR; BARROS; PEREIRA, 2013). Ainda devido à sua composição orgânica, o tanino gera lodos mais adequados à utilização como condicionante do solo, quando comparado àqueles gerados com aplicação de coagulantes inorgânicos (SOUZA et al., 2013). A presença de alumínio e ferro, provenientes dos coagulantes inorgânicos, nos lodos obtidos do tratamento de água ou efluentes é um forte empecilho à sua valorização como fertilizante agrícola, devido à toxidez destes metais às plantas, causando menor crescimento, menores absorções de água e nutrientes, menos vigor, redução da taxa fotossintética, menor rendimento de produção, além de afetar as funções celulares, apresentar interações com o DNA, dentre outros fatores (NAVA et al., 2016)

Mangrich et al. (2014) afirmam que os lodos gerados com a utilização do tanino são adequados para fertilização do solo, dependendo da origem do efluente que o gerou, servindo como matéria prima para produção de fertilizantes com liberação lenta de nitrogênio. Lucyk et al. (2015) citam ainda menor geração de lodo quando comparado com os coagulantes inorgânicos.

Embora a utilização de lodos obtidos no tratamento de efluentes para condicionamento agrícola de solos possa representar o aproveitamento de um potencial ainda não explorado, diversos autores alertam para a possível presença de metais potencialmente tóxicos, patógenos, e contaminantes orgânicos na composição dos resíduos, tanto de origem industrial como de esgotamento sanitário, que podem representar riscos à saúde da população e ao meio ambiente, quando aplicados indiscriminadamente (BARROS et al., 2011; LU; HE; STOFFELLA, 2012; SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008). A possível presença de metais potencialmente tóxicos é um fator limitante à sua aplicação por longos períodos na mesma área devido à sua acumulação no meio, principalmente quando utilizada para culturas de alimentos, por poderem ser introduzidos na cadeia alimentar (ISLAM et al., 2013; KOUPAIE; ESKICIOGLU, 2015). Sua acumulação é favorecida pelo fato do formarem complexos estáveis com a matéria orgânica presente no solo e no próprio resíduo (ISLAM et al., 2013).

Além dos metais potencialmente tóxicos, a possível presença de poluentes orgânicos utilizados na produção de alimentos, cosméticos, inseticidas e outros tipos de contaminantes também representam riscos na sua aplicação devido ao fato de serem de difícil degradação na natureza, ou seja, serem persistentes, e de alguns possuírem também características de bioacumulação, carcinogenicidade ou toxicidade (LU; HE; STOFFELLA, 2012).

Além destes fatores, os lodos obtidos nos tratamentos de efluentes das mais diferentes origens apresentam algumas características que fazem com que sua aplicação deva ser bastante criteriosa: A lixiviação de nutrientes como fósforo e nitrogênio, geralmente abundantes, pode causar danos ao meio ambiente, como eutrofização de corpos hídricos (LUCHESE; COSTA; JÚNIOR, 2008).

Por apresentarem composição química muito variável em função do ramo de atividade que o gera, tipos de processos empregados no seu beneficiamento e inúmeras outras variáveis intrínsecas e extrínsecas, há grande demanda por estudos nesta área que viabilizem a aplicação dos resíduos do tratamento de efluentes de forma que não gerem riscos ao meio ambiente e à coletividade, e que ainda possam causar os efeitos benéficos que deles se esperam (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2007). Aí reside a importância de executar trabalhos muito criteriosos, caso a caso, para garantir que os riscos sejam totalmente minimizados na aplicação dos resíduos do tratamento de efluentes.

No Brasil não há nenhuma legislação que defina critérios para a aplicação do lodo gerado no tratamento de efluentes industriais como fertilizante agrícola. Contudo, em 2006 foi editada a resolução CONAMA 375, que define critérios e métodos a serem adotados para aplicação de lodo de esgotos domésticos como fertilizante na agricultura. Esta norma trás parâmetros físico-químicos ambientais e agrônômicos, além de padrões microbiológicos para orientar a aplicação dos resíduos do tratamento de efluentes sanitários para práticas agrícolas no Brasil (BRASIL, 2006). A resolução CONAMA 375 é baseada na CFR 40 part 503, americana, que foi editada em 1993 pelo US-EPA e foi fundamentada na avaliação dos riscos oferecidos por poluentes surgidos a partir dos anos 1970, e nos requisitos de qualidade do lodo de esgoto para aplicação no solo. Estes requisitos envolvem a presença de patógenos, atratividade de vetores, limites de concentrações de metais e de nutrientes (LU; HE; STOFFELLA, 2012). Além da resolução CONAMA 375, os resíduos sólidos no Brasil podem ser classificados de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 10.004, de 2004. Esta norma estabelece os critérios para classificação dos resíduos quanto à sua periculosidade e inércia, através da identificação das suas características e de seus constituintes, e da comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente sejam conhecidos (ABNT, 2004a).

É sabido que o tanino é capaz de complexar com proteínas, lipídeos e outras macromoléculas, como polissacarídeos, e minerais (SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001). Este é um indicativo de sua boa empregabilidade na indústria de laticínios, já que o efluente desta atividade é rico nestas espécies. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características

do lodo gerado no tratamento de efluentes com uso de tanino como coagulante em escala real da indústria de laticínios, com base em sua composição química e na composição dos seus extratos lixiviado e solubilizado. A caracterização quanto aos seus aspectos ambientais e agronômicos foi feita com base nos parâmetros listados pela resolução CONAMA 375/2006, pela norma NBR 10.004/2004 (o que permitiu realizar a classificação do lodo com base nestas duas normas) e pelos parâmetros de potabilidade da água preconizados pela World Health Association (WHO) e US-EPA. Os resultados da caracterização química do lodo e seu extrato lixiviado foram também comparados aos padrões estabelecidos pelo US-EPA.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 Caracterização da estação de tratamento de efluentes e obtenção do lodo utilizado no estudo

A ETE em que foi aplicado o estudo é composta por uma etapa de gradeamento, seguida por equalização após a qual o efluente é direcionado ao sistema de flotação por ar dissolvido (FAD) com capacidade para tratar uma vazão de  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de efluente. O equipamento possui uma área superficial de  $2,5 \text{ m}^2$ , e trabalha a uma taxa de aplicação superficial de  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . O sistema de flotação gera microbolhas com dimensões entre 20 e  $25 \mu\text{m}$ . A taxa de recirculação máxima do efluente para injeção de microbolhas no sistema é de 20%.

A coagulação/floculação do efluente é realizada com aplicação do coagulante comercial Tanfloc SL, produzido e comercializado pela TANAC (empresa brasileira localizada no estado do Rio Grande do Sul), com 25% de concentração (m/m), aplicado ao efluente em concentração variável e conveniente à clarificação do mesmo durante o processo. O coagulante a base de tanino é extraído da *Acacia mearnsii* (Acácia Negra). Aplica-se ainda um auxiliar de floculação composto por copolímero de acrilamida com acrilato de sódio.

O lodo gerado no processo de flotação apresenta umidade em torno de  $92,3 \pm 0,4\%$ . Logo após a flotação o lodo é encaminhado à unidade de desumidificação, composta por uma prensa desaguadora (onde novamente se aplica o auxiliar de floculação derivado da acrilamida) seguido por um secador rotativo acoplado à exaustão dos gases de queima gerados na caldeira da empresa. Nesta etapa o lodo é submetido à temperatura dos gases de saída da caldeira até que esteja seco (em torno de 5 a 7 horas). Os picos de temperatura a que o lodo é submetido durante esta secagem são de  $163,3 \pm 5,1^\circ\text{C}$ . Esta temperatura é atingida sempre que

o sistema de exaustão da fornalha da caldeira é acionado, de acordo com as necessidades de geração de vapor para o processamento do leite na empresa. Enquanto o sistema de exaustão da caldeira fica inativo a temperatura média a que o lodo fica exposto é de  $110,2 \pm 6,8^{\circ}\text{C}$ . Durante a secagem, próximo ao final do processo, adiciona-se cal ao lodo para evitar que o mesmo se cole às paredes do secador, dificultando sua retirada do equipamento.

O lodo seco é retirado do secador assim que apresentar aspecto visual de terra seca. Neste ponto a umidade do lodo encontra-se em  $29,3 \pm 12,6\%$ . A alta variabilidade na umidade final do lodo se deve às variações diárias observadas no processo, como montante de lodo gerado na flotação, que pode forçar a retirada do lodo do secador antes da completa secagem, ou disponibilidade de calor, que está ligada às demandas de produção de vapor para o processo produtivo, já que o equipamento de secagem é integrado ao sistema gerador de vapor da empresa. Depois de completado o processo de secagem, o lodo é coletado e estocado em sacos até ser enviado ao aterro sanitário.

### 5.2.2 Caracterização do lodo

Após o processo de secagem, o lodo foi coletado dos sacos de estocagem e submetido a uma caracterização. Inicialmente o mesmo foi caracterizado com base em todos os requisitos ambientais, orgânicos, inorgânicos e microbiológicos, listados na resolução CONAMA 375/2006. Os dados obtidos para metais potencialmente tóxicos foram também comparados àqueles presentes na US-EPA 40 CFR Part 503 (US-EPA, 1993), americana.

Após esta caracterização, para avaliar a possibilidade de transferência de poluentes do resíduo em estudo para o meio ambiente, foram conduzidos ensaios de lixiviação (ABNT, 2004b) e de solubilização (ABNT, 2004c), que permitiram a classificação do resíduo de acordo com a norma NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004a). No teste de lixiviação o extrato lixiviado foi avaliado em todos os parâmetros inorgânicos de toxicidade estipulados na NBR 10.004/2004 (As, Ba, Cd, Pb, Cr, F, Hg, Pt, and Se), listados no Apêndice F da referida norma. Os resultados foram expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  do analito lixiviado na solução de extração. Os dados obtidos deste ensaio foram também comparados aos parâmetros listados na norma americana US-EPA 40 CFR Part 261 (Identification and listing of hazardous waste) (US-EPA, 1984). Além destes, os teores de sulfeto e cianeto (parâmetros de reatividade de acordo com a NBR 10.004/2004) foram analisados e expressos em  $\text{mg.Kg}^{-1}$  do resíduo.

No ensaio de solubilização foram analisados os parâmetros Al, As, Ba, Cd, Pb,  $\text{CN}^-$ , Cl<sup>-</sup>, Cu, Cr, Fe, F<sup>-</sup>, Mn, Hg,  $\text{NO}_3^-$ , e fenóis totais. Os resultados foram expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  do

analito solubilizado em água destilada e comparados aos níveis aceitáveis para potabilidade preconizados pela WHO e US-EPA e também aos níveis de classificação quanto à inércia estipulados pela NBR 10.004/2004.

Adicionalmente foi realizada uma caracterização agronômica com base em todos os parâmetros listados pela resolução CONAMA 375/2006 (BRASIL, 2006).

### **5.2.3 Instrumentação analítica utilizada**

A instrumentação utilizada na realização das medidas foi formada por um equipamento de ICP-OES (Agilent Technologies, modelo 5100VDV), um espectrofotômetro de absorção atômica com geração de hidretos (Varian, modelo 50B) e um cromatógrafo gasoso com detecção por espectro de massas (Hewlett Packard, modelo 6890). Todas as análises foram conduzidas de acordo com os métodos oficiais recomendados pelas normas às quais os resultados obtidos foram comparados, ou seja, a resolução CONAMA 375/2006 e a NBR 10.004/2004. Os ensaios foram realizados por laboratório terceirizado, credenciado pela FATMA como apto a realizar análises ambientais.

## **5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A concentração dos vários metais analisados no lodo, que são os metais estipulados como parâmetros químicos para aplicação do lodo no solo pela resolução CONAMA 375/2006 e US-EPA 40 CFR Part 503, estão listadas na Tabela 5.1. Estes resultados foram comparados aos obtidos por autores que realizaram trabalhos similares com outros tipos de lodo, uma vez que não foram encontrados relatos da aplicação do tanino no tratamento de efluentes de laticínios na literatura. Os resultados foram comparados aos obtidos a partir do lodo de digestor aeróbico da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios (MACHADO; TRANNIN, 2015). Outros resultados para comparação foram obtidos do lodo produzido em uma indústria de abate de aves (a estação de tratamento de efluentes era composta por um reator de lodos ativados e uma etapa de flotação por ar dissolvido, sendo que o lodo estudado era composto por uma mistura dos lodos obtidos nos dois processos) (SRINIVASAN et al., 2015). O terceiro resultado para comparação foi o obtido de lodo de tratamento de esgoto municipal por processo de lodos ativados (ESTELLER et al., 2009).

Os valores de referência apresentados na Tabela 5.1 representam os limites máximos de cada parâmetro inorgânico e que não pode ser excedido em qualquer tempo para que o

lodo possa ser considerado adequado para disposição no solo. Baseado nos valores encontrados observou-se que nenhum dos parâmetros se encontrou fora dos limites estabelecidos por ambas as normas, tanto a brasileira quanto a americana.

**Tabela 5.1 - Concentração dos poluentes inorgânicos (mg.Kg<sup>-1</sup> de lodo) encontrados em lodos de diferentes fontes, e comparação aos limites estabelecidos pelas normas avaliadas**

Metal	Resultado obtido neste trabalho	(Machado; Trannin 2015)	(Srinivasan et al., 2015)	(Esteller et al., 2009)	Valores de Referência	
					CONAMA 375/2006	US-EPA 40 CFR Part 503
As	2,8	2,3	0,4	-	41,0	75,0
Ba	54,2	44,6	-	-	1.300,0	-
Cd	0,1	1,4	0,2	1,4	39,0	85,0
Cr	6,3	34,4	28,4	-	1000,0	3.000,0
Cu	10,2	51,2	15,4	315,5	1500,0	4.300,0
Pb	1,2	11,8	1,9	84,4	300,0	840,0
Hg	<0,001	<0,1	0,02	-	17,0	57,0
Mo	16,8	0,9	-	-	50,0	75,0
Ni	2,2	19,3	-	23,6	420,0	420,0
Se	0,3	<1,0	-	-	100,0	100,0
Zn	59,1	366,0	504,5	771,5	2800,0	7.500,0

Fonte: O autor (2017).

Além deste fator, os resultados evidenciam que mesmo para resíduos obtidos do mesmo tipo de processo, como da indústria de laticínios, (resultados deste trabalho e de Machado e Trannin (2015)) existem diferenças significativas nos níveis de alguns parâmetros, tais quais Ni, Zn, Mo, Pb, Cu, e Cr, evidenciando que mesmo sendo originários de processos industriais similares, podem haver diferenças na sua composição.

A presença de altas concentrações de metais potencialmente tóxicos pode ser um fator limitante para a aplicação dos resíduos industriais diretamente no solo, devido à combinação de dois efeitos: primeiro, uma vez absorvidos pelas plantas, estes metais podem entrar na cadeia alimentar e se tornarem persistentes, devido aos seus efeitos cumulativos; o segundo fator é a sua toxicidade direta para as plantas, uma vez que em altas concentrações a sua presença pode inibir as suas funções fisiológicas (MACHADO; TRANNIN, 2015). Como exemplo pode-se citar que em um solo no qual se aplicou lodo de tratamento de esgoto municipal por longos períodos observou-se a acumulação de aproximadamente 80 a 100% do

mercúrio disponibilizado ao meio na camada mais superficial de até 15 cm de solo (GRANATO et al., 1995). Contudo, este autor não observou o transporte deste metal acumulado do solo para os cultivares presentes na área (milho e trigo). Os efeitos cumulativos de metais no solo, especialmente nas camadas superiores, tem sido evidenciados também por outros autores, como Yang et al. (2014). Os autores observaram baixa mobilidade entre as camadas do solo para quase todos os metais listados nos parâmetros das normas anteriormente citadas (no trabalho foram estudados especificamente os metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn), em solo no qual se aplicou resíduo sólido de tratamento de efluente sanitário. Todos estes metais mostraram tendência a se acumular nas camadas superiores do solo, apresentando um gradiente decrescente de concentração da superfície para as camadas mais profundas. Dentre os metais regulados pelas normas apenas o selênio e o arsênio apresentam comportamento diferente, com maior mobilidade ao longo do perfil do solo. Estes autores também apontaram a existência de uma correlação positiva entre a concentração dos metais acumulados no solo e o tempo de aplicação dos resíduos sólidos, de forma que quanto maior o tempo de aplicação maior a concentração dos metais, especialmente para aqueles que apresentam menor mobilidade, como o cobre.

Avaliando a concentração de metais pesados em plantas de girassol cultivadas em solo no qual se utilizou lodo de esgoto sanitário como fertilizante, Nascimento et al. (2014) observaram aumento dos níveis de zinco, cobre e manganês na composição da folha. O teor de zinco nas folhas da planta aumentou de 35,00 mg.Kg<sup>-1</sup> na prova testemunha, sem adição de qualquer quantidade de lodo, para 51,75 mg.Kg<sup>-1</sup> na dose máxima, de 29,04 T.ha<sup>-1</sup> de lodo aplicado. Da mesma forma, observou-se para o cobre aumento de 21,00 mg.Kg<sup>-1</sup> para 26,50 mg.Kg<sup>-1</sup> e para o manganês aumento de 21,80 mg.Kg<sup>-1</sup> para 30,50 mg.Kg<sup>-1</sup> nas mesmas dosagens de lodo anteriormente citadas, evidenciando a possibilidade de transporte dos metais presentes no solo de cultivo para os tecidos das plantas.

