



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ALCALINA DA GORDURA
SOBRE A BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE
SORO DE QUEIJO**

Maria Clara Machado Alessi

Uberlândia - MG

2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ALCALINA DA GORDURA SOBRE A BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE SORO DE QUEIJO

Maria Clara Machado Alessi

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química, área de concentração em
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos
Químicos.**

Uberlândia - MG

2005

A372a Alessi, Maria Clara Machado, 1979-

Avaliação de hidrólise alcalina da gordura sobre a biodegradação anaeróbia de soro de queijo / Maria Clara Machado Alessi. - Uberlândia, 2005.

69f. : il.

Orientador: Eloizio Júlio Ribeiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Hidrólise -Teses. 2. Soro do leite - Teses. 3. Biodegradação - Teses. 4. Bioreatores. 5. Óleos e gorduras - Teses. I. Ribeiro, Eloizio Júlio. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

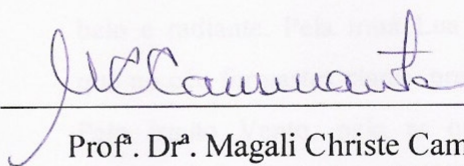
CDU: 66.094.941 (043.3)

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA, EM 26/08/2005.

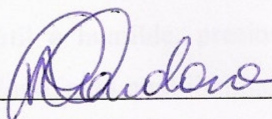
BANCA EXAMINADORA:



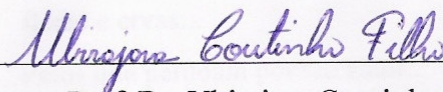
Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Profª. Drª. Magali Christe Cammarota
Co-orientadora (UFRJ)



Profª. Drª. Vicelma Luiz Cardoso
(PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(FEQU/UFU)

“Louvado seja, meu Senhor, com todas as Tuas criaturas. Especialmente o irmão Sol, que clareia o dia e com sua luz nos ilumina. Ele é belo e radiante. Pela irmã Lua e as Estrelas, que no céu formastes claras, preciosas e belas. Pelo irmão Vento, pelo ar ou neblina, ou sereno e de todo tempo pelo qual as Tuas criaturas dais sustento. Pela irmã Água, que é muito útil e humilde, preciosa e casta. Pelo irmão Fogo, pelo qual iluminas a noite, e ele é belo e jucundo, vigoroso e forte. Pela nossa irmã e mãe Terra, que nos sustenta e nos governa, e produz frutos diversos, e coloridas flores e ervas...

Pelos que perdoam por teu amor...

Bem aventurados os que sustentam a paz....”

Dedico este trabalho aos meus pais, João Batista e Maria Conceição, pelo amor, carinho e incentivo que me deram confiança e tranquilidade, nesta realização pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar força, coragem, sabedoria e entusiasmo para seguir em frente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro, por sua confiança, amizade, compreensão, paciência e apoio. À minha co-orientadora Prof^a. Dra Magali Christe Cammarota por me receber em seu Laboratório, pelas diretrizes seguras, pela orientação, apoio, amizade, profissionalismo e companheirismo.

Aos meus irmãos, Flávio, Pedro e Rodrigo, pelo carinho e apoio durante todo o trabalho.

Ao Aécio, meu namorado, pelo amor, estímulo e compreensão.

Aos meus padrinhos, Ricardo e Emília, pela hospedagem, paciência, carinho e confiança durante o período que passei no Rio de Janeiro.

Aos companheiros e novos amigos, Gisele, Suzana, Andréia, Alessandra, José Carlos, Angela, Sandro, Larissa, que me acolheram no Laboratório de Tecnologia Ambiental, EQ/UFRJ, e estiveram ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza, no decorrer de oito meses.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UFU, pela formação profissional. Ao curso de mestrado da Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade e incentivo no meu crescimento profissional e pessoal.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

RESUMO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
<i>Abstract</i>	iv

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 3

2.1 - Introdução	3
2.2 - O soro de queijo	5
2.3 - Uso e disposição do soro	7
2.4 - O soro como poluente	9
2.5 - Tratamento anaeróbio	11
2.5.1 - Microbiologia e bioquímica do processo anaeróbio.....	14
2.5.2 - Controle da digestão anaeróbia.....	19
2.5.2.1 - Efeito da temperatura.....	20
2.5.2.2 - Efeito do pH.....	21
2.5.2.3 - Efeito de nutrientes.....	22
2.5.2.4 - Efeito da presença de compostos químicos.....	24
2.6 - Remoção de gordura	26
2.7 - Hidrólise alcalina.....	27

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... 29

3.1 - Efluente - soro de queijo.....	29
--------------------------------------	----

3.2 - Hidrólise alcalina	29
3.3 - Biodegradabilidade anaeróbia do soro de queijo.....	31
3.4 - Métodos analíticos.....	34
3.4.1- pH.....	34
3.4.2 - Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO _T e DQO _S)....	34
3.4.3 - Análise de Óleos & Graxas.....	34
3.4.4 - Análise de volume e composição de biogás	34
3.4.5 - Análise de Sólidos Voláteis Suspensos (SVS).....	35
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 - Caracterização do soro de queijo.....	36
4.2 - Hidrólise alcalina da gordura.....	36
4.3 - Biodegradabilidade anaeróbia.	40
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	52
5.1 - Conclusões	52
5.2 - Sugestões.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
ANEXOS.....	58
ANEXO 1 - Materiais e equipamentos	59
ANEXO 2 - Memória de cálculo na determinação da relação SVS : DQO.....	60
ANEXO 3 - Determinação de Óleos e Graxas.....	62
ANEXO 4 - Método de determinação de demanda química de oxigênio.....	65
ANEXO 5 - Determinação de Sólidos Voláteis Suspensos (SVS).....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbios e anaeróbios..	13
Figura 2.2 - Representação do processo de digestão anaeróbia.....	14
Figura 2.3 - Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	16
Figura 2.4 - Reação de saponificação de um triacilglicerol.....	28
Figura 4.1 - Diagrama de Pareto dos efeitos calculados a partir do planejamento experimental. x_1 : tempo de hidrólise e x_2 : concentração de NaOH.....	38
Figura 4.2 - Superfície de resposta do aumento da DQO _s em função do tempo de reação (x_1) e da concentração de NaOH (x_2).....	39
Figura 4.3-a Produção de biogás no meio de controle.....	42
Figura 4.3-b Produção de biogás no meio hidrolisado.....	42
Figura 4.4 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios sem acréscimo de gordura.....	43
Figura 4.5 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 10% do meio rico em gordura.....	43
Figura 4.6 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 30% do meio rico em gordura.....	44
Figura 4.7 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 50% do meio rico em gordura.....	44
Figura 4.8 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 70% do meio rico em gordura.....	45
Figura 4.9 - Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 100% do meio rico em gordura.....	45
Figura 4.10 - Taxa média de produção de biogás nos meios com e sem a etapa de pré-hidrólise em função da DQO inicial.....	46
Figura 4.11 - Produção máxima de biogás nos ensaios com meio controle e hidrolisado sob diferentes concentrações de gordura.....	48
Figura 4.12-a - Evolução da produção de biogás nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.....	49

Figura 4.12-b - Produção de metano nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.....	49
Figura 4.13 - Evolução do decaimento da DQO ₅ residual nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.....	50
Figura 4.14 - Taxa de produção de biogás ao longo do tempo para os meios bruto e hidrolisado, no meio contendo alto teor de gordura.....	51
Figura A.1 - Curva padrão de DQO.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção mundial de leite.....	4
Tabela 2.2 - Características microbiológicas, físicas e químicas de diferentes soros.....	6
Tabela 2.3 - Composição do leite integral, do leite desnatado e do soro.....	7
Tabela 2.4 - Vantagens e desvantagens do processo de tratamento anaeróbio de resíduos.....	12
Tabela 2.5 - Composição elementar das arqueas metanogênicas.....	23
Tabela 2.6 - Concentrações estimuladoras e inibidoras de cátions no processo anaeróbio.....	24
Tabela 2.7 - Composição média do leite de vaca.....	26
Tabela 3.1 - Variáveis independentes e níveis de variação para o planejamento experimental.....	30
Tabela 3.2 - Matriz de planejamento.....	31
Tabela 3.3 - Experimentos com concentrações crescentes de soro e gordura hidrolisada (soro hidrolisado).....	32
Tabela 3.4 - Experimentos controle com meio reconstituído e gordura não hidrolisada. (soro controle).....	33
Tabela 4.1 - Caracterização do soro <i>in natura</i>	36
Tabela 4.2 - Resultados de aumento da DQO _S obtidos nos experimentos do planejamento fatorial 3 ²	37
Tabela 4.3 - DQO _T (mg O ₂ /L), DQO _S (mg O ₂ /L) do soro reconstituído e hidrolisado a 0,1% (m/v) de NaOH, em 15 horas de hidrólise alcalina.....	40
Tabela 4.4 - Resultados de DQO, iniciais e finais, e volume de biogás (valores médios das triplicatas) nos ensaios com e sem hidrólise alcalina.....	41
Tabela 4.5 - Taxas de produção de biogás no início dos experimentos e após a fase lag intermediária.....	47

RESUMO

O soro de queijo representa o mais importante rejeito da indústria de laticínios, devido principalmente ao expressivo volume gerado. O soro é um substrato problemático sob o ponto de vista ambiental, pois apresenta elevados teores de carboidratos, proteínas e gorduras, que lhe conferem uma Demanda Química de Oxigênio cerca de cem vezes maior que a do esgoto doméstico. Uma alternativa de tratamento do mesmo seria a fermentação anaeróbia, através da qual se reduziria seu impacto poluidor, além de possibilitar a recuperação de energia do biogás formado. No entanto, a baixa taxa de biodegradação das gorduras presentes no soro dificulta o tratamento anaeróbio, reduzindo a transferência de massa, levando à perda de biomassa e até o colapso do reator. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de uma etapa preliminar de hidrólise alcalina das gorduras sobre a biodegradação anaeróbia do soro. Um planejamento experimental fatorial 3^2 , considerando-se como variáveis independentes os fatores tempo e a concentração de NaOH indicou as melhores condições de hidrólise como sendo 0,1% de NaOH, tempo de reação de 15 h a 35°C e 200 rpm. No estudo da biodegradabilidade do soro foi empregado como inóculo um lodo coletado em um reator anaeróbio de tratamento de efluentes de uma indústria alimentícia. A remoção de DQO e a produção de biogás foram monitoradas ao longo do tempo, mediante diferentes concentrações da solução de soro no meio basal. A remoção de DQO e a produção de biogás foram mais elevadas nos experimentos com a solução previamente hidrolisada, especialmente para maiores teores de solução de soro. Estes resultados mostram que a hidrólise alcalina pode ser uma alternativa no tratamento biológico de efluentes com altos teores de gordura.

Palavras-chave: hidrólise alcalina, soro de leite, gordura, biodegradação anaeróbia.

ABSTRACT

The cheese whey represents the most important reject of the industry of dairy products, mainly due to its expressive generated volume. The cheese whey is a problematic substrate under the environmental point of view, presenting high amounts of carbohydrates, proteins and fats, giving it a chemical demand of oxygen of approximately a hundred times larger than the one of the domestic waste. An alternative for its treatment would be the anaerobic fermentation, which reduces its pollutant impact, making possible even the recovery of the energy from the formed biogas. However, the low biodegradation rate of the fats in the cheese whey difficulties the anaerobic treatment, reducing the mass transfer, leading to biomass loss and to the collapse of the reactor. In this context, this work had as objective to evaluate the effect of the preliminary stage from the alkaline hydrolyses of the fats in the anaerobic biodegradation of the cheese whey. A complet experimental design, being considered as the independent variables factors as time and the concentration of NaOH indicated the best hydrolyses conditions as 0,1% of NaOH, reaction time at 15h in 35°C and 200 rpm. In the study of the biodegradability of the cheese whey was used as inoculum a sludge colleted in a anaerobic reactor from the effluents treatment of a food industry. The COD removal and the biogas production were monitored by time, in different concentrations of the cheese whey solution in the basal medium. The removal of COD and the biogas production were higher in the experiments with the previously hydrolyzed solutions, especially for larger concentrations of cheese whey. These results shows that the alkaline hydrolyzes may be an alternative in the biological treatment of effluents with high fat concentration.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A situação das águas no Brasil e no mundo é muito grave já que rios, reservatórios, praias e baías nas proximidades das maiores áreas urbanas encontram-se poluídos em decorrência do destino inadequado dado a esgotos, efluentes industriais e resíduos sólidos.

Os problemas mais graves na área de poluição dos sistemas hídricos no País podem ser assim descritos: poluição por esgotos domésticos; industrial; disposição dos resíduos sólidos; origem agrícola; accidental; eutrofização de lagos e represas; salinização de rios e açudes; por mineração e por falta de proteção dos mananciais superficiais e subterrâneos.

Os nutrientes presentes nos esgotos urbanos e nos insumos agrícolas têm, por outro lado, aumentado o problema de eutrofização de lagos, represas, estuários e baías. A eutrofização impede o aproveitamento da água para atividades de lazer e recreação onerando desta forma o custo de tratamento de água. A eutrofização também está associada a episódios recorrentes de mortandade de peixes e pode levar à produção de algas tóxicas que trazem sérios riscos à saúde humana.

Faz-se necessário, portanto, a viabilização de ações que, por um lado, atuem no equacionamento da diminuição e do controle das fontes de poluição e, por outro lado, promovam iniciativas de descontaminação dos cursos d'água.

Muitos produtos orgânicos são descartados diariamente, provenientes de esgotos domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias, produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtumes, refinarias de petróleo, entre outros.

O lançamento de compostos orgânicos em corpos receptores pode causar sérias conseqüências, como por exemplo o crescimento de bactérias oxidativas sob o aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, com conseqüente aumento do consumo de oxigênio. Um curso d'água desprovido de oxigênio dissolvido ocasiona a morte dos organismos aeróbios e praticamente impossibilita o uso de suas águas para múltiplos usos e finalidades.

Inúmeras são as indústrias com alto poder poluidor, que sem uma política adequada de racionalização de seus insumos, reaproveitamento ou descarte adequado de seus resíduos, contribuem significativamente para a destruição de ecossistemas. Dentre elas, encontram-se

os laticínios, fonte geradora de um efluente líquido altamente poluente devido a presença do soro de queijo.

O Brasil, além de ser considerado um consumidor com grande potencial de crescimento para os produtos do soro, é um país que por sua expressiva produção de queijo (625 mil toneladas em 1999), produz uma grande quantidade desta matéria-prima, que ainda é muito pouco aproveitada.

O soro de queijo é um subproduto das indústrias de laticínio que, apesar de ser altamente biodegradável, é um substrato problemático sob o ponto de vista ambiental, pois apresenta uma demanda química de oxigênio cerca de cem vezes maior que a do esgoto doméstico.

Apesar de possuir inúmeras possibilidades de reutilização, como na produção de outros queijos, bebidas lácteas, ração animal e fertilizantes entre outros, o mesmo apresenta um problema a ser ressaltado, que é a quantidade em que é produzido, pois grande parte do volume de leite nos laticínios é destinada à fabricação de queijos. Além do mais, em média, para cada quilograma de queijo produzido, 9 kilogramas de soro são gerados

Além disso, os sistemas anaeróbios encontram uma grande aplicabilidade no Brasil, devido às suas vantagens inerentes e às condições climáticas favoráveis de temperatura.

Os processos biológicos de tratamento, quando devidamente projetados e operados, mostram-se altamente eficientes na redução da carga orgânica de rejeitos industriais biodegradáveis. Dentre esses processos, destaca-se o tratamento anaeróbio que, além de possuir inúmeras vantagens em relação aos tratamentos aeróbios convencionais, produz o gás metano, que pode ser utilizado por essas indústrias como fonte geradora de energia.

Esse trabalho teve como objetivo estudar a redução da carga poluidora do soro de queijo, empregando-se primeiro uma etapa de pré-tratamento do soro pela hidrólise alcalina para solubilização das gorduras e, em seguida, uma etapa de biodegradação anaeróbia utilizando reator batelada.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- INTRODUÇÃO

Uma relação harmoniosa entre processos produtivos e a proteção do meio ambiente vão além das relações legais. Hoje ela representa uma oportunidade de negócios que elimina desperdícios, gera empregos, torna empresas mais competitivas e assegura o desenvolvimento com o uso dos recursos naturais. Assim, a utilização de tecnologias limpas vem substituir o já ultrapassado conceito de controle da poluição, exigindo mudanças nos processos e produtos de forma a evitar a geração de resíduo. O princípio da tecnologia limpa tem como objetivo a satisfação da sociedade por produtos que sejam fabricados com materiais e processos que não ofereçam risco à biodiversidade do planeta. Desta maneira, existe uma crescente preocupação para a redução do lançamento de resíduos industriais ao meio ambiente e economia no uso de materiais, água e energia (TRINDADE, 2002).

No Brasil o consumo anual de queijos é de 2,3 kg *per capita*. Este valor vem crescendo, mas ainda é pequeno quando comparado ao da Argentina ou de países europeus. O estado de Minas Gerais é o maior produtor brasileiro de queijos, com cerca de 200 t/ano, e responde pela metade do consumo nacional. A maior parte dessa produção é feita em pequenas e médias queijarias. Em algumas regiões do estado, o setor queijeiro emprega cerca de 30 mil famílias de pequenos proprietários rurais e movimenta mensalmente algo em torno de 10 milhões de reais. Dados de 2001 indicam que a produção leiteira no Brasil é de cerca de 20 milhões de litros, sendo 60% deste total destinado à fabricação de queijos, a qual atinge 450 mil toneladas anuais. Estes dados ilustram bem a importância social e econômica do produto (PERRY, 2003).

A Tabela 2.1 apresenta a produção mundial de leite de acordo com pesquisa realizada pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2005).

Na América Latina, os maiores produtores de queijo são o Brasil e a Argentina. Estes dois países são responsáveis por quase toda produção do MERCOSUL e por considerável parte da produção da América Latina. A produção brasileira de queijos em 1998 foi de 425 mil toneladas, que correspondeu a 3,5% da produção mundial, enquanto a produção Argentina foi de 420 mil toneladas (EMBRAPA, 2001).

