

**Tratamento de efluentes líquidos de laticínios empregando adsorvente neutro de espuma de poliuretano****Treatment of liquid effluents from dairy products using a neutral polyurethane foam adsorber**

Recebimento dos originais: 12/01/2019

Aceitação para publicação: 15/02/2019

**Gabrielle Oriente Menezes**

Engenheira Ambiental. Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Escola Politécnica USP

Instituição: Universidade de São Paulo

Endereço: Av. Prof. Luciano Gualberto, 380 – Butantã, São Paulo - SP, Brasil

E-mail: gabih.menezes@hotmail.com

**Rosane Freire Boina**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Química e Bioquímica.

Endereço: Rua Roberto Simonsen, 305 – Centro Educacional, Presidente Prudente - SP, Brasil

E-mail: rosane.freire@unesp.br

**Bianca de Paula Ramos**

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Endereço: Rua Roberto Simonsen, 305 – Centro Educacional, Presidente Prudente - SP, Brasil

E-mail: bia.raamos@hotmail.com

**Murillo da Silva Paiano**

Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituição: Centro Universitário Antonio Eufrásio de Toledo de Presidente Prudente

Endereço: Praça Raul Furquim, 09 - Pq. Furquim, Presidente Prudente – SP, Brasil

E-mail: murillopaiano@toledoprudente.edu.br

**RESUMO**

O objetivo do presente trabalho foi estudar a capacidade de um material adsorvente neutro, produzido a partir de espumas de poliuretano, ativado com glutaraldeído e contendo ácidos graxos imobilizados em superfície, para reduzir a carga orgânica de efluentes de laticínio. O adsorvente produzido foi caracterizado quanto ao teor de nitrogênio em sua estrutura química (4,66%) e quanto à imobilização de ácidos graxos em superfície por cromatografia gasosa (ácido palmítico - 0,27%; ácido esteárico - 0,55%; ácido oleico - 0,76%; ácido linoleico - 2,15%; e, ácido linolênico - 0,11%). Para a análise de capacidade de adsorção da matéria orgânica, foi empacotada uma coluna de vidro 5,0 g da espuma ativada sendo eluído através dessa o efluente de laticínio sintético (500mg L<sup>-1</sup>). Com o tratamento, a capacidade máxima de adsorção foi de 73,39 mg g<sup>-1</sup> aos 5 minutos de ensaio. Aos 40 minutos observou-se que adsorvente neutro se equilibra na adsorção de 20 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Espuma, laticínio, adsorção.

## ABSTRACT

The objective of the present work was to study the ability of a neutral adsorbent material, produced from polyurethane foams, activated with glutaraldehyde and containing surface immobilized fatty acids, to reduce the organic load of dairy effluents. The adsorbent produced was characterized by the nitrogen content in its chemical structure (4.66%) and the surface immobilization of fatty acids by gas chromatography (palmitic acid - 0.27%, stearic acid - 0.55%; oleic acid - 0.76%, linoleic acid - 2.15%, and linolenic acid - 0.11%). For the analysis of the adsorption capacity of the organic matter, a glass column 5.0 g of the activated foam was packed and the synthetic dairy effluent (500 mg L<sup>-1</sup>) was eluted therefrom. With the treatment, the maximum adsorption capacity was 73.39 mg g<sup>-1</sup> at 5 minutes of assay. At 40 minutes it was observed that neutral adsorbent equilibrates at the adsorption of 20 mg g<sup>-1</sup>.

**Key words:** Foaming, dairy, adsorption.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios impacta o ambiente de diversas maneiras, em especial, com seu efluente líquido. Da Silva (2011) relata que uma fábrica, com produção média de 300.000 litros de soro de leite por dia, polui o equivalente a uma cidade com 150.000 habitantes. O autor também compara ao esgoto doméstico, o qual polui 100 vezes menos do que o efluente líquido de laticínios.

Em paralelo, outro problema ambiental ocorre devido à destinação inadequada do óleo de cozinha usado. Grande parte é descartada nas redes coletoras de esgoto sanitário, aumentando a carga poluente nos corpos d'água ou até mesmo o aumento em até 45% nos custos de tratamento nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), (BIODIESEL, 2008). Cada litro de óleo lançado no meio ambiente pode contaminar cerca de 1.000.000 litros de água limpa, o equivalente ao consumo de um ser humano por 14 anos (DOS SANTOS, 2013).

Concomitantemente, as espumas de poliuretano também trazem problemas no ambiente por serem altamente estáveis, não se degradando facilmente no meio. Quimicamente, podem ser definidas como uma classe de polímeros, produzidas a partir da reação de adição entre um isocianato e um composto que possui hidrogênio ativo, responsável pela formação do grupamento poliuretano e pode ser considerada como a reação de propagação da cadeia poliuretânica, (SOARES 2012).