A avaliação dos poluentes orgânicos do lodo para aplicação no solo foi realizada com base nos parâmetros listados na resolução CONAMA 375/2006. Na Tabela 5.2 são listados os resultados obtidos para o lodo no qual se realizou este estudo, sendo que os limites especificados na resolução CONAMA 375/2006 são referentes ao solo em que o resíduo será aplicado, ou seja, a possível presença de poluentes orgânicos no lodo não pode acarretar acúmulo destes mesmos poluentes no solo acima dos limites especificados na norma (BRASIL, 2006). Nenhum dos poluentes orgânicos listados na resolução CONAMA 375/2006 foi encontrado em níveis acima dos limites de quantificação dos métodos

empregados, sugerindo que este resíduo dificilmente poderá ser causador da acumulação de poluentes presentes nesta lista na área em que for aplicado.

**Tabela 5.2 - Resultados obtidos para os poluentes orgânicos listados na resolução CONAMA 375/2006**

Parâmetro		Concentração máxima permitida no solo (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Concentração encontrada no lodo
Benzeno-Clorados	1,2-Diclorobenzeno	0,73	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,3-Diclorobenzeno	0,39	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,4-Diclorobenzeno	0,39	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,2,3-Triclorobenzeno	0,01	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,2,4-Triclorobenzeno	0,011	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,3,5-Triclorobenzeno	0,5	<0,2µg.Kg <sup>-1</sup>
	1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	0,16	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	0,01	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	0,0065	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
Ésteres de ftalatos	Di-n-butyl ftalato	0,7	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Di (2-etilhexil)ftalato (DEHP)	1,0	<0,005mg.Kg <sup>-1</sup>
	Dimetil ftalato	0,25	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
Fenóis não clorados	Cresóis	0,16	<0,1µg.Kg <sup>-1</sup>
Fenóis Clorados	2,4-Diclorofenol	0,031	<0,1µg.Kg <sup>-1</sup>
	2,4,6-Triclorofenol	2,4	<0,5mg.Kg <sup>-1</sup>
	Pentaclorofenol	0,16	<0,005mg.Kg <sup>-1</sup>
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	Benzo(a)antraceno	0,025	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Benzo(a)pireno	0,052	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Benzo(k)fluoranteno	0,38	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,031	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Naftaleno	0,12	<0,01µg.Kg <sup>-1</sup>
	Fenantreno	3,3	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>
	Lindano	0,001	<0,001mg.Kg <sup>-1</sup>

Fonte: O autor (2017).

A resolução CONAMA 375/2006 traz ainda parâmetros microbiológicos para o resíduo sólido, possibilitando que se faça a sua classificação em dois grupos: Classe A e Classe B. A Tabela 5.3 traz os resultados obtidos na avaliação microbiológica do lodo, e evidencia que o lodo obtido é classificado como Classe A. Os resíduos sólidos que pertencem a esta classe podem ser aplicados em quaisquer culturas que não sejam pastagens, olerícolas, tubérculos, raízes, culturas inundadas ou qualquer outra em que a parte comestível entre em



contato com o solo. Esta classe de lodo pode ainda ser aplicada diretamente sobre o solo, seguindo-se ou não processo de incorporação ao mesmo, o que não se pode fazer com lodos de classe B (BRASIL, 2006).

**Tabela 5.3 – Caracterização microbiológica do resíduo sólido em estudo, de acordo com a resolução CONAMA 375/2006**

Parâmetro	Limite máximo permitido para lodo Classe A	Valor encontrado
Coliformes termotolerantes	<10 <sup>3</sup> NMP/g de sólidos totais	<3NMP/g de sólidos totais
Ovos viáveis de helmintos	<0,25 ovos/g de sólidos totais	ausência
<i>Salmonella</i>	Ausência em 10g de sólidos totais	ausência
Vírus	<0,25UFP ou UFF/g de sólidos totais	negativo

Fonte: O autor (2017).

Para estudar a possibilidade de transporte de contaminantes do lodo para os lençóis freáticos ou águas superficiais realizou-se um ensaio de lixiviação no resíduo, baseado na metodologia apresentada pela norma NBR 10.005/2004 (ABNT, 2004b). No extrato lixiviado foram avaliados os parâmetros inorgânicos de toxicidade estabelecidos pela norma NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004a), comparando-se os resultados também com a US-EPA CFR 40 Part 261 (US-EPA, 1984), que define os critérios para classificação de resíduos perigosos nos Estados Unidos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4 - Avaliação dos parâmetros de toxicidade do resíduo, com base na norma NBR 10.004/2004 e US-EPA CFR 40 Part 261**

Parâmetros	Resultados Obtidos (mg.L <sup>-1</sup> )	Valores de referência (mg.L <sup>-1</sup> )	
		NBR 10.004/2004	US-EPA CFR 40 Part 261
As	0,004	1,0	5,0
Ba	< 0,200	70,0	100,0
Cd	< 0,001	0,5	1,0
Pb	< 0,010	1,0	5,0
Cr	< 0,031	5,0	5,0
F	7,90	150,0	-
Hg	< 0,001	0,1	0,2
Ag	< 0,020	5,0	5,0
Se	0,007	1,0	1,0

Fonte: O autor (2017).

Os resultados foram expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  de analito na solução extratora nas condições experimentais definidas pela norma NBR 10.005/2004 (ABNT, 2004b). A observação dos resultados permite afirmar que todos os valores encontrados ficaram abaixo dos preconizados por ambas as normas às quais foram comparados, o que leva à afirmação de que o lodo é um resíduo não tóxico, com base nos parâmetros avaliados.

A mobilidade de poluentes no solo pode representar um risco à qualidade das águas de abastecimento, uma vez que podem ser carregados através do solo para águas subterrâneas ou rios e causar a sua contaminação. Não apenas os metais pesados, mas também outras espécies podem causar esta contaminação, como nitrato e fósforo nas suas mais diversas formas. Além das espécies solúveis os poluentes fixos e complexados nas partículas do solo ou do próprio resíduo também podem causar a contaminação dos recursos hídricos por carregamento destas partículas aos mesmos (ESTELLER et al., 2009).

Os resultados de reatividade do resíduo avaliado são apresentados na Tabela 5.5. Os resultados representam a quantidade total das duas espécies avaliadas, em  $\text{mg.Kg}^{-1}$  do resíduo, passíveis de liberação ao ambiente sob a forma de HCN e  $\text{H}_2\text{S}$  (gases muito tóxicos), de acordo com a NBR 10.004/2004 e a US-EPA CFR 40 Part 261, em um intervalo de pH de 2,0 a 12,5. Ambas as espécies apresentaram valores abaixo dos indicados pelas normas, significando que o resíduo não apresenta reatividade.

**Tabela 5.5 - Resultado da análise dos padrões de reatividade do resíduo**

Parâmetro	Valores de referência ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )		Resultados ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )
	NBR 10.004/2004	US-EPA CFR 40 Part 261	
Cianeto	250,0	200,0*	2,2
Sulfeto	500,0	500,0	0,2

Fonte: O autor (2017).

\*Menor valor indicado pela US-EPA CFR 40 Part 261.

O ensaio de solubilização de compostos químicos em água foram realizados conforme o procedimento apresentado pela norma NBR 10.006/2004 (ABNT, 2004c) e os resultados obtidos foram comparados aos padrões de potabilidade estabelecidos por organismos internacionais (US-EPA, 2012; WHO, 2011). Os resultados são apresentados na Tabela 5.6. Algumas espécies químicas como cianeto, fenóis, cloreto e fluoreto foram solubilizadas em concentrações acima dos padrões de potabilidade. Os resultados indicam a possibilidade de ocorrência de contaminação da água pelo uso do lodo no solo pela solubilização de algumas espécies acima dos limites estabelecidos para potabilidade.

A concentração de fenol observada foi cerca de 18 vezes maior que o limite indicado pelo US-EPA como seguro ao consumo humano, e a sua ocorrência pode ser associada à degradação térmica do tanino no processo de secagem do lodo. De fato, observa-se a formação de 1,2,3 benzenotriol na degradação térmica do ácido tânico em temperaturas entre 230 e 380°C (XIA et al., 2015). Há também afirmações da formação de tolueno, xileno e fenóis, dentre outras espécies, na degradação térmica de espumas rígidas a base de tanino e furano. Os autores afirmam que a formação de fenóis é especificamente pela degradação térmica do tanino da composição (TONDI et al., 2008).

**Tabela 5.6 - Resultados obtidos no ensaio de solubilização e comparação aos critérios de potabilidade da água e com os parâmetros da NBR 10.004/2006**

Parâmetro	Limite máximo aceitável para potabilidade (mg.L <sup>-1</sup> ) (US-EPA, 2012; WHO, 2011)	Padrões para determinação de inércia do resíduo, conforme NBR 10.004/2004 (mg.L <sup>-1</sup> )	Resultados obtidos (mg.L <sup>-1</sup> )
Al	0,2	0,2	< 0,070
As	0,01	0,01	0,002
Ba	0,7	0,7	0,3
Cd	0,003	0,005	0,001
Pb	0,01	0,01	< 0,01
CN*	0,2	0,07	0,70
Cl <sup>-</sup>	250,0	250,0	980,0
Cu	2,0	2,0	0,058
Cr	0,05	0,05	< 0,031
Fenóis**	2,0	0,01	36,0
Fe*	0,3	0,3	0,080
F <sup>-</sup>	1,5	1,5	5,30
Mn	0,4	0,1	0,237
Hg	0,006	0,001	< 0,001
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11	10	10,16

Fonte: O autor (2017).

\* Para os parâmetros em que a WHO não estabeleceu um valor de referência, os padrões estabelecidos pela US-EPA foram aplicados (US-EPA, 2012).

\*\* O US-EPA afirma que uma exposição a uma concentração de fenol de até 2.0mg.L<sup>-1</sup> durante toda a vida não oferece risco à saúde do ser humano (US-EPA, 2012). Este mesmo composto não é um padrão de potabilidade estabelecido pela WHO.

A presença de compostos nitrogenados está ligada à sua presença na composição original do efluente, rica em nitrogênio, e na presença de soluções de limpeza a base de ácido nítrico e sanitizantes a base de quaternário de amônio bem como os auxiliares de floculação a base de acrilamida utilizados no processo de floculação. O próprio tanino pode ter parte de contribuição no montante de compostos nitrogenados uma vez que os seus centros catiônicos são átomos de nitrogênio quaternário.

A ocorrência específica de cianeto é ligada à degradação térmica da poliacrilamida presente no coadjuvante de floculação utilizado no processo de floculação (TUTAS; SAGLAM; YÜKSEL, 1991). Além disto, os mesmo autores citam a formação de nitrilas na degradação térmica da acrilamida. Na mesma direção, Nasralla et al. (2009) mostraram a conversão de nitrila a cianeto sob ação da lactoperoxidase, uma peroxidase presente no leite, que é capaz de catalisar esta reação. Finalmente, a presença de cloretos está ligada à sua larga aplicação no processo de salga dos queijos produzidos, enquanto o fluoreto é devido à sua presença na água de abastecimento.

Avaliando-se os resultados dos ensaios de lixiviação, reatividade e solubilização pode-se afirmar que o resíduo em questão se trata de um resíduo classe II-A, não perigoso e não inerte, de acordo com a NBR 10.004/2004. Isto pelo fato de terem sido solubilizadas substâncias acima dos limites designados pela norma para os parâmetros de fenóis, cianeto, fluoreto, cloreto, manganês e nitrato. A mesma classificação foi obtida por Machado e Trannin (2015) estudando lodo de digestor aeróbio obtido de leite de secagem de indústria de laticínios após nove dias de secagem do lodo no leite.

Embora a sua aplicação no solo deva ser bastante criteriosa, estudos tem apontado para a valorização do lodo de origem industrial como condicionante do solo como uma boa opção. Algumas vantagens advindas da sua utilização podem ser citadas: aumento da disponibilidade de nitrogênio no solo, melhora da porosidade do solo, aumento da capacidade de troca de cátions e da capacidade de retenção de água, adição de matéria orgânica e fornecimento de macro e micro nutrientes ao solo (MACHADO; TRANNIN, 2015). Autores como Trannin, Siqueira e Moreira (2008) empregaram lodo obtido no tratamento de efluente de indústria de resinas e fibras de polietileno tereftalato (PET) no cultivo de milho por dois anos. Os resultados apontaram melhoras na fertilidade e estrutura do solo. Os mesmos autores mostraram em outros trabalhos melhoras nas características biológicas do solo (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2007) e na produção de milho (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2005)

Uma caracterização agrônômica do resíduo estudado é apresentada na Tabela 5.7, em concordância com os parâmetros listados na resolução CONAMA 375/2006. Os resultados são comparados aos valores obtidos em outros estudos, a partir de resíduos de diferentes processos geradores.

Os resultados apontaram que o resíduo estudado apresentou menores níveis de nitrogênio total Kjeldal e enxofre quando comparado aos valores obtidos pelos outros autores que estão relacionados na Tabela 5.7. Todavia, apresenta altos valores de Ca, Mg

(provavelmente devido à adição de cal durante o processo de secagem) e K. As formas minerais de nitrogênio (amônio, nitrato e nitrito) também foram encontradas em valores mais altos que os demonstrados pelos autores aos quais os resultados foram comparados. Não se observou diferença significativa para os níveis de sódio e carbono orgânico total. O valor de pH observado para o resíduo, bastante alcalino, indica que seu uso para correção da acidez do solo pode ser uma boa alternativa.

**Tabela 5.7 - Caracterização agrônômica do resíduo estudado e comparação com os resultados obtidos por outros autores\***

Parâmetros	Resultados obtidos	Machado e Trannin (2015) <sup>1</sup>	Trannin, Siqueira e Moreira (2008) <sup>2</sup>	Esteller et al. (2009) <sup>3</sup>
Carbono orgânico total	195.580	216.000	333.000	-
Fósforo total	389,93	8.300	13,43	4.999
Nitrogênio total Kjedal	3.109,6	32.500	59.000	59.544
NH <sub>3</sub>	335,0	68,0	-	-
N-NO <sub>3</sub>	463,7	379,0 <sup>4</sup>	-	-
N-NO <sub>2</sub>	52,076		-	-
pH (1:10)	11,34	6,8	-	6,98
K	3.081,989	1.900	2.900	7.113,6
Na	2.217,619	2.092	3.460	1.437,5
S	932,0	8.200	2.000	-
Ca	58.896,131	24.300	7.500	3.834
Mg	18.725,884	1.800	2.500	1.710,5
Umidade (%)	17,05	33,9	-	9,2
Sólidos totais (%)	82,9	64,6	-	-
Sólidos totais voláteis (%)	40,3	32,4	-	-

Fonte: O autor (2017).

\* Todos os resultados da tabela são apresentados em mg.Kg<sup>-1</sup>, base seca, exceto quando indicado que não.

<sup>1</sup>Resíduo obtido em leito de secagem de indústria de laticínios composta por um digestor aeróbio. Resíduo Classe II-A, não perigoso e não inerte. Valores adaptados do trabalho original.

<sup>2</sup>Resíduo obtido do leito de secagem de uma indústria de resinas e fibras PET. Resíduo Classe II-A, não perigoso e não inerte. Valores adaptados do trabalho original.

<sup>3</sup>Resíduo (compostado) obtido de planta de tratamento de esgoto municipal (lodos ativados). Os valores representam a concentração média de duas medidas, adaptado do trabalho original

<sup>4</sup> O valor representa a soma total de N-NO<sub>2</sub> e N-NO<sub>3</sub>.

De acordo com a indicação da resolução CONAMA 375/2006 o resíduo em estudo pode ser considerado estável, o que diminui o potencial de atratividade de vetores e geração de odores, mesmo quando reumidificados, uma vez que a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais é inferior a 0,70, com valor de 0,49. Além do mais, a relação C/N do resíduo foi

de aproximadamente 50,1, indicando baixa taxa de mineralização do nitrogênio (MACHADO; TRANNIN, 2015), que ocasiona a liberação lenta do mesmo sob suas formas minerais assimiláveis pelas plantas. Considerando-se que apenas uma pequena parte do total de nitrogênio presente no resíduo encontra-se inicialmente sob formas minerais, os resultados vão de encontro ao afirmado por Mangrich et al. (2014), de que os lodos produzidos com uso de tanino fornecem boas matérias primas para produção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio. Adicionalmente, o lodo pode ser utilizado como fonte de carbono na formulação de compostos, juntamente com outros resíduos mais ricos em nitrogênio.