A cidade de Uberlândia encontra-se na região do Triângulo Mineiro onde predominam atividades agropecuárias. A Cooperativa Agropecuária Ltda. de Uberlândia (CALU), a maior da cidade, processa aproximadamente 100.000 litros de leite por dia, no período de safra e 30.000 L/dia no período de entre safra, tendo como principais produtos finais: leite dos tipos C e B (integral e desnatado); manteiga; queijo dos tipos mussarela, minas frescal, ricota, prato e queijo parmesão ralado (XAVIER *et al.*, 1998).

Tabela 2.1 - Produção mundial de leite.

PRODUÇÃO MUNDIAL DE LEITE (em milhões de toneladas)			
PAÍS	2002	2003*	2004**
União Européia	126,7	126,8	127,4
Índia	84,6	88,0	91,5
Estados Unidos	77,0	77,1	77,2
Federação Russa	33,5	33,2	32,0
Paquistão	27,7	28,4	29,1
Brasil	22,8	23,5	24,2
China	14,0	17,5	21,0
Nova Zelândia	13,9	14,2	14,6
Ucrânia	14,1	13,6	13,2
Polônia	12,0	12,1	12,2
México	9,6	9,9	10,3
Austrália	11,3	10,3	9,9
Argentina	8,2	7,6	7,8
Total	595,3	601,8	606,0

(*) Estimativa e (**) Previsão

Fonte: Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2005).

2.2- SORO DE QUEIJO

Soro de queijo é a parte líquida do leite, após a precipitação da caseína, seja para a fabricação desta, seja para a produção de queijos, sendo um subproduto do processamento de queijo, caseína e outros produtos de leite acidificado. Aproximadamente 75 a 85% do volume do leite destinado à fabricação de queijos resulta em soro. O soro de queijo contém a metade do extrato seco do leite, representado, em sua maior parte, por lactose, proteínas solúveis, vitaminas e sais minerais (ZADOW, 1997).

Esse subproduto, o soro, contém de 6,0-6,5% de sólidos totais, sendo cerca de 4,5-5,0% de lactose, 0,8-1,1% de proteína, 0,03-0,1% de gordura, 0,5-0,8% de matéria mineral e 0,2-0,8% de ácido láctico (MORESI, 1994). O soro também contém ácido cítrico, compostos nitrogenados não protéicos (uréia e ácido úrico) e vitaminas do complexo B (COTON, 1976 apud SISO, 1996).

Normalmente, as proteínas do soro compreendem 12% de α -lactoalbumina, 50% de β -lactoglobulina, 5% de albumina de soro bovino, 10% de imunoglobulina e 20% de proteases-peptona, que é um produto da degradação proteolítica da caseína. O soro contém outros tipos de proteínas, sendo a lactoferrina, serotransferrina e β -microglobulina as mais significantes, entre outros (RIBEIRO, 2000).

As características microbiológicas, físicas e químicas do soro doce em pó, soro ácido e soro com teor de lactose reduzido são apresentadas na Tabela 2.2 a seguir:

Tabela 2.2 - Características microbiológicas, físicas e químicas de diferentes soros.

ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS TÍPICAS			
	Soro Doce	Soro Ácido	Soro c/ teor de lactose reduzido
Contagem total de mesófilos	$\leq 50.000/g$	$\leq 50.000/g$	$\leq 50.000/g$
Coliformes	$\leq 10/g$	$\leq 10/g$	$\leq 10/g$
<i>E.coli</i>	negativo/g	negativo/g	negativo/g
<i>Salmonella</i>	negativo/100g	negativo/100g	negativo/100g
<i>Listeria</i>	negativo	negativo	negativo
Coagulase	positivo	positivo	positivo
<i>Staphylococcus</i>	negativo	negativo	negativo
OUTRAS CARACTERÍSTICAS			
Acidez titulável	0,10-0,15%	0,35-0,44%	---
Cor	esbranquiçado a creme	esbranquiçado a creme	creme a creme escuro
Sabor	sabor normal de soro	sabor normal de soro, ligeiramente ácido	sabor normal do soro

Fonte: Manual de Referências para Produtos de Soro dos EUA, 1997.

Dependendo do tipo de queijo que está sendo fabricado, existem dois tipos de soro:

- Soro doce – proveniente da coagulação enzimática do leite em pH próximo a 6,7. O soro doce é obtido de queijos tipo cheddar, minas frescal, minas padrão, mussarela, prato e suíço. Sua acidez titulável em ácido láctico é de 0,15 a 0,18%, correspondente a um pH de 6,3 a 6,7 (PONSANO *et al.*, 1992). O soro doce contém menos ácido láctico e apresenta percentuais de lactose e de cálcio mais elevados em comparação ao soro ácido (Manual de Referências para Produtos de Soro dos EUA, 1997).
- Soro ácido – resultante da manufatura de caseína ou de queijos com leites coagulados inicialmente por ácido, tais como o do tipo *cottage*, *quark*, requeijão e ricota. Esse tipo de soro apresenta uma acidez titulável de 0,5 a 0,6% em ácido láctico e pH de 4,6 a 4,7 (PONSANO *et al.*, 1992). No caso da fabricação de queijo *cottage*, uma quantidade significativa da lactose do leite é convertida em ácido láctico antes que o soro seja separado

da massa. À medida que se aumenta a acidez, uma quantidade crescente dos sais de cálcio no leite se dissocia, o que provoca a solubilização do cálcio. Além disso, a quantidade de cálcio retido pela caseína é menor. Sendo assim, a fabricação do queijo tipo cottage dá origem a um tipo de soro de acidez mais elevada, teor de lactose mais baixo, teor de cálcio mais alto e perfil de minerais diferente do soro do tipo doce (Manual de Referências para Produtos de Soro dos EUA, 1997).

Uma comparação entre as composições de leite integral, do leite desnatado e do soro é apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição do leite integral, do leite desnatado e do soro.

COMPONENTES (%)	LEITE INTEGRAL	LEITE DESNATADO	SORO DOCE	SORO ÁCIDO
Umidade	87,4	90,4	93,7	93,5
Proteína	3,5	3,6	0,8	0,7
Gordura	3,5	0,1	0,5	0,04
Lactose	4,8	5,1	4,9	4,9
Cinzas	0,7	0,7	0,5	0,8

Fonte: USDEC, 2000.

2.3 - USO E DISPOSIÇÃO DO SORO

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Queijo, ABIQ, a produção anual de queijos no Brasil tem-se mantido em cerca de 350.000 toneladas nos últimos anos, o que corresponde à produção de cerca de 3,5 milhões de toneladas de soro de queijo. Soro este utilizado principalmente como alimento animal na sua forma bruta ou processado em pó para a produção de biscoitos e alimentos lácteos (PONSANO & CASTRO-GOMEZ, 1995).

Para o uso economicamente viável do soro de queijo, é necessário, além de elevados custos tecnológicos e de equipamentos, grandes quantidades de soro – mais de 200.000 L/dia (MADRID *et al.*, 1995). Esta realidade é explicada pela necessidade de plantas industriais com tamanhos que permitam economia na escala de produção e a obtenção de derivados do soro com preços competitivos no mercado.

Uma solução possível para contornar o problema de escala na produção de soro seria a utilização do mesmo para alimentação animal, o que já ocorre, principalmente com suínos. Esta solução, apesar de aparentemente simples e pouco dispendiosa, possui o inconveniente

de se perder o potencial econômico contido no soro de queijo, principalmente no que se refere às proteínas, lactose e lactatos presentes.

Uma outra solução seria a união das pequenas queijarias de uma determinada região com o propósito da utilização do soro produzido em uma instalação única, como uma cooperativa, e assim conseguirem não só uma quantidade de soro que permita o processamento, mas também a obtenção de capital para compra de equipamentos e desenvolvimento de tecnologia (TRINDADE, 2002).

O soro pode ainda ser usado como substrato para produção de extrato de leveduras, usado como realçador do sabor de alimentos em substituição ao monoglutamato de sódio (RÉVILLION *et al.*, 2000). Uma outra possibilidade é o aproveitamento da lactose contida no soro como substrato para leveduras na produção de etanol. Desde 1930, o soro é empregado industrialmente para produção de ácido láctico e lactatos através de fermentação, sendo hoje o substrato mais comum para esse fim. O soro pode ainda ser fermentado como alternativa para a redução de sua carga poluidora, produzindo biogás e biomassa, que podem ser utilizados como fonte de energia (PONSANO & CASTRO-GOMEZ, 1995).

O soro é uma fonte econômica de proteínas que oferece uma série de benefícios funcionais em aplicações alimentícias. Produtos de soro, incluindo lactose, melhoram a textura, realçam o sabor e a cor, emulsificam e estabilizam, melhoram a dispersibilidade em misturas secas ao mesmo tempo em que atuam como agente antiaglutinante, ampliam a vida de prateleira e possuem ainda uma série de outras propriedades que aumentam a qualidade final de produtos alimentícios (Manual de Referências para Produtos de Soro dos EUA, 1997).

Entende-se como disposição o lançamento sobre o campo, sistemas de tratamento de efluentes, bombeamento para um curso d'água ou outra destinação semelhante (KOSIKOWSKI, 1979 apud SISO, 1996). Em países desenvolvidos industrialmente, a disposição está se tornando cada vez menos comum. Porém, em muitos países, a disposição ainda representa a mais freqüente destinação dada ao soro de queijo (TORQUETTI *et al.*, 1999 apud TRINDADE, 2002).

No Brasil, ainda é comum o lançamento dos efluentes das indústrias de laticínios contendo soro diretamente nos cursos d'água sem qualquer tratamento prévio. Entretanto, devido a uma maior atuação dos órgãos ambientais, essa é uma prática cada vez menor. Esta mudança de comportamento é notadamente percebida no estado de Minas Gerais, maior produtor de queijo e conseqüentemente de soro do país, onde a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) tem aumentado a fiscalização e buscado, junto aos produtores, soluções

para a destinação do soro, tendo como objetivo a preservação ambiental conciliada com o desenvolvimento econômico (TRINDADE, 2002).

Quando o soro é incorporado aos efluentes de um laticínio, ele deixa de ser considerado por suas qualidades químicas e nutricionais e passa a ser analisado apenas por seu potencial poluidor, em função do volume e carga orgânica. As outras fontes de efluentes líquidos em uma indústria de laticínio são águas de limpeza de equipamentos e piso, perda de leite em ajustes de equipamentos, vazamento em linhas de transporte, erros operacionais dos processos e subprodutos de processos como o leiteiro, um subproduto da elaboração da manteiga (TRINDADE, 2002).

2.4 - O SORO COMO UM POLUENTE

O soro lácteo, em si, não é poluente, mas quando lançado em um curso d'água provoca um enorme efeito poluidor, devido ao consumo do oxigênio da água. As bactérias e outros microrganismos da água utilizam alguns dos componentes do soro (em especial a lactose – aproximadamente 70% dos sólidos totais) como substrato e, para fazê-lo, necessitam de oxigênio dissolvido. Este oxigênio retirado da água falta aos peixes e plantas aquáticas, podendo levá-los à morte. Assim, a gravidade da poluição devida ao soro lácteo vem do fato de que ele apresenta uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) muito elevada, de 30.000 a 60.000 mg O₂/L, quando comparada por exemplo aos efluentes industriais que podem ter uma DBO na faixa de 500 mg/L a 3.000 mg O₂/L, ou chorume, o efluente da drenagem do tratamento do lixo urbano que pode ter DBO maior que 3.000 mg O₂/L (PORTO, 2001).

O potencial poluidor do soro de queijo é, aproximadamente, 100 vezes maior que o do esgoto doméstico. Porém, pelo alto custo de implantação, a instalação de uma planta de tratamento biológico do soro de queijo, muitas vezes, torna-se inviável para a maioria das indústrias de laticínios (CONDACK, 1993).

A disposição do soro de queijo, portanto, conduz a sérios problemas ambientais e de poluição das águas. Se descartado no solo, compromete a sua estrutura físico-química e diminui o rendimento de colheita; se descartado nos cursos d'água reduz a vida aquática devido à redução do oxigênio dissolvido na água (PONSANO *et al.*, 1992).

Consequentemente, grande parte do soro de queijo produzido em diversas partes do mundo ainda é incorporado às águas residuais dos laticínios (MARWANA e KENNEDY, 1988), sendo a principal fonte poluidora do meio ambiente gerada por esse setor.

Existe diferente tipo de tratamento de efluentes, sendo cada um para um processo específico, isto é, o tipo de tratamento é definido após a caracterização do efluente final a ser tratado. Portanto, pode-se aplicar desde tratamentos "tipicamente naturais" em que não se utiliza produto químico, mais utilizados em laticínios, até os tratamentos não naturais, onde são empregados produtos químicos. Logo, pode-se observar as seguintes distribuições entre os tipos de tratamento existentes:

Processos Químicos: Métodos de tratamento nos quais a remoção ou conversão de contaminantes ocorre pela adição de produtos químicos ou devido a reações químicas.

Processos Físicos: Métodos de tratamento nos quais predomina a aplicação de forças físicas (ex: gradeamento, filtração).

Processos Físico-químicos: Métodos de tratamento nos quais se faz uso conjunto dos processos físicos e químicos citados anteriormente.

Processos Biológicos: Métodos de tratamento nos quais a remoção de contaminantes ocorre por meio de atividade biológica (ex: desnitrificação, remoção de matéria orgânica carbonácea).

Dentre os processos acima citados, os processos biológicos são os mais empregados no tratamento de despejos de laticínios (MultiDraw Eng. e Proj. Ind. e Ambientais S/C Ltda, 2005). Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios (ocorrem na presença de O_2) e anaeróbios (ocorrem na ausência de O_2), cada qual com suas peculiaridades, oferecendo isoladamente maior ou menor eficácia dependendo da caracterização do efluente a ser tratado.

O tratamento de efluentes ricos em matéria orgânica, como é o caso dos efluentes dos laticínios que contêm soro de queijo, é obtido através da utilização de processos aeróbios, anaeróbios ou de arranjos contendo processos aeróbios e anaeróbios. O objetivo do tratamento é a remoção da matéria orgânica presente no efluente líquido, que é feita por intermédio de transformações bioquímicas conduzidas por microrganismos em condições ambientais e nutricionais favoráveis. O processo de tratamento é realizado pelo contato entre os organismos, em sua maior parte bactérias, e a matéria orgânica presente no efluente, que se torna substrato para o desenvolvimento destes microrganismos (MINAS AMBIENTE, 1998).

Os processos anaeróbios e aeróbios são definidos em função das condições de oxigenação do meio líquido, que dará condições mais favoráveis ao desenvolvimento de organismos, anaeróbios e aeróbios, mais apto a se desenvolverem no meio fornecido. Na prática, procura-se combinar os processos anaeróbios e aeróbios, como ocorre nas lagoas facultativas, de acordo com as características do efluente e de modo a obter aumento de eficiência e redução dos custos a partir dos recursos disponíveis. É possível ainda, o uso de

sistemas de tratamento em série, que utilizam dois reatores anaeróbios ou aeróbios, e sistemas conjugados, que fazem uso de um sistema anaeróbio, seguido de um tratamento aeróbio (TRINDADE, 2002).

2.5 - TRATAMENTO ANAERÓBIO

A digestão anaeróbia para tratamento de resíduos foi aplicada pela primeira vez há pouco mais de cem anos na França (1881), com a descoberta da fossa séptica por Louis Mouras. Naquela época, outros sistemas anaeróbios foram concebidos e aplicados como, por exemplo, o tanque de Imhoff. Porém, com o desenvolvimento dos eficientes sistemas aeróbios no início deste século, restringiu-se a aplicação desse tipo de tratamento (FLORÊNCIO, 1999).

Nas décadas de 50 e 60, esse processo era empregado, basicamente, na estabilização do excesso de lodo produzido no sistema de digestão aeróbia, pois este lodo apresentava grande quantidade de matéria orgânica instável. Assim, o digestor anaeróbio, nesta época, tinha como finalidades destruir ou reduzir a níveis previamente estabelecidos os microrganismos patogênicos; estabilizar total ou parcialmente a matéria orgânica presente no lodo; reduzir o volume através de fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento e permitir a sua utilização, quando estabilizado convenientemente, como fonte de húmus ou condicionador de solo para fins agrícolas (CHERNICHARO, 1997).

No Brasil, constata-se que o conhecimento no campo anaeróbio é bastante elevado, apesar de ainda ser localizado. Nos últimos anos, diversas instituições têm se dedicado a trabalhos de pesquisa aplicados nessa área, tendo contribuído significativamente para a evolução e uma maior disseminação dessa tecnologia no país (CHERNICHARO, 1997).

A tecnologia é simples, de baixo custo e com algumas vantagens quanto à operação e à manutenção, conforme apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Vantagens e desvantagens do processo de tratamento anaeróbio de resíduos.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
• baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; • baixa demanda de área, reduzindo os custos de implantação; • produção de metano, um gás combustível de elevado poder calorífico (9000 kcal/m³) • possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação da mesma ao reator, por vários meses; • tolerância a elevadas cargas orgânicas; • aplicabilidade em pequena e grande escala; • baixo consumo de nutrientes; • baixo consumo de energia elétrica, (menores custos operacionais)	• as bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos; • a partida do processo pode ser lenta na ausência de lodo adaptado; • alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária; • a bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e precisam ser mais estudadas; • possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável; • remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo e patogênicos.

Fonte: Adaptado de Chernicharo & Campos (1995); Von Sperling (1995); Lettinga *et al.* (1996).

A Figura 2.1 apresenta uma comparação da digestão anaeróbia em relação ao tratamento aeróbio, com ênfase na produção de biogás e de sólidos. Segundo CHERNICHARO (1997), nos sistemas anaeróbios a maior parte do material orgânico biodegradável presente no efluente é convertida em biogás (cerca de 70 a 90 %), que é removida da fase líquida na forma de gás, enquanto que nos processos aeróbios apenas 40 a 50 % é convertida em CO₂. Além disso, o sistema aeróbio apresenta uma grande quantidade de lodo excedente no sistema (cerca de 50 a 60 %) quando comparado ao anaeróbio (cerca de 5 a 15 %).