Em face às três problemáticas apresentadas, esse trabalho focou seus esforços na produção de um novo adsorvente, obtido a partir de espumas de poliuretano ativadas com glutaraldeído e contendo ácidos graxos imobilizados em superfície, provenientes da transesterificação de óleo de fritura, visando reduzir, por meio da adsorção, a carga orgânica de efluentes de laticínio. A finalidade do presente trabalho foi propor um tratamento de baixo custo e de alta eficiência para controle da carga orgânica de efluentes de laticínio.

## 2 METODOLOGIA

A espuma de poliuretano (PU) foi picada em pedaços com dimensões de 1,0 cm<sup>3</sup>, seguido por lavagem com metanol e água destilada. Com o material seco, foi determinado o teor de nitrogênio para se conhecer o número de sítios ativos presentes, a fim de quantificar as quantidades molares dos reagentes adicionados. A determinação de nitrogênio foi realizada empregando o processo Kjeldahl, conforme AOAC (1997). Para ativação com glutaraldeído, foram adicionados a 20 g da espuma de PU 1.000 mL de uma solução de ácido clorídrico 3,0 mol L<sup>-1</sup>, contendo 25,0 mL de glutaraldeído. Esta mistura foi mantida sob agitação mecânica a uma temperatura de 70°C por 60 minutos. A espuma obtida foi lavada com água destilada, até obter pH neutro, seguido de lavagem com metanol. O material obtido foi seco comprimindo-o entre papéis de filtro.

Paralelamente, foi realizada a transesterificação do óleo de fritura com etanolamina e, para isso, foram misturados 25 mL de óleo de fritura a 60 mL de etanolamina contendo 0,5% de hidróxido de sódio dissolvido. O sistema foi mantido em refluxo a 110°C e agitação mecânica por 30 minutos. Após resfriamento, foi adicionado lentamente 85 mL de ácido clorídrico concentrado. O produto obtido foi filtrado e lavado com água até pH neutro.

Na preparação do adsorvente neutro contendo ácidos graxos, foram empregados 10g da espuma ativada seguido pela adição de 100 mL de uma solução composta por 70 mL de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 30 mL de etanol contendo 5,0 g do produto obtido na transesterificação. A mistura foi mantida sob aquecimento a 60°C e agitação mecânica por 30 minutos. Após, a espuma foi filtrada a quente e o produto obtido lavado com água destilada e metanol. Com o material seco, determinaram-se o teor de nitrogênio empregando o processo de digestão de Kjeldahl, (AOAC, 1997) e o teor ácidos graxos por cromatografia gasosa.

Os ensaios de adsorção foram desenvolvidos em coluna de vidro (1,2 x 25 cm), contendo 5 g do adsorvente neutro e eluído sobre esse, a uma vazão de 2 mL min<sup>-1</sup>, volumes do efluente sintético de laticínio (500 mg L<sup>-1</sup>), produzido segundo Costa e Silva (2013). As alíquotas do efluente tratado foram retiradas entre 5 e 120 minutos. Os testes foram realizados em duplicata, tendo a prova em branco com água destilada. A determinação do valor de concentração da carga orgânica foi feita por meio da análise da demanda química de oxigênio (DQO), conforme APHA (2008). O comportamento dinâmico e a eficiência da coluna de leito fixo foram descritos em termos da concentração efluente/afluente *versus* tempo. Para a análise da capacidade de adsorção foi utilizado a taxa de adsorção por unidade de massa ( $q - \text{mg g}^{-1}$ ) (Equação 1), em função do tempo de contato.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

(1)

Em que:  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  a concentração final ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume (mL) e  $m$  a massa (g).

### 3 RESULTADOS OBTIDOS

Com a realização do processo para determinação de teor de nitrogênio elementar, constatou-se que a espuma de poliuretano apresentava 3,59% (m/m) e a espuma neutra 4,66% (m/m). O aumento do teor de nitrogênio observado na espuma neutra se deve ao fato da imobilização do éster obtido com a reação de transesterificação entre o óleo de soja e a etanolamina. Para conhecimento dos ácidos presentes na superfície da espuma, a cromatografia gasosa mostrou que houve a imobilização do ácido palmítico (0,27%), ácido esteárico (0,55%), ácido oleico (0,76%), ácido linoleico (2,15%) e ácido linolênico (0,11%).