De forma geral o lodo pode ser considerado uma boa alternativa para condicionamento do solo, uma vez que possui boas características agronômicas, além de respeitar os limites de poluentes químicos em sua composição. A resolução CONAMA 375/2006 trás os critérios para dosagem do resíduo sólido no solo baseada nos níveis de nitrogênio disponíveis no mesmo. Todavia, a presença de outros componentes potencialmente poluidores como fósforo, metais pesados e poluentes orgânicos devem ser levados em conta no cálculo destas dosagens (ESTELLER et al., 2009).

A utilização de resíduos de origem industrial como condicionadores do solo atrela a si algumas implicações ambientais, uma vez que contaminantes como nitrogênio, fósforo e outros podem ser lixiviados dos mesmos, conforme pôde-se observar em nossos resultados, causando a possível contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Tais efeitos são observáveis principalmente após longos períodos de aplicação dos resíduos (ESTELLER et al., 2009). No ensaio de solubilização obtiveram-se concentrações de espécies químicas como nitrato, cianeto, fluoreto e fenóis acima dos limites orientados para potabilidade. Estas espécies químicas são listadas pela WHO como danosas à saúde humana quando suas concentrações excedem os limites estabelecidos para consumo (WHO, 2011). Algumas espécies químicas como cloretos, manganês e ferro são classificadas como padrões de potabilidade secundários (US-EPA, 2012). De acordo com esta definição, elas não representam risco à saúde de quem as consome, uma vez que a sua maior implicação está ligada a fatores organolépticos da água, como gosto, odor e cor. Todavia um deles, cloreto, apresentou solubilização a partir do resíduo muito acima do recomendado pela WHO e pelo US-EPA (US-EPA, 2012; WHO, 2011). Uma vez que estes contaminantes foram identificados nos ensaios de solubilização em laboratório, eles podem ser igualmente solubilizados em condições reais, no meio ambiente, alterando a qualidade das águas utilizadas para abastecimento e consumo humano.

## 5.4 CONCLUSÃO

Observou-se que o lodo produzido a partir do tratamento de efluente de laticínio com a utilização de tanino como coagulante apresentou características de não perigoso e não inerte. Adicionalmente, não observou-se a presença de metais pesados na sua composição, acima dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 375/2006 e também pela US-EPA CFR 40 Part 503, nem poluentes orgânicos, conforme a resolução CONAMA 375/2006. Os resultados da avaliação microbiológica conferiram ao resíduo a classificação A, conforme a resolução CONAMA 375/2006. Estes resultados, somando-se aos encontrados na sua caracterização agrônômica, indicam que o resíduo em estudo pode ser adequado para utilização em cultivos agrícolas, desde que definidas as condições ideais para aplicação.

Por outro lado, o ensaio de solubilização mostrou que alguns compostos químicos podem ser liberados do resíduo para o meio ambiente em níveis superiores aos permitidos para água de consumo humano, o que indica algum potencial de dano à saúde da coletividade e de poluição ao meio ambiente. Assim sendo, é possível concluir que mesmo sendo uma boa opção, a utilização do resíduo estudado para práticas agrícolas deve ser cuidadosamente conduzido, em virtude do seu potencial para causar riscos à saúde e ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th. ed. Washington, D.C.: APHA, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004/2004 - Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a. 71 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.005/2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b. 16 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c. 3 p.

BARROS, I. T. et al. Avaliação agrônômica de biossólidos tratados por diferentes métodos químicos para aplicação na cultura do milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 630–638, 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 375 , de 29 de Agosto de 2006**. Diário Oficial da União nº 167. Brasília, DF, 29 de Agosto de 2006.

ESTELLER, M. V. et al. Nitrate and phosphate leaching in a Phaeozem soil treated with biosolids, composted biosolids and inorganic fertilizers. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p.

1936–1944, 2009.

GRANATO, T. C. et al. Mercury in soils and crops from fields receiving high cumulative sewage sludge applications: validation of U.S. EPA's risk assessment for human ingestion. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 80, p. 1119–1127, 1995.

ISLAM, K. R. et al. Biosolid Impact on Heavy Metal Accumulation and Lability in Soiln Under Alternate-Year No-Till Corn – Soybean Rotation. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 224, p. 1451–1460, 2013.

JUNIOR, O. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 83–88, 30 jan. 2013.

KOUPAIE, E. H.; ESKICIOGLU, C. Health risk assessment of heavy metals through the consumption of food crops fertilized by biosolids□: A probabilistic-based analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 855–865, 2015.

LU, Q.; HE, Z. L.; STOFFELLA, P. J. Land Application of Biosolids in the USA□: A Review. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2012, 2012.

LUCHESE, A. V; COSTA, A. C. S.; JÚNIOR, I. G. S. Lixiviação de íons após a aplicação de resíduos orgânicos de uma indústria farmoquímica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 189–199, 2008.

MACHADO, L. R. D.; TRANNIN, I. C. DE B. Agricultural potential of an industrial sewage sludge in compliance with CONAMA Resolution no. 375/2006. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 6Supl2, p. 4177, 2015.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

NASCIMENTO, A. L. et al. Teores de metais pesados no solo e em girassol adubado com lodo de esgoto Heavy metal contents in soil and in sunflower fertilized with sewage sludge. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 294–300, 2014.

NASRALLA, S. N. et al. Lactoperoxidase catalyzes in vitro activation of acrylonitrile to cyanide. **Toxicology Letters**, v. 191, n. 2–3, p. 347–352, 2009.

NAVA, B. I. C. et al. Aluminum tolerance of oat cultivars under hydroponic and acid soil conditionss. **Experimental agriculture**, v. 52, n. 2, p. 224–236, 2016.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, n. 1–2, p. 21–40, 2001.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos do solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco, e cobre em latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 1, p. 1087–1098, 2008.

SOUZA, R. P. DE et al. Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and



photocatalysis. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 1, p. 89–95, 30 jan. 2013.

SRINIVASAN, P. et al. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar , bioenergy and biocomposite feedstock□: Production , characterization and potential applications. **Science of the Total Environment, The**, v. 512–513, p. 495–505, 2015.

TONDI, G. et al. Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1539–1543, 2008.

TRANNIN, I. C. D. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. DE S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 40, n. 3, p. 261–269, 2005.

\_\_\_\_. Características biológicas do solo indicadoras de qualidade após dois anos de aplicação de biossólido industrial e cultivo de milho. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 31, n. 5, p. 1173–1184, 2007.

\_\_\_\_. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biossólido industrial e cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, n. 12, p. 223–230, 2008.

TUTAS, M.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. Investigation of pyrolysis products of polyacrylamide by pyrolysis-gas chromatography. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 22, n. 1–2, p. 129–137, 1991.

UNITED STATES - ENVIRONMENTAL PUBLIC AGENCY. **CFR 40 Part 261 - Identification and listing of hazardous waste**. USA, Washington, DC: US-EPA, 1984.

\_\_\_\_. **CFR 40 Part 503 - Standards for the use or disposal of sewage sludge**. USA, Washington, DC: US-EPA, 1993.

\_\_\_\_. **Edition of the drinking water standards and health advisories**. USA, Washington, DC: US-EPA, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva, Switzerland: WHO, 2011.

XIA, Z. et al. Unraveling the mechanism of thermal and thermo-oxidative degradation of tannic acid. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 77–85, 2015.

YANG, Y. et al. Metal and nanoparticle occurrence in biosolid-amended soils. **Science of the Total Environment**, v. 485–486, p. 441–449, 2014.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.



## 6 EFEITO DA APLICAÇÃO DE DOSES CRESCENTES DE LODO DE LATICÍNIOS TRATADO COM TANINO NA LIXIVIAÇÃO DE CONTAMINANTES E NOS ATRIBUTOS QUÍMICOS DE FERTILIDADE DO SOLO

**RESUMO:** O presente trabalho objetivou avaliar o comportamento da liberação de poluentes e a modificação nos atributos químicos de fertilidade do solo causados pela aplicação de lodo de tratamento de efluentes de laticínios utilizando tanino vegetal como coagulante, obtidos através de distintos processos de secagem: secagem térmica em secador e secagem em leito. Para tanto, foram conduzidos experimentos de lixiviação em coluna de solo e de incubação do solo com os dois tipos de resíduos em estudo, em doses crescentes de aplicação. Os resultados apontaram que a aplicação dos lodos em qualquer dose não afetou significativamente a quantidade das espécies poluentes às quais se avaliou o comportamento da lixiviação (fenol, nitrato e cloreto), quando comparando-se á prova testemunha. Já para os atributos químicos de fertilidade observou-se aumento significativo nos valores de pH de 4,5 na prova testemunha para 8,7 e 7,2 nas doses máximas de lodo de secador térmico e leito de secagem, respectivamente. Assim a dosagem máxima recomendada de cada lodo estudado foi de 11,3 T.ha<sup>-1</sup> para o lodo obtido por secagem térmica e de 64,6 T.ha<sup>-1</sup> para o lodo obtido por secagem em leito, para que a mistura de solo mais lodo não ultrapasse o valor de pH de 7,0, conforme preconiza a resolução CONAMA 375/2006. Nestas doses observou-se aumento da capacidade de troca de cátions efetiva de 3,61 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 6,57 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> e 6,64 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para os lodos obtidos por secagem térmica e em leito, respectivamente. A capacidade de troca de cátions a pH 7,0 aumentou de 6,65 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 7,85 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> e 7,69 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para lodo obtido de secagem térmica e em leito, respectivamente. A diminuição da acidez potencial foi de 4,23 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 1,41 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> e 1,45 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para o lodo obtido em secador térmico e em leito, respectivamente. O alumínio trocável não foi detectado desde a mais baixa dose de lodo de secador térmico, contudo foi reduzido de 0,95 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 0,12 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> pelo lodo seco em leito. Os efeitos foram mais expressivos para o lodo obtido em secador que para o lodo seco em leito, em função da adição de cal durante o processo de secagem. Chegou-se à conclusão de que a aplicação dos lodos na agricultura é viável, como base nos resultados obtidos, por não representar risco ao ambiente e melhorar os atributos químicos do solo.

**Palavras-chave:** Lodo de laticínio. Lixiviação de poluentes. Atributos químicos do solo.

### EFFECTS OF APPLYING GROWING DOSES OF DAIRY SLUDGE IN SOIL'S LEACHING OF SELECTED POLLUTANTS AND IN SOIL'S CHEMICAL AGRONOMIC ATTRIBUTES

**ABSTRACT:** The aim of this study was to evaluate the releasing of pollutants from dairy's sludge and the influences in chemical fertility attributes of the soil, using sludge obtained from two drying processes: thermal drying and drying bed. For so, that were conducted column leaching and soil's incubation experiments with these two kinds of sludge, in crescent application rates. Results pointed that residues's application did not caused improvement in releasing of evaluated pollutants (phenol, nitrate and chloride) when faced to values obtained

from control probe. However agronomic chemical attributes, like pH which value was raised from 4,5 in control probe to 8,7 and 7,2 in the maximum doses of thermal dried sludge and drying bed sludge respectively. Based on this pH raising, critical doses for both the two sludges were 11,3 and 64,6 T.ha<sup>-1</sup> for sludge obtained by thermal processing and drying bed, respectively, due to resolution CONAMA 375/2006 that points that the application of sludges in soils can not bring pH levels over 7,0. At these critical doses we observed improvement in effective CEC from 3,61 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> to 6,57 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> and 6,64 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> for the sludge obtained by thermal drying and drying bed, respectively. In same way, CEC at pH 7,0 was improved from 6,65 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> to 7,85 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> and 7,69 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> for the sludge obtained by thermal drying and drying bed, respectively. The decreasing in potential acidity was from 4,23 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> to 1,41 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> and 1,45 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> for the sludge obtained by thermal drying and drying bed, respectively. Exchangeable aluminium was not detected since the lowest dosage for thermal dried sludge, however it was decreased from 0,95 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> to 0,12 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> by the bed dried sludge. The effects were more perceptible for thermal dried sludge due to lime's addition in drying process. It was concluded that the employment of the residues in agriculture is a feasible option, based on obtained data, due to non releasing of significant levels of the evaluated chemical species and the observed improvements in soil's fertility characters.

**Keywords:** Dairy sludge. Pollutant leaching. Soil's chemical attributes.

## 6.1 INTRODUÇÃO

A aplicação de resíduos das mais diversas áreas como condicionantes do solo é uma boa alternativa, agregando valor ao mesmo. Contudo, sua aplicação deve ser realizada com critério, a fim de que não cause riscos para o meio ambiente ou para a população que fique sujeita aos efeitos da sua aplicação. Tal aplicação pode ser mostrada por trabalhos como os de Trannin, Siqueira e Moreira (2008), que estudaram a aplicação de biossólido obtido da indústria de fibras e resinas PET em solo cultivado com milho por dois anos consecutivos. No estudo observou-se que, após o período de dois anos de aplicação do biossólido na referida cultura, houve melhora na fertilidade e estrutura do solo, com aumento da porosidade total e da microporosidade do mesmo. Em trabalho anterior estes autores já haviam evidenciado que a aplicação deste mesmo biossólido havia aumentado a produtividade da cultura de milho, onde verificou-se que a área tratada com o biossólido produziu 21% a mais do que a área em que se empregou adubação mineral, na dosagem fixada pelos autores, e 74% a mais que na área de controle, sem nenhuma adubação. Esta produção superior se deu com a aplicação da taxa ótima determinada no estudo, que foi de 22,5 T.ha<sup>-1</sup> de biossólido. A equivalência de produção da cultura em comparação à adubação mineral foi obtida com a dose de 10 T.ha<sup>-1</sup> do biossólido (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2005). Ainda com a aplicação de biossólidos da indústria e polímeros, observou-se que esta aplicação traz benefícios também

às características microbiológicas do solo, o que se deve principalmente ao elevado teor de matéria orgânica e nutrientes do mesmo, além do baixo teor de metais pesados especificamente neste tipo de bio sólido (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2007).

Estudando lodo de tratamento de esgoto doméstico na produção de banana, Teixeira et al. (2011) concluíram que este resíduo pode substituir completamente fontes minerais de nitrogênio e fósforo, e ainda afirmam que não há risco de acúmulo de metais pesados se as dosagens recomendadas para adubação, com base no nitrogênio, forem seguidas.

Toledo et al. (2015) avaliaram a aplicação de composto formado por resíduos de diferentes fontes do processo de produção de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. No estudo os autores realizaram misturas deste composto com um substrato base comumente empregado para a produção de mudas de eucalipto. Os mesmos chegaram à conclusão de que misturas composto/substrato que possuam 60 e 80% do composto de resíduos tornam viáveis o emprego dos mesmos por terem obtido os melhores resultados, nos parâmetros crescimento e qualidade de mudas, quando comparados a outras proporções de mistura e mesmo ao substrato sem nenhuma adição de resíduo.

Souza et al. (2015) empregaram resíduo orgânico da indústria têxtil compostado com esterco bovino na composição de substrato para produção de mudas de eucalipto. Os autores chegaram à conclusão de que o composto possui viabilidade de aplicação na atividade estudada, mesmo com o resíduo sendo considerado tóxico.

Branco et al. (2013) chegaram à conclusão de que a aplicação de resíduo da indústria de papel e celulose aumentou o teor de nutrientes e reduziu o teor de alumínio e a acidez potencial do solo estudado, além de elevar o pH do mesmo. Ainda assim, os autores alertaram para a necessidade de avaliar periodicamente a composição do resíduo utilizado, a fim de evitar o desbalanceamento nutricional ou impactos ambientais no solo. Estes autores também avaliaram que no resíduo que estudaram havia a presença de fenóis que ficaram passíveis de liberação ao meio ambiente por ação da lixiviação da água.

Agroindústrias, como as de laticínios, geram um grande volume de resíduos, ao longo de seu processo produtivo, que são ricos em matéria orgânica. Os resíduos sólidos gerados nas atividades agroindustriais frequentemente são considerados bio sólidos, em virtude de sua natureza predominantemente orgânica (GHIMIRE; SEM; ANNACHHATRE, 2015), muito embora a conceituação inicial de bio sólido tenha se restringido aos lodos de esgotamento sanitário (US-EPA, 1993). De fato, os estudos que buscam viabilizar a aplicação de bio sólidos de origem industrial na fertilização agrícola apresentam vários fatores positivos relacionados à sua aplicação, que acima já foram citados, como fornecimento de nutrientes,

matéria orgânica, melhoria na estrutura do solo, aumento de porosidade, produtividade, melhoria nas características biológicas, entre outros. Lu, He e Stoffella (2012) afirmam que a aplicação dos biossólidos no solo geralmente representa a opção mais econômica e benéfica de disposição deste material, embora fatores de risco ambiental e para a saúde devam ser cuidadosamente considerados.

Com base nesta premissa, o objetivo deste trabalho é estudar a lixiviação de poluentes causada pela aplicação dos resíduos sólidos obtidos na coagulação de efluentes da indústria de laticínios utilizando o tanino vegetal como coagulante, e avaliar as influências que a aplicação destes resíduos causam sobre as propriedades químicas de fertilidade do solo.

## 6.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 6.2.1 Obtenção e caracterização das amostras de solo utilizadas nos experimentos

O solo utilizado nos experimentos foi um Cambissolo Álico, coletado no município de Rio Fortuna – SC. O mesmo foi coletado na camada superficial de 0-20 cm, de uma área onde ocorre cultivo de grãos, com auxílio de pá de corte, sendo acondicionado em sacos plásticos. Após a coleta o solo foi manualmente destorroado e seco ao ar. Após a secagem, amostras foram encaminhadas para análises de caracterização química e granulométrica nos laboratórios de Química e de Física do solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina – CAV/UEDESC. Os resultados para a caracterização química e granulométrica se encontram expressos nas Tabelas 6.1 e 6.2, abaixo:

**Tabela 6.1 - Caracterização química do solo utilizado nos experimentos**

pH - H <sub>2</sub> O 1:1	SMP	P	Ca	Mg	K	Al	H <sup>+</sup> + Al	CTC efetiva	CTC pH 7,0	M.O.
		mg.dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup>							%
4,8	5,3	91,5	2,03	0,99	0,38	0,14	9,70	3,54	13,10	1,4

Fonte: O autor (2017).

**Tabela 6.2 - Caracterização granulométrica do solo utilizado nos experimentos**

Areia	Silte	Argila	Classe Textural
%			
23	41	36	Franco Argiloso

Fonte: O autor (2017).

A caracterização da densidade aparente (método da proveta), e porosidade total do solo foi realizada pelo autor, de acordo com EMBRAPA (1997). Para densidade aparente obteve-se valor de  $1,38 \text{ g.cm}^{-3}$  e para porosidade total o valor encontrado foi de 39,31%.

### 6.2.2 Obtenção das amostras de lodo utilizadas nos experimentos

Para fins de comparação de resultados foram utilizadas amostras de lodo seco no secador térmico da empresa e secas em leito de secagem. A amostra do secador térmico foi obtida da mesma maneira que para o estudo de caracterização do lodo, já descrita no capítulo anterior.

A amostra seca em leito de secagem foi obtida tomando-se o mesmo lodo úmido destinado à secagem térmica no secador, no momento em que este era encaminhado ao processo de secagem, após a etapa de desaguagem na prensa. Esta amostra foi acondicionada sobre um filme plástico e seca ao ar por 21 dias.

Após a secagem da amostra em leito, tomaram-se alíquotas de ambas as amostras (a obtida com secagem em secador e a obtida com secagem em leito de secagem) que foram caracterizadas com base nos seus níveis de umidade e macro nutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. As análises foram realizadas de acordo com Tedesco et al. (1995), os resultados se encontram expressos na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3 - Dados da caracterização obtidos para os lodos utilizados nos experimentos**

<b>Parâmetro</b>	<b>Lodo obtido em leito</b>	<b>Lodo obtido em secador</b>
Nitrogênio ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	24,78	12,13
Fósforo ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	3,46	1,69
Potássio ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	1,97	6,57
Cálcio ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	49,27	115,10
Magnésio ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	12,48	27,70
Umidade (%)	8	12

Fonte: O autor (2017).

### 6.2.3 Ensaio de lixiviação em colunas de solo

As espécies avaliadas no experimento foram selecionadas de acordo com os resultados das caracterizações realizadas no lodo.

Foram construídas colunas de solo preenchidas com um Cambissolo Álico textura franco-argilosa ao qual foram aplicadas diferentes doses do lodo estudado. As colunas foram

construídas em cano de PVC de 10 cm de diâmetro e 0,5 m de altura. A base das colunas foi fechada com malha para que não houvesse perda de solo durante o experimento. Ainda na base das colunas adaptou-se uma torneira que permitia a coleta das amostras e o ajuste da vazão da chuva simulada no interior das mesmas de acordo com os valores estabelecidos. Sobre a malha colocou-se um filtro de papel buscando garantir que não houvesse perdas de solo durante a execução do experimento. Sobre a malha e o filtro adicionou-se, com auxílio de um funil, solo no interior da coluna até a altura de 0,5 m, sempre compactando o mesmo durante o enchimento através de batidas sobre uma base de borracha. A compactação foi feita a cada terço da altura desejada da coluna. Sobre as colunas, uma vez preenchidas com solo, se aplicaram as doses de lodo a ser estudadas, sem qualquer incorporação ao solo.

As colunas com o lodo e o solo foram saturadas com água até que se formasse uma lâmina d'água de aproximadamente 5,0 cm acima do solo e do lodo no topo da coluna. Deixou-se as colunas sob esta condição de saturação por um período de 12 horas, após as quais iniciou-se o experimento com a aplicação da chuva.

Simulou-se a precipitação pluviométrica anual média da região Sul de Santa Catarina, com base nos dados de precipitação pluviométrica dos últimos dez anos. Desta forma se buscou-se simular a condição mais crítica observada em campo para que ocorresse a lixiviação dos componentes do lodo. Os dados sobre a pluviometria da região foram adquiridos junto a EPAGRI/CIRAM.

A aplicação da chuva simulada sobre as colunas foi feita com auxílio de bombas peristálticas ajustadas para uma vazão que simulasse a precipitação média de um ano em doze horas, respeitando as proporções de área empregadas na construção das colunas. A água utilizada para o experimento foi água real da chuva na região de Rio Fortuna-SC, captada em caixa de polietileno nos meses de Janeiro e Fevereiro de 2017. Dados de caracterização da água da chuva e dos parâmetros operacionais do experimento são apresentados na Tabela 6.4.

O experimento foi composto por sete tratamentos realizados em triplicata: três em que foram aplicados às colunas de solo o lodo proveniente do sistema de secagem térmica atualmente em atividade na empresa de laticínios (variando as dosagens de aplicação nos valores de 15, 30 e 60 T.ha<sup>-1</sup> de lodo em base seca), três em que foram aplicados lodo, também obtido do processo de flotação, porém submetido à secagem em leito pelo período de 21 dias (variando as dosagens de aplicação nos valores de 15, 30 e 60 T.ha<sup>-1</sup> de lodo em base seca) e um tratamento testemunha, sem qualquer aplicação de lodo.

Este procedimento se justifica uma vez que a formação de fenol, identificado na caracterização prévia do lodo, pode estar ligada à degradação térmica do tanino quando



submetido à temperatura de secagem aplicada no processo atualmente empregado. De forma similar, a presença de cianeto pode ser devida à degradação térmica do polímero derivado da acrilamida empregado na floculação do efluente durante a flotação e na prensagem do lodo.

Um tratamento adicional de 60 T.ha<sup>-1</sup> de lodo foi executado, com aplicação de metade do volume de água utilizado nos outros tratamentos, contudo com a mesma duração do experimento, ou seja, metade da taxa de aplicação da chuva, visando verificar se a taxa de aplicação de chuva poderia influenciar no comportamento da lixiviação das espécies analisadas.

Foram coletadas alíquotas do lixiviado das colunas de solo que foram avaliadas quanto à presença dos contaminantes identificados na caracterização do lodo. As concentrações dos analitos encontradas a cada coleta foram plotadas em gráfico de concentração no extrato lixiviado *versus* volume de poros de precipitação sobre a coluna. As alíquotas foram coletadas em recipientes dispostos na base das colunas para este fim, e representam os extratos de 0 a 1, 1 a 1,5, 1,5 a 2,5, 2,5 a 4,5, 4,5 a 7,0 e 7,0 a 9,8 volume de poros, que foram submetidas às análises das espécies químicas de interesse.

**Tabela 6.4 - Caracterização da chuva simulada utilizada e parâmetros operacionais do experimento**

pH da água da chuva (Intervalo de confiança de 95%)	7,39 a 7,76
Condutividade elétrica da água da chuva (Intervalo de confiança de 95%)	72,67 a 92,66 $\mu$ S
Média da precipitação pluviométrica anual (intervalo de confiança de 95%)	1.720,4L.m <sup>-2</sup> a 2.099,6 L.m <sup>-2</sup>
Área superficial da coluna de solo	0,0078 m <sup>2</sup>
Volume da coluna de solo	3,93 L
Volume de poros da coluna de solo	1,54 L
Volume de chuva a aplicar na coluna (Intervalo de confiança de 95%)	13,51 L a 16,49 L
Taxa de aplicação de chuva à coluna (Intervalo de confiança de 95%)	18,77 mL.min <sup>-1</sup> a 22,90 mL.min <sup>-1</sup>
Número de volumes de poros de chuva aplicados nas colunas	9,71 volumes de poros

Fonte: O autor (2017).

As espécies analisadas nos extratos obtidos das colunas foram fenóis totais, nitrato e cloreto, que foram analisadas conforme os métodos padrão de determinação 5530 C, 4500-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> B e 4500Cl<sup>-</sup> B, respectivamente (APHA, 2012). No ensaio de caracterização realizado anteriormente também encontrou-se níveis de cianeto e fluoreto acima dos níveis considerados seguros, conforme anteriormente já foi discutido. Contudo optou-se em avaliar

apenas os analitos citados acima, pois durante as análises do lixiviado observou-se que as concentrações encontradas eram muito abaixo daquelas observadas nos ensaios de caracterização. Assim, optou-se por não analisar as espécies cianeto e fluoreto, em virtude da grande possibilidade de encontrá-las em níveis extremamente baixos, com pouca significância para o estudo.

Os resultados obtidos tiveram suas médias, em um intervalo de confiança de 95%, comparadas aos valores críticos estabelecidos para potabilidade pela WHO (2011) e pela US-EPA (2012), quando a WHO não dispuser nenhum limite para o parâmetro.

#### **6.2.4 Avaliação da influência da aplicação do lodo sobre os atributos químicos do solo.**

A avaliação da influência causada pela aplicação do lodo sobre as propriedades químicas do solo foi realizada através da mensuração dos seguintes parâmetros: pH em água, teor de alumínio trocável, capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva, CTC a pH 7,0, matéria orgânica e saturação por bases. As análises foram conduzidas de acordo com Tedesco et al. (1995). Para realização das análises utilizou-se um pHmetro de bancada DAKTON 2700, um espectrofotômetro marca BEL modelo sp1105, para determinação de matéria orgânica, um fotômetro de chama Digimed DM 62 para determinação de potássio e um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer AAnalyst200 para determinação de cálcio e magnésio.

A execução do experimento foi conduzida aplicando-se dosagens iguais do lodo seco com o sistema de secagem térmica atualmente em utilização na empresa e do lodo seco em leite de secagem ao mesmo solo utilizado no experimento de lixiviação.

Foram realizados quatro tratamentos para cada tipo de lodo (quatro dosagens, sendo elas: 10 T.ha<sup>-1</sup>, 20 T.ha<sup>-1</sup>, 40 T.ha<sup>-1</sup> e 80 T.ha<sup>-1</sup> em base seca) mais um tratamento testemunha (sem aplicação de qualquer quantidade dos resíduos), com três replicatas cada um, o que totalizou 27 parcelas experimentais. Estas dosagens foram aplicadas ao solo e incubadas em sacos plásticos pelo período de 60 dias. Para o cálculo das dosagens considerou-se densidade aparente do solo de 1,38 g.cm<sup>-3</sup>. As parcelas foram construídas com 0,5 L de solo cada uma, correspondendo à massa de 747,56 g cada parcela experimental, que foi pesada com auxílio de balança.

A cada parcela adicionou-se a quantidade de resíduo correspondente à dosagem desejada e em seguida procedeu-se completa homogeneização entre o solo e o lodo com auxílio de espátula. Depois de homogeneizadas, as parcelas foram umedecidas até o nível de

60% a 70% da sua capacidade de retenção de água. Tanto as dosagens estudadas quanto os parâmetros para umidade das parcelas foram estabelecidos obedecendo o procedimento descrito pela resolução CONAMA 375/2006 (BRASIL, 2006). A capacidade de retenção de água do solo foi adotada com base no estudo de Bortolini (2016), como sendo de 0,46 L de água por litro de solo. O cálculo da quantidade de água a ser adicionada às parcelas foi feito ainda considerando a umidade já presente no solo, que foi de 7,7%, determinada segundo EMBRAPA (1997). A umidificação das parcelas foi realizada com utilização de água destilada.

Após a montagem das parcelas, as mesmas foram fechadas e acondicionadas no escuro em sala à temperatura e umidade ambientes. A cada dois dias procedeu-se a abertura das parcelas por um período de 15 minutos, para que o solo pudesse fazer as trocas gasosas. A massa de todas as parcelas foi medida semanalmente e as perdas de água por evaporação foram repostas por aspersão com água destilada e auxílio de pisseta de plástico.

Os resultados foram estatisticamente tratados através de testes de comparação de médias e de análise de regressão. Foram realizadas comparações de médias entre dosagens iguais de cada um dos resíduos e entre as diferentes dosagens de um mesmo resíduo, constando de um experimento fatorial 2X5, onde um dos fatores é o tipo de lodo (2 níveis) e o outro fator são as dosagens (5 níveis).

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É bastante evidente a viabilidade de aproveitamento de resíduos industriais no condicionamento de áreas agrícolas, como já foi extensivamente demonstrado na introdução deste capítulo. Desta forma, tanto estudar o potencial de liberação de espécies químicas poluentes do resíduo para o meio ambiente, quanto avaliar as influências causadas pela aplicação do lodo de laticínios sobre as propriedades químicas de fertilidade do solo se tornam essenciais para que se ateste a viabilidade do seu uso para aplicação no solo. Assim pode-se realizar um balanço entre os possíveis riscos que podem ser oferecidos pelo resíduo específico em análise e os possíveis benefícios que dele se pode esperar.

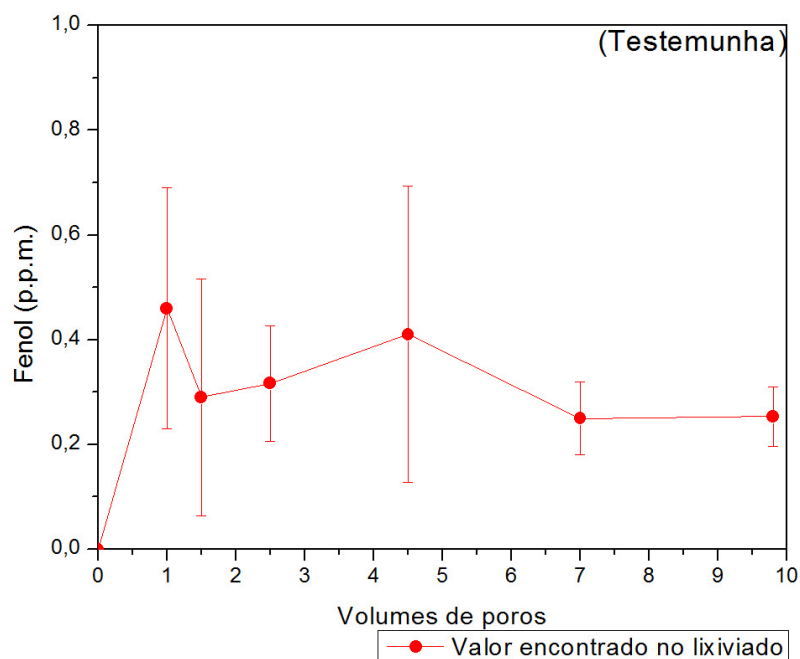
As espécies químicas as quais se aplicou o estudo de lixiviação são aquelas identificadas, no trabalho de caracterização do resíduo, como passíveis de serem liberadas ao meio ambiente em níveis acima dos considerados seguros para água de abastecimento ao consumo humano. Nomeadamente, avaliou-se o comportamento da lixiviação de fenóis totais, cloreto e nitrato. No trabalho de caracterização do lodo o nitrato foi solubilizado em

concentração abaixo do crítico para consumo humano, de acordo com a WHO (2011), que é de 11 mg.L<sup>-1</sup> de nitrogênio como nitrato. Contudo, decidiu-se adicionar esta espécie ao estudo, pois a legislação brasileira é mais restritiva, permitindo a presença de nitrato em concentração até 10 mg.L<sup>-1</sup> de nitrogênio como nitrato nas águas de abastecimento humano, nível que foi superado no ensaio de solubilização previamente conduzido (BRASIL, 2011).

### 6.3.1 Ensaio de lixiviação em colunas de solo

Os resultados obtidos para os ensaios de lixiviação de fenóis se encontram descritos nas Figuras 6.1 e 6.2.

**Figura 6.1 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de fenóis totais**

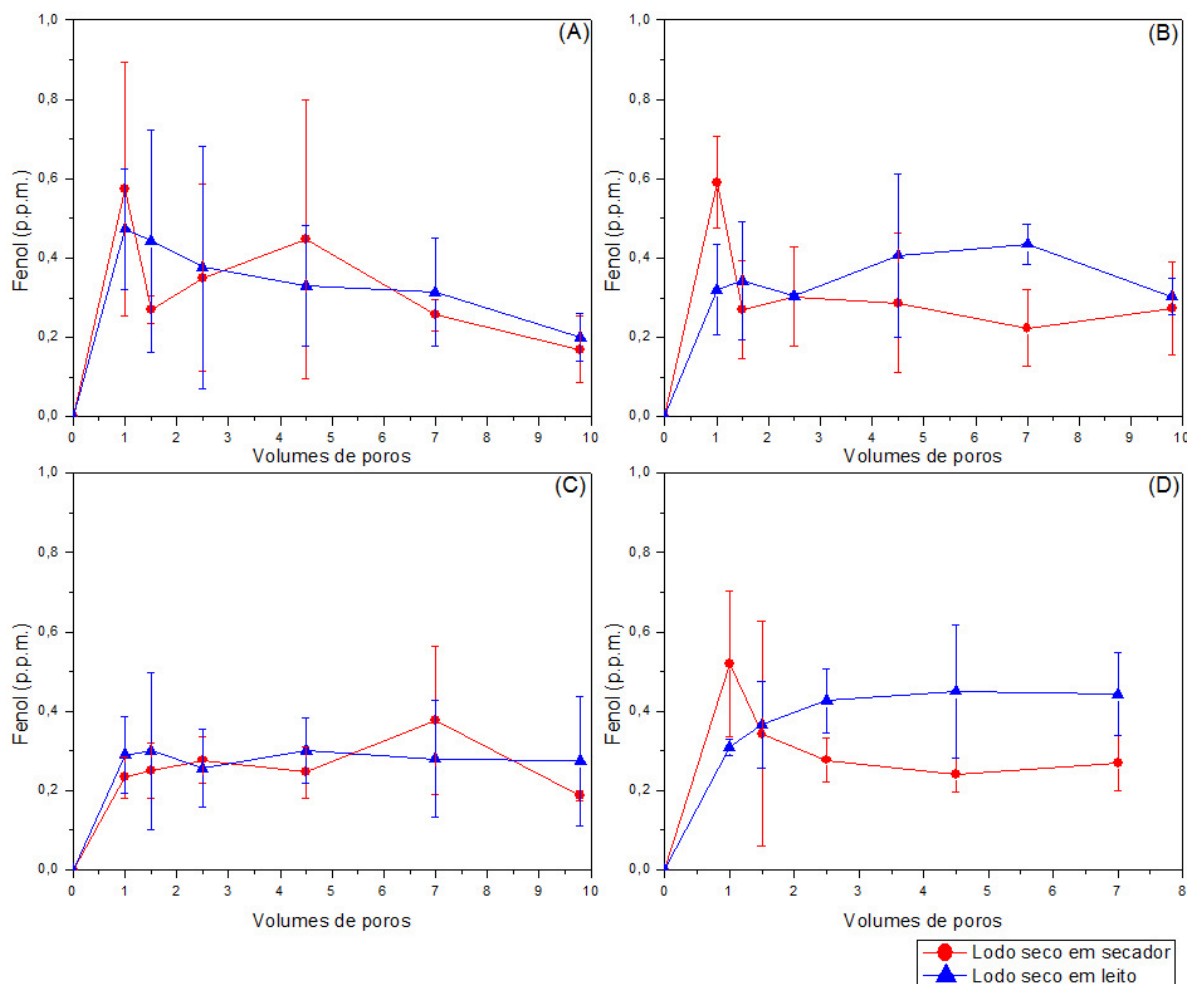


Fonte: O autor (2017).

A presença de fenol disponível ao consumo humano em níveis acima dos estabelecidos como seguros podem causar danos ao fígado, rins, pâncreas, etc., devido à sua alta toxicidade. Além disso possui tendência a se acumular nos organismos e através da cadeia alimentar (ADHIKARI; PAL; CHAKRABORTY, 2014). Um agravante à sua toxicidade é o fato de o fenol apresentar alta mobilidade através das camadas do solo, devido à sua fraca interação com os argilominerais que faz com que o mesmo não permaneça adsorvido, não

ficando então sujeito à biodegradação (ADHIKARI; PAL; CHAKRABORTY, 2014; DOLATTO, 2008).

**Figura 6.2 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de fenóis totais\***



Fonte: O autor (2017).

\*Os gráficos da figura correspondem respectivamente às doses de (A)  $15t.ha^{-1}$ , (B)  $30t.ha^{-1}$ , (C)  $60t.ha^{-1}$  e (D)  $60t.ha^{-1}$  de lodo com aplicação de chuva simulada à metade da taxa das demais provas.

Smith, Sacks e Senior (1999) também concluíram que o fenol é apenas parcialmente adsorvido no solo, sendo um dos contaminantes de maior mobilidade, junto com o zinco. Contudo, observaram em seus experimentos que a atividade microbológica foi capaz de atenuar a quantidade de fenol aplicada no solo das colunas que eles utilizaram. O experimento destes autores durou 18 semanas, o que possibilitou a conclusão de que houve degradação microbológica do fenol, o que para nós neste trabalho seria praticamente impossível, uma vez que cada carreira de lixiviação durou apenas 12 horas. A alta mobilidade do fenol no solo faz

com que ele possa ser facilmente transportado para as águas subterrâneas causando a sua contaminação.

Os resultados apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2 apontam que não houveram grandes diferenças entre a concentração de fenóis a partir da prova testemunha, com a coluna preenchida apenas com solo, e os tratamentos com doses crescentes de lodo. A média da concentração de fenol no extrato das colunas, em um intervalo de confiança de 95%, não atingiu em nenhum dos casos analisados, tanto para o lodo seco em leito de secagem quanto em secador térmico, concentração acima do limite estabelecido pelo US-EPA (2012), que é de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Desta forma, os resultados apontaram que a aplicação do lodo nas colunas não causou lixiviação deste composto acima dos limites considerados seguros para potabilidade.

A presença de fenóis naturalmente no solo já foi reportada por outros autores e corroboram os resultados obtidos para a prova testemunha deste trabalho. Yager et al. (2014) reportaram a presença de fenóis e outros compostos em solo de área pré aplicação de biossólido para cultura agrícola de inverno. Estes autores citam que a origem destas espécies químicas podem ser tanto naturais quanto antropogênicas. Da mesma forma, em um ensaio de lixiviação de compostos fenólicos a partir de resíduos da indústria de papel e celulose em colunas de solo, Branco et al. (2013) observaram a presença de compostos fenólicos no extrato lixiviado da coluna, mesmo na prova testemunha, sem aplicação de resíduo. Os mesmos autores atribuíram esta presença à decomposição da matéria orgânica no solo, gerando tais compostos.

O decaimento da matéria orgânica originada de plantas e animais em decomposição (humificação) leva à geração de substâncias húmicas que são formadas principalmente por componentes alifáticos, aromáticos, fenólicos, nitrogenados, dentre outros, que se ligam covalentemente entre si. Estes componentes possuem em sua estrutura química grandes quantidades de grupos funcionais oxigenados (ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis, ésteres e éteres). Assim sendo a presença de grupos funcionais fenólicos no ácido húmico presente no solo é de, em média,  $188 \text{ cmol.g}^{-1}$  e o carbono fenólico presente no ácido húmico do solo é de aproximadamente 4,2% do total de carbono presente no composto (GRINHUT; HADAR; CHEN, 2007). O solo utilizado no experimento, por ser advindo de uma área cultivada com grãos, é regularmente adubado com esterco bovino combinado com fertilizantes minerais, o que reforça a presença de matéria orgânica que pode levar à originação de ácidos húmico e fúlvico.

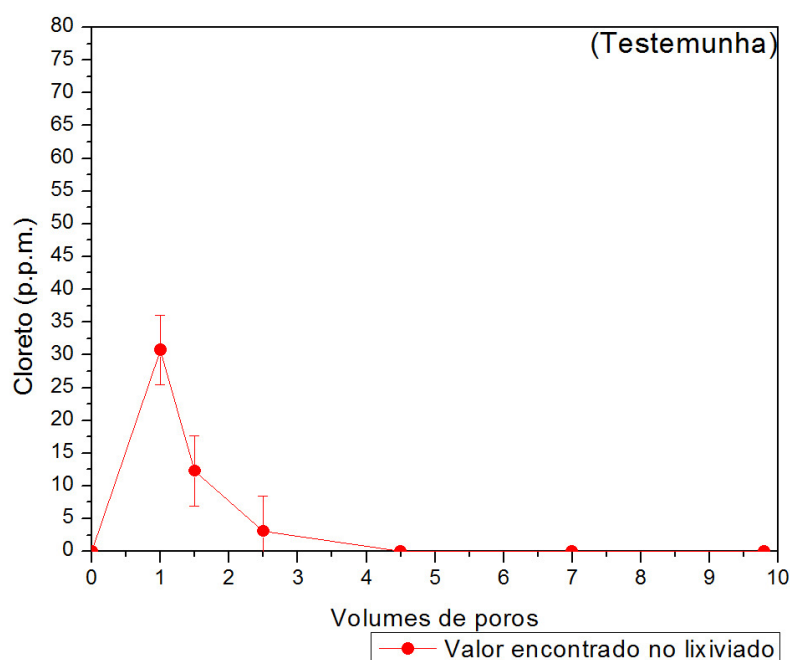
A decomposição destes compostos orgânicos pode levar à liberação de compostos fenólicos detectáveis pelo método utilizado na determinação. De fato o método preconizado

para a determinação de fenóis em meio aquoso através de sua reação com a 4-aminoantipirina expressa a quantidade de compostos presentes no meio e que são capazes de reagir com o reagente acima citado. Estes compostos que reagem com a 4-aminoantipirina são expressos como fenóis totais, embora a resposta para a formação de cor que será lida no espectrofotômetro possa variar de acordo com os substituintes que podem estar presentes no anel aromático do composto fenólico que está sendo estudado (APHA, 2012).

Os gráficos apresentam também, em alguns casos, picos de concentração do analito não nos primeiros volumes de poros lixiviados, como seria de se esperar, ou então mais de um pico durante o ensaio. Tal comportamento pode ter ocorrido pelo fato de a pluma de contaminação dos compostos fenólicos não ter acompanhado o fluxo de água descendente na coluna, possivelmente por interação com a matéria orgânica ou os argilominerais presentes no solo, ou simplesmente por erros aleatórios do experimento, haja vista os relativamente altos desvios padrões observados. O mesmo efeito foi observado para a lixiviação do nitrato, como será abordado adiante, contudo não para o cloreto. No caso em que se avaliou a lixiviação com metade da taxa de precipitação na coluna observou-se um comportamento mais preditivo.

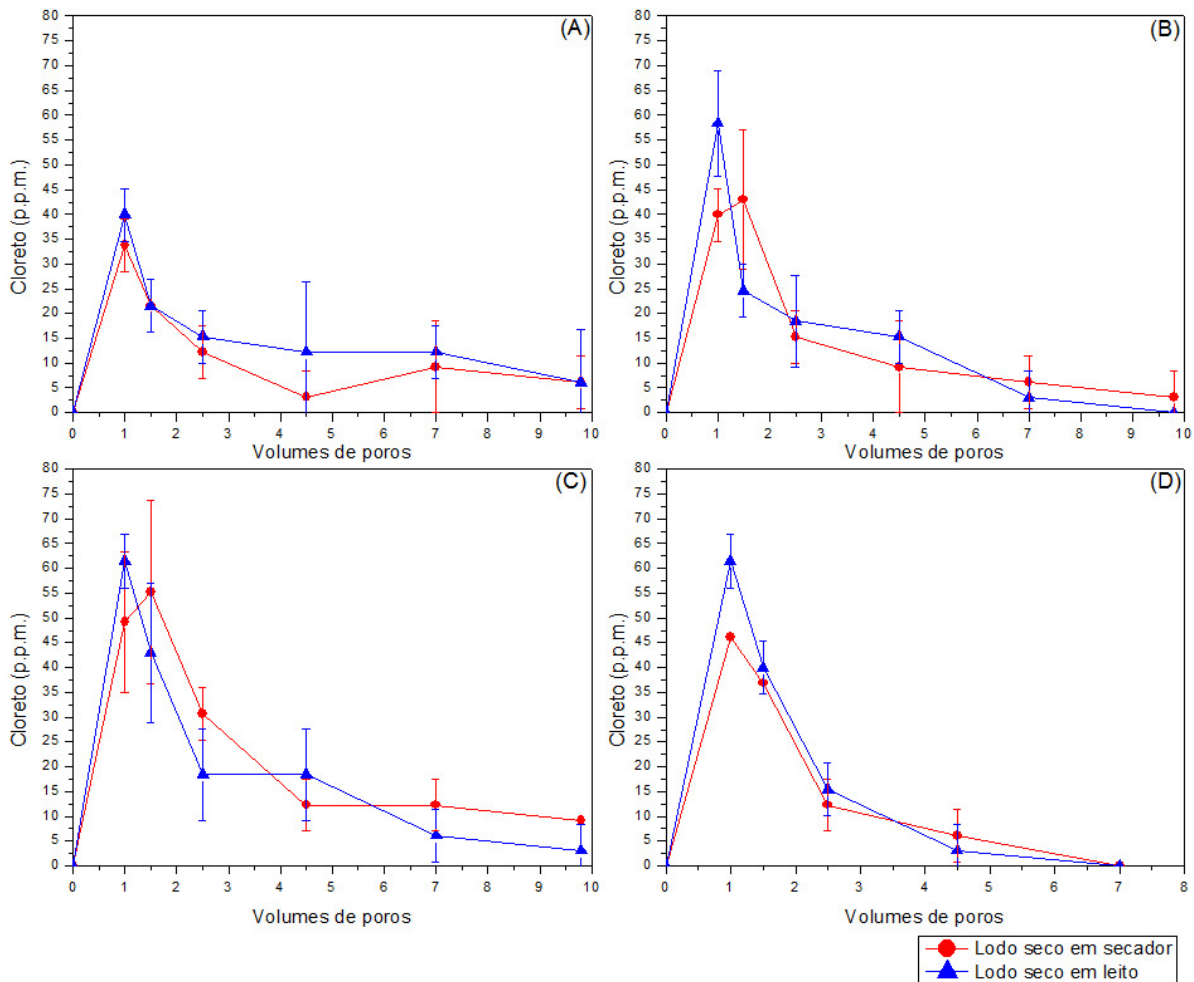
As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios de lixiviação para cloreto da prova testemunha e das diferentes doses de lodo estudadas.

**Figura 6.3 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de cloreto**



Fonte: O autor (2017).

**Figura 6.4 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de cloreto\***



Fonte: O autor (2017).

\* Os gráficos da figura correspondem respectivamente às doses de (A) 15t.ha<sup>-1</sup>, (B) 30t.ha<sup>-1</sup>, (C) 60t.ha<sup>-1</sup> e (D) 60t.ha<sup>-1</sup> de lodo com aplicação de chuva simulada à metade da taxa das demais provas.

O cloro é um componente natural do solo, podendo se apresentar na sua forma orgânica, compondo organoclorados, ou sob forma de cloreto. É um componente praticamente ubíquo do solo, ocorrendo desde níveis de poucos p.p.m. até muitos milhares de p.p.m. A principal fonte de cloretos no solo é a sua deposição sob a forma de sais transportados a partir da água evaporada do mar, sendo que a sua concentração no solo fica condicionada a vários fatores como distância da costa e a relação entre precipitação e evapotranspiração. Uma vez depositado no solo, o cloreto fica sujeito à uma série de possíveis eventos, como lixiviação, acumulação e integração ao ciclo biogeoquímico do cloro, formando compostos organoclorados e podendo retornar novamente à sua forma mineral (cloreto) (ÖBERG, 1998). Outra fonte de cloreto no solo pode ser a própria ação humana, através da adubação, por



exemplo. A maior parte do potássio adicionada com condicionante do solo é aplicada sob a forma de cloreto. Como a área de coleta do solo para este estudo è regularmente adubada, esta pode também ser uma fonte deste íon no solo.

A alta mobilidade do cloreto no solo é exemplificada por autores como Veizaga, Rodríguez e Ocampo (2015), que verificaram concentrações crescentes de cloretos de acordo com o aumento da profundidade do solo em área de criação de gado, sujeita à liberação de grandes montantes de urina e dejetos, e também por Luna et al. (2013), que citam que a dinâmica da mobilidade desta espécie química no solo na estação chuvosa se dá pela lixiviação através do perfil do solo, enquanto na estação seca se dá pelos processos de evapotranspiração, conforme citado anteriormente também por (Öberg, 1998). Contudo, embora seja geralmente considerado como passível de movimentação com pouca ou nenhuma retenção pelo solo, há relatos indicando que alguns mecanismos como sorção ao solo ou cloração de matéria orgânica sejam responsáveis por retenção deste íon em reservatórios, gerando pontos de acumulação temporária e gradual liberação do mesmo ao meio, podendo causar contaminação crônica de lençóis freáticos (KINCAID; FINDLAY, 2009).

Processos que causem o aumento da concentração de cloretos na água acima de 250 mg.L<sup>-1</sup> podem torná-la inviável à manutenção da vida aquática, além de alterar o sabor da água para consumo, tornando-a salobra (KINCAID; FINDLAY, 2009). De fato, o cloreto é um padrão de potabilidade secundário, com limite de 250 mg.L<sup>-1</sup>, não oferecendo risco à saúde de quem consome a água com teores acima do indicado. Sua maior implicação ao consumo humano está ligada a fatores organolépticos, como o gosto (US-EPA, 2012; WHO, 2011). Todavia a sua presença em altos níveis pode ser relacionada também a altos teores de sódio, que é um componente que pode trazer risco à saúde humana, se ingerido além do necessário (KINCAID; FINDLAY, 2009). A indústria de laticínios utiliza o cloreto de sódio no processo de salga do queijo, e a alta concentração de cloreto no resíduo estudado, que já foi demonstrada em trabalho anterior que trata da caracterização do mesmo, é justamente devida à esta utilização, associada ao uso do cloreto de cálcio no processo. Tal fato reforça o relatado por Kincaid e Findlay (2009), anteriormente.

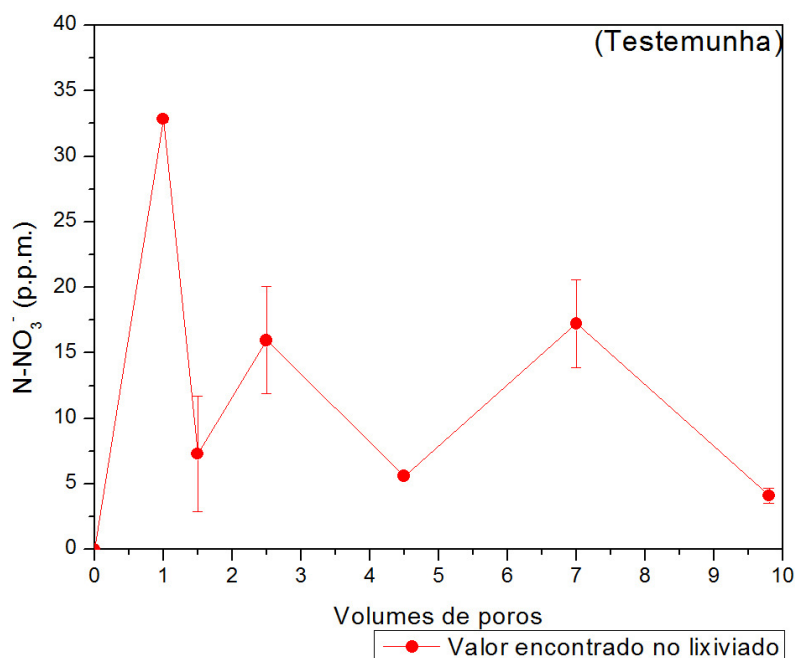
Além dos fatores ligados diretamente ao consumo de cloreto em águas de abastecimento, o aumento da salinidade dos solos também causa o aumento da mobilidade de metais pesados e sua disponibilidade para absorção pelas plantas, ou carregamento para corpos hídricos. Aumentos nas concentrações de sais como cloreto de sódio e de cálcio no solo aumentam a mobilidade de cádmio e chumbo, e um dos fatores determinantes para o incremento de mobilidade destes metais é a formação de complexos metal-cloro, além da

competição dos cátions do sal pelos sítios de adsorção dos argilominerais do solo (ACOSTA et al., 2011). De fato, em seu estudo, Dahlin et al. (2016) observou que a aplicação de compostos ricos em cloretos no solo aumenta a absorção de cádmio por culturas de trigo em até 500%, em relação ao controle, com adubação mineral rica em cloreto, e em até cerca de 300% com condicionamento de solo realizado com dejetos humanos e lodo digerido da produção de biogás (com concentração de 39,0 e 58,0 mg.Kg<sup>-1</sup> de cloreto respectivamente), além de outros resíduos testados. A caracterização do resíduo utilizado neste estudo não apontou a presença de metais pesados em níveis acima do recomendado para aplicação agrícola na sua composição, então este fator dificilmente poderá ser levado em consideração quando de sua aplicação, a menos que a área em que será aplicado já seja contaminada por tais metais ou a acumulação durante a aplicação exceda os níveis considerados seguros.

Da mesma forma que o observado para o fenol, as médias, em um intervalo de 95% de confiança, também não atingiram em nenhuma situação o limite máximo para potabilidade estabelecido pela WHO (2011), que é de 250p.p.m.

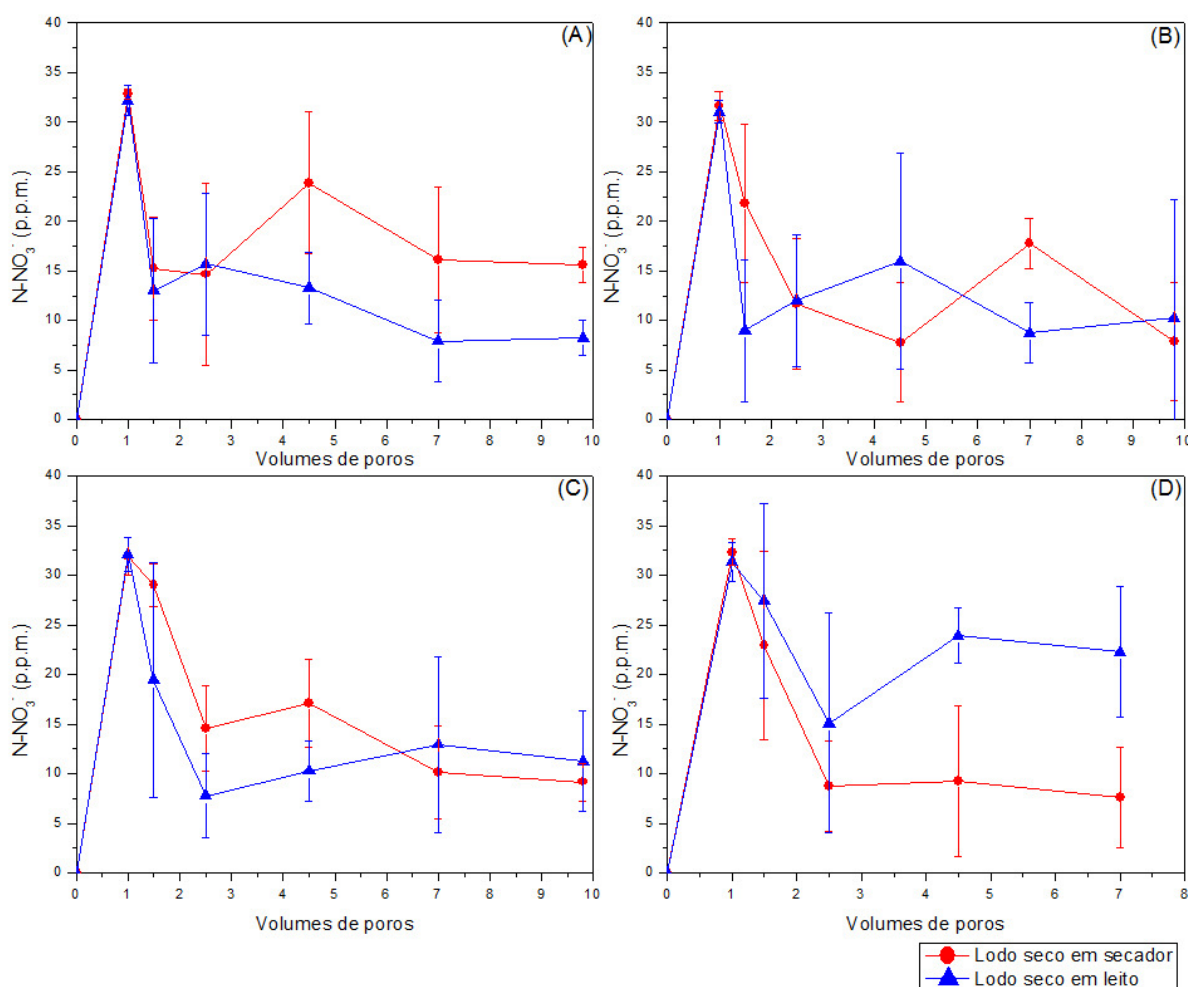
As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios de lixiviação para nitrato da prova testemunha e das diferentes doses de lodo aplicadas às colunas.

**Figura 6.5 - Resultados obtidos no tratamento testemunha para lixiviação de nitrato**



Fonte: O autor (2017).

**Figura 6.6 - Resultados obtidos nos ensaios de lixiviação de nitrato\***



Fonte: O autor (2017).

\* Os gráficos da figura correspondem respectivamente às doses de (A) 15t.ha<sup>-1</sup>, (B) 30t.ha<sup>-1</sup>, (C) 60t.ha<sup>-1</sup> e (D) 60t.ha<sup>-1</sup> de lodo com aplicação de chuva simulada à metade da taxa das demais provas.

O nitrato é a forma final oxidada do nitrogênio durante o seu processo de mineralização a partir da matéria orgânica, que pode passar por um intermediário reduzido, o íon amônio. Estas duas formas minerais do nitrogênio são solúveis em água, contudo o amônio tende a apresentar menor mobilidade no perfil vertical do solo, devido à sua interação com os sítios negativos dos argilominerais presentes. Contudo, a ação microbológica prontamente é capaz de converter o amônio a nitrato, sob condições favoráveis, sua forma mais móvel no solo (COSTA et al., 2014; LUNA et al., 2013; ZARABI; JALALI, 2012). Muitos trabalhos tem demonstrado a alta mobilidade do nitrato no solo (COSTA et al., 2014; DELIN; STENBERG, 2014; KÖHLER; DUYNISVELD; BÖTTCHER, 2006; LUNA et al., 2013; ZARABI; JALALI, 2012), e, embora sendo um nutriente essencial às plantas, ligado

fortemente a contaminação de águas subterrâneas à práticas agrícolas que empregam fertilizantes nitrogenados (DELIN; STENBERG, 2014; KÖHLER; DUYNISVELD; BÖTTCHER, 2006; WHO, 2011; ZARABI; JALALI, 2012).

Delin e Stenberg (2014) demonstraram em sua pesquisa que aplicação de fertilizantes nitrogenados em doses acima das necessárias à melhor taxa de rendimento entre quantidade de fertilizante utilizado e produção de grãos de culturas agrícolas causa a perda do excedente de nitrogênio aplicado, sob a forma de nitrato, através de lixiviação. Por outro lado os tratamentos testados aplicando-se doses até a quantidade requerida para o melhor rendimento de produção das plantas não apresentaram diferença estatisticamente significativa na lixiviação deste composto entre si. Em outro estudo, Köhler, Duynisveld e Böttcher (2006) reportaram, em seu estudo a campo avaliando a lixiviação de nitrato em solo arenoso, que mesmo a diminuição da adubação com nitrogênio a taxas que diminuíram a produção agrícola em 50%, não houve diminuição na quantidade de nitrato disponibilizado às águas subterrâneas. Os autores atribuíram este fato à mineralização da matéria orgânica já presente no solo.

Isto demonstra que o condicionamento de solos a partir de resíduos orgânicos também pode ser fonte contaminação por nitrato através da mineralização do nitrogênio ali presente, além da fração que já possa estar sob a forma inorgânica no momento da sua aplicação. Buscando diminuir estes riscos quando da aplicação de resíduos como fertilizantes agrícolas, a resolução CONAMA 375 indica o cálculo da dosagem de resíduo a ser aplicado no solo com base no seu conteúdo de nitrogênio disponível sob a forma mineral (nitrato, nitrito e amônio) e orgânico, e com base nas necessidades para o desenvolvimento da cultura de interesse (BRASIL, 2006). Estudos também apontam a redução de liberação de nitrato de áreas agrícolas pela adição de *biochar* (carvão altamente poroso, finamente dividido de origem vegetal) de pinus misturado juntamente ao resíduo utilizado como condicionante. Esta combinação reduziu a lixiviação de nitrato da área de pastagem estudada a níveis semelhantes ou até menores que os encontrados na área testemunha. Contudo, os autores não descreveram o mecanismo pelo qual se dá esta diminuição na lixiviação de nitrato (KNOWLES et al., 2011).

A presença de nitrato em água de consumo humano é restrita pela Organização Mundial da Saúde à concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato ou  $11 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrogênio como nitrato (WHO, 2011). A Legislação brasileira é mais restritiva,  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrogênio como nitrato (BRASIL, 2011). Estes níveis de restrição estão ligados principalmente à ocorrência de metahemoglobinemia em bebês, além de possibilidade de ligação à ocorrência de câncer no sistema gástrico, má formação congênita, inibição da absorção de iodo afetando a tireóide,

entre outros (WHO, 2011). Além do mais a sua liberação a corpos hídricos poder causar danos de ordem ambiental, como a eutrofização dos mesmos.

Os resultados obtidos nos ensaios são característicos para a lixiviação desta espécie química, altamente solúvel, com picos de concentração nos primeiros volumes de poros e decaimento de concentração ao longo do período de lixiviação. Contudo, mesmo após a lixiviação de vários volumes de poros nas colunas, as concentrações observadas ainda se encontraram próximas ou bem acima do recomendado pelos órgãos reguladores como seguros ao consumo, comparando-se ao padrão de potabilidade, diferentemente do observado no caso do cloreto em que, ao final do período de lixiviação, as concentrações se encontravam próximas a zero, ou até sem detecção do analito.

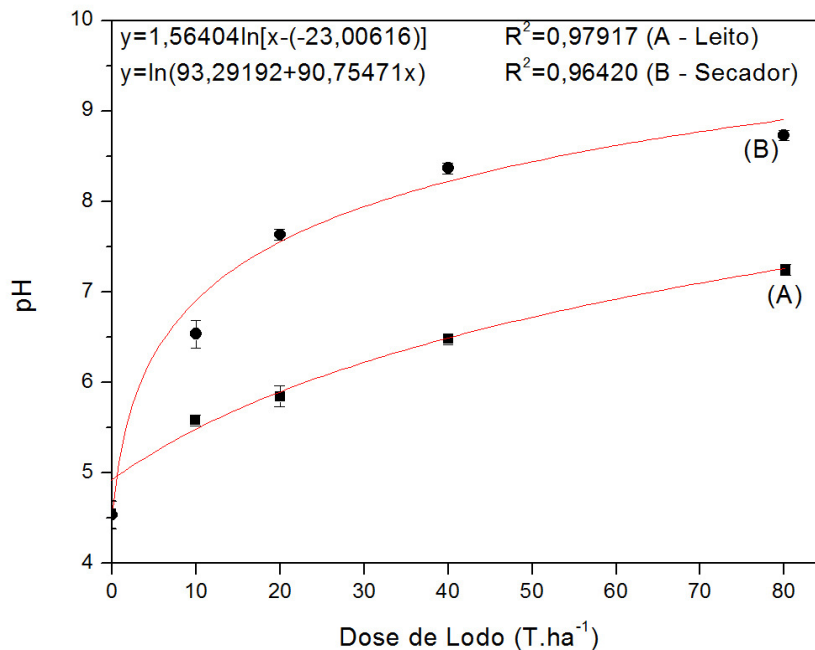
Dentre os tratamentos com qualquer dose de lodo aplicada, todos apresentaram médias, em um intervalo de confiança de 95%, acima do limite crítico para potabilidade, incluindo a prova testemunha.

### **6.3.2 Ensaio de incubação do resíduo em parcelas de solo**

Os resultados obtidos para o pH em função das diferentes dosagens aplicadas de cada um dos lodos estão apresentados no gráfico da Figura 6.7. Pode-se observar que o lodo obtido a partir do processo de secagem térmica, atualmente em uso na empresa, apresentou maior influência nos valores de pH do solo após o período de incubação. Este comportamento é devido ao fato de, durante o processo de secagem térmica, ser adicionado cal ao mesmo, o que faz com que o seu pH seja aumentado. Todavia, o pH também foi influenciado pelo lodo obtido em leito de secagem, embora menos significativamente que no primeiro, mostrando que ambos os processos de secagem são capazes de produzir materiais com potencial de correção de acidez do solo.

Segundo a EMBRAPA (2010), a faixa de pH ideal para boa produtividade da maioria das culturas se situa entre 6,0 e 6,5. Já a resolução CONAMA 375/2006 orienta para que as dosagens aplicadas de lodo tratado com cal não elevem o pH do solo a valores acima de 7,0 (BRASIL, 2006). Seguindo estas premissas, pela análise de regressão a dosagem crítica para que se atinja o pH limite estipulado pela resolução é de 11,3 T.ha<sup>-1</sup> do lodo obtido pelo processo de secagem térmica. Já o lodo obtido via secagem em leito apresentou menor influência no pH do solo após o período de incubação. Pela análise de regressão observa-se que a dosagem crítica para que se atinja pH 7,0 no solo pela aplicação deste lodo é de 64,6 T.ha<sup>-1</sup>, bem maior que a obtida para o lodo de secagem térmica.

**Figura 6.7 - Variação do pH do solo em água em função das diferentes dosagens dos resíduos testados**



Fonte: O autor (2017).

A comparação das médias obtidas revelou interação significativa entre os dois fatores estudados, e que houveram diferenças estatisticamente significativas para os valores de pH obtidos entre as dosagens iguais de cada um dos lodos. Da mesma forma, avaliando-se as diferentes dosagens de cada um dos lodos individualmente, observou-se que para cada incremento na dose de aplicação o aumento de pH apresentou também diferença estatisticamente significativa, aplicando-se o teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Outros autores tem reportado o potencial de diferentes resíduos industriais para a correção da acidez do solo. Maciel, Alves e Silva (2015) e Branco et al. (2013) estudaram a influência da utilização de resíduos da indústria de papel e celulose nas propriedades químicas do solo e demonstraram que o resíduo em estudo apresentou potencial para correção da acidez do solo, com aumento de pH. Guimarães et al. (2012) em seu estudo observam a mesma potencialidade para resíduos da indústria de gelatina, contudo afirma que a extensão das variações de pH observadas no solo pela aplicação de resíduos não dependem exclusivamente da composição destes, mas também da CTC do solo, que é um indicador do seu poder de tamponamento, ou seja, resistência à variações bruscas de pH.

Por outro lado, a utilização de lodo de esgoto por Rezig, Elhadi e Mubarak (2012) por dois anos consecutivos em experimento de campo ocasionou decréscimo no valor de pH de

8,37, na área controle, para 7,40 na dosagem de 10 T.ha<sup>-1</sup> após o período de aplicação. Trannin, Siqueira e Moreira (2008) utilizando bio-sólido oriundo de fábrica de resinas PET também observaram decréscimo nos valores de pH nas áreas em que aplicaram este resíduo. Observaram também que o aumento da dosagem do resíduo aumentou o decréscimo nos valores de pH, sendo que na dosagem mais alta, 24 T.ha<sup>-1</sup> do resíduo, o pH da camada 0-20 cm do solo foi de 5,3, contra 5,6 na parcela controle e 5,8 na menor dose aplicada, de 6 T.ha<sup>-1</sup>. Em outro trabalho de campo, Junio et al. (2015) também observaram que o pH das parcelas em que se aplicou composto de lodo de esgoto sanitário decresceu levemente na camada 0-10 cm em função do aumento das doses aplicadas. O autor observou que na parcela sem aplicação de resíduo o pH foi de 6,87 contra 6,70 na dose mais alta, de 71,43 T.ha<sup>-1</sup>. Finalmente, Price et al. (2015) demonstraram que a aplicação anual de bio-sólidos de origem municipal tratados com álcalis em um experimento de campo entre os anos de 2010 e 2012 causou aumento estatisticamente significativo do pH do solo de 5,18 na parcela testemunha para 6,63 na dosagem de 42 T.ha<sup>-1</sup> do resíduo.

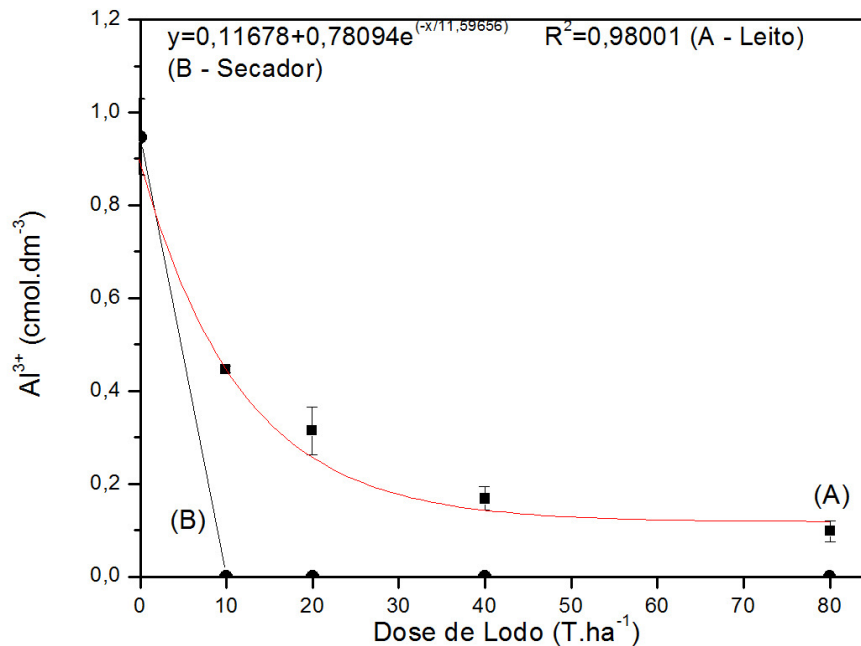
Estas informações tornam ainda mais evidente a necessidade de estudar caso a caso os resíduos para os quais se busca dar como destinação a utilização em culturas agrícolas, uma vez que mesmo em resíduos de origem semelhante, como nos casos citados dos lodos de esgoto, o comportamento observado na prática pode ser diferente.

O aumento de pH observado pela aplicação dos resíduos no solo causou efeitos tanto sobre a sua acidez trocável, expressa como a quantidade de íons Al<sup>3+</sup> trocáveis em solução salina de KCl 1M, quanto sobre a sua acidez potencial, que leva em conta a soma da quantidade total de íons Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup> presentes no solo, que se encontram ligado aos sítios negativamente carregados do mesmo. Tanto o alumínio trocável quanto a acidez potencial foram reduzidos em função do aumento da dosagem dos resíduos.

Para o lodo processado no secador térmico não observou-se a presença de acidez trocável, expressa como Al<sup>3+</sup>, desde a mais baixa dosagem aplicada, uma vez que o aumento do pH foi mais fortemente observado para este resíduo. Para o lodo obtido por secagem em leite, considerando-se a dosagem crítica em virtude da elevação do pH do solo (64,6 T.ha<sup>-1</sup>) e a análise de regressão dos dados obtidos experimentalmente, a redução da acidez trocável como Al<sup>3+</sup> foi de 0,95 cmol.dm<sup>-3</sup> para 0,12 cmol.dm<sup>-3</sup>.

Os resultados do comportamento da acidez trocável, expressa como Al<sup>3+</sup>, e da acidez potencial em função da dosagem de aplicação dos diferentes lodos estudados se encontram representados nos gráficos das Figuras 6.8 e 6.9.

**Figura 6.8 - Variação do teor de alumínio trocável em função da dosagem dos resíduos**



Fonte: O autor (2017).

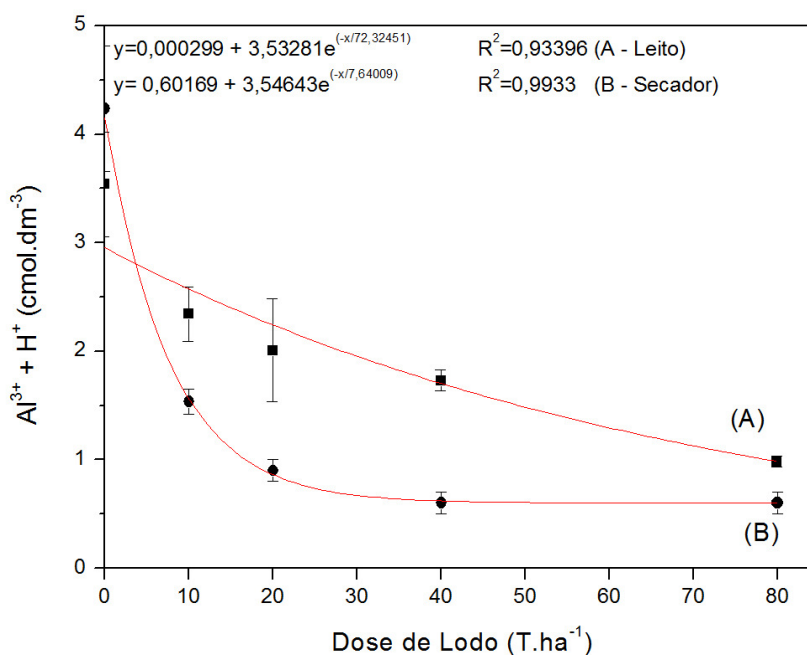
A diminuição da acidez trocável nas parcelas dos tratamentos se dá pela precipitação do  $Al^{3+}$  sob a forma do seu hidróxido insolúvel,  $Al(OH)_3$  (GUIMARÃES et al., 2012), que ocorre em pH 5,5. Contudo, observando-se os resultados expressos na Figura 6.8 e relacionando-os com os demonstrados na Figura 6.7, seria de se esperar também que em qualquer dosagem de lodo obtido em leito de secagem não fosse detectada a presença de acidez trocável, uma vez que para qualquer dosagem deste lodo o pH ficou também acima de 5,5. Contudo o método aplicado para determinação da acidez trocável como  $Al^{3+}$  se dá por titulação ácido-base da amostra, com utilização do indicador fenolftaleína, que tem seu ponto de viragem em torno de pH 8,2 (TEDESCO et al., 1995). Assim fica explicada a ocorrência de acidez trocável mesmo em valores de pH acima de 5,5, já que os componentes ácidos extraíveis do solo são todos determinados conjuntamente e expressos como íon  $Al^{3+}$ .

Os resultados obtidos concordam com aqueles apresentados pelos outros autores que utilizaram resíduos com características alcalinas já citados, como Guimarães et al. (2012) e Branco et al. (2013), que observaram redução tanto da acidez trocável quanto da potencial do solo. Todavia, em resíduo que apresentou menor potencial de correção de acidez e aumento de pH, como demonstrado por Trannin, Siqueira e Moreira (2008) para resíduo da indústria de PET, o alumínio trocável não sofreu alteração em comparação ao caso controle.



A acidez potencial, a exemplo do que foi verificado para a acidez trocável, foi também mais influenciada pela adição do lodo seco em secador térmico que pelo lodo de leito de secagem, demonstrando que o primeiro possui maior potencial para neutralizar os íons  $H^+$  que se encontram adsorvidos na superfície das partículas negativamente carregadas no solo, conforme demonstrado na Figura 6.9.

**Figura 6.9 - Variação da acidez potencial em função da dosagem dos resíduos**

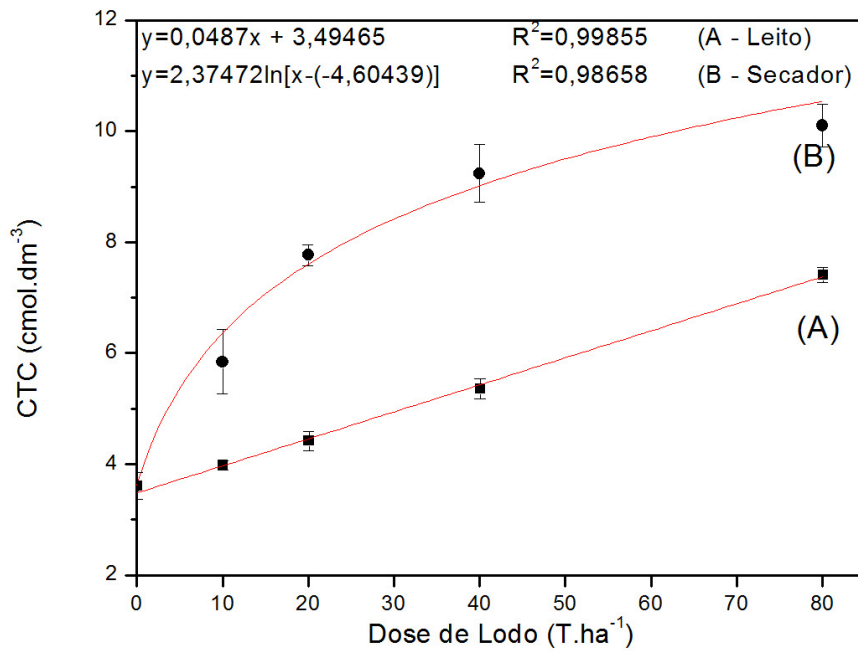


Fonte: O autor (2017).

A análise estatística dos dados mostrou que houve interação entre os fatores estudados e que para todas as doses estudadas o lodo obtido no secador térmico apresentou maior diminuição da acidez potencial do solo, com diferença significativa estatisticamente ao nível de 5%, pela aplicação do teste de Tukey. Todavia, novamente considerando as dosagens críticas observadas em relação ao aumento de pH do solo, para o lodo de secador (dosagem crítica de 11,3 T.ha<sup>-1</sup>) a diminuição da acidez potencial foi de 4,23 cmol.dm<sup>-3</sup> para 1,41 cmol.dm<sup>-3</sup> enquanto o lodo obtido em leito de secagem (dosagem crítica de 64,6 T.ha<sup>-1</sup>) a diminuição foi para 1,45 cmol.dm<sup>-3</sup>, apresentando valores muito parecidos entre si, conforme demonstrado pela análise de regressão.

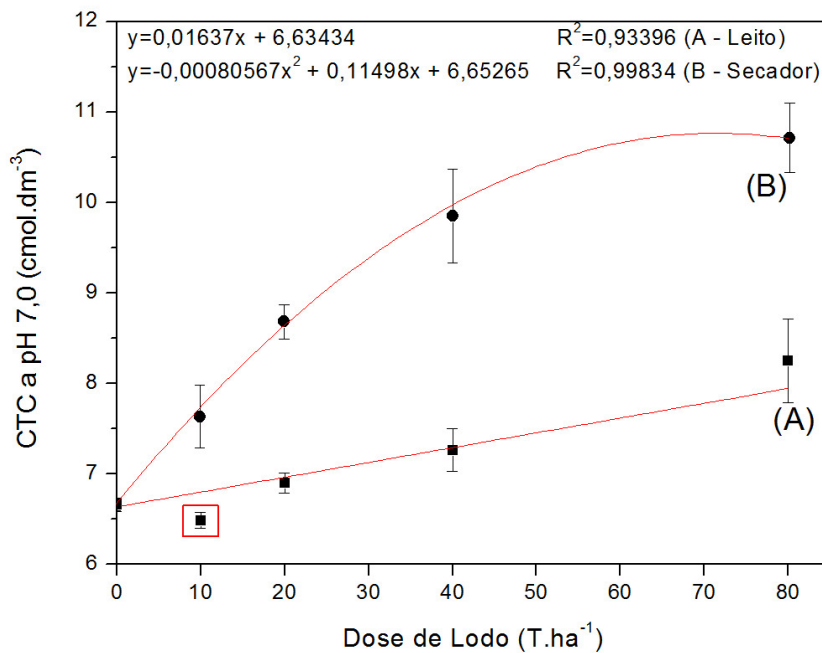
A exemplo dos demais parâmetros analisados, a CTC, tanto efetiva como a pH 7,0 foram mais afetadas pela aplicação do lodo obtido por processo de secagem térmica. As Figuras 6.10 e 6.11 demonstram estas diferenças.

**Figura 6.10 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a CTC efetiva em função da dose**



Fonte: O autor (2017).

**Figura 6.11 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a CTC a pH 7,0 em função da dose**



Fonte: O autor (2017).

Tanto para a CTC efetiva quanto para a CTC a pH 7,0, observou-se interação entre os fatores estudados (tipo de lodo e dose de aplicação) na qual houve diferença estatisticamente significativa entre os resultados dos dois tipos de lodo em todas as doses estudadas, com o lodo obtido em secador apresentando valores maiores. Contudo, observa-se que o incremento das CTCs em função das doses não se deu de forma igual para os dois lodos sendo que para o lodo obtido por secagem em leito observou-se relação linear entre as CTCs e a dosagem, o que não foi observado para o lodo obtido por secagem térmica.

Na análise de regressão, para melhor ajuste da reta, desconsiderou-se o valor de CTC a pH 7,0 obtido com a dosagem de 10 T.ha<sup>-1</sup> para o lodo obtido por secagem em leito. Na sua dosagem crítica em virtude do aumento de pH, o lodo obtido por secagem térmica aumentou o valor da CTC efetiva de 3,61 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 6,57 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup>, enquanto o lodo obtido por secagem em leito aumentou para 6,64 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup>. Já a CTC a pH 7,0 foi elevada pelo lodo obtido por secagem térmica de 6,65 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> para 7,85 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> e para 7,69 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> pelo lodo de leito de secagem nas doses críticas, ambos os parâmetros sendo avaliados com base nos resultados das regressões aplicadas aos dados experimentais.

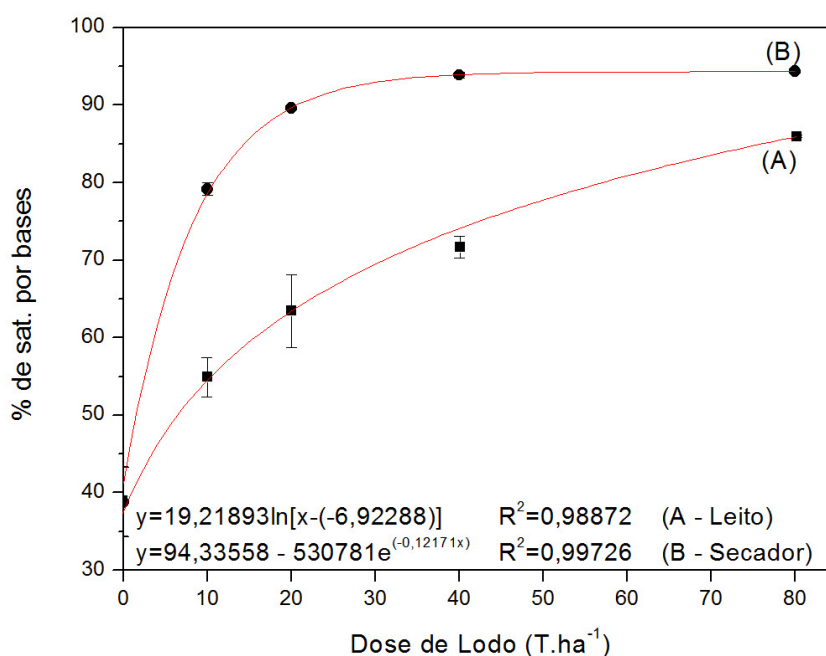
Autores como Rezig, Elhadi e Mubarak (2012) observaram, em experimento a campo, aumento da CTC efetiva de solo no qual se aplicou lodo de esgoto por dois anos consecutivos de 19,15 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> de solo para 30,45 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> na camada de 0-20 cm com dosagem de 10 T.ha<sup>-1</sup>. Kabirinejad e Hoodaji (2012) também observaram aumento na CTC efetiva de 15,8 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> para 18,3 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> com dose de 50 T.ha<sup>-1</sup> em experimento conduzido em casa de vegetação. Junio et al. (2015) observaram aumento da CTC a pH 7,0 na camada 0-10 cm em solo tratado com composto obtido a partir de lodo de esgoto em experimento de campo. Na dosagem mais alta testada, 71,43 T.ha<sup>-1</sup>, observaram CTC a pH 7,0 de 12,92 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> contra 10,40 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> na prova testemunha. No que diz respeito a resíduos de origem industrial, Trannin, Siqueira e Moreira (2008) observaram aumento tanto da CTC efetiva quanto da CTC a pH 7,0 para solo tratado com resíduo do tratamento de efluente de produção de resinas PET, por dois anos em experimento a campo. A CTC efetiva foi aumentada de 3,7 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> para 6,6 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> e a CTC a pH 7,0 foi aumentada de 7,0 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> para 10,1 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-1</sup> da parcela controle para a mais alta dosagem testada, de 24 T.ha<sup>-1</sup> de resíduo.

A maior influência do lodo obtido em secador térmico se deve, mais uma vez, à adição de cal durante o processo de secagem, o que aumenta a disponibilidade de íons cálcio de magnésio para troca com a solução extratora, uma vez que no cálculo da CTC efetiva se consideram os teores de Ca, Mg, K, Na, Al e Mn (TEDESCO et al., 1995). A CTC a pH 7,0 leva ainda em consideração a presença dos íons H<sup>+</sup> presentes no solo ou adicionados, por

exemplo, pela adubação com resíduos orgânicos. Maiores valores de CTC a pH 7,0 no solo significam maiores capacidades de tamponamento dos mesmos, tornando-os menos sujeitos à variações bruscas de pH (EMBRAPA, 2010; GUIMARÃES et al., 2012).

A saturação por bases é demonstrada na Figura 6.12 e representa o percentual dos sítios negativamente carregados das partículas minerais ou material orgânico que forma o solo que se encontram ocupados por cátions ditos básicos, como cálcio, magnésio, sódio e potássio. A faixa de saturação por bases do solo para boa produtividade da maioria das culturas se situa entre 50 e 80% (EMBRAPA, 2010).

**Figura 6.12 - Influência da aplicação dos resíduos sobre a saturação por bases em função da dose**



Fonte: O autor (2017).

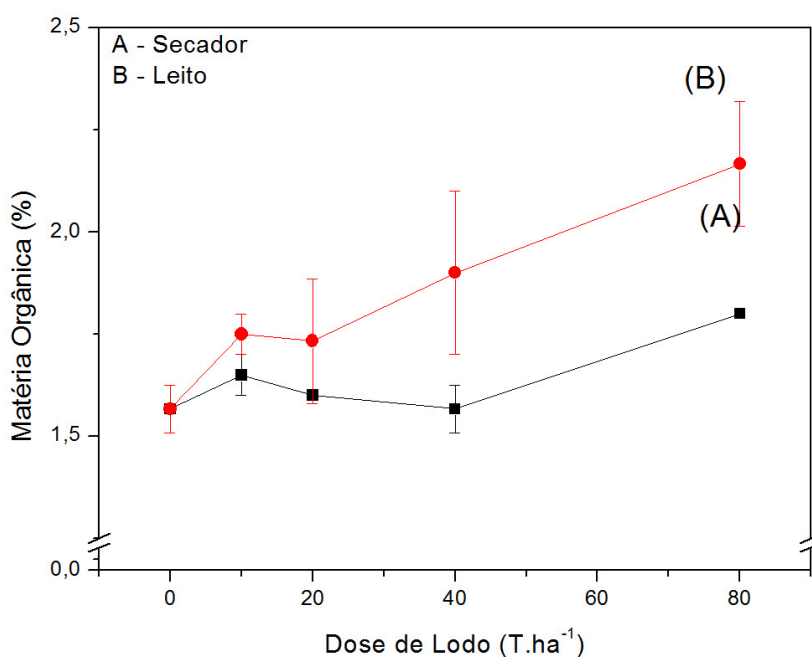
Pode-se observar que o lodo obtido de secador térmico atingiu saturação por bases próximo ou acima de 90% já com a dose de 20 T.ha<sup>-1</sup>, significando que praticamente todos sítios aptos a adsorverem cargas positivas no solo estão ocupados por íons básicos. Conforme demonstrado anteriormente, o lodo tratado com cal apresentou maior potencial de elevação do pH do solo uma vez que o óxido de cálcio ou de magnésio em contato com a umidade do solo gera o respectivo hidróxido destes metais. A formação destes hidróxidos possibilita a neutralização tanto da acidez representada pelo alumínio trocável, gerando Al(OH)<sub>3</sub> precipitado, quanto da acidez potencial, representada pelos íons H<sup>+</sup> adsorvidos aos argilo

minerais e à fração orgânica do solo. Com estas duas espécies neutralizadas, todos os sítios negativos ficam disponíveis para interação com os cátions básicos presentes no resíduo adicionado. Como o lodo obtido de leito de secagem não possui tanto potencial de neutralização de acidez, a saturação por bases deste resíduo é menor, tanto pela menor quantidade destes íons no próprio resíduo quanto pela sua menor capacidade de neutralizar as diferentes formas de acidez presentes no solo.

A análise dos dados demonstrou, uma vez mais, interação entre os fatores estudados (tipo de lodo e dose de aplicação) e que o lodo do secador térmico obteve resultados estatisticamente maiores em todas as dosagens estudadas, com diferença estatisticamente significativa pela comparação das médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A Figura 6.13 apresenta os resultados para o incremento dos teores de matéria orgânica em função das dosagens de ambos os lodos utilizados no estudo.

**Figura 6.13 - Teores de matéria orgânica em função do tipo de lodo e da dose aplicada**



Fonte: O autor (2017).

Os resultados obtidos apontaram que, diferentemente dos outros parâmetros, não houve interação entre os fatores estudados para o aumento do teor de matéria orgânica em função das doses dos lodos. Contudo, a análise do efeito principal dos fatores revelou que fator tipo de lodo isoladamente exerceu influência no teor de matéria orgânica, de forma que o lodo obtido por secagem em leito teve resultados estatisticamente maiores que o lodo obtido

por secagem em secador térmico, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. A justificativa para tal fato se dá uma vez que a não adição de cal ao resíduo do leite de secagem faz com que seu teor de material inorgânico seja menor que o lodo com adição de cal.

Da mesma forma, a análise do efeito principal do fator dosagem revelou que na dose de 80 T.ha<sup>-1</sup> o teor de matéria orgânica foi maior, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância, que para as outras dosagens testadas, que não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si.

#### 6.4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pode-se afirmar que o lodo obtido no tratamento de efluente de laticínios com uso de tanino como coagulante não causou aumento significativo no teor dos contaminantes os quais se avaliaram nos ensaios de lixiviação, não importando o processo de secagem pelo qual o mesmo tenha sido obtido. Além disso, os valores encontrados para fenol e cloreto não atingiram os limites críticos para potabilidade estabelecidos por organismos internacionais. Já o nitrato foi lixiviado em níveis superiores aos estabelecidos como seguros, inclusive na prova em branco.

Já no caso dos atributos químicos de fertilidade do solo aos quais os mesmos foram aplicados, o lodo obtido pelo processo de secagem térmica apresentou maior potencial para neutralização da acidez e incremento da CTC do solo, em comparação àquele obtido por secagem em leite, o que foi atribuído à adição de cal ao mesmo durante o processamento. Todavia, as dosagens a serem aplicadas devem respeitar o aumento máximo do pH do solo de aplicação, que não deve ficar acima de 7,0 após a aplicação dos lodos. Nesta ótica, a dosagem máxima que pode ser aplicada de lodo obtido por secagem térmica encontrada foi muito menor que a observada para o lodo obtido em leite de secagem: 11,3 T.ha<sup>-1</sup> para o primeiro e 64,6 T.ha<sup>-1</sup> para o segundo.

Conclui-se portanto, e com base nos resultados obtidos, que a utilização deste resíduo na agricultura pode ser considerada uma boa opção, tendo em vista seu bom potencial para correção de acidez presente no solo e disponibilização de nutrientes, e o fato de não liberar ao ambiente quantidades significativas de poluentes que possam provocar a sua contaminação ou causar riscos à saúde da coletividade.

## REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A. et al. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. **Chemosphere**, v. 85, p. 1318–1324, 2011.
- ADHIKARI, K.; PAL, S.; CHAKRABORTY, B. Assessment of phenol infiltration resilience in soil media by HYDRUS-1D transport model for a waste discharge site. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 6417–6432, 2014.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th. ed. Washington, D.C.: APHA, 2012.
- BORTOLINI, D. **Estimativa da retenção e disponibilidade de água em solos de santa catarina**. 2016. 211f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2016.
- BRANCO, S. B. et al. Atributos químicos do solo e lixiviação de compostos fenólicos após adição de resíduo sólido alcalino. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 543–550, 2013.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 375 , de 29 de Agosto de 2006**. Diário Oficial da União nº 167. Brasília, DF, 29 de Agosto de 2006.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. **Portaria 2.914, de 12 de Dezembro de 2011**. Diário Oficial da União nº 239. Brasília, DF, 14 de Dezembro de 2011.
- COSTA, A. L. da et al. Lixiviação de nitrogênio e fósforo em solos tratados com lodo de esgoto e água residuária de suinocultura. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 57, n. 4, p. 396–406, 2014.
- DAHLIN, A. S. et al. Soil amendment affects Cd uptake by wheat — are we underestimating the risks from chloride inputs? **Science of the Total Environment**, v. 554–555, p. 349–357, 2016.
- DELIN, S.; STENBERG, M. Effect of nitrogen fertilization on nitrate leaching in relation to grain yield response on loamy sand in Sweden. **European Journal of Agronomy**, v. 52, p. 291–296, 2014.
- DOLATTO, R. G. **Estudo da interação de compostos fenólicos de interesse ambiental com solo**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- \_\_\_\_\_. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: EMBRAPA Monitoramento por Satélite, 2010. 26p.

GHIMIRE, A.; SEN, R.; ANNACHHATRE, A. P. Biosolid Management Options in Cassava Starch Industries of Thailand□: Present Practice and Future Possibilities. **Procedia Chemistry**, v. 14, p. 66–75, 2015.

GRINHUT, T.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. **Fungal biology Reviews**, v. 21, p. 179–189, 2007.

GUIMARÃES, R. de C. M. et al. Chemical properties of soils treated with biological sludge from gelatin industry. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 36, p. 653–660, 2012.

JUNIO, G. R. Z. et al. Attributes of the soil fertilized with sewage sludge and calcium and magnesium silicate. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 11, p. 1107–1113, 2015.

KABIRINEJAD, S.; HOODAJI, M. The effects of biosolid application on soil chemical properties and Zea mays nutrition. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 1, n. 4, p. 1–5, 2012.

KINCAID, D. W.; FINDLAY, S. E. G. Sources of Elevated Chloride in Local Streams: Groundwater and Soils as Potential Reservoirs. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 203, p. 335–342, 2009.

KNOWLES, O. A. et al. Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 3206–3210, 2011.

KÖHLER, K.; DUYNISVELD, W. H. M.; BÖTTCHER, J. Nitrogen fertilization and nitrate leaching into groundwater on arable sandy soils. **Journal of plant nutrition and soil science**, v. 169, p. 185–195, 2006.

LU, Q.; HE, Z. L.; STOFFELLA, P. J. Land Application of Biosolids in the USA□: A Review. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2012, 2012.

LUNA, N. R. DE S. et al. Dinâmica do nitrato e cloreto no solo e a qualidade das águas subterrâneas do distrito de irrigação Baixo Acaraú , CE. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 7, n. 1, p. 53–62, 2013.

MACIEL, T. M. S.; ALVES, M. C.; SILVA, F. C. Atributos químicos da solução e do solo após aplicação de resíduo da extração de celulose. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 84–90, 2015.

ÖBERG, G. Chloride and Organic Chlorine in Soil. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 26, n. 3, p. 137–144, 1998.

PRICE, G. W. et al. Long-term influences on nitrogen dynamics and pH in an acidic sandy soil after single and multi-year applications of alkaline treated biosolids. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 208, p. 1–11, 2015.

REZIG, A. M. R.; ELHADI, E. A.; MUBARAK, A. R. Effect of incorporation of some wastes on a wheat-guar rotation system on soil physical and chemical properties.



**International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 1, p. 1–15, 2012.

SMITH, D. C.; SACKS, J.; SENIOR, E. Irrigation of soil with synthetic landfill leachate - speciation and distribution of selected pollutants. **Environmental pollution**, v. 106, p. 429–441, 1999.

SOUZA, P. F. DE et al. Growth of eucalyptus rooted cuttings in toxic organic waste compost of textile industry. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 9, p. 829–834, 2015.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2. ed. rev. ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos UFRGS, 1995. 174p.

TEIXEIRA, L. A. J. et al. Biosolids Application on Banana Production □: Soil Chemical Properties and Plant Nutrition. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2011, 2011.

TOLEDO, F. H. S. F. de et al. Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 711–716, 2015.

TRANNIN, I. C. D. B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. DE S. Avaliação agronômica de um bio sólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 3, p. 261–269, 2005.

\_\_\_\_\_. Características biológicas do solo indicadoras de qualidade após dois anos de aplicação de bio sólido industrial e cultivo de milho. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 31, p. 1173–1184, 2007.

\_\_\_\_\_. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com bio sólido industrial e cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 223–230, 2008.

UNITED STATES - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **CFR 40 Part 503 - Standards for the use or disposal of sewage sludge**. USA, Washington, DC: US-EPA, 1993.

\_\_\_\_\_. **Edition of the drinking water standards and health advisories**. USA, Washington, DC: US-EPA, 2012.

VEIZAGA, E. A.; RODRÍGUEZ, L.; OCAMPO, C. J. Water and chloride transport in a fine-textured soil in a feedlot pen. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 182, p. 91–103, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva, Switzerland: WHO, 2011.

YAGER, T. J. B. et al. Dissipation of contaminants of emerging concern in biosolids applied to nonirrigated farmland in eastern Colorado. **Journal of the americas water resources association**, v. 50, n. 2, p. 343–357, 2014.

ZARABI, M.; JALALI, M. Leaching of nitrogen from calcareous soils in western Iran: a soil

leaching column study. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 7607–7622, 2012.

## 7 CONCLUSÃO GERAL

Com a realização deste trabalho foi possível concluir que:

- Existem falhas na gestão dos aspectos ambientais das empresas de laticínios da região em que este trabalho foi executado (Vale do Rio Braço do Norte);
- O tanino é uma boa alternativa para a coagulação e floculação de efluentes da indústria de laticínios por apresentar resultados estatisticamente iguais aos obtidos pela utilização de um coagulante tradicional a base de alumínio (PAC), com vantagens como menor consumo de alcalinidade;
- O lodo obtido com a utilização do tanino como coagulante apresentou solubilização de algumas espécies poluentes acima dos níveis considerados seguros para água de consumo humano no ensaio de solubilização conforme a ABNT 10006/2004. Contudo, quando da sua aplicação no solo, o mesmo não elevou significativamente os montantes lixiviados destes poluentes em comparação com a prova em branco;
- O lodo de flotação utilizando tanino como coagulante apresentou bom potencial para aproveitamento agrícola, contudo devem ser respeitados os limites para aplicação no solo, visando à manutenção das suas características de fertilidade.

Além das conclusões as quais foi possível chegar com a realização deste trabalho, e dada a importância do tema e a quantidade e complexidade dos fatores a serem avaliados para que se busque a viabilização do uso de resíduos oriundos do tratamento de efluentes de laticínios no condicionamento agrícola, tem-se a necessidade da avaliação da influência da aplicação deste tipo de resíduo sobre outros atributos do solo. Uma sugestão para futuros trabalhos seria avaliar os efeitos da aplicação deste resíduo sobre os indicadores microbiológicos do solo, como atividade enzimática, e também sobre a produtividade de diferentes culturas. Assim ficará mais clara a viabilidade ou não do seu uso na agricultura.