Devido ao fato de operar com elevadas cargas orgânicas, a fermentação anaeróbia utiliza reatores menores e produz uma grande redução na quantidade de biomassa gerada, quando comparada ao tratamento aeróbio, aplicado ao mesmo tipo de efluente. Estes fatores, associados aos baixos custos de implantação e operação podem compensar alguns inconvenientes do sistema anaeróbio, tais como o tempo prolongado na partida do reator e a obtenção de biomassa ativa (CHERNICHARO, 1997).

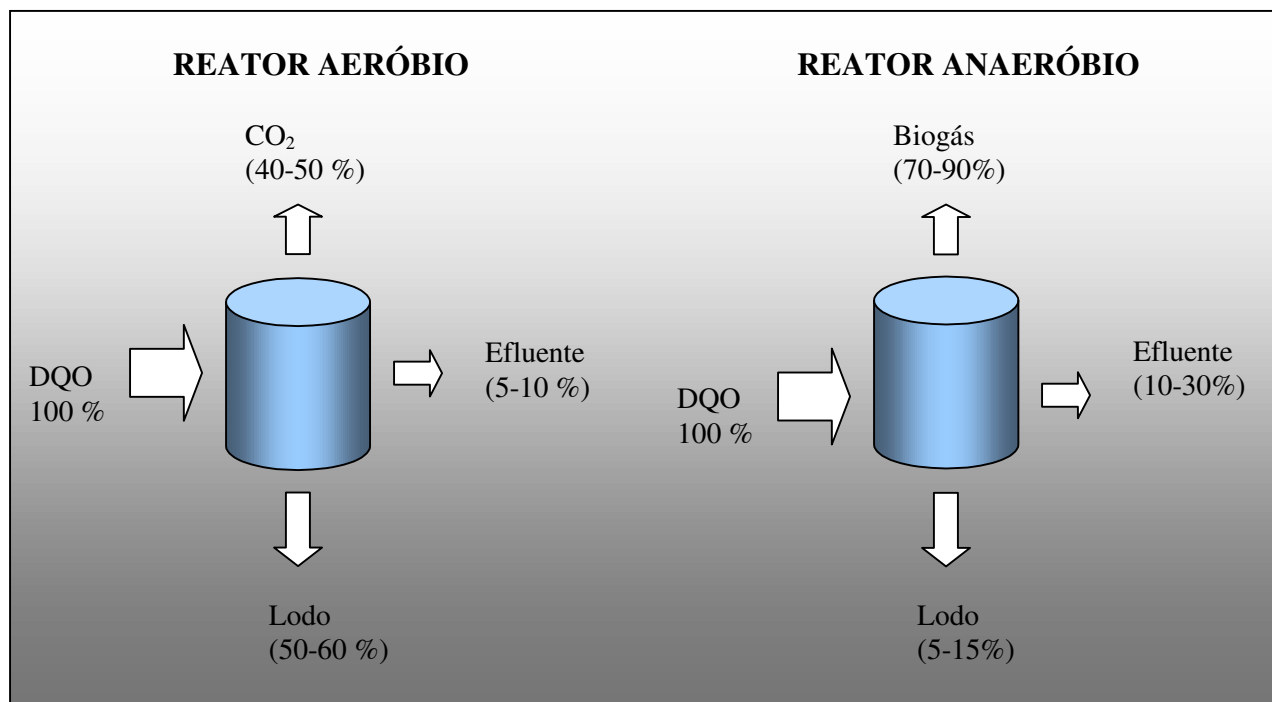


Figura 2.1 - Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbio e anaeróbio.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (1997).

Entre outras vantagens do processo anaeróbio, podemos ainda citar a taxa de aplicação de carga orgânica de 5 a 10 vezes maior e a redução de 5 a 20 % na quantidade de nutrientes requeridos quando comparados ao processo aeróbio. Outro fator diferencial é o fato da biomassa anaeróbia poder ser preservada por meses ou anos sem sérias deteriorações na sua atividade (SPEECE, 1996).

O fator econômico é um dos maiores aliados do tratamento anaeróbio, já que não requer nenhum tipo de aeração, enquanto o tratamento aeróbio consome de 500 a 2.000 kwh/1.000 kg de matéria orgânica (DQO) degradada (SPEECE, 1996). Além disso, o metano é um dos produtos finais da digestão anaeróbia, que pode gerar cerca de 12.660,67 kJ/1.000 kg de DQO removida, tornando-se uma fonte alternativa de energia para o sistema, o que pode resultar num processo economicamente mais vantajoso e atraente.

Recomenda-se o tratamento biológico anaeróbio para os efluentes de laticínios, já que estes apresentam uma composição rica em compostos orgânicos biodegradáveis. Há casos em que esses efluentes não apresentam alguns nutrientes em quantidade satisfatória para o desenvolvimento dos microrganismos, fazendo-se necessário à complementação dos mesmos antes do tratamento biológico. A função de um processo de tratamento biológico é remover a matéria orgânica através do metabolismo de oxidação e de síntese celular (BRAILE, 1979).

O processo anaeróbio consiste na estabilização da matéria orgânica, pela ação de bactérias anaeróbias, convertendo-a em metano e compostos inorgânicos como amônia e

dióxido de carbono (CAMMAROTA, 2003) e pode ser resumidamente apresentado conforme a Figura 2.2.

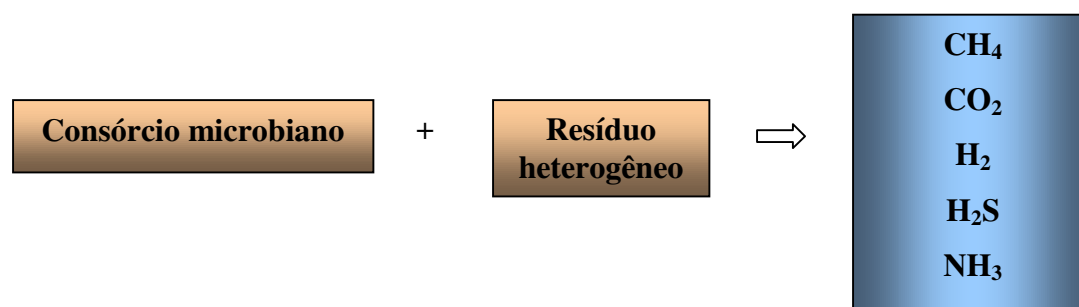


Figura 2.2 - Representação do processo de digestão anaeróbia
Fonte: CAMMAROTA, 2003.

2.5.1- MICROBIOLOGIA E BIOQUÍMICA DO PROCESSO ANAERÓBIO

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural, que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações bacterianas interagem para promover a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resultam, principalmente, os gases metano e dióxido de carbono. De maneira geral, o doador de elétrons é uma molécula orgânica ou inorgânica e oceptor final de elétrons é normalmente uma molécula inorgânica que não o oxigênio, podendo, algumas vezes, ser uma molécula orgânica. As diversas bactérias presentes na flora que compõe o lodo anaeróbio seguirão diferentes vias metabólicas, dependendo da composição da matéria-prima empregada (FORESTI, 1994).

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas.

Os microrganismos que participam do processo de decomposição anaeróbia podem ser divididos em três importantes grupos de bactérias, com comportamentos fisiológicos distintos:

- O primeiro grupo é composto de bactérias fermentativas que transformam, por hidrólise, os polímeros em monômeros, e estes em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos como glicose;
- O segundo grupo é formado pelas bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, o qual converte os produtos gerados pelo primeiro grupo (aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos e álcoois) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;

- Os produtos finais do segundo grupo são substratos essenciais para o terceiro grupo, que por sua vez constitui dois diferentes grupos de arqueas metanogênicas. Um grupo usa o acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto o outro produz metano, através da redução do dióxido de carbono.

A conversão de matéria orgânica pode ser compreendida como um processo em quatro etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese, que podem ser melhor observadas através do esquema mostrado na Figura 2.3, a qual segue o seguinte esquema geral:

- (1) Bactérias fermentativas (Hidrolíticas e Acidogênicas);
- (2) Bactérias acetogênicas obrigatoriamente produtoras de hidrogênio;
- (3) Arqueas metanogênicas;
- (4) Bactérias homoacetogênicas produtoras de acetato e outros ácidos a partir de H_2 e CO_2 .

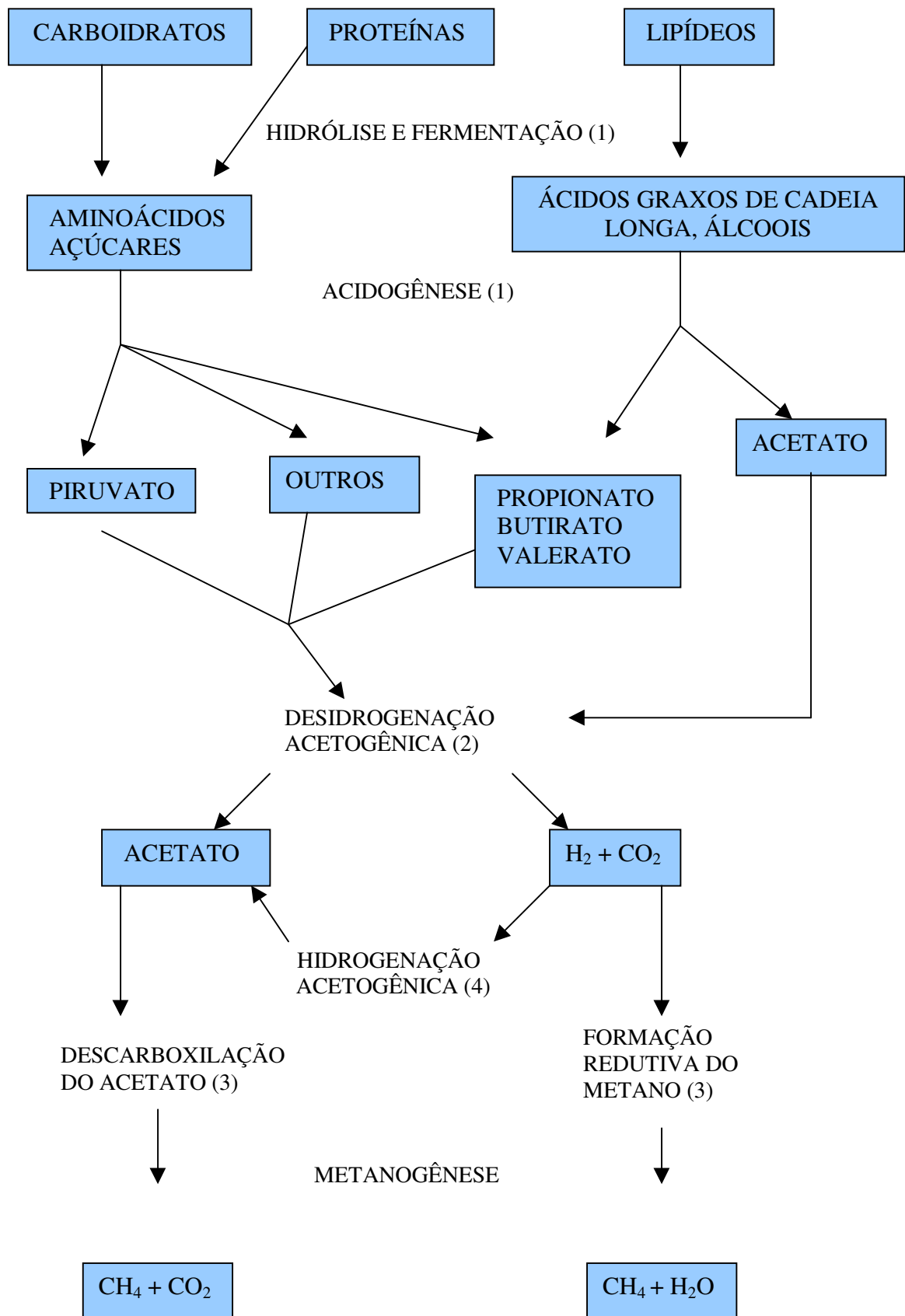


Figura 2.3 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. Fonte: CAMMAROTA (2003).

a) Hidrólise

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros) em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Esta conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado, tais como (LETTINGA *et al.*, 1996):

- temperatura operacional do reator;
- tempo de residência do substrato no reator;
- composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidrato, proteínas e gordura);
- tamanho das partículas;
- pH do meio;
- concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$;
- concentração de produtos da hidrólise (ex.: ácidos graxos voláteis).

b) Acidogênese

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo transformados em diversos compostos mais simples, os quais são então excretados pelas células. Os compostos produzidos incluem ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis são o principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas. A acidogênese é efetuada por um grande e diverso grupo de bactérias fermentativas, a exemplo das espécies pertencentes aos gêneros *Clostridium* e *Bacteroids*. As primeiras constituem uma espécie anaeróbia que forma esporos podendo, dessa forma, sobreviver em ambientes totalmente adversos. Bactérias do gênero *Bacteroids* encontram-se comumente presentes nos tratos digestivos, participando da degradação de açúcares e aminoácidos. A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, mas cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via

oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias anaeróbias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1984; LETTINGA *et al.*, 1996).

c) Acetogênese

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as arqueas metanogênicas. Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário que produz substrato para as metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato. Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. De todos os produtos gerados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas. Porém, pelo menos 50% da DQO biodegradável é convertida em propionato e butirato, os quais são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas.

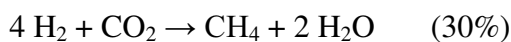
d) Metanogênese

A etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas arqueas metanogênicas anaeróbias obrigatórias, em pH de 6,8 a 7,2. As arqueas metanogênicas utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e a magnitude da produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos principais, um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, e o segundo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, como ilustrado a seguir:

- bactérias utilizadoras de acetato (acetoclásticas ou acetotróficas)



- bactérias utilizadoras de hidrogênio (hidrogenotróficas)



Além das fases descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma outra fase, dependendo da composição química do despejo a ser tratado. Despejos que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de sulfetogênese (redução de sulfato e formação de sulfetos), conforme descrito a seguir:

e) Sulfetogênese

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforedutoras). As bactérias sulforedutoras são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, e vários compostos fenólicos. As bactérias sulforedutoras dividem-se em dois grandes grupos (VISSER, 1995):

- bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato. A esse grupo pertencem os gêneros *Desulfohalobium*, *Desulfomonas* e a maioria das espécies dos gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfovibrio*.
- bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico. A esse grupo pertencem os gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

2.5.2- CONTROLE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Na digestão anaeróbia é muito importante um controle rigoroso das condições ambientais, tais como temperatura, pH, nutrientes e toxicidade de compostos químicos, uma vez que o processo requer uma interação das bactérias fermentativas e metanogênicas. Dessa forma, o sucesso do processo depende de um balanço delicado do sistema. Atenção especial deve ser dispensada às arqueas metanogênicas, consideradas mais vulneráveis às mudanças das condições ambientais.

2.5.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

O processo de digestão anaeróbia é afetado pelas condições de operação. A temperatura é um dos fatores mais importantes e mais extensivamente estudados na digestão anaeróbia, porque afeta a velocidade das reações químicas e bioquímicas envolvidas no processo (FORESTI, 1994; LETTINGA *et al.*, 1996).

Como os microrganismos não possuem mecanismos para o controle da sua temperatura interna, sendo a temperatura do interior da sua célula determinada pela temperatura ambiente, o seu monitoramento no meio torna-se imperioso. Esse fato é ainda mais agravante no que diz respeito às arqueas metanogênicas, que apresentam uma sensibilidade maior às oscilações desta variável no meio.

As faixas de temperatura em que os reatores podem ser operados são as seguintes:

- criofílica: entre 15 e 20°C;
- mesofílica: entre 20 e 45°C;
- termofílica: entre 45 e 65°C.

A maioria dos digestores anaeróbios são projetados na faixa mesofílica (35 a 37°C), o que é vantajoso para o Brasil, pois são temperaturas próximas à do ambiente. Apesar disso, a operação na faixa termofílica pode ser atrativa porque aumenta a taxa e o grau de decomposição da matéria orgânica, melhorando também as características de destruição do lodo e dos microrganismos patogênicos. No entanto, isto requer alto consumo de energia, produz um efluente de baixa qualidade e é instável sob o ponto de vista biológico.

De acordo com HENZE e HARREMÕES (1983), para valores de temperatura abaixo de 30° C, a taxa de crescimento bacteriano decresce a uma taxa de 11% por 1°C. A temperaturas baixas, a fração de sólidos orgânicos que pode ser metabolizada no processo é reduzida. A digestão anaeróbia é possível à baixas temperaturas, mas a eficiência e a taxa de digestão diminuem muito.

Quando ocorre mudança na temperatura por um pequeno período de tempo, as bactérias podem sofrer um choque, afetando o processo de digestão. Vários trabalhos sobre o efeito da mudança da temperatura na atividade das bactérias têm sido reportados (PECK *et al.*, 1986, BULL *et al.*, 1983, apud STRONACH *et al.*, 1986).

Embora elevadas temperaturas sejam desejadas, talvez seja mais importante a manutenção de uma temperatura uniforme dentro do reator, uma vez que o processo anaeróbio é considerado muito sensível a mudanças bruscas de temperatura. Tais mudanças podem provocar um desbalanceamento entre as duas maiores populações microbianas e a

conseqüente falha do processo. Assim, recomenda-se que a variação de temperatura deve ser no máximo de 2°C por dia (CHERNICHARO, 1997).

Em cada uma dessas três faixas, criofílica, mesofílica e termofílica, onde o crescimento microbiano é possível, são normalmente referenciados três valores de temperatura para caracterizar o crescimento das várias espécies microbianas envolvidas, definidas como: temperatura mínima, abaixo da qual o crescimento não é possível; temperatura ótima, onde o crescimento é máximo; e temperatura máxima, acima da qual o crescimento também não é possível. As temperaturas máxima e mínima definem os limites da faixa em que o crescimento é possível e a temperatura ótima é aquela em que o crescimento é máximo. A taxa de crescimento microbiano em temperaturas próximas à mínima é tipicamente baixa, mas aumenta exponencialmente com o acréscimo da temperatura, atingindo o máximo próximo à temperatura ótima. A partir do ponto de crescimento ótimo, um pequeno aumento na temperatura provoca uma queda brusca na taxa de crescimento, até o valor zero (CHERNICHARO, 1997).

Uma importante característica das bactérias anaeróbias é que sua taxa de decaimento é muito lenta a temperaturas inferiores a 15°C. Sendo assim, é possível preservar um lodo anaeróbio por longos períodos sem que este perca sua atividade. Esta característica é muito útil quando se deseja tratar efluentes industriais gerados sazonalmente (RAJESHWARI *et al.*, 2000)

2.5.2.2 - EFEITO DO pH

Como a digestão de substratos complexos resulta na produção de ácidos orgânicos intermediários, é importante que a alcalinidade do sistema seja suficiente para manter o pH dentro da faixa ótima, considerada pela maioria dos autores como situada entre os valores 6,8 e 7,2 (RAJESHWARI *et al.*, 2000). Condições acima ou abaixo da faixa ótima diminuem, de forma acentuada, a taxa de produção de metano.

O pH ótimo, a ser utilizado no tratamento anaeróbio, depende do tipo de microrganismo e do substrato envolvido no processo de digestão. As arqueas produtoras de metano apresentam um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4. Entretanto, em alguns casos específicos, consegue-se ampliar essa faixa entre 6,0 e 8,0, porém valores acima ou abaixo dessa faixa devem ser evitados, pois podem inibir por completo as arqueas formadoras de metano.

A queda do pH geralmente é consequência do aumento da produção de ácidos voláteis, ocasionando uma redução na atividade das arqueas metanogênicas, que são mais sensíveis a condições adversas ou a alterações do ambiente e se reproduzem mais lentamente que as bactérias acidogênicas. Assim, o controle do pH tem como objetivo a eliminação do risco de inibição das arqueas metanogênicas, que são as controladoras da eficiência do processo (ARAÚJO, 2002).

Um aumento na concentração de ácidos voláteis serve como indicador de que o sistema está em desequilíbrio.

Para McCARTY (1964), quando o teor de alcalinidade varia entre 2.500 e 5.000 mg/L há uma boa capacidade de tamponamento e segurança ao processo. Inicialmente acreditava-se que concentrações de ácidos voláteis superiores a 2.000 mg/L eram tóxicas e inibidoras da fase metanogênica; no entanto, estudos recentes revelam que os digestores podem operar com concentrações de 6.000 a 8.000mg/L de ácidos, sem afetar a produção de metano, desde que o pH seja mantido na faixa recomendada (XAVIER *et al.*, 1998).

A alcalinidade é a medida da capacidade de tamponamento, para evitar mudanças no pH do meio, que está relacionada com o equilíbrio iônico ácido/base e é controlada pela razão dióxido de carbono/bicarbonato.

2.5.2.3 - EFEITO DE NUTRIENTES

O bom desempenho dos processos de tratamento biológico, além de outros fatores, requer a disponibilidade de macro e micro nutrientes essenciais ao crescimento microbiano em quantidades apropriadas. Essas necessidades nutricionais são estabelecidas a partir da composição química das células microbianas. Como a maioria das células vivas apresenta composição semelhante, elas necessitam dos mesmos nutrientes, nas mesmas proporções relativas.

De acordo com MALINA (1992), os requerimentos nutricionais para o crescimento da massa microbiana e os fatores de crescimento são: energia, carbono, macronutrientes inorgânicos (nitrogênio e fósforo), micronutrientes inorgânicos, tais como: enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, sódio, cloro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre e fatores orgânicos de crescimento (vitaminas, aminoácidos e outros). Algumas bactérias acetogênicas e arqueas do gênero *Methanococcus* também necessitam de molibdênio, selênio e tungstênio.

Segundo CHERNICHARO (1997), a ordem decrescente de importância dos nutrientes necessários à estimulação nutricional das arqueas metanogênicas é a seguinte: nitrogênio, fósforo, enxofre, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂.

Geralmente, o nitrogênio é o nutriente requerido em maiores concentrações para o crescimento de microrganismos. A amônia e a fração de nitrogênio liberado durante a degradação são as principais fontes de nitrogênio utilizadas pelos microrganismos.

A incorporação microbiana de fósforo na digestão anaeróbia tem sido reportada, sendo de aproximadamente 1/5 a 1/7 daquela estabelecida para o nitrogênio, enquanto as necessidades de enxofre parecem ser da mesma ordem de grandeza das de fósforo.

A maioria dos microrganismos é capaz de utilizar o ortofosfato inorgânico, que pode ser incorporado pelas células em crescimento através da ação de enzimas fosfatase.

O enxofre também é necessário para a síntese das proteínas. A maioria das arqueas metanogênicas utiliza o sulfeto como fonte de enxofre, embora algumas possam utilizar a cisteína. Se o sulfato inorgânico estiver presente, este é reduzido a sulfeto, reagindo então com o aminoácido serina para formar o aminoácido cisteína.

Recomenda-se uma relação DQO:N:P de 100:5:1 no tratamento de despejos constituídos principalmente por ácidos graxos voláteis e de 350:5:1 na degradação de compostos orgânicos mais complexos (carboidratos) (CHERNICHARO, 1997).

A Tabela 2.5 apresenta a composição elementar das arqueas metanogênicas em um consórcio microbiano, evidenciando a presença diversificada de metais micronutrientes.

Tabela 2.5 - Composição elementar das arqueas metanogênicas.

MACRONUTRIENTES		MICRONUTRIENTES	
Elemento	Concentração (g/kg SST)	Elemento	Concentração (g/kg SST)
N	65	Fe	1,8
P	15	Ni	0,100
K	10	Co	0,075
S	10	Mo	0,060
Ca	4	Zn	0,060
Mg	3	Mn	0,020
		Cu	0,010

SST: Sólidos Suspensos Totais.

Fonte: RAJESHWARI *et al.*, (2000).

2.5.2.4 - EFEITO DA PRESENÇA DE COMPOSTOS QUÍMICOS

Uma grande variedade de compostos tóxicos é responsável por falhas ocasionais nos digestores anaeróbios. A inibição das arqueas metanogênicas, em geral, é indicada pela redução da produção de metano ou pelo aumento na concentração de ácidos voláteis. Oxigênio, amônia, hidrocarbonetos clorados, compostos benzênicos, ácidos graxos de cadeia longa, cianetos, entre outros, são alguns dos compostos que podem inibir as arqueas metanogênicas.

a) Toxicidade por Sais

Estudos de toxicidade por cátions, efetuados por KUGELMAN e CHIN (1971, apud SPEECE, 1996), indicaram a seguinte ordem crescente de inibição, com base na concentração molar: Na^+ (0,32 M), NH_4^+ (0,25 M), K^+ (0,15 M), Ca^{2+} (0,11 M) e Mg^{2+} (0,08 M). Segundo LETTINGA *et al.* (1996), as concentrações inibidoras podem se situar em patamares mais elevados, desde que a biomassa passe por uma etapa de adaptação. A Tabela 2.6 contém alguns valores de concentrações estimuladoras e inibidoras de alguns cátions reportados na literatura.

Tabela 2.6 - Concentrações estimuladoras e inibidoras de cátions no processo anaeróbio.

CÁTION	CONCENTRAÇÃO (mg/L)		
	ESTIMULADORA	MODERADAMENTE INIBIDORA	FORTEMENTE INIBIDORA
Cálcio	100 - 200	2.500 - 4.500	8.000
Magnésio	75 - 150	1.000 - 1.500	3.000
Potássio	200 - 400	2.500 - 4.500	12.000
Sódio	100 - 200	2.500 - 5.500	8.000

Fonte: McCARTY (1964).

b) Toxicidade pela Amônia

Normalmente, a presença do bicarbonato de amônia, resultante da digestão de efluentes ricos em compostos protéicos ou uréia, é benéfica ao digestor como fonte de nitrogênio e como tampão para absorver as mudanças de pH. Todavia, tanto o íon amônio (NH_4^+) quanto a amônia livre (NH_3) podem tornar-se inibidores quando presentes em elevadas concentrações. Estudos demonstraram que para concentrações de amônia livre acima de 150 mg/L o meio tornava-se tóxico para as arqueas metanogênicas, enquanto o limite máximo de segurança para o íon amônio é da ordem de 3.000 mg/L (McCARTY, 1964).

c) Toxicidade pelo Sulfeto

A toxicidade pelo sulfeto é um problema potencial no tratamento anaeróbio; primeiramente, devido à redução biológica dos sulfatos e de outros compostos orgânicos contendo enxofre, como também pela degradação anaeróbia de compostos ricos em proteína.

Segundo SPEECE (1996), os reatores anaeróbios com elevada capacidade de retenção de biomassa, reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket) e filtros anaeróbios por exemplo, podem tolerar níveis elevados de sulfetos, da ordem de 170 mg $\text{H}_2\text{S/L}$. Os sulfetos passam a ser bastante tóxicos quando presentes em concentrações acima de 200 mg/L, mas podem ser tolerados até esta concentração se a operação do sistema for contínua e se alguma etapa de aclimação for propiciada à biomassa. Entretanto, concentrações de sulfeto da ordem de 50 a 100 mg/L podem ser toleradas com pequena ou nenhuma aclimação do sistema.

d) Toxicidade por Metais Pesados

Elementos e compostos tóxicos como cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianetos, dentre outros, são classificados como toxinas inorgânicas altamente tóxicas. Um dos procedimentos mais eficazes para se controlar a toxicidade de metais pesados é a adição de quantidades suficientes de sulfeto para precipitar os metais. Cerca de 1,8 a 2,0 mg/L de metais pesados são precipitados como sulfetos metálicos através da adição de 1,0 mg/L de sulfeto. Este fenômeno configura-se como uma boa alternativa para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados. Se a relação de 1,0 mg/L de sulfeto para 2,0 mg/L de metais pesados não for verificada durante o tratamento, recomenda-se a adição de sulfeto de sódio ou de sal de sulfato (CHERNICHARO, 1997).

2.6- REMOÇÃO DE GORDURA

A gordura no leite ocorre como pequenos glóbulos contendo principalmente triacilglicerídeos, envolvidos por uma membrana lipoprotéica. O leite de vaca possui aproximadamente 440 ésteres de ácidos graxos, sendo os principais os do ácido palmítico e do ácido oléico. A gordura é o constituinte que mais sofre variações, conforme pode ser visto na Tabela 2.7, em razão da alimentação, raça, estação do ano e período de lactação (SILVA, 1997).

A literatura registra muitos estudos sobre os inconvenientes do alto teor de gordura do soro de queijo no tratamento biológico. Problemas como redução da transferência de massa, de substrato e oxigênio para a célula e de produtos da célula para o meio devido ao acúmulo de gordura na membrana celular, além de desenvolvimento de microrganismos filamentosos, que prejudicam a sedimentação do lodo, são relatados na operação de reatores aeróbios.

Tabela 2.7- Composição média do leite de vaca.

CONSTITUINTE	TEOR (g/kg)	VARIAÇÃO (g/kg)
Água	873	855-887
Lactose	46	38-53
Gordura	39	24-55
Proteínas	32,5	23-44
Substâncias minerais	6,5	5,3-8,0
Ácidos orgânicos	1,8	1,3-2,2
Outros	1,4	----

Fonte: Adaptado de WALSTRA E JENNESS, 1984.

Nos reatores anaeróbios, em especial nos que operam com leitos de biomassa granular ou imobilizada como reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket) e filtros anaeróbios, problemas como colmatção do leito de lodo, formação de espuma, retenção de sólidos e variações de pH, ocorrem com muita frequência no tratamento de efluentes com altos teores de gordura (WILSON e MURPHY, 1985; VIDAL *et al.*, 2000).

PERLE *et al.* (1995) propuseram uma redução no teor inicial de gordura para um valor menor que 100 mg/L, para que houvesse um bom funcionamento do processo anaeróbio. Os trabalhos de KALYUZHNYI *et al.* (1997) e MARTINS (2000) concluíram que não foi

possível conduzir o tratamento do soro *in natura* em única fase, empregando-se fermentação anaeróbia.

No aproveitamento de proteínas por ultrafiltração, PAIVA (2000) e VILANI (2001) mostraram que o fluxo de permeado do soro *in natura* não estabilizou-se durante 4 horas de ensaio, o que foi relacionado a problemas de *fouling* na superfície da membrana devido, provavelmente, à presença de proteínas, gorduras e outros solutos no soro.

Uma série de sistemas de pré-tratamento (caixas separadoras de gordura, separadores de placas paralelas, sistemas de flotação com ar dissolvido e tratamentos físico-químicos) são empregados para remover gordura dos efluentes antes do tratamento principal, em geral de natureza biológica. Contudo, o custo dos reagentes é elevado, a eficiência de remoção de gorduras dissolvidas e/ou emulsionadas é baixa e lodos extremamente problemáticos são produzidos. As gorduras que não são retidas nestes sistemas de pré-tratamento entram nos sistemas de tratamento biológico e ocasionam os problemas já mencionados.

A aplicação de um pré-tratamento para hidrolisar e dissolver as gorduras pode melhorar a degradação biológica de efluentes com alto teor de gorduras, acelerando o processo e reduzindo o tempo do mesmo.

2.7- HIDRÓLISE ALCALINA

Uma forma alternativa de hidrolisar as gorduras presentes nos efluentes seria através do emprego de agentes alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH). Os ésteres, quando aquecidos em NaOH aquoso, sofrem uma reação de hidrólise, denominada saponificação, que consiste na hidrólise dos ésteres e posterior neutralização dos ácidos graxos produzidos pela base. A hidrólise é um processo em que a quebra (lise) de uma molécula se dá com a adição dos fragmentos H- e -OH de uma molécula de água. A hidrólise de um éster promovida por uma base é uma reação essencialmente irreversível, visto que o ácido carboxílico forma um sal que desloca o equilíbrio, como mostra a Figura 2.4 (SOLOMONS, 1998).

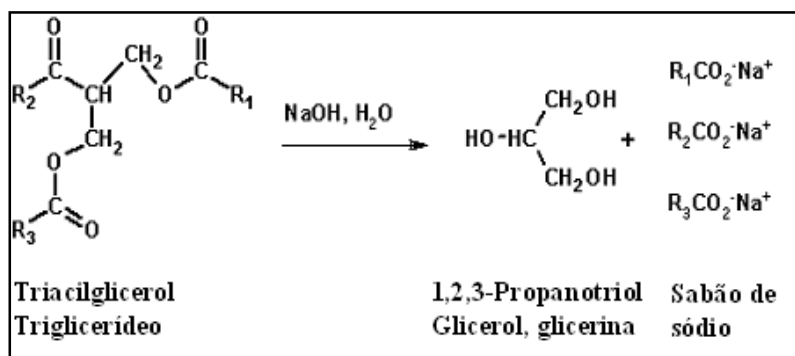


Figura 2.4 - Reação de saponificação de um triacilglicerol.

GAUDY e GAUDY (1980) concluíram que as gorduras animais são compostas principalmente de lipídios saponificáveis, as quais quando submetidas à hidrólise alcalina formam produtos solúveis em água ou sabão.

KARLSSON (1990), apud MASSE *et al.* (2001), reportou que NaOH foi muito mais eficiente na hidrólise de proteína do que lipídios, no tratamento de resíduos de frigoríficos. No pré-tratamento com NaOH em um efluente também de frigorífico, KNEZEVIC *et al.* (1995); LIN *et al.* (1997); RAY *et al.* (1990) e RAJAN *et al.* (1989), apud MASSE *et al.* (2001), observaram o aumento da demanda química de oxigênio solúvel (DQO_s) e concluíram que este era devido, principalmente, à hidrólise das proteínas e não dos lipídios.

MASSE *et al.* (2001) estudaram a redução do tamanho das partículas de gordura no efluente de frigoríficos com teor de gordura entre 2,5 a 3,0 g/L. Os ensaios foram conduzidos sob temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, agitação de 60 rpm e tempo de hidrólise de 4 horas. A demanda química de oxigênio solúvel (DQO_s) não foi um parâmetro significativo, mas o diâmetro médio das partículas de gordura foi reduzido de $73 \pm 7\%$ do diâmetro inicial médio da partícula, com concentrações de NaOH de 0,6% a 1,2% (m/v).

Dentro deste contexto, o presente trabalho avaliou o efeito de uma etapa de hidrólise alcalina das gorduras e proteínas presentes no soro de queijo sobre a biodegradação anaeróbia posterior. A seguir, são apresentados os procedimentos experimentais, assim como os métodos analíticos adotados nesse trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- EFLUENTE- SORO DE QUEIJO

O efluente utilizado no presente trabalho foi soro em pó reconstituído, acrescido de gordura.

O soro de queijo em pó desnatado foi fornecido pela Fábrica de Produtos Alimentícios Vigor S/A, localizada na cidade de São Gonçalo do Sapucaí (MG), contendo a seguinte composição química mínima de aproximadamente: 72% de lactose, 11% de proteína total, 8% de sais minerais.

O teor de gordura no efluente constituído de soro diluído em água destilada a uma concentração de 3 g/L, foi corrigido através da adição de gordura, a 25% (v/v), separada em um flotador de uma indústria de laticínios. A gordura e o soro eram misturados com mixer por 3 minutos, obtendo-se o efluente utilizado nos experimentos, contendo 121.849 mg óleos e graxas/L.

Demais reagentes, equipamentos e outros materiais são apresentados no Anexo 1.

3.2- HIDRÓLISE ALCALINA

Para se estudar a influência das variáveis tempo e concentração de NaOH, sobre o aumento da DQO₅ no processo de hidrólise alcalina da gordura no soro, foi escolhido um planejamento fatorial 3². A metodologia da superfície de resposta foi utilizada para se estudar a otimização do tempo de reação e da concentração de NaOH. Os dados experimentais foram ajustados a uma equação que relaciona o aumento da DQO₅ com as variáveis estudadas, na sua forma isolada, ou com suas interações, bem como pelos termos quadráticos, conforme Equação 3.1.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 \quad (3.1)$$

Y = aumento da DQO_S (%)

k = n° de variáveis independentes

x = variáveis independentes

$\beta_0, \beta_j, \beta_{ij}, \beta_{jj}$ = parâmetros da regressão

Os níveis utilizados para a codificação das variáveis independentes encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Variáveis independentes e níveis de variação para o planejamento experimental.

x_i	-1	0	1
ξ_1 = (tempo, horas)	7	14	21
ξ_2 = (conc. NaOH, %)	0,023	0,055	0,087
Codificando: $x_1 = \frac{\xi_1 - 14}{7}$ $x_2 = \frac{\xi_2 - 0,055}{0,032}$			

O planejamento experimental e a determinação dos coeficientes de regressão foram realizados utilizando-se o software *Statistica 5.1*. Para a análise canônica, uma rotina foi implementada no software *Maple 7*.

A Tabela 3.2 apresenta o planejamento de experimentos.

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento.

EXPERIMENTO	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

x₁- variável codificada para o tempo de hidrólise

x₂- variável codificada para concentração de NaOH

Estes ensaios foram conduzidos com volume reacional de 200 mL sob agitação de 200 rpm e temperatura de 35°C (temperatura utilizada na adaptação do meio para a segunda etapa, a biodegradação anaeróbia), em shaker. O hidrolisado obtido era submetido a análises de DQO_T, DQO_S e pH. Os valores dos aumentos de DQO_S (Y na Equação 3.1) foram calculados pela Equação 3.2.

$$\text{aumento da DQO}_S (\%) = \frac{\text{DQO}_{S \text{ final}} - \text{DQO}_{S \text{ inicial}}}{\text{DQO}_{S \text{ inicial}}} * 100 \quad (3.2)$$

3.3- BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA DO SORO DE QUEIJO

Com o objetivo de estudar a biodegradabilidade do soro de queijo, após a etapa de pré-tratamento constituída pela hidrólise alcalina da gordura, foi realizado um conjunto de experimentos, onde amostras de soro eram inoculadas com lodo anaeróbio e acompanhada a sua biodegradação em função do tempo de incubação.

Para o estudo da biodegradabilidade do soro de queijo, foram utilizados como reatores anaeróbios, frascos tipo penicilina de 100 mL, com volume útil de 90 mL, nos quais eram colocados soro e lodo, nas diferentes condições do respectivo experimento, e acompanhada a produção de biogás e a redução de DQO em função do tempo de incubação. O lodo

empregado como inóculo foi coletado em um reator UASB de uma indústria de abate de aves e continha 8.630 a 11.762 mg SVS/L.

Nos ensaios de biodegradabilidade, manteve-se uma relação sólidos voláteis em suspensão (SVS) e demanda química de oxigênio (DQO) de 1:1. Esta relação é recomendada na literatura para que se mantenha uma boa proporção de substratos e microrganismos e para manter constante a concentração de biomassa nos vários ensaios realizados (BARBOSA, 1988).

Os meios constituídos da mistura de lodo, soro diluído (sem gordura) e soro acrescido de gordura (soro reconstituído) hidrolisado tiveram o pH ajustado para $7,0 \pm 0,2$ (RAJESHWARI *et al.*, 2000) antes de iniciados os experimentos. Nos frascos tipo penicilina foi colocado o soro diluído (a 3 g/L e DQO de 4.500 mg/L), junto com o lodo anaeróbio, mais quantidades crescentes de soro reconstituído hidrolisado. Os frascos foram lacrados com tampas de borracha presas com anel metálico e junto à tampa de borracha foram conectadas seringas de 10 e 20 mL, com êmbolo móvel, para coletar o biogás produzido diariamente. Os frascos foram incubados, sem agitação, à temperatura de $35 \pm 1^\circ\text{C}$ por até 9 dias, em sala com controle de temperatura.

Foram realizados seis experimentos relativos ao estudo de biodegradação, com diferentes concentrações de soro reconstituído hidrolisado, em triplicata, conforme descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Experimentos com concentrações crescentes de soro e gordura hidrolisada (soro hidrolisado).

EXPERIMENTO	LODO PARA CENTRIFUGAR (mL)	SORO DILUÍDO + LODO CENTRIFUGADO (mL)	SORO HIDROLISADO (mL)
A [100% (lodo + soro)]	47	90	0
B [90% (lodo + soro)+10% soro hidrolisado]	54	81	9
C [70% (lodo + soro)+30% soro hidrolisado]	67	63	27
D [50% (lodo + soro)+50% soro hidrolisado]	81	45	45
E [30% (lodo + soro)+70% soro hidrolisado]	94	27	63
F [100% soro hidrolisado]	114	0	90

A DQO da mistura era calculada para cada proporção de meio avaliado, sendo o volume de lodo ajustado para se manter uma relação inicial de DQO:SVS de 1:1 em cada frasco (Anexo 2). A fim de manter a relação DQO:SVS inicial constante em todos os experimentos, diferentes volumes de lodo foram empregados em cada condição avaliada, em função da DQO também variar. Em todos os experimentos, um volume adequado de lodo era centrifugado a 3000 rpm, durante 20 minutos, desprezando-se o sobrenadante, e o precipitado ressuspenso em soro diluído até a quantidade indicada na Tabela 3.3. Em seguida, completava-se os 90 mL com a quantidade de soro hidrolisado correspondente e transferia-se a mistura para o frasco tipo penicilina.

Para efeito de comparação, experimentos semelhantes foram realizados com meio de controle, utilizando soro reconstituído não hidrolisado, mantendo-se a relação SVS:DQO de 1:1, conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Experimentos controle com meio reconstituído e gordura não hidrolisada (soro controle).

EXPERIMENTO	LODO PARA CENTRIFUGAR (mL)	SORO DILUÍDO + LODO CENTRIFUGADO (mL)	SORO CONTROLE (mL)
A [100% (lodo + soro)]	35	90	0
B [90% (lodo + soro)+10% soro controle]	38	81	9
C [70% (lodo + soro)+30% soro controle]	45	63	27
D [50% (lodo + soro)+50% soro controle]	51	45	45
E [30% (lodo + soro)+70% soro controle]	58	27	63
F [100% soro controle]	68	0	90

A remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e a produção de biogás foram monitoradas ao longo do tempo, seguindo o mesmo procedimento usado para os experimentos com soro hidrolisado.

3.4- MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1 - pH

O pH foi medido em um medidor de pH modelo Actron DL-14, previamente calibrado com soluções padrão de pH = 4,0 e 7,0.

3.4.2 - ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO_T e DQO_S)

A DQO mede a quantidade de oxigênio necessária (em mg/L) para transformar, por oxidação, a matéria orgânica biodegradável e a não biodegradável presente na água do efluente.

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada segundo a metodologia Hach (método colorimétrico com refluxo fechado), conforme procedimento descrito no Standard Methods (GREENBERG *et al.*, 1992), no Anexo 3. Os símbolos DQO_T e DQO_S correspondem à DQO da amostra bruta e filtrada em membrana millipore com tamanho de poro de 0,45 µm, respectivamente.

3.4.3 - ANÁLISE DE ÓLEOS & GRAXAS

A análise de óleos & graxas realizada neste trabalho seguiu o método de Extração em Soxhlet, apresentado no Anexo 4.

3.4.4 - ANÁLISE DE VOLUME E COMPOSIÇÃO DE BIOGÁS

O volume de biogás produzido nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foi medido através do deslocamento do êmbolo de seringas plásticas graduadas conectadas aos frascos. A concentração de metano no biogás foi determinada em cromatógrafo Shimadzu GC- 17 A, empregando-se as seguintes condições: coluna Chrompack Sílica Plot – 50 m x 0,32 mm a 30°C, detetor TCD a 250°C, temperatura do injetor 160°C, gás de arraste H₂ (0,5 mL/min), tempo de análise de 5 minutos e split 1:20.

3.4.5 - ANÁLISE DE SÓLIDOS VOLÁTEIS SUSPENSOS (SVS)

A análise de sólidos voláteis suspensos, SVS, seguiu o procedimento descrito no Standard methods, Anexo 5.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERIZAÇÃO DO SORO EM PÓ

O soro em pó utilizado no presente trabalho apresentou as propriedades mostradas na Tabela 4.1. Os teores de lactose, proteína total e sais minerais foram indicados pelo fabricante. O pH, ácidos voláteis e DQO_T foram determinados conforme item 3.4, para o soro dissolvido em água, na concentração de 3 gramas de sólido por litro de solução.

Tabela 4.1- Caracterização do soro *in natura*.

PROPRIEDADES	SORO DE QUEIJO EM PÓ
Lactose	72%
Proteína total	11%
Sais minerais	8%
pH	3,5
Ácidos Voláteis (mg ác.acético/L)	24,81
DQO _T (mg O ₂ /L)	4.500

4.2- HIDRÓLISE ALCALINA DA GORDURA

A hidrólise alcalina da gordura no soro foi realizada conforme item 3.2. Durante a reação, o pH permaneceu praticamente constante em 12,8, não variando significativamente em função do tempo de reação. Não foi observada a formação de precipitado na solução hidrolisada e no decorrer da hidrólise pôde-se notar que o meio reacional manteve-se amarelo pálido.

Os resultados obtidos para a variável resposta aumento da DQO_S, para os dez experimentos do planejamento experimental são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados do aumento da DQO_S obtidos nos experimentos do planejamento fatorial 3².

EXPERIMENTO	Tempo, (h)	Concentração NaOH, (%)	Aumento da DQO _S (%)
1	7	0,023	204
2	7	0,055	214
3	7	0,087	258
4	14	0,023	294
5	14	0,055	274
6	14	0,087	319
7	21	0,023	199
8	21	0,055	197
9	21	0,087	200

A análise dos efeitos dos fatores concentração de NaOH e tempo de reação, bem como suas interações foram realizadas através de um diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.1. Nesta análise foram admitidas probabilidades máximas de erro de 10%, ou seja, os parâmetros com nível de significância menor do que 10% foram considerados não significativos e portanto negligenciados. Foi observado que o termo quadrático da variável tempo de hidrólise foi o mais significativo no aumento da DQO_S, e o termo quadrático relativo à variável concentração de NaOH teve menor significância.

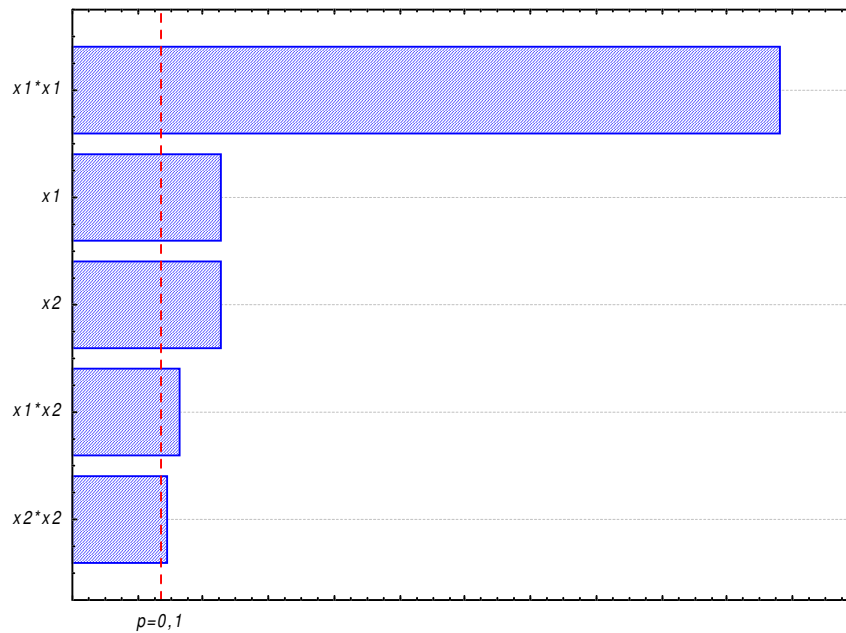


Figura 4.1 – Diagrama de Pareto dos efeitos calculados a partir do planejamento experimental.
 x_1 : tempo de hidrólise; x_2 : concentração de NaOH.

Com os dados experimentais da Tabela 4.2, realizou-se uma regressão múltipla aplicando o modelo descrito pela Equação 2.1. O modelo ajustado é dado pela Equação 4.1:

$$Y = 284,11 - 13,33x_1 + 13,33x_2 - 83,67x_1^2 + 17,33x_2^2 - 13,25x_1x_2 \quad (4.1)$$

O valor de R^2 (0,98) mostra uma boa concordância entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo.

Uma análise da Figura 4.2 leva à conclusão de que, dentro das faixas estudadas das variáveis, o tempo de reação que implicou em maior aumento de DQO₅ situou-se na faixa de 10 a 16 horas. Já o maior valor da concentração de NaOH encontrado, igual a 0,1% (m/v), conduziu ao melhor resultado de aumento de DQO₅.

A superfície ajustada na forma canônica segue a Equação 4.2.

$$Y = Y_0 + \lambda_1\omega_1^2 + \lambda_2\omega_2^2 \quad (4.2)$$

Substituindo os valores de λ_1 , λ_2 e Y_0 , determinados conforme item 3.2, na Equação 4.2 obtém-se a Equação 4.3.

$$Y = 285,91 - 84,10\omega_1^2 + 17,76\omega_2^2 \quad (4.3)$$

Logo, a análise do modelo ajustado dado pela Equação 4.1, implicou num ponto de otimização em 13 horas de hidrólise e concentração de NaOH de 0,087%, para maximizar a variável resposta.

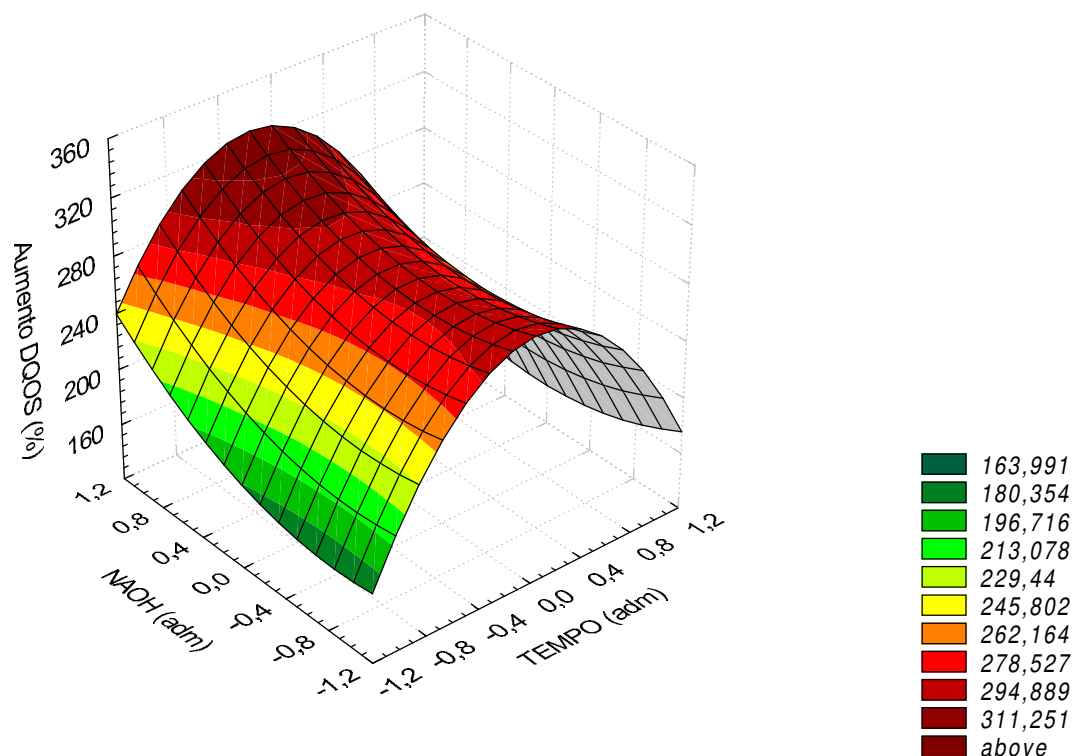


Figura 4.2 – Superfície de resposta do aumento da DQO_S em função do tempo de reação (x_1) e da concentração de NaOH (x_2).

Na sequência do trabalho, no estudo da biodegradabilidade anaeróbia de soro, as condições das reações de hidrólise da gordura foram fixadas em: concentração 0,1% (m/v) de NaOH e tempo de reação de 15 horas, estes valores fazem parte da região de ótimo experimental conforme Figura 4.2.

Os valores de DQO_T (mg O₂/L) e DQO_S (mg O₂/L) do soro antes da hidrólise e após a mesma nas condições descritas acima são mostrados na Tabela 4.3, na qual observa-se que houve um aumento de 102% na DQO_S, em comparação com os valores do soro reconstituído. O aumento da DQO_T, de cerca de 25%, não seria esperado, uma vez que a hidrólise estaria apenas particionando os compostos da forma particulada para a forma solúvel. Este aumento poderia ser atribuído a um erro experimental.

Tabela 4.3 – DQO_T (mg O₂/L), DQO_S (mg O₂/L) do soro reconstituído e hidrolisado a 0,1% (m/v) de NaOH, em 15 horas de hidrólise alcalina.

PARÂMETROS ANALISADOS	SORO ANTES DA HIDRÓLISE ALCALINA	SORO APÓS 15 HORAS DE HIDRÓLISE
DQO _T (mg O ₂ /L)	8.800	11.000
DQO _S (mg O ₂ /L)	3.430	6.954

4.3- BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA

No estudo da biodegradabilidade do efluente pôde-se avaliar o efeito da proporção de hidrolisado em relação ao meio reconstituído, durante a degradação do soro de queijo em termos de produção de biogás e redução da DQO_T.

Os biorreatores (frascos tipo penicilina) foram operados em batelada, tanto para o meio controle, como para o hidrolisado, conforme descrito no item 3.3. O processo de biodegradação foi acompanhado durante nove dias consecutivos, período no qual media o volume de biogás produzido diariamente, e no final do período eram realizadas as análises de DQO_T, avaliando-se a redução de DQO com o tempo de operação. A Tabela 4.4 apresenta os valores de DQO_T iniciais e ao final dos nove dias de operação, bem como o volume acumulado de biogás ao final, para cada experimento, nas diferentes condições.

Tabela 4.4 - Resultados de DQO iniciais e finais, e volume de biogás (valores médios das triplicatas) nos ensaios com e sem hidrólise alcalina.

CONDIÇÃO	EXPERIMENTO	COMPOSIÇÃO DO MEIO (%)		a DQO _I MEIO (mg/L)	b DQO _F MEIO (mg/L)	VOLUME BIOGÁS (mL) a 35°C, 1 atm
		SORO DILUÍDO	SORO + GORDURA			
A	Controle	100	0	4.500	47 (98,9%)	70,0
	Hidrolisado	100	0	4.500	48 (98,9%)	79,0
B	Controle	90	10	4.930	43 (99,1%)	95,0
	Hidrolisado	90	10	5.150	36 (99,3%)	111,5
C	Controle	70	30	5.790	141 (97,6%)	83,0
	Hidrolisado	70	30	6.450	79 (98,8%)	140,5
D	Controle	50	50	6.650	70 (98,9%)	201,3
	Hidrolisado	50	50	7.750	138 (96,4%)	184,0
E	Controle	30	70	7.510	105 (98,6%)	209,0
	Hidrolisado	30	70	9.050	165 (98,1%)	290,0
F	Controle	0	100	8.800	167 (98,1%)	229,0
	Hidrolisado	0	100	11.000	201 (98,1%)	323,5

a = DQO_T do meio; b = DQO_T do sobrenadante (após centrifugação do lodo).

A elevada remoção de DQO (> 96%) obtida em todos os ensaios não pode ser atribuída unicamente à degradação microbiana. Os valores iniciais de DQO foram obtidos logo após o preparo das soluções de soro reconstituído (ensaios controle) ou após a etapa de hidrólise (ensaios com meio hidrolisado). Já os valores finais foram obtidos após a centrifugação da mistura final para separação do lodo do sobrenadante. A adsorção da gordura e/ou produtos de hidrólise ao lodo e às paredes internas das cubetas utilizadas na centrifugação ao final dos ensaios provavelmente contribuiu para a obtenção de valores finais muito baixos. Tal resultado não permitiu que se fizesse uma estimativa correta da produção teórica de biogás com base na DQO consumida.

Outra forma mais correta de se avaliar a atividade dos microrganismos anaeróbios mediante diferentes composições de meio é através da produção de biogás. As Figuras 4.3-a e 4.3-b mostram a produção acumulada de biogás ao longo do tempo nos diferentes ensaios realizados. Comparando-se os gráficos, diferentes cinéticas de degradação anaeróbia podem ser observadas. Nos ensaios com baixas concentrações de gordura (0, 10 e 30%), a produção

de biogás a partir dos meios controle e hidrolisado estabiliza-se em torno de 2 a 4 dias e não apresenta fase lag, provavelmente devido ao lodo estar adaptado a constituintes semelhantes aos encontrados no soro (gordura e proteínas), tendo em vista que este foi coletado numa indústria de abate de aves. Nos meios com maior teor de gordura (50, 70 e 100%) as curvas de produção de biogás mostram dois aumentos exponenciais durante os ensaios. O primeiro, até o terceiro ou quarto dia, corresponde aos substratos mais facilmente biodegradáveis, como açúcares simples presentes no soro ou os produtos da hidrólise da gordura nos meios hidrolisados. O segundo aumento, após o quinto dia, corresponde à degradação dos constituintes mais complexos após o esgotamento da fração mais facilmente assimilável.

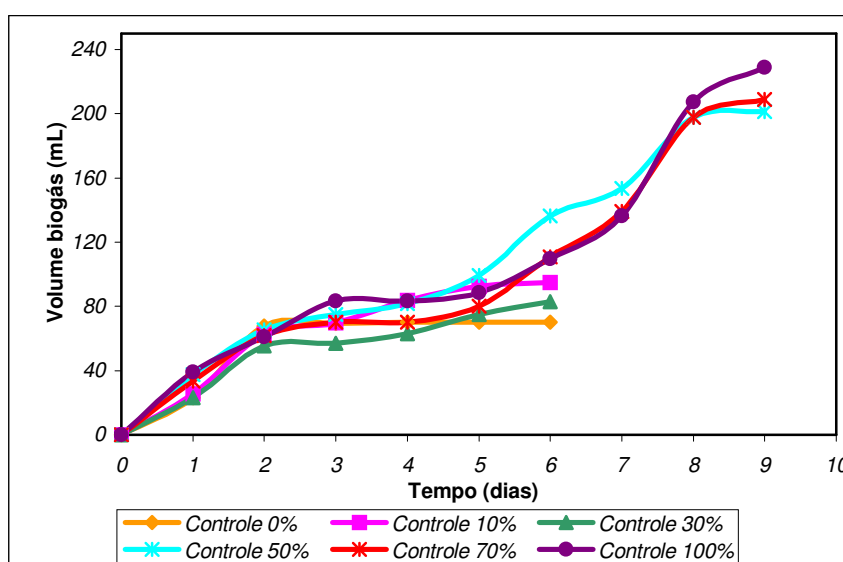


Figura 4.3-a - Produção de biogás no meio de controle.

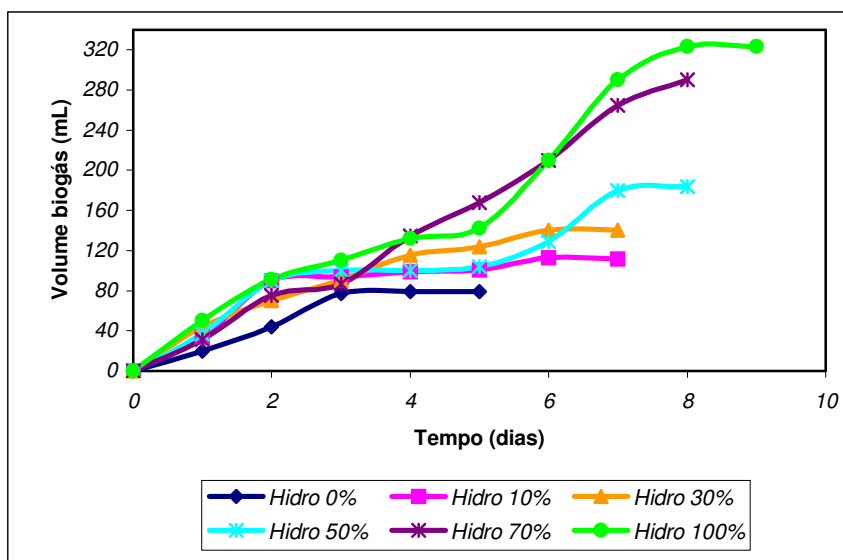


Figura 4.3-b - Produção de biogás no meio hidrolisado.

Nas Figuras 4.4 a 4.9 é feita uma comparação da produção de biogás nos ensaios controle e com meio previamente hidrolisado para cada teor de gordura. Nos ensaios sem acréscimo de gordura (hidrolisado 0% e controle 0%), ou seja, conduzidos com o meio constituído unicamente pelo soro diluído, cujos resultados são apresentados na Figura 4.4, verifica-se valores finais de volume de biogás muito próximos e taxas iniciais de produção pouco maiores para o meio controle. Tal resultado já era esperado, pois estes ensaios foram conduzidos com meios semelhantes. Nas Figuras 4.5 e 4.6, que mostram a produção de biogás nos meios com 10% e 30% do soro rico em gordura, já se percebe maiores taxas de produção e maior volume final de biogás no meio previamente hidrolisado.

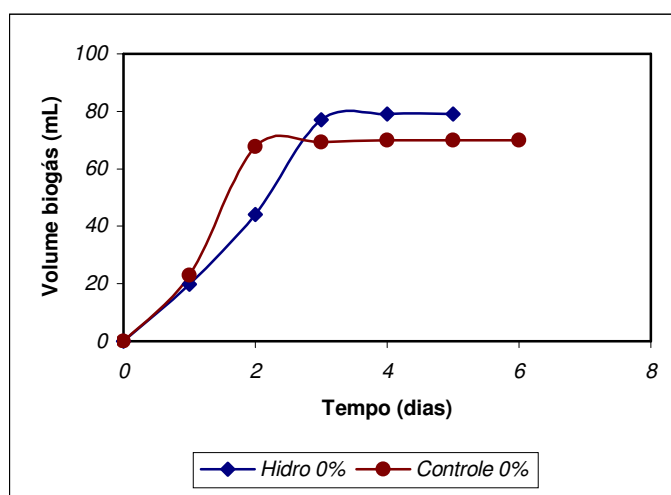


Figura 4.4 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios sem acréscimo de gordura.

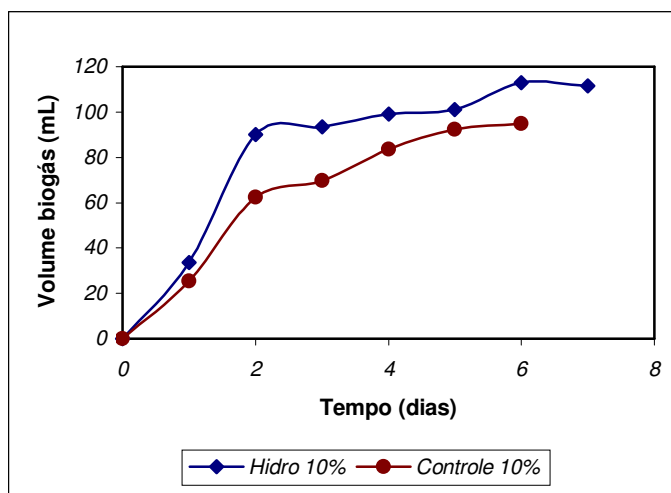


Figura 4.5 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 10% do meio rico em gordura.

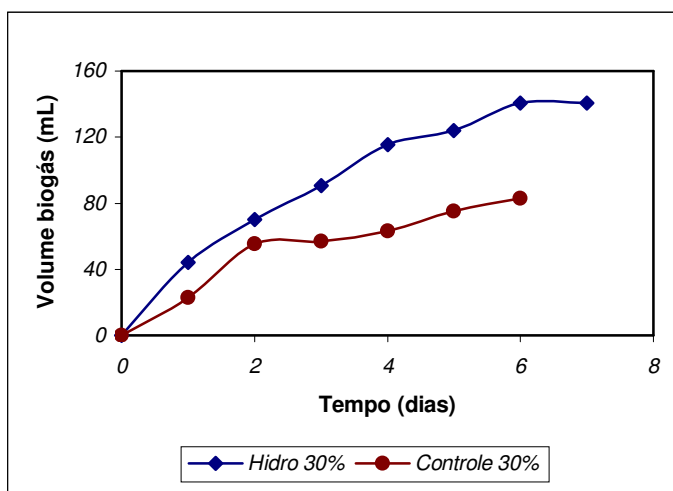


Figura 4.6 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 30% do meio rico em gordura.

Na Figura 4.7 o maior teor de gordura nos meios parece contribuir para efeitos antagônicos: ao mesmo tempo em que aumenta a carga orgânica disponível para assimilação e produção de biogás (mais facilitada nos meios hidrolisados, que ainda apresentam maiores taxas de produção no início e no meio do processo), contribuem também para uma maior concentração de ácidos graxos (concentração esta provavelmente maior nos meios hidrolisados), que inibem o processo de degradação. Em função disto, os meios hidrolisados apresentam valores finais de produção de biogás menores que nos ensaios controle.

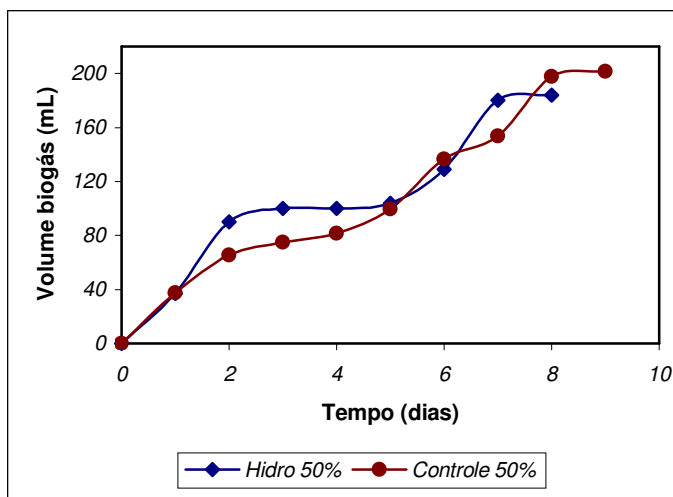


Figura 4.7 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 50% do meio rico em gordura.

Na Figura 4.8, já se observa o efeito do acúmulo de gordura nos meios sem hidrólise, pois apesar das taxas serem semelhantes, o volume final de biogás é maior nos ensaios com meios previamente hidrolisados. Além disso, nos ensaios com estes meios, após o consumo

dos substratos mais prontamente assimiláveis, ocorre uma fase lag que dura cerca de 1 dia. Já nos ensaios com meio controle, após o consumo dos substratos mais facilmente assimiláveis, a fase lag dura cerca de 3 dias. Na Figura 4.9 o efeito do acúmulo de gordura é ainda mais pronunciado, pois as taxas de produção e o volume final de biogás são maiores nos ensaios com meio previamente hidrolisado. A fase lag intermediária também é menor nestes meios, durando apenas 1 dia, enquanto que nos ensaios com meio controle dura aproximadamente 3 dias.

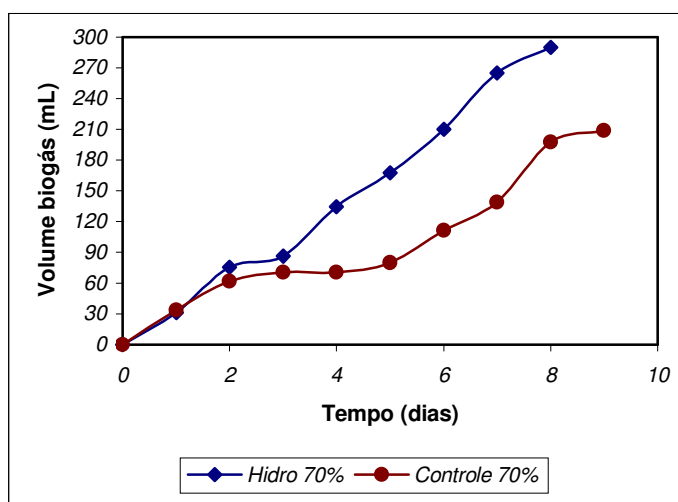


Figura 4.8 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 70% do meio rico em gordura.

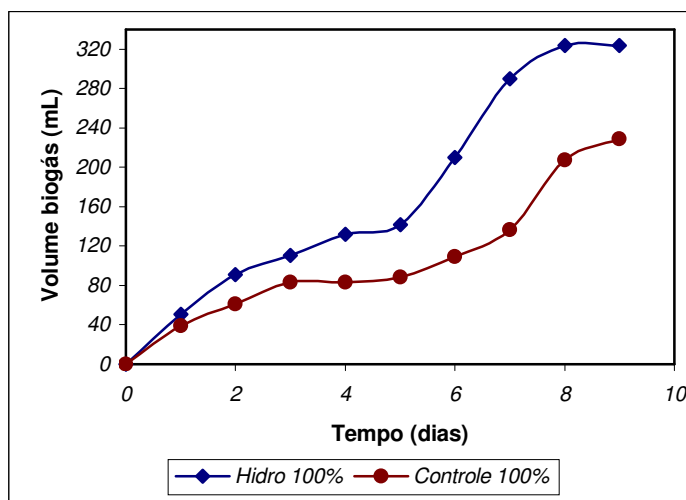


Figura 4.9 – Evolução da produção de biogás nos ensaios controle e hidrolisado com meios contendo 100% do meio rico em gordura.

A Tabela 4.5 e a Figura 4.10 apresentam as taxas de produção de biogás, obtidas pela inclinação das retas de volume de biogás produzido em função do tempo de fermentação, para

cada condição estudada. Observa-se que as taxas iniciais e após a fase lag (Tabela 4.5) apresentam valores sempre maiores para os meios previamente hidrolisados onde as maiores diferenças (18,3 mL/d no início e 19,4 mL/d após a fase lag) são observadas no maior teor de gordura (meios 100%). Além disso, a Figura 4.10 mostra que nos ensaios controle a taxa se mantém praticamente inalterada ($31,9 \pm 3,5$ mL/d) com o aumento da concentração de gordura, enquanto nos meios hidrolisados ela aumenta. A diferença entre as taxas nos meios 0% e 100% foi de 4,6 mL/d nos ensaios controle e de 30,3 mL/d nos ensaios com meio hidrolisado.

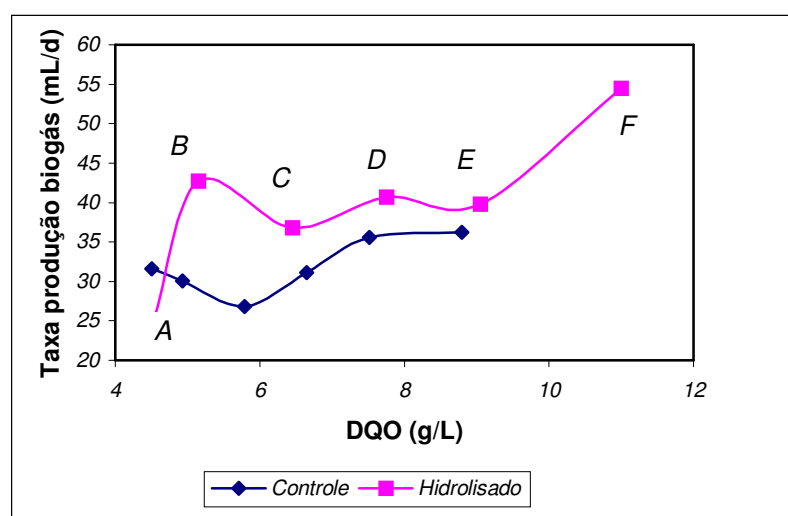


Figura 4.10 – Taxa inicial de produção de biogás nos meios com e sem a etapa de pré-hidrólise em função da concentração de DQO inicial.

Tabela 4.5 – Taxas de produção de biogás no início dos experimentos e após a fase lag intermediária.

CONDIÇÃO	EXPERIMENTO	COMPOSIÇÃO DO MEIO (%)		TAXA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS (mL/d) A 35°C, 1 atm	
		SORO DILUÍDO	SORO + GORDURA	INICIAL	APÓS FASE LAG
A	Controle	100	0	31,6 (0,9603)*	--
	Hidrolisado	100	0	24,2 (0,9829)	--
B	Controle	90	10	30,1 (0,9866)	--
	Hidrolisado	90	10	42,7 (0,9744)	--
C	Controle	70	30	26,8 (0,9884)	--
	Hidrolisado	70	30	36,8 (0,9741)	--
D	Controle	50	50	31,1 (0,9919)	28,6 (0,9777)*
	Hidrolisado	50	50	40,7 (0,9875)	38,0 (0,9625)
E	Controle	30	70	35,6 (0,9966)	39,8 (0,9942)
	Hidrolisado	30	70	39,8 (0,9889)	43,2 (0,9935)
F	Controle	0	100	36,2 (0,9686)	43,0 (0,9540)
	Hidrolisado	0	100	54,5 (0,9957)	62,4 (0,9765)

* Os valores entre parênteses se referem aos coeficientes de correlação das retas obtidas no ajuste dos pontos experimentais.

A Figura 4.11 mostra a máxima produção de biogás com o aumento da concentração de DQO no meio, para as condições estudadas. Os meios previamente hidrolisados com NaOH apresentam uma produção de biogás semelhante à obtida com o meio controle nos ensaios conduzidos com a concentração mais baixa de gordura. Nos ensaios com efluente controle a inibição da produção de biogás ocorreu a concentrações acima de 6,65 g DQO/L. Tal inibição já era esperada, em função da baixa taxa de biodegradabilidade das gorduras, associada ao acúmulo da mesma sobre a superfície celular, reduzindo a permeabilidade e a absorção de substrato e nutrientes (PERLE *et al.*, 1995). Nos ensaios com meios hidrolisados, a produção de biogás aumenta com a concentração de gordura e tem sua taxa reduzida somente a partir de 9,0 g DQO/L.

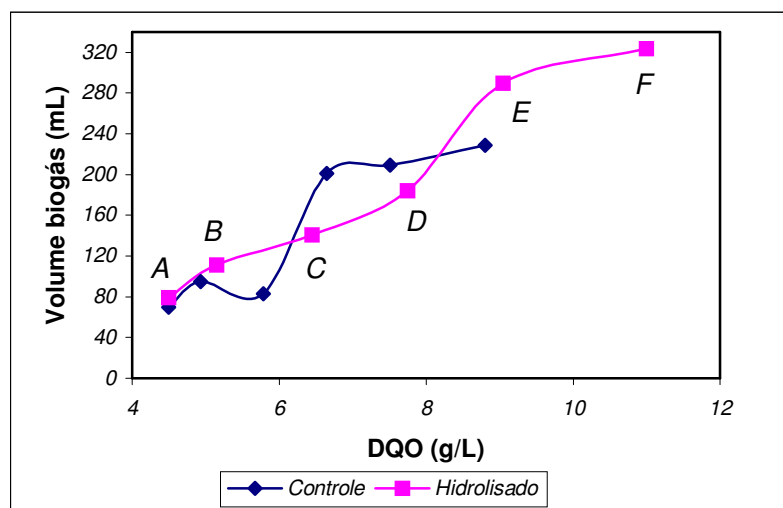


Figura 4.11 – Produção máxima de biogás nos ensaios com meio controle e hidrolisado sob diferentes concentrações de gordura.

Tendo em vista as maiores diferenças observadas, a cinética da degradação anaeróbia do efluente foi monitorada no maior teor de gordura avaliado (meios 100%), obtendo-se as curvas mostradas nas Figuras 4.12 e 4.13. O efeito da etapa de pré-hidrólise alcalina das gorduras presentes é muito pequeno, obtendo-se remoção de DQO (97%) e produção de biogás (128,3 mL) pouco maior após 6 dias. Enquanto o meio controle, contendo o mesmo teor inicial de gordura, apresenta remoção de DQO de 92% (resultado da repetição, nesta condição, monitorada ao longo do tempo) e produção de biogás de 112,0 mL, após 6 dias de tratamento. Os resultados, em termos de volume de biogás, são muito próximos aos obtidos aos 6 dias de tratamento no primeiro ensaio com meio 100% (Figura 4.9): 109,5 mL e 142,0 mL para o controle e hidrolisado, respectivamente. O acompanhamento das composições percentuais de metano no biogás ao longo do tempo permitiu o cálculo dos volumes de metano, que se mostraram maiores no meio hidrolisado a partir do segundo dia de tratamento.

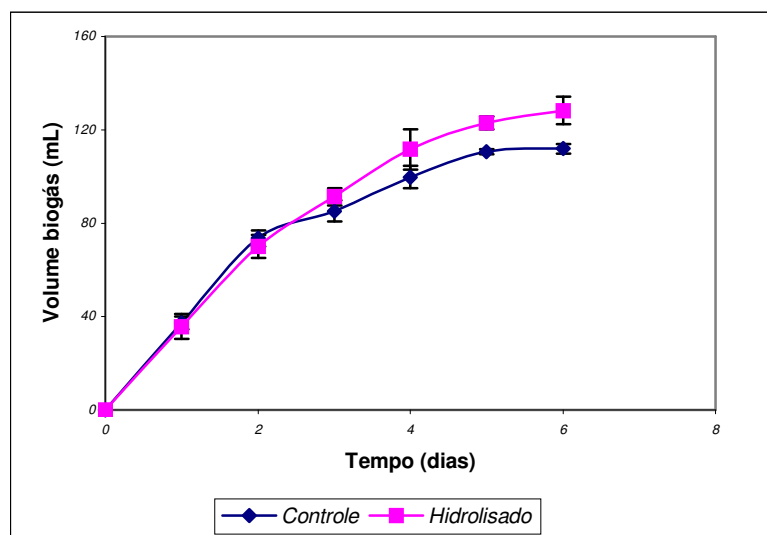


Figura 4.12-a – Evolução da produção de biogás nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.

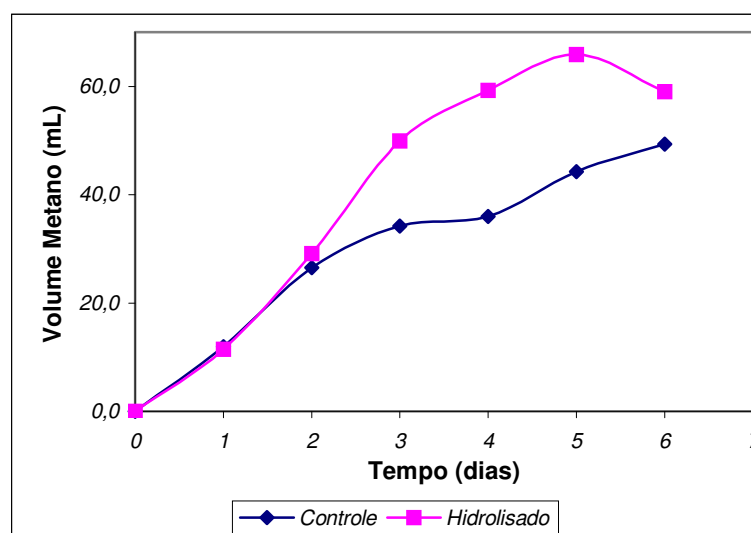


Figura 4.12-b – Produção de metano nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.

Na Figura 4.13 é apresentado o decaimento da DQO_T , na forma normalizada, em função do tempo, para o meio controle e para o hidrolisado, contendo alto teor de gordura (100%). A taxa inicial de decaimento da DQO foi de $0,414 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0,9947$) para o controle e de $0,437 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0,9759$) para o hidrolisado. Estes resultados confirmam a importância da hidrólise prévia das gorduras no processo de biodegradação de resíduos contendo tais componentes. Apesar dos valores das taxas serem muito próximos, o volume de metano produzido é bem maior no meio previamente hidrolisado.

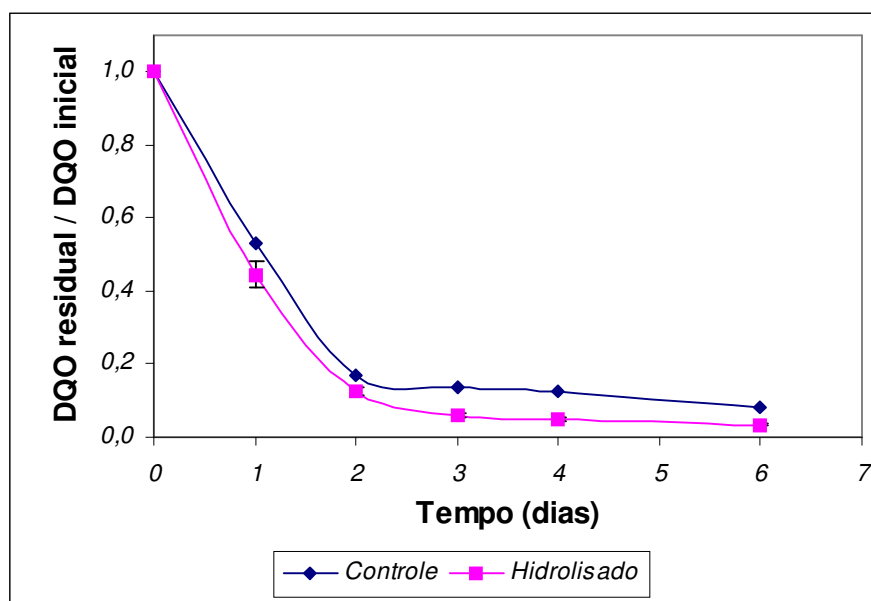


Figura 4.13 – Evolução do decaimento da DQO_T residual nos ensaios com meio contendo alto teor de gordura com e sem a etapa de pré-hidrólise alcalina.

As taxas de produção de biogás para estes mesmos ensaios são apresentadas na Figura 4.14. Estas são muito semelhantes nos meios controle e hidrolisado nos primeiros dois dias, provavelmente devido à presença de compostos mais facilmente assimiláveis. A partir do 2º dia, as taxas decaem, se mantendo no 3º e 4º dias, provavelmente devido à assimilação mais lenta de constituintes mais complexos do meio. Do 4º dia em diante, as taxas caem novamente. No entanto, as taxas do meio hidrolisado permanecem em valores mais altos. Tais resultados indicam que a etapa de pré-hidrólise alcalina pode melhorar o processo de degradação das gorduras pelo consórcio anaeróbio mas precisa ser mais bem estudada. A variável resposta empregada nos ensaios de hidrólise (DQO_S) pode não ser a mais adequada para a otimização das condições de hidrólise. Pode ter ocorrido, simultaneamente à produção de compostos de menor tamanho e mais solúvel, uma inibição acentuada dos microrganismos anaeróbios pelos ácidos graxos formados em grande quantidade. Somado a isto, os baixos valores de DQO podem ser atribuídos a erros analíticos ou perdas de gordura e derivados ao longo do preparo da amostra para análise, conforme citado anteriormente.

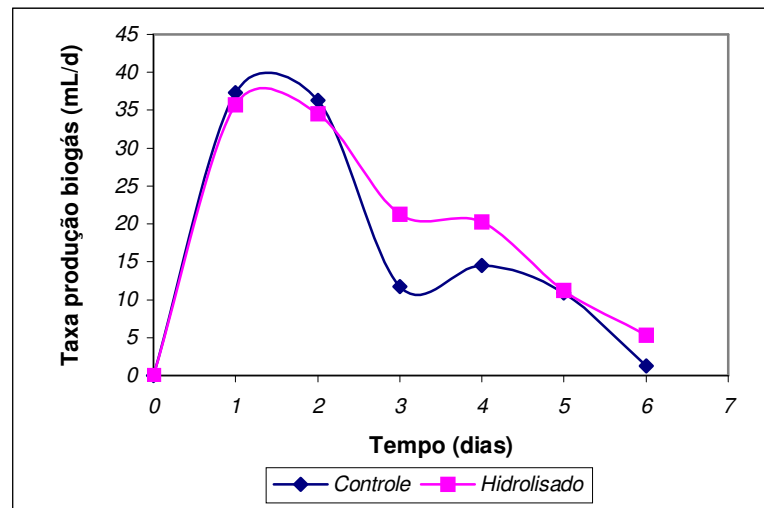


Figura 4.14 – Taxa de produção de biogás ao longo do tempo para os meios bruto e hidrolisado, no meio contendo alto teor de gordura.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, pode-se concluir:

- Analisando os resultados do estudo da hidrólise alcalina da gordura no soro conclui-se que as melhores condições de reação visando o aumento da DQO_S foram concentração de NaOH de 0,10% e tempo de reação de 15 horas.
- A produção de biogás nos cinco experimentos (10%, 30%, 50%, 70% e 100%) envolvendo meios com diferentes proporções entre hidrolisado e controle foi em média, 31,4% maior nos meios hidrolisados.
- A influência da hidrólise da gordura na produção de biogás, nos meios de cultura com maior teor (70% e 100%), foi bem mais acentuada do que nos meios com menores teores da mesma.
- As taxas de produção de biogás foram maiores nos meios contendo hidrolisado do que nos meios sem hidrólise da gordura.
- A redução da DQO_T em todos os experimentos de biodegradabilidade foi maior que 95%.
- Para a maior concentração de gordura, a produção de metano foi maior no meio hidrolisado do que no controle.
- De uma maneira geral, pode-se concluir que a hidrólise alcalina da gordura como pré-tratamento é uma etapa importante na biodegradação do soro de queijo.

5.2 – SUGESTÕES

- Avaliar a eficiência do processo de hidrólise alcalina da gordura empregando métodos analíticos mais precisos, como a cromatografia gasosa, em substituição à medida de DQO solúvel;
- Avaliar o efeito de diferentes condições de hidrólise alcalina (concentração de NaOH e tempo) sobre a biodegradação anaeróbia de soro com elevado teor de gordura;
- Comparar os resultados obtidos com a etapa de hidrólise alcalina com os resultados de uma etapa de hidrólise enzimática com preparados enzimáticos com elevada atividade lipásica;
- Avaliar o processo de tratamento (hidrólise alcalina/biológico) em regime contínuo, empregando biorreatores anaeróbios de bancada;
- Avaliar a relação custo x benefício do processo de tratamento (hidrólise alcalina/biológico anaeróbio);
- Avaliar o efeito da etapa de hidrólise alcalina da gordura sobre a biodegradação aeróbia do soro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, D. J. Utilização de um reator híbrido no tratamento anaeróbio do efluente de uma indústria de produtos de limpeza. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, 2002.

BARBOSA, R. Tratamento anaeróbio de esgoto sanitário em reator de fluxo ascendente com leite de lodo. Dissertação de mestrado. COPPE, UFRJ, 1988.

BRAILE, P. M. R., CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo. CETESB, p.139-154, 1979.

CAMMAROTA, M. C. Curso de tratamento biológico de efluentes, Escola de Química/UFRJ, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. & CAMPOS, C. M. M. Tratamento anaeróbio de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG. Apostila, p. 65, 1995.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores Anaeróbios, 1ª Edição, Vol. 5, Belo Horizonte, SEGRAC, p. 245, 1997.

CONDACK, J. Ultrafiltração do soro de queijo: parâmetros operacionais e utilização do concentrado protéico na fabricação de requeijão cremoso. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, USDA. Elaboração: Leite no Brasil, Rio de Janeiro, 2000.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Gado de Leite (CNPGL). Disponível em <www.cnp.gl.embrapa.br> . Acesso em: 28 dez. 2001.

FAO, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/fao>, 2005.

FLORENCIO, M. L. Sistemas de tratamento anaeróbio. IV Curso de tratamento biológico de resíduos, p.24, Florianópolis, 1999.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: tratamento anaerobio de aguas residuales. Montevideo, Uruguay, p. 97-110, 1994.

GAUDY, A. F. & GAUDY, E. T. Microbiology for environmetal scientists and engineers, McGraw- Hill, New York, 1980.

GREENBERG A. E., CLESCERI L. S., EATON A. D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edn. New York: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1992.

HENZE, M. & HARREMÔES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors. A Literature Review. Water Science and Technology, v.15, n.8-9, 1983.

KALYUZHNYI, S. V.; MARTINEZ, E. P. & MARTINEZ, J. R. Anaerobic treatment of high-strength cheese whey wastewaters in laboratory and pilot UASB – reactors. Bioresource Technology, vol. 60, p. 59-65, 1997.

LETTINGA G., HULSHOFPOL L. W. & ZEEMAN G. Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January, 1996.

MADRID, A.; CENZANO, I.; VICENTE, J.M. Manual de indústrias de alimentos, São Paulo: Livraria Varela. p. 147-168, 1995.

MALINA, J. F. B. Design of biological wastewater treatment systems. Seminários de Transferência de Tecnologia – Tratamento de Esgotos, Rio de Janeiro: ABES/Water Environment Federation, p.165-171, 1992.

Manual de Referências para Produtos de Soro dos EUA, U.S. Dairy Export Council. Arlington, V.A 22201-3001 U.S.A, 1997.

MARTINS, S. D. Comparação do desempenho de duas configurações de reatores UASB no tratamento de soro de queijo em dois estágios. Dissertação de mestrado, UFU, 2000.

MARWANA, S.S.; KENNEDY, J.F. Review: whey pollution problem and potential. International Journal of Food Science and Technology, v. 23, p. 323-336, 1988.

MASSE, L.; KENNEDY, K. J. & CHOU, S. Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater, Bioresource Technology, 77, 145-155, 2001.

McCARTY, P.L. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals – Part one – Chemistry and Microbiology. Public Works, p. 107-112, 1964.

MINAS AMBIENTE/CETEC. Pesquisa tecnológica para controle ambiental em pequenos e médios laticínios de Minas Gerais: Estado da arte. Vol. 1 – Efluentes Líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas, Belo Horizonte: CETEC, 1998.

MORESI, M. Cost/benefit analysis of yeast and yeast autolysate production from cheese whey. Italian Journal of Food Science, v. 6, p. 357-370, 1994.

Multidraw Eng. E Proj. Ind. E Ambientais S/C Ltda, <http://www.milknet.com.br/artigostec/php>, 2005.

PAIVA, F. S. Ultrafiltração do soro de queijo. Dissertação de mestrado,UFU, 2000.

PERLE, M. F.; KIMCHIE, S. and SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. Water Research, vol. 29, p. 1549-1554, 1995.

PERRY, K. S. P. Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2003.

PORTO, L. M. Estudo e determinação das melhores condições operacionais de processo de produção da ricota. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia Química da UFMG. Belo Horizonte, 2001.

PONSANO, E.H.G.; CASTRO-GOMEZ, R.J.H. Fermentação de soro de queijo por *Kluyveromyces fragilis* como uma alternativa para a redução de sua capacidade poluidora. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 15, p. 170-173, 1995.

PONSANO, E. H. G.; PINTO, M. F.; CASTRO-GOMEZ, R. J. H. Soro de leite – obtenção, características e aproveitamento: Revisão. Semina: Ci. Agr., vol.13, n. 1, pp. 92-96, 1992.

Proteínas do Soro em Produtos Nutricionais, U.S. Dairy Export Council – USDEC. São Paulo, 2000.

RAJESHWARI, K.V.; Balakrishnan, M.; Kansal, A.; Kusum Lata, Kishore, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renewable & Sustainable Energy Reviews, Pergamon, 2000.

RÉVILLION, Jean P.; BRANDELLI, Adriano; AYUB, Marco A.Z. Produção De Extratos De Leveduras De Uso Alimentar a Partir Do Soro De Queijo: Abordagem De Elementos Técnicos E Mercadológicos Relevantes, 2000.

RIBEIRO, H. S. Obtenção e aplicação de concentrados protéicos de soro de leite bovino em produtos cárneos. Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 2000.

SILVA, P. H. F. Química Nova na Escola, Leite, n. 6, Novembro, 1997.

SISO, M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresource Technology, n. 57, p.1-11, 1996.

SOLOMONS, G., FRYHLE, C, Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. 7th edition, New York, 1998.

SPEECE, R. E. Anaerobic Biotechnology. 1^a Edição, Nashville, Archae Press, p.394, 1996.

STRONACH, S. M., RUDD, T. & LESTER, J. N. Anaerobic Digestion Processes in Industrial. Wastewater Treatment. Public Health Engineering Laboratory Department of Civil Engineering Imperial College, London, 1^a ed., 1986.

TRINDADE, M. C. Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica das membranas líquidas surfatantes. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia Química da UFMG. Belo Horizonte, 2002.

VAN HAANDEL A. C. & LETTINGA G. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um manual para regiões de clima quente, John Wiley & Sons, 1984.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MENDEZ, R. & LEMA, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater. *Bioresource Technology*, 74, p. 231-239, 2000.

VILANI, C. Tratamento do soro de queijo desnatado e o estudo da biodegradabilidade da fração permeada empregando ultrafiltração. Dissertação de mestrado, UFU, 2001.

VISSER A. Anaerobic treatment of sulphate containing wastewater. In: International course on anaerobic treatment. Wageningen Agricultural University / IHE Delft. Wageningen, 17-28 Jul 1995, 1995.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Belo Horizonte, p.240, 1995.

WALSTRA, P. JENNESS, R. Dairy chemistry and physics. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.

WILSON, R. W. & MURPHY, K. L. Anaerobic treatment of dairy effluent. A report for Agropur. Granby, Quebec, 1985.

XAVIER, A. M. F.; HABERT, A. C. & SANT'ANNA JR, G. L. In.: XIII Congresso Chileno de Ingeniería Química. Antogasta, 1998. Actas... Antogasta, Chile, p. 725-734, 1998.

ZADOW, J. G. Modern Dairy Technology, vol.2 Advances in Milk Products, p. 313-373, 1997.

ANEXOS

ANEXO 1

MATERIAIS - REAGENTES

Todos os reagentes empregados apresentaram pureza analítica.

- Ácido Sulfúrico - Quimex
- Dicromato de Potássio - Reagen
- Hidróxido de Sódio - Vetec
- Ácido Clorídrico
- Hexano
- Suspensão de sílica-diatomácea
- Sulfato de Prata - Vetec
- Sulfato de Mercúrio – Vetec

EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE APOIO

- Reator Hach (modelo 45600)
- Espectrofotômetro Hach DR/2000
- Balança Analítica – Gehaka Modelo Ag 200
- Aparelho de extração Soxhlet
- Bomba de vácuo – Primar Modelo 141
- Manta elétrica de aquecimento ou chapa elétrica
- Cartucho de extração
- Papel de filtro, Whatman nº 40, 11 cm
- Disco de tecido musselina, 11cm
- Centrífuga – Fanem Modelo 204 SR
- Medidor de pH – Actron DL-14
- Shaker
- Agitador
- Estufa de secagem - Ética
- Dessecador
- Vidrarias diversas

ANEXO 2

MEMÓRIA DE CÁLCULO NA DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO SVS:DQO

Para determinação dos valores reportados nas Tabelas 3.3 e 3.4 foi utilizada a relação SVS:DQO de 1:1. Nos experimentos com o meio hidrolisado foi utilizado lodo com sólidos voláteis em suspensão de 8630 mg/L e DQO de 11.000 mg/L.

A) meio sem gordura (soro diluído)

$$\text{DQO} = 4.500 \text{ mg/L}$$

$$4.500 \text{ mg} - 1.000 \text{ mL} \rightarrow x - 90 \text{ mL} \rightarrow x = 405 \text{ mg}$$

$$8.630 \text{ mg} - 1.000 \text{ mL} \rightarrow 405 \text{ mg} - y \rightarrow y = 47 \text{ mL lodo}$$

B) meio + 10% hidrolisado

$$\text{DQO} = 4.050 + 1.100 = 5.150 \text{ mg/L}$$

$$y = 54 \text{ mL lodo}$$

C) meio + 30% hidrolisado

$$\text{DQO} = 3.150 + 3.300 = 6.450 \text{ mg/L}$$

$$y = 67 \text{ mL lodo}$$

D) meio+ 50% hidrolisado

$$\text{DQO} = 2.250 + 5.500 = 7.750 \text{ mg/L}$$

$$y = 81 \text{ mL lodo}$$

E) meio+ 70% hidrolisado

$$\text{DQO} = 1.350 + 7.700 = 9.050 \text{ mg/L}$$

$$y = 94 \text{ mL lodo}$$

F) 100% hidrolisado

$$\text{DQO} = 11.000 \text{ mg/L}$$

$$y = 114 \text{ mL lodo}$$

Para os experimentos com meio controle foi utilizado lodo com sólidos voláteis em suspensão de 11.762mg/L e DQO de 8.800mg/L.

A) meio sem gordura

$$\text{DQO} = 4.500 \text{ mg/L}$$

$$y = 35 \text{ mL lodo}$$

B) meio + 10% meio controle

$$\text{DQO} = 4.050 + 880 = 4.930 \text{ mg/L}$$

$$y = 38 \text{ mL lodo}$$

C) meio + 30% meio controle

$$\text{DQO} = 3.150 + 2.640 = 5.790 \text{ mg/L}$$

$$y = 45 \text{ mL lodo}$$

D) meio + 50% meio controle

$$\text{DQO} = 2.250 + 4.400 = 6.650 \text{ mg/L}$$

$$y = 51 \text{ mL lodo}$$

E) meio + 70% meio controle

$$\text{DQO} = 1.350 + 6.160 = 7.510 \text{ mg/L}$$

$$y = 58 \text{ mL lodo}$$

F) 100% meio controle

$$\text{DQO} = 8.800 \text{ mg/L}$$

$$y = 68 \text{ mL lodo}$$

ANEXO 3

DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EXTRAÇÃO EM SOXHLET

Interferências:

O método inclui a determinação não só de óleos e graxas, mas também de outras substâncias orgânicas não oleosas extraíveis pelo solvente orgânico.

O método não é aplicável na determinação de hidrocarbonetos leves que volatilizam a uma temperatura inferior a 105°C.

É necessário, para maior precisão, controlar rigorosamente o tempo e a velocidade de extração, assim como os tempos de evaporação do solvente e de resfriamento do material extraível.

Material necessário:

- Aparelho de extração Soxhlet
- Bomba de vácuo
- Funil Buchner, 12 cm
- Manta elétrica de aquecimento ou chapa elétrica
- Cartucho de extração
- Frasco, 125 mL
- Papel de filtro, Whatman nº 40, 11 cm
- Disco de tecido musselina, 11cm
- Vidro de relógio, pinça.

Reagentes:

- Ácido clorídrico a 50% (volume/volume)
- Solvente orgânico (hexano ou éter de petróleo)
- Suspensão de sílica-diatomácea – 50 g/L em água destilada

Procedimento:

- 1) Fazer uma marca no frasco de coleta, no menisco da água para posterior determinação do volume da amostra. Se a amostra não tiver sido preservada no momento da coleta, acidificar com cerca de 5 mL de HCl a 50% (v/v);
- 2) Preparar um filtro consistindo de um disco de musselina e um papel de filtro sobreposto. Colocar o filtro assim preparado no funil Buchner e umedecer o filtro, pressionando as bordas de modo a assegurar uma completa vedação. Com a bomba de vácuo em funcionamento, colocar 100 mL da suspensão de sílica diatomácea. Lavar com 1000 mL de água destilada. Continuar com o vácuo até a remoção total de água destilada.
- 3) Filtrar a amostra acidificada através do filtro preparado, aplicando vácuo até que não passe mais água através do filtro.
- 4) Transferir o papel de filtro e todo o material sólido retido no disco de musselina para um vidro de relógio, utilizando uma pinça. Limpar a parte interna do funil Buchner e do frasco de coleta com pedaços de papel de filtro embebido em solvente orgânico e colocar sobre o papel de filtro anteriormente removido para o vidro de relógio.
- 5) Dobrar o papel de filtro e introduzir no cartucho de extração. Limpar o vidro de relógio com pedaços de papel de filtro embebido em solvente orgânico e transferir também para o cartucho de extração.
- 6) Encher o cartucho de extração com pérolas de vidro, secar a 103°C na estufa, exatamente por 30 minutos.
- 7) Pesar o frasco de destilação (seco previamente a 103°C e guardado no dessecador), acrescentar o solvente orgânico, conectar ao aparelho de Soxhlet com o cartucho de extração previamente colocado no seu interior.
- 8) Extrair os óleos e graxas, na vazão de 20 ciclos por hora, durante 4 horas. O tempo é medido a partir da primeira sifonação.
- 9) Evaporar o solvente do frasco de extração em banho de 70°C. Colocar o frasco em estufa à 103°C por 15 minutos. Esfriar em dessecador e pesar.

Cálculos:

$$mg / L \text{ óleo ou graxa} = \frac{(B - A) * 10^6}{mL da amostra} \quad (A.1)$$

onde:

B = peso em g do balão mais resíduo

A = peso em g do balão vazio

ANEXO 4

MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) MÉTODO HACH

Interferências:

Compostos alifáticos de cadeia linear, hidrocarbonetos aromáticos (como benzeno e tolueno) e piridina não fornecem uma boa oxidação. Os compostos de cadeia linear são mais efetivamente oxidados quando sulfato de prata é adicionado como catalisador; entretanto, o sulfato de prata reage com cloretos, brometos ou iodetos produzindo precipitados que são parcialmente oxidados pelo processo.

A oxidação e outras dificuldades causadas pela presença de cloretos na amostra podem ser superadas pelo emprego de um método que consiste de uma técnica de complexação para eliminar os cloretos da reação. Isto é feito com a adição de sulfato mercúrico à amostra antes do refluxo. Desta maneira, o íon cloreto é retirado sob a forma de um complexo solúvel de cloreto mercúrico, que apresenta reatividade muito menor do que o íon cloreto.

Nitrogênio do nitrito exerce uma DQO de 1,14 mg por mg de N de nitrito. Para eliminar sua interferência, ácido sulfâmico deve ser adicionado (na proporção de 10 mg para cada mg de N de nitrito presente) à solução de dicromato.

Amostras instáveis devem ser logo testadas e aquelas que contêm sólidos sedimentados devem ser homogeneizadas, de modo a permitir que a amostra seja representativa. Caso ocorra algum atraso antes da análise, a amostra deve ser conservada por acidificação com ácido sulfúrico (1 a 2 gotas para cada 20 - 30 mL de amostra). Resíduos com um alto valor de DQO devem ser submetidos a diluições iniciais em balões volumétricos com o objetivo de reduzir o erro devido à medida de pequenos volumes.

Material necessário:

- Reator Hach (modelo 45600) - consiste de um bloco construído em aço com dispositivos para encaixe de 25 tubos de amostra. Este bloco é aquecido à temperatura de digestão, controlada através de um termostato, por um determinado tempo, controlado por um timer.

- Espectrofotômetro Hach DR/2000 - permite que a leitura de absorbância, após a etapa de digestão, seja feita no próprio tubo de amostra.
- Tubos de amostra Hach - tubos de vidro com tampa rosqueável apropriados para a digestão e leitura de absorbância.
- Pipetas e balões volumétricos para o preparo das diluições e medição das soluções.

Reagentes:Solução padrão de ftalato ácido de potássio

Dissolver 850 mg do ftalato ácido de potássio, previamente seco a 103°C por pelo menos 2 horas, em água destilada e completar o volume para 1000 mL. Esta solução corresponde a uma DQO teórica de 1000 ppm. Fazer diluições para se obter os seguintes padrões de DQO (ppm): 100, 200, 400, 500, 600, 800 e 1000.

Solução digestora para a faixa de DQO de 0 - 1000 mg/L

Dissolver 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ (previamente seco a 103°C por pelo menos 2 horas) em 500 mL de água destilada. Adicionar 167 mL de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de $HgSO_4$. Dissolver, à temperatura ambiente, e completar o volume para 1000 mL com água destilada. Cabe ressaltar que a quantidade de $HgSO_4$ adicionada nesta solução é suficiente para complexar uma concentração de cloretos de até 2000 mg/L. Para concentrações maiores, pode-se aumentar a quantidade de sulfato.

Solução catalítica

Dissolver 10,1196 g de Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado e completar o volume a 1000 mL com o ácido.

Procedimento:**1) Preparo das amostras e do branco**

Quando necessário, as amostras são diluídas em balões volumétricos com água destilada. São, então, pipetados 2 mL com pipeta automática ou volumétrica e adicionados aos tubos de

DQO, tomando-se cuidado para que a amostra não escorra pelas paredes do tubo. As análises devem ser feitas em triplicata. Para o branco são utilizados 2 mL de água destilada no lugar da amostra.

2) Etapa de digestão

Em seguida são adicionados 1,2 mL da solução digestora e 2,8 mL da solução ácida, fechando-se hermeticamente os tubos e homogeneizando-os por sucessivas inversões. Como a mistura das soluções leva ao desprendimento de calor e aquecimento dos tubos, deve-se ter o cuidado de manuseá-los segurando-os somente pela tampa.. Os tubos são colocados no aparelho de digestão da Hach, previamente aquecido a uma temperatura de 150 °C, e a função timer do aparelho é acionada para um tempo de 2 horas. Imediatamente após o término da digestão, os tubos são novamente homogeneizados por sucessivas inversões (novamente tomando-se cuidado e segurando os tubos pela tampa) e deixados esfriar em banho de água à temperatura ambiente.

3) Leitura da Absorbância

Os tubos resfriados são levados ao espectrofotômetro (DR/2000) para leitura da absorbância a 600 nm contra um branco preparado da mesma forma que as amostras.

4) Preparo da curva padrão

Empregando-se as diluições preparadas no item Reagentes, e procedendo da forma anteriormente explicada, monta-se uma curva de absorbância a 600 nm em função da concentração de DQO. Esta curva pode ser armazenada na memória do espectrofotômetro. Quando da determinação da DQO das amostras, pode-se ler diretamente a DQO obtida ao invés do valor da absorbância.

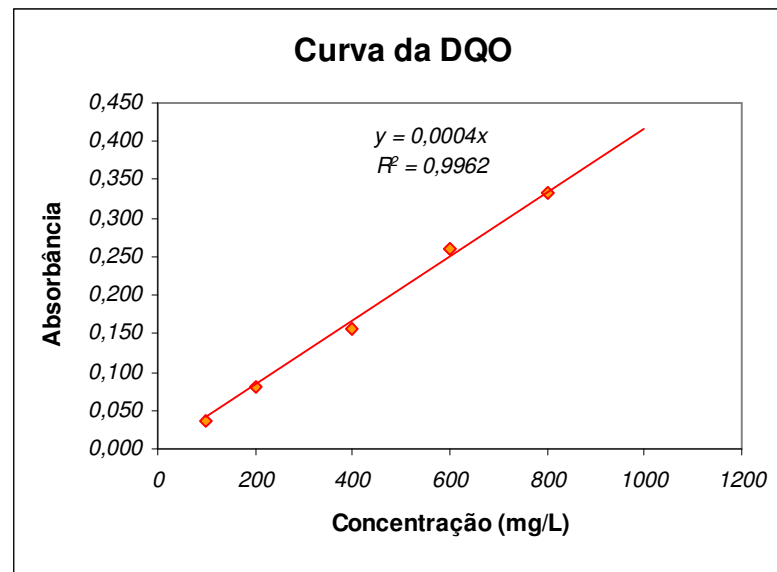


Figura A.1 – Curva Padrão para DQO.

ANEXO 5

DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS SUSPENSOS

A determinação dos sólidos voláteis suspensos é feita em cápsulas de porcelana previamente taradas em mufla a 550°C durante 30 minutos (P1). Um volume de amostra de lodo anaeróbio (V_{am}) é centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos, o sobrenadante descartado, o lodo ressuspenso em água destilada e novamente centrifugado. O lodo lavado é adicionado a uma cápsula e aquecido em estufa a 105°C por cerca de 12 h, resfriada em dessecador e pesada até peso constante (P2). A cápsula é, então, novamente levada à mufla a 550°C por 30 minutos, resfriada e pesada (P3). A concentração de sólidos voláteis suspensos (SVS) é calculada pela equação A.2.

$$SVS = \frac{(P_2 - P_3) * 10^6}{V_{am}} \quad (A.2)$$

Sendo:

SVS = sólidos voláteis suspensos (mg/L)

P_2 = peso cápsula após estufa a 105°C (g)

P_3 = peso cápsula após mufla (g)

V_{am} = volume da amostra (mL)

Referência: Standard methods.