A capacidade máxima de adsorção obtida no tratamento para o adsorvente neutro foi de 73,39  $\text{mg g}^{-1}$  aos 5 minutos de ensaio. Aos 40 minutos observou-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio, do adsorvente neutro, foi de 20  $\text{mg g}^{-1}$ . Ferreira (2007) obteve uma adsorção máxima de 7,52  $\text{mg g}^{-1}$  de soro de leite em argila esmectítica. Borges et. al. (2015) obtiveram um valor de 19,25  $\text{mg g}^{-1}$  ao tratar soro de leite utilizando o caroço do cajá como adsorvente. Logo, os resultados aqui apresentados são muito promissores.

Para atender as condições de lançamento do efluente tratado nos corpos receptores segundo a Resolução CONAMA nº 430/2011, seria necessário aumentar a massa do adsorvente de 5g para 20g. Para uma melhor análise, a Figura 1 apresenta o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo.

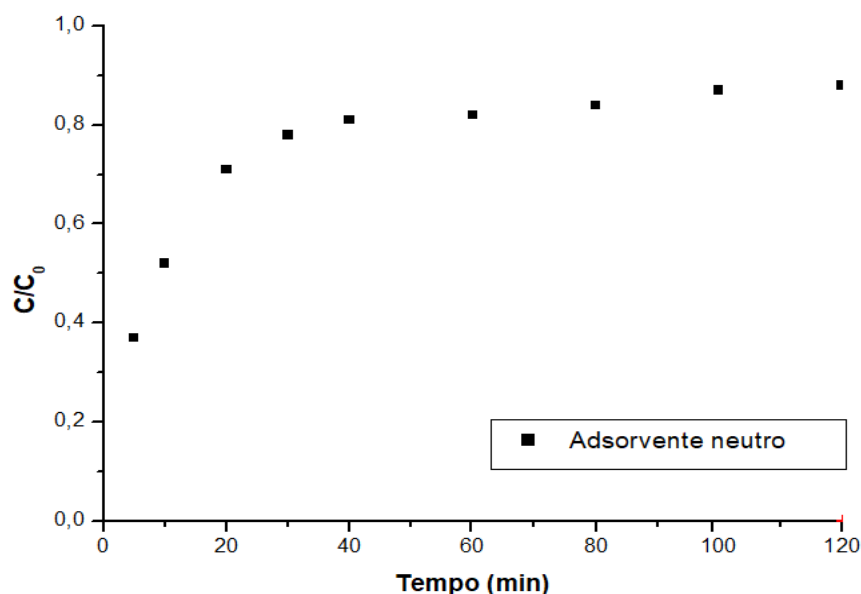


Figura 1 - Adsorção de efluente de laticínio em espuma de PU ativada: ensaio em coluna.

#### 4 CONCLUSÃO

A metodologia proposta para a preparação do novo adsorvente mostrou-se apropriada, empregando o ácido clorídrico como catalisador e glutaraldeído como grupo ativador da espuma, imobilizando os grupos orgânicos sobre a superfície do poliuretano, comprovada pelo aumento dos teores de nitrogênio que variaram entre 3,59% e 4,66% para a espuma e o adsorvente neutro, respectivamente, e pela análise dos picos do cromatograma da espuma neutra.

Quanto ao processo adsortivo em relação ao adsorvente neutro, verificou-se que o equilíbrio ocorreu na adsorção de 20 mg g<sup>-1</sup> após 40 minutos. Com esse estudo, espera-se de alguma forma ter contribuído para a redução das cargas orgânicas lançadas pelo setor laticinista, aliando assim, o desenvolvimento sustentável e econômico a partir do uso do referido resíduo no tratamento de águas residuais com carga orgânica.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro concedido (Processo 2015/14944-6).

#### REFERÊNCIAS

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry, *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry*, v. 1-2, 16ª edição, 1997.

APHA. American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, D.C, 1998.

BIODIESEL. *Reciclagem de óleo de cozinha*, Resolução nº 275, de 25 de abril de 2001 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

BORGES JF, MONTEIRO KA, OLIVEIRA TP, BRITO MJP, VELOSO CM, SILVA TB, *Adsorção de  $\alpha$ -lactoglobulina do soro de leite em carvão ativado obtido a partir do caroço de cajá*. In: XXXVII NEMP - Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2015, São Carlos.

COSTA e SILVA LV, ANDRADE MV, RODRIGUES K, MARINHO G, Tratamento de efluente sintético de laticínio em reatores em batelada inoculados com *Aspergillus niger* AN400. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 4, 2013.

DA SILVA DJP, *Resíduos na indústria de laticínios*. Departamento de Tecnologias de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2011.

DOS SANTOS AD, DE OLIVEIRA EMFB, RAMOS JMC, VARGAS NC, BRANDÃO JA, BRUTTI CEQ, Destino dos resíduos de óleos de cozinha no bairro Buritis Boa Vista/PR. *Boa Vista*, n. 1. Boa Vista, 2013.

FERREIRA ICS, *Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

SOARES MS, *Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel*. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena.