

Caracterização e Cinética do Tratamento Anaeróbio de Efluentes de Laticínios

Characterization and Kinetics of the Anaerobic Treatment of Dairy Wastewaters

Giovana Carolina Ventriglia Cichello^a; Rogers Ribeiro^a; Giovana Tommaso^{b*}

^aUniversidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Alimentos, SP, Brasil

^bUniversidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, SP, Brasil

*E-mail: tommaso@usp.br

Recebido: 17 de fevereiro de 2012; Aceito: 4 de maio de 2012

Resumo

A geração de efluentes do setor de laticínios é imensa e, em função do conteúdo emulsificado de gorduras, tais efluentes são tidos como de difícil degradação. O presente artigo teve como objetivo a caracterização dos efluentes gerados por um laticínio que processa 800 L de leite por dia, relacionando suas características com as ocorrências na planta. Este laticínio produz leite pasteurizado, mussarela, queijo Minas frescal, sorvete e iogurte. O efluente dos processos concomitantes de produção de mussarela e pasteurização de leite foi utilizado para alimentação de um reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) híbrido (UASBh), e através da aplicação de cargas orgânicas volumétricas crescentes, foi realizado o estudo cinético do sistema. A maior carga específica calculada para os efluentes estudados foi referente ao processamento de mussarela, em função do abundante volume de soro descartado. As concentrações de sais e metais encontradas nos efluentes analisados se mostraram muito aquém das recomendadas como necessárias ao balanceado crescimento do consórcio anaeróbio. A concentração de lipídeos não representou problema em efluentes da produção de iogurte, uma vez que foram sempre inferiores a 18,9 mg.L⁻¹ (valores típicos de efluentes diluídos). O reator do tipo UASBh operou de forma estável com carga orgânica volumétrica (COV) média aplicada de até 8,9 kg.m⁻³.d⁻¹, carga esta superior à preconizada na literatura como segura. Com COV média aplicada de 15,4 kg.m⁻³.d⁻¹, a velocidade de consumo de substrato não acompanhou o aumento da oferta, mantendo-se praticamente constante, resultando em queda na eficiência do processo e em sua estabilidade.

Palavras-chave: Laticínios. Digestão Anaeróbia. Leite.

Abstract

The generation of effluents from the dairy industry is huge and deemed difficult degradation, depending on the content of emulsified fats. This study aimed to characterize the effluent emitted by a dairy which process 800 L of milk daily, relating its features to the events at the plant. The plant processes pasteurized milk, cheese, ice-cream and yogurt. The effluent of the concurrent processes of mozzarella making and milk pasteurization was used to power a hybrid UASB reactor. By applying increasing volumetric organic loads, we performed a kinetic study of the system. The most specific charge calculated for the effluent was from the mozzarella processing due to the large volumes of whey discarded. The concentrations of salts and metals found in wastewater analyzed were very below to the required and recommended by balanced growth of the anaerobic consortium. The lipids concentration in effluent was not a problem in the production of yogurt, since they were lower than 18.9 mg L⁻¹ (typical values of diluted effluents). The UASBh reactor presented stability when the applied organic loading rate (OLR) was until 8.9 kg.m⁻³.d⁻¹. With superior values, the rate of substrate consumption did not follow the increase in supply of organic matter, remaining almost constant, resulting in a drop in efficiency and stability.

Keywords: Dairy Products. Anaerobic Digestion. Milk.

1 Introdução

A indústria de laticínios tem importância crucial no mercado brasileiro e mundial. A geração de efluentes em indústrias lácteas é, no entanto, imensa e, portanto, alternativas sustentáveis para o seu tratamento tornam-se imperativas. Os efluentes líquidos da indústria de laticínios englobam os gerados no processo industrial e os sanitários. Sua composição normalmente é relacionada à presença de leite, matérias-primas auxiliares, detergentes e desinfetantes usados nas operações de lavagem, lubrificantes empregados na manutenção de equipamentos e despejos sanitários.

As características dos efluentes de laticínios são: alto teor de matéria orgânica, devido à presença de substâncias do leite; elevada concentração de óleos e graxas, devido às gorduras do leite e de outros produtos lácteos; altos teores de nitrogênio e fósforo, principalmente em função do uso de produtos para limpeza e desinfecção; grandes variações no pH, residuais de soluções ácidas e alcalinas, basicamente das operações de limpeza; alta condutividade, especialmente na produção de queijos devido ao resíduo de cloreto de sódio da salga e variações na temperatura provocadas por etapas produtivas específicas¹. Tais características são relacionadas com os produtos processados ou com as áreas produtivas do laticínio², como é ilustrado na Tabela 1. É

importante comentar que além das operações de lavagem e limpeza de produtos remanescentes, os derramamentos, vazamentos, operações deficientes de equipamentos,

transbordamento de tanques e perdas no processo, também contribuem para o aumento da concentração de matéria orgânica no efluente³.

Tabela 1: Características dos efluentes gerados em função dos produtos de laticínios

Produto ou origem	DQO (mg.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	NTK	P	Gorduras (mg.L ⁻¹)	Fonte
Sorvete	4934	nm	1120	350	nm	610	Monrroy <i>et al.</i> ⁴
Produtos diversos	18045	8236	7175	329	637	4890	Arbeli <i>et al.</i> ⁵
Queijo cheddar	2309	826	696	40,1	51	ni	Danalewich <i>et al.</i> ⁶
Queijos*	1466	2909	1910	62	134	ni	Danalewich <i>et al.</i> ⁶
Queijos**	1887	2817	853	83	68	ni	Danalewich <i>et al.</i> ⁶
Queijos***	1175	1570	326	74	52	ni	Danalewich <i>et al.</i> ⁶
Embalagem de leite	1500-5000	1000-3000	200-700	50-60	4-6	300-1000	Anderson <i>et al.</i> ⁷
Produtos variados ¹	4500	2300	816	56	33	ni	Rico Gutierrez <i>et al.</i> ⁸
Queijos	60000		2500	830	280	ni	Gavala <i>et al.</i> ⁹
Processamento térmico do leite	3470	14639	3821	ni	ni		Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Manteiga	8925	2423	5066	ni	ni	2882	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Ponto de recepção de leite	2542	797	653	ni	ni	1056	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Produção de queijo	11753	3456	939	ni	ni	330	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Produção de cottage	17645	2599	3375	ni	ni	950	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Soro doce	73445	29480	7152	ni	ni	994	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Soro de cottage (soro ácido)	58549	26766	8314	ni	ni	491	Janczukowicz <i>et al.</i> ²
Produtos variados ²	4441	1748	1071	ni	ni	573	Janczukowicz <i>et al.</i> ²

DQO – Demanda química de oxigênio

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

SST – Sólidos suspensos totais

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl

P - fósforo

* cheddar, colby, monterrey jack e queijo com teor reduzido de gorduras

** provolone e mussarela

*** parmesão romano e cheddar

**** hard cheese

¹ iogurte, queijo, manteiga, embalagem de leite (esterilizado e pasteurizado)

² embalagem de leite, manteiga, queijo (hard cheese), cottage, soro doce, soro ácido.

Janczukowicz *et al.*² realizaram extensa caracterização de efluentes gerados em diversas seções de um laticínio concluindo que, considerando-se processos aeróbios, todos os efluentes poderiam ser tratados de maneira combinada, com exceção do soro de queijo que deveria ser tratado em instalações separadas e apropriadas.

Em geral, efluentes de laticínios são tidos como de difícil degradação, principalmente em função da presença de gorduras emulsionadas em sua composição. Além disso, tais efluentes são nutricionalmente desbalanceados em relação a microrganismos envolvidos em sua degradação¹⁰.

Dentre os processos biológicos normalmente utilizados para o tratamento de efluentes, a digestão anaeróbia é considerada a melhor opção para o tratamento de efluentes cuja composição contemple elevadas concentrações de matéria orgânica, como os normalmente encontrados nos laticínios. A presença de compostos biodegradáveis, associada às vantagens do processo anaeróbio sobre outras tecnologias disponíveis, torna-o uma opção extremamente atrativa para a solução dos problemas ambientais causados pela disposição inadequada desse tipo de águas servidas¹¹.

A biodigestão anaeróbia é um processo biológico natural, no qual o consórcio microbiano produz biogás a partir da degradação da matéria orgânica, em ambientes isentos da presença de oxigênio molecular dissolvido¹². De acordo com Kapdi *et al.*¹³, o biogás é um combustível limpo e ambientalmente amigável, cuja composição é aproximadamente 55-65% metano (CH₄), 30-45% dióxido de carbono (CO₂), traços de gás sulfídrico (H₂S), além de frações de vapor de água. O metano é o gás combustível da mistura e, dependendo da situação, sua purificação e secagem são necessárias para viabilizar seu uso.

A biodigestão anaeróbia pode ser dividida em quatro estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. De acordo com Foresti¹², é importante que todos os estágios sejam mantidos em equilíbrio dinâmico a fim de que a metanogênese ocorra em sua taxa máxima.

Alves *et al.*¹⁴ afirmam que, até o momento, efluentes contendo altas concentrações de lipídeos não foram efetivamente tratados em reatores anaeróbios de alta taxa. Contudo, segundo os autores, lipídeos são substratos potenciais ideais para a produção de biogás, já que 1 g de lipídeo gera

1,425L de biogás, sendo que 68,5% desse é formado por gás metano (CH_4). As mesmas massas de carboidratos e proteínas, produzem, respectivamente, 0,830L (contendo 50% metano) e 0,921L (contendo 68,8% metano).

Diversos trabalhos relatam os principais problemas gerados pela digestão anaeróbia de resíduos ricos em lipídeos. Em relação aos resíduos líquidos, a flotação da biomassa, que ocorre devido à adsorção de lipídeos ou ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) e a inibição das atividades das bactérias acetogênicas¹⁵ e arqueias metanogênicas são os problemas mais citados¹⁴.

Damodaran *et al.*¹⁶ comentam que, do perfil de ácidos graxos da gordura do leite (manteiga), 28,2 % é referente ao ácido oléico (18:1 Δ 9 carbonos), 26,2% é composto por ácido palmítico (16:0), 12,5% é referente ao ácido esteárico (18:0) e 11,7% por ácido mirístico (14:0). Hwu e Lettinga¹⁵ afirmaram que o ácido oléico, o maior derivado da hidrólise de lipídeos do leite, causa sérios problemas em processos biológicos de tratamento de efluentes. Pereira *et al.*¹⁷ concluíram que o ácido palmítico tem tendência a se acumular em reatores anaeróbios, podendo este se constituir em intermediário chave na degradação anaeróbia de lipídeos.

Alves *et al.*¹⁴, em extensa revisão de literatura acerca da degradação de compostos gordurosos, concluíram que a produção de metano a partir de lipídeos e AGCL em escala industrial, sem sobrecarregar o sistema ou inibir o procedimento ainda é um desafio. Demirel *et al.*¹⁸ concluíram que estudos em escala industrial e a proposição de novas configurações de reatores são necessários à otimização dos processos anaeróbios de tratamento de laticínios.

Dentre os reatores anaeróbios utilizados para o tratamento de efluentes, o do tipo UASB apresenta uma série de vantagens, sendo muito pesquisado e relatado em literatura. Seu bom funcionamento, todavia, se baseia, entre outras características, em boas características de sedimentação da biomassa. Em função da adsorção de moléculas de lipídeos ou mesmo de AGCL, pode ocorrer flotação da biomassa e expulsão desta do sistema, ocasionando a falência do reator. Hwu *et al.*¹⁹ afirmaram que, em reatores granulares, a expulsão completa da biomassa do sistema ocorre antes que ácidos graxos de cadeia longa inibam a biomassa.

Córdoba *et al.*²⁰ propuseram uma configuração de reator do tipo UASB onde o separador trifásico foi substituído por um leito de espumas de poliuretano. A faixa de carga orgânica volumétrica (COV) utilizada pelos autores foi, em relação à demanda química de oxigênio (DQO), de 1 a 8 Kg. m^{-3} . d^{-1} . Os autores relataram que a configuração atingiu 89,9% de remoção de DQO na maior carga aplicada, e que, além disso, foi possível observar que não houve expulsão considerável de biomassa no sistema.

O presente trabalho objetiva a caracterização pormenorizada dos efluentes advindos de um pequeno laticínio, relacionando os resultados obtidos com os processos ocorrentes na planta. Além disso, realizou-se estudo cinético do processo anaeróbio de

degradação do efluente mais complexo em reator UASB híbrido submetido a valores crescentes de carga orgânica volumétrica aplicada.

2 Material e Métodos

2.1 Instalações industriais e sistema de coleta utilizado

A instalação industrial estudada foi o laticínio escola da coordenadoria do campus de Pirassununga da Universidade de São Paulo. O cronograma de produção da instalação industrial estudada encontra-se no Quadro 1. Neste laticínio, o soro oriundo do processamento de queijos é, como em grande parte dos pequenos laticínios brasileiros, descartado. O descarte de soro é abundante durante a fabricação de queijos, sendo em volume o maior resíduo despejado.

Quadro 1: Cronograma semanal de produção do laticínio-escola – FZEA - USP

Segunda-feira	Leite pasteurizado, queijo minas frescal e/ou mussarela
Terça-feira	Calda de sorvete, queijo minas frescal
Quarta-feira	Leite pasteurizado, queijo minas frescal, batimento de sorvete
Quinta-feira	Iogurte
Sexta-feira	Leite pasteurizado

A Higienização da planta de processamento do laticínio-escola é feita de acordo com as normas previstas para este tipo de estabelecimento. A limpeza CIP é feita utilizando água e detergentes alcalino e ácido (2%), ambos diluídos em água (150L). Após este procedimento, é aplicado sanitizante químico à base de ácido peracético (solução aquosa 0,2%), a fim de promover a sanitização dos equipamentos e de toda a planta. A limpeza do tanque de processamento de queijos, peças de equipamentos e demais utensílios é feita por meio de detergência, utilizando-se detergente neutro (solução aquosa 1,5%), através de limpeza manual.

O sistema de coleta esteve disposto a 300 m do laticínio, o que provocava atraso aproximado de 25 minutos, em média, entre a emissão e a coleta de efluente.

Este sistema constituiu-se de quatro caixas (duas com volume de 1000 L e duas com volume de 500L). As caixas eram interligadas de forma a serem preenchidas todas ao mesmo tempo quando se interessava por coletar grande volume de água residuária.

A primeira caixa contou com possibilidade de ser isolada das outras, e possuía válvula de descarga de fundo. O procedimento da coleta era iniciado realizando-se medições de vazão, em triplicata, do efluente despejado no sistema. A vazão era medida utilizando-se proveta de vidro graduada com volume apropriado e cronômetro digital. A água residuária coletada em cada medição era despejada em balde plástico, homogeneizada e, finalmente, armazenada em frasco plástico com identificação acerca do horário da coleta. O frasco era

então conservado sob refrigeração.

Foram realizadas coletas a cada 30 minutos, ou após algum evento relevante para a caracterização do efluente, como, por exemplo, o descarte de soro oriundo da produção de queijos.

2.2 Análises físico-químicas

As análises realizadas para a caracterização das águas residuárias foram as seguintes: DQO²¹ (nas frações suspensa, filtrada e coloidal) série de sólidos²¹, alcalinidade²¹, acidez²¹, quantificação de Ferro²¹, Enxofre²¹, Fósforo²¹, Magnésio²¹, Manganês²¹, Nitrogênio²¹, proteínas²², carboidratos²³ e lipídeos²⁴. Para monitoramento do reator UASB realizaram-se análises de DQO e alcalinidade e acidez, seguindo as mesmas metodologias acima citadas.

2.3 Reator UASBh

O reator UASBh foi confeccionado em acrílico com seção quadrada e possuía volume total de 10L, com um leito de espuma de 10 cm (10% da altura do reator), disposto logo acima do sistema de separação trifásico.

2.4 Inóculo

O inóculo do reator foi composto de lodo granular advindo de um reator UASB em escala real tratando efluentes de abatedouro de aves (Avícola Dakar). O inóculo possuía 40,3 g.L⁻¹ de sólidos suspensos voláteis e atividade metanogênica específica de 3,7 x 10⁻² mol de CH₄/gSTV.h. Exames de microscopia evidenciaram a presença abundante de morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.* e bacilos fluorescentes. Os grânulos tinham diâmetro variando 0,1 a 0,4 cm.

2.5 Efluentes

O efluente utilizado para a alimentação do reator UASBh foi o advindo da confecção de queijo mussarela, sem segregação de soro, concomitante ao processo de pasteurização de leite. A concentração média de DQO foi de 15,7 ± 4,8 g.L⁻¹, a concentração média de lipídeos foi de 0,23 g.L⁻¹, a concentração média de proteínas foi de 1,6 g.L⁻¹ e a concentração média de carboidratos foi de 6,7 g.L⁻¹. O substrato, nos períodos de adaptação da biomassa, foi leite em pó desnatado reconstituído com DQO variando de 0,5 g.L⁻¹ a 1 g.L⁻¹. As concentrações utilizadas em cada condição operacional foram obtidas por meio de diluição do efluente advindo do laticínio. O efluente foi coletado em períodos semanais ou quinzenais, sempre às segundas feiras, e armazenado sob refrigeração, sem correção de pH.

A concentração de matéria orgânica era ajustada e o pH corrigido com adição de bicarbonato de sódio no momento do fornecimento do substrato aos reatores, diariamente, com exceção dos finais de semana e feriados. Nessas situações, os substratos eram preparados no último dia útil antecedente e mantidos sob refrigeração. Ao longo da operação do reator, o substrato também era mantido constantemente sob refrigeração.

2.6 Operação do reator UASBh

O reator foi alimentado inicialmente com substrato sintético para fase de adaptação da biomassa. Esta fase durou 37 dias e, em função da baixa concentração do substrato, o tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 10 horas. Posteriormente, foi utilizada água residuária de vários processos de produção de laticínios, com tempo de detenção hidráulica de dez horas, por 15 dias. Os processos se deram à temperatura de 30 °C ± 2 °C.

Houve sempre suplementação de alcalinidade, porém não houve suplementação de micronutrientes. Após adaptação do sistema e caracterização da água residuária da unidade produtiva em estudo, o TDH foi aumentado para 24 h, já que se percebeu a necessidade de tratamento de água residuária com concentração de matéria orgânica muito superior à aplicada até então.

O reator foi submetido a quatro condições experimentais (CEs) com cargas orgânicas volumétricas (COVs) crescentes (0,98 g.L⁻¹.d⁻¹, 4,58 g.L⁻¹.d⁻¹, 8,89 g.L⁻¹.d⁻¹ e 15,73 g.L⁻¹.d⁻¹), denominadas doravante de CE1, CE2, CE3 e CE4. A suplementação de alcalinidade foi realizada em proporção de 1:1 (em gramas de bicarbonato de sódio por gramas de DQO) em CE1 e CE2; em proporção de 1:2 em CE3; e em proporção de 1:4 em CE4. Após verificação de estabilidade, foram obtidos perfis de concentração de substrato e intermediários em todas as CEs. Os perfis foram obtidos a partir de amostragens espaciais realizadas em pontos de coleta distribuídos uniformemente ao longo da altura do reator utilizado.

Durante cada CE, a perda de sólidos e o aumento da manta de lodo foram quantificados. A produção de lodo foi determinada pela medida do volume da manta e determinação de sólidos²¹. O leito de espumas foi também desmontado no final de cada CE para medir o volume do lodo nele aprisionado e determinar sua concentração. As perdas de lodo foram medidas em peneira (com poro de 0,5 mm) acoplada à saída do reator. Posteriormente, houve determinação de sólidos no material retido.

2.7 Modelagem cinética

A modelagem cinética do reator UASB foi realizada considerando-se que abaixo do leito superior de espumas de poliuretano, o reator era um sistema homogêneo de mistura completa. Tal fato baseou-se nos resultados das amostragens espaciais realizadas no sistema e na verificação visual da mistura em função da produção de gás. Assim, a velocidade de consumo de substrato (r_s) foi calculada a partir da equação 1, na qual o TDH é o tempo de detenção hidráulica no volume do sistema abaixo do leito de espumas. O valor da velocidade específica de consumo de substrato (μ_s) foi calculado de acordo com a equação 2, onde X é a concentração de biomassa no sistema, e o fator de conversão Y_{x/s} foi calculado pela razão entre a massa de biomassa que se desenvolveu no sistema e a massa de substrato fornecida em DQO_T.

$$r_s = \frac{C_{s0} - C_s}{TDH} \quad \text{Equação 1}$$

$$\mu_s = \frac{r_s}{X} \quad \text{Equação 2}$$

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos efluentes emitidos pela unidade produtiva

Nos itens a seguir serão apresentados os resultados da caracterização físico-química dos efluentes emitidos pelo laticínio escola. No total, foram realizadas cinco campanhas de coletas, ao longo de cinco períodos produtivos.

3.1.1 Caracterização dos efluentes advindos do processamento de queijo mussarela

A utilização de água no processamento de queijo mussarela esteve relacionada, não só com a limpeza, como também com a própria fabricação deste produto, visto que é necessária nos processos de filagem, moldagem e salga. Inicialmente, foi realizado o enxágue do tanque de processamento de queijos, mesas e outros utensílios. As formas sofreram higienização. Durante o processamento, foram realizados dois descartes abundantes de soro. Na filagem, a massa de queijo foi homogeneizada em um tacho com água quente. O equipamento que molda o queijo também utilizou água quente como meio

de aquecimento. O queijo, já moldado, foi submerso em salmoura para realização da salga, o que originou o segundo soro. A higienização dos equipamentos (picadeira, moldadeira, tachos) foi realizada em suas peças desmontadas, através de detergentes, por limpeza manual. O mesmo procedimento foi adotado para os demais utensílios utilizados, como facas, mesas e formas. Após seu uso, as formas de queijo mussarela foram limpas com detergente neutro e água. Durante a produção do queijo, realizou-se diversas vezes o enxágue do piso da planta produtiva, especialmente da área mais próxima aos equipamentos utilizados.

No dia da coleta, utilizaram-se 547 litros de leite de vaca para produzir 46 quilogramas de queijo mussarela. Na Figura 1 pode-se visualizar os valores de DQO das amostras coletadas ao longo do processamento estudado. Os maiores valores foram relacionados ao descarte dos soros e coincidiram com concentrações elevadas de proteínas e lipídeos. A última amostra coletada neste dia foi proveniente da limpeza final da planta e também apresentou alta concentração de DQO, proteínas e lipídios. No início do período de processamento e após a liberação dos soros a concentração de ácidos voláteis foi elevada, com valores de 287 mg.L⁻¹, 268 mg.L⁻¹ e 671 mg.L⁻¹, respectivamente. Os valores de acidez volátil mensurados no início do processo estão relacionados ao armazenamento de efluente do dia anterior, em caixa de passagem existente entre o sistema coleta e a unidade produtiva.

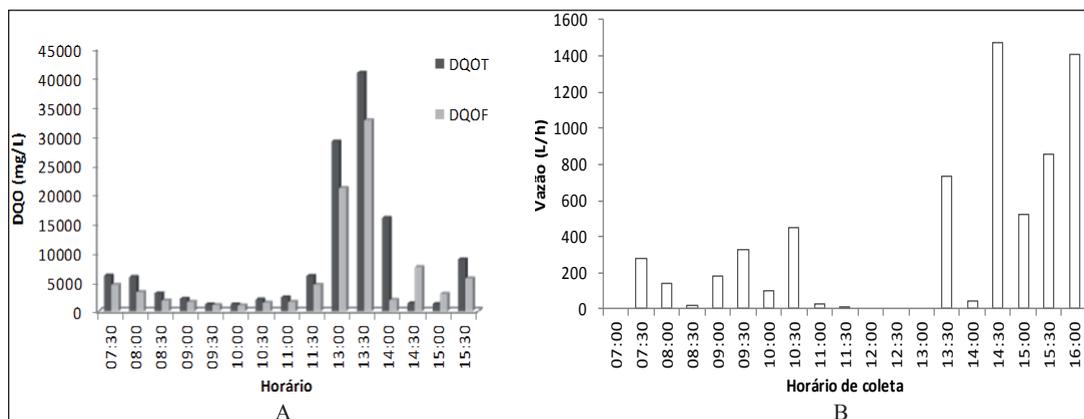


Figura 1A: Matéria orgânica expressa em DQO (DQO_T - DQO em amostras brutas, DQO_F - DQO em amostras filtradas em membrana com diâmetro de poro igual a 1 µm); e **1B:** vazões ao longo do processamento da confecção de queijo mussarela

Como se observa na Figura 1B, a vazão foi variável ao longo do dia de coleta. No início do processo, os valores de vazão registrados foram em função do enxágue da planta de processamento e de parte do piso exterior ao estabelecimento. O pico de vazão da manhã ocorreu em função do descarte do primeiro soro. Quando as atividades começaram no período da tarde, foi possível notar que a vazão atingiu valor elevado, quando ocorreu o segundo descarte de soro, o enxágue do piso da planta produtiva e a limpeza de instrumentos e utensílios. Os valores mensurados na última hora de coleta foram decorrentes das diversas operações envolvendo o uso de água, já descritas ocorridas neste intervalo.

Na Figura 2 é possível verificar o acúmulo do volume calculado ao longo do período de coleta. O volume calculado, assim como a carga acumulada de DQO e a concentração média de matéria orgânica nos efluentes analisados no presente trabalho, serão mostrados na Tabela 3 (p.37). É importante ressaltar que, quando ocorreu o descarte do segundo soro, verificou-se também a maior concentração de DQO registrada no período. Concomitantemente, também se observaram as maiores concentrações de proteínas e a segunda maior concentração de lipídeos. Os dados ilustram o quão preocupante é o descarte indevido de soro, uma vez que, em decorrência dele,

houve aumento da carga acumulada de DQO de 12,5 Kg para 25 Kg. O fato é agravado devido à concentração de lipídeos ser nociva a processos de tratamento biológico de efluentes, tanto aeróbios^{25,26} quanto anaeróbios¹⁴.

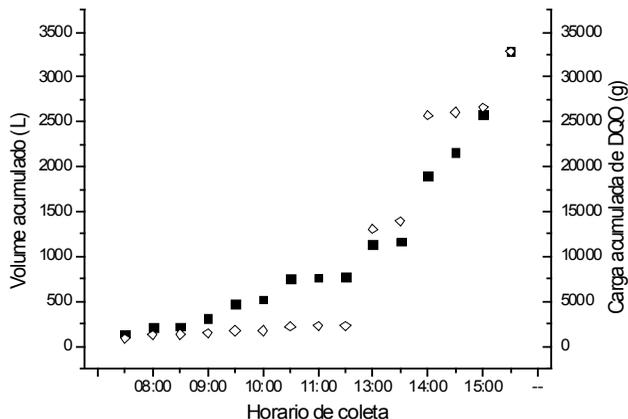


Figura 2: Volumes acumulados e cargas acumuladas ao longo da primeira coleta de efluente da confecção de queijo mussarela – volume (■), carga de DQO (◇)

3.1.2 Caracterização dos efluentes advindos do processamento de leite pasteurizado, queijo fresco e iogurte

Quando ocorreu a pasteurização do leite, foi realizada a limpeza “clean in place” (CIP) do pasteurizador e da empacotadeira de leite. Simultaneamente, foi realizado enxágue do tanque de refrigeração, que recebeu posteriormente o leite vindo do setor de ordenha. O tanque da carreta que transportou o leite, bem como as mangueiras que trouxeram o leite para o interior do laticínio, também passaram por limpeza. Outros acessórios utilizados no processamento do leite pasteurizado, como, por exemplo, as caixas plásticas que armazenam os saquinhos de leite, também passaram pelo processo de limpeza manual. Ao fim da pasteurização e envase de leite, ocorreu a segunda limpeza CIP do pasteurizador e da envasadora, eliminando, desta vez, grande volume de resíduos de leite. Em diversas etapas do processamento foram realizados, simultaneamente, enxágue abundante do piso, principalmente devido a derramamentos.

A produção de queijo fresco utiliza leite pasteurizado, e, portanto, envolve as etapas já mencionadas para este

processo. Inicialmente, foi realizado o enxágue do tanque de processamento de queijos, das mesas e de outros utensílios. As formas utilizadas no molde do queijo minas frescal foram mergulhadas em água clorada e, depois, sofreram enxágue. Durante o processamento, ocorreu descarte abundante de soro. Finda a confecção de queijo, foi realizada a detergentia manual do tanque de processamento de queijo, mesas e demais utensílios com água e detergente neutro. As formas que serviram para o molde do queijo foram limpas com detergente neutro, uma a uma, e imersas em tanque com água corrente. Além disso, durante todo o processamento, foi realizado o enxágue do piso da área próxima aos equipamentos diversas vezes.

Antes de iniciar o processamento de iogurte, realizou-se limpeza CIP do tanque de recepção, iogurteira e envasadora. O leite utilizado na produção do iogurte foi pasteurizado na iogurteira, que é constituída de um tanque encamisado. Para tanto, o leite foi aquecido a 90 °C durante 30 minutos e posteriormente resfriado até 45 °C. Em seguida, o inóculo foi introduzido. Após duas horas e meia, o iogurte foi acondicionado em garrafas plásticas, por envasadora anexada a iogurteira. Realizou-se então a segunda limpeza CIP nos equipamentos envolvidos na produção. Durante este processamento, também ocorreu o enxágue do piso da planta produtiva diversas vezes.

No dia da coleta, foram pasteurizados 175 litros de leite de vaca, destinados ao envase, e 500 litros de leite de vaca, que foram utilizados na produção de 78 quilogramas de queijo minas *frescal*. Além disso, foram pasteurizados, na iogurteira, 83 litros de leite de cabra, 33 destinados ao envase, e 50 litros destinados à produção de 54 quilos de iogurte.

A Figura 3 permite verificar os valores mensurados de DQO nas amostras coletadas. Os maiores valores das concentrações de DQO são relacionados com o descarte de soro do processamento de queijo minas *frescal*. Novamente, os elevados valores de DQO foram devido às elevadas concentrações de proteínas e lipídeos. Além desse descarte, ocorriam simultaneamente as limpezas CIPs dos equipamentos utilizados na pasteurização e produção de iogurte; limpeza de instrumentos e utensílios e o enxágue do piso da planta de processamento. Em função disso, verificou-se que, após o descarte do soro, a concentração de lipídios não superou a concentração de proteínas como o ocorrido após o descarte de soro advindo do processamento de mussarela.

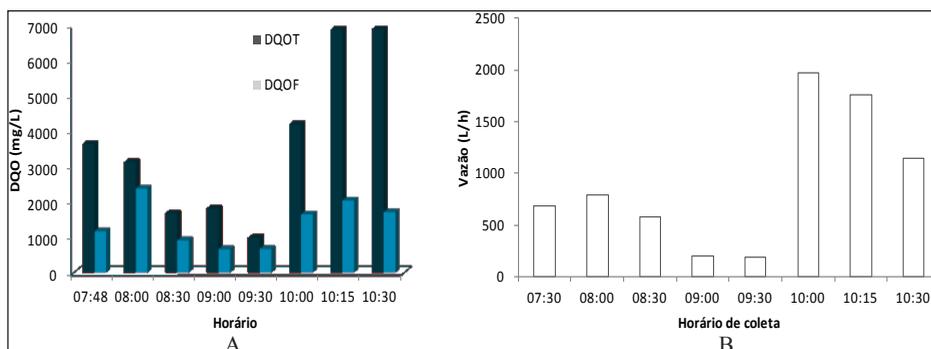


Figura 3A: Matéria orgânica expressa em DQO (DQO_T – DQO em amostras brutas, DQO_F – DQO em amostras filtradas em membrana com diâmetro de poro igual a 1 µm). **3B:** vazões ao longo do processamento de leite pasteurizado, queijo fresco e iogurte

Quase a totalidade das amostras apresentou elevado valor de acidez volátil ($216 \pm 101 \text{ mg.L}^{-1}$), mesmo tendo sido coletada imediatamente após sua geração.

Os valores de vazão (Figura 3B) apresentaram-se notavelmente altos logo no início da manhã. Neste período ocorreram enxágues do piso interior e exterior da planta produtiva, limpeza por circulação (CIP) inicial do pasteurizador e iogurteira, e detergentização do tanque de processamento de queijos e

utensílios. Posteriormente, os picos de vazão se deram em função de diversas atividades como, por exemplo, o descarte do soro, advindo da produção do queijo fresco; o enxágue do piso das áreas de processamento; as limpezas CIP final do pasteurizador e da iogurteira; e a detergentização de peças e demais utensílios. A Figura 4 ilustra os volumes e cargas acumuladas ao longo da coleta. Mais uma vez percebeu-se que, após o descarte do soro, houve grande incremento ($14,3 \text{ Kg}$) na carga acumulada de DQO.

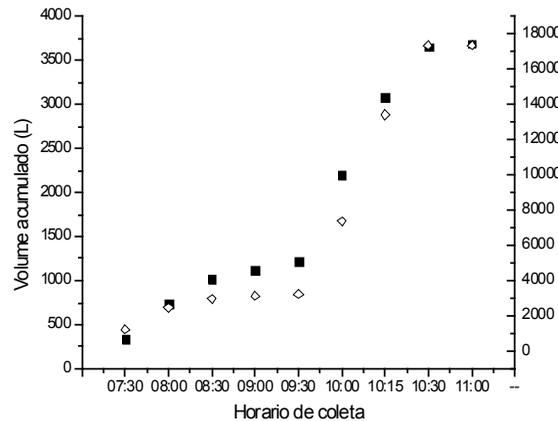


Figura 4: Volumes acumulados e cargas acumuladas ao longo da segunda campanha coleta - confecção de queijo minas frescal e iogurte – volume (■), carga de DQO (◇)

3.1.3 Caracterização dos efluentes advindos do processamento exclusivo de iogurte

O processamento de iogurte foi realizado com utilização de 60 litros de leite para a produção 65 litros do produto. A Figura 5 mostra que os valores de DQO mantiveram-se baixos e até sofreram grande aumento, em função das lavagens do pasteurizador e, posteriormente, da iogurteira. Foi possível verificar que os lipídeos não representaram problema em efluentes da produção de iogurte, uma vez que se encontram em

baixas concentrações (sempre menores a $18,9 \text{ mg/L}$), inferiores às existentes em efluentes diluídos, de acordo com Metcalf e Eddy²⁷. Os valores das concentrações de ácidos voláteis totais foram elevados no início do dia ($356 \pm 54 \text{ mg/L}$) e foram associados à chegada de efluentes armazenados na caixa de passagem, provenientes do período de trabalho anterior. Após a primeira hora de amostragem, as concentrações de ácidos voláteis totais caíram muito, passando a concentrações muito baixas para serem mensuradas com precisão pelo método utilizado.

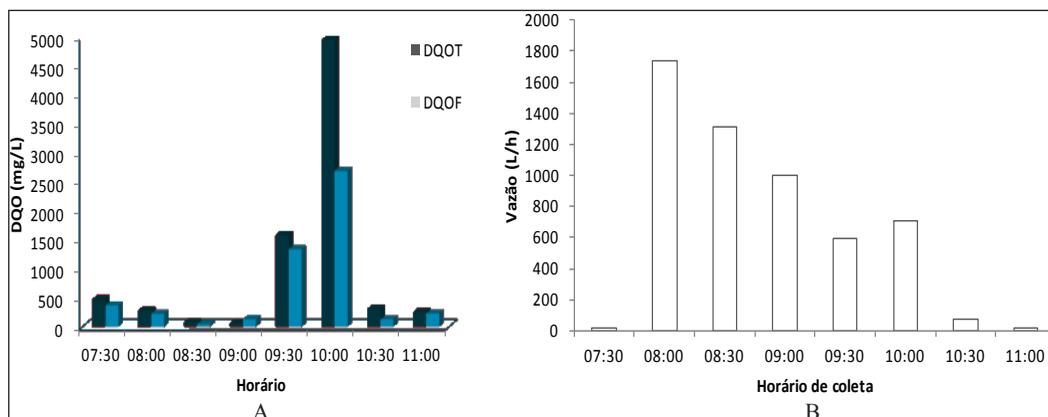


Figura 5A: Matéria orgânica expressa em DQO (DQO_T – DQO em amostras brutas, DQO_F – DQO em amostras filtradas em membrana com diâmetro de poro igual a $1 \mu\text{m}$). **5B:** vazões ao longo do processamento de iogurte

Verificaram-se valores elevados de vazão durante um amplo período da manhã (Figura 5B), inicialmente relacionados às operações de enxágue de equipamentos, do

piso interior e do pátio exterior a planta de processamento, e ao descongelamento de galões contendo leite, realizado em banho-maria com água quente corrente. Os valores

mensurados, posteriormente, foram relacionados às limpezas CIP do pasteurizador e da iogurteira. Percebeu-se que o procedimento utilizado para descongelamento do leite oferece grande oportunidade para economia de água, uma vez que os maiores valores de vazão foram associados a ele. O procedimento resultou em grande diluição da concentração de matéria orgânica presente no efluente.

A Figura 6 apresenta os valores de carga e volumes acumulados ao longo da coleta realizada. Na Tabela 3

(p.37) poderá verificar-se que a carga acumulada de DQO foi muito menor que as obtidas nas coletas anteriores, cerca de 32% da obtida no efluente proveniente da pasteurização de leite, confecção de queijo fresco e iogurte, e 17% da obtida do processamento da mussarela. Atribuem-se os baixos valores das cargas mensuradas à ausência de soro de queijo no efluente, o que ocasionou o menor valor médio de concentração de DQO dentre todos os calculados no presente estudo.

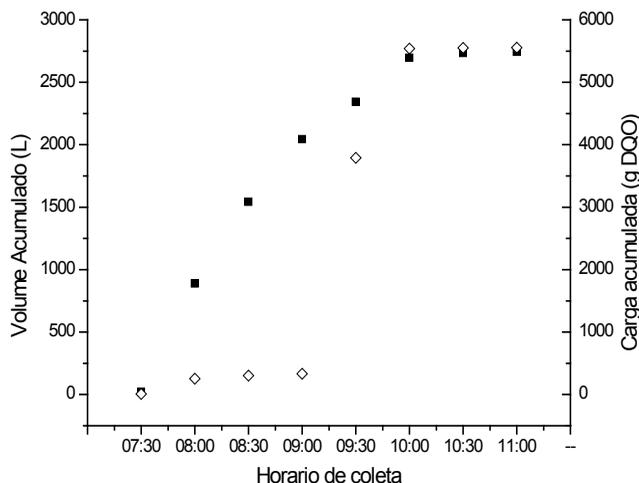


Figura 6: Volumes acumulados e cargas acumuladas ao longo da terceira campanha de coletas - confecção de iogurte – volume (■), carga de DQO (◇)

3.1.4 Caracterização dos efluentes advindos da pasteurização de leite de vaca e cabra

Neste período produtivo ocorreu a pasteurização de 200 litros de leite de vaca e 40 litros de leite de cabra. Na Figura 7 é possível verificar que os valores de DQO permaneceram baixos ao longo dessa coleta, em média $1068 \pm 160 \text{ mg.L}^{-1}$, com exceção da primeira e da terceira amostra coletadas. O elevado valor de DQO registrado na amostra coletada logo no início da manhã foi associado ao período anterior de

processamento, em função da elevada concentração de ácidos voláteis mensurada (902 mg.L^{-1}). O valor de DQO na terceira amostra foi relacionado ao início da lavagem do pasteurizador. As medições de vazão realizadas nesta campanha revelaram valores mais baixos do que os registrados em todas as outras. Os picos em seus valores ocorreram quando foram realizadas as limpezas CIP do pasteurizador e da envasadora de leite. O enxágue do piso da planta de processamento foi novamente realizado em diversas ocasiões.

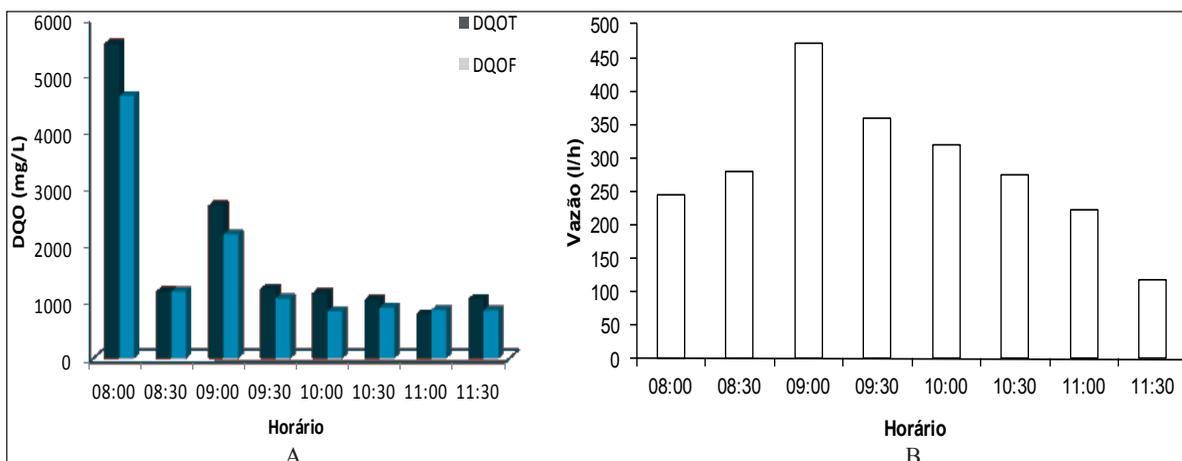


Figura 7A: Matéria orgânica expressa em DQO (DQO_T – DQO em amostras brutas, DQO_F – DQO em amostras filtradas em membrana com diâmetro de poro igual a 1 µm). **7B:** vazões ao longo da pasteurização de leite de vaca e cabra

Na Figura 8 é possível verificar que o volume acumulado de efluente foi, em consequência das baixas vazões, o menor registrado dentre todas as coletas realizadas. A carga de DQO também foi a menor verificada.

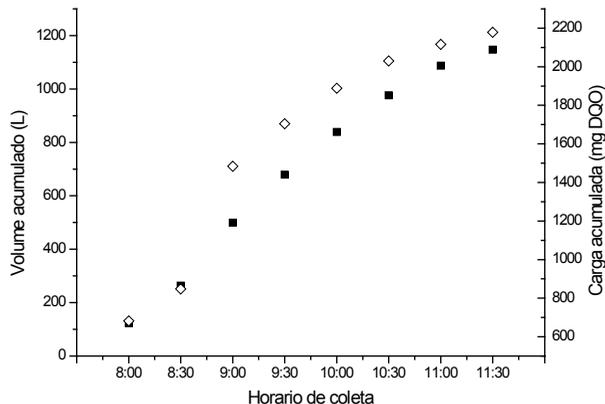


Figura 8: Volumes (■) e cargas (DQO - ◇) acumulados ao longo da coleta de efluente da pasteurização de leite

3.1.5 Caracterização dos efluentes advindos da pasteurização de leite de vaca e cabra e da produção de sorvete

Neste dia coletaram-se amostras de água residuária proveniente da pasteurização de 200 litros de leite de vaca e 40 litros de leite de cabra. Além disso, foram produzidos 40 litros de sorvete. Os maiores valores de DQO (Figura 9) foram relacionados, primeiramente, à lavagem do pasteurizador e, posteriormente, à finalização do processamento de sorvete e à lavagem dos equipamentos relacionados a tal processo.

A concentração de lipídios aumentou de 38,1 mg/L às 9:00h para 530 mg.L⁻¹ às 9:30h, caindo para 436 mg.L⁻¹, após 45 minutos e para 145 mg.L⁻¹ às 10:45h, o que denota a grande quantidade de gordura contida no efluente de lavagem da batidora de sorvete. As concentrações aqui mensuradas são da mesma ordem de grandeza das mensuradas por Monroy *et al.*³, que relataram concentração média de 610 mg.L⁻¹ de óleos e graxas, considerando amostragens compostas realizadas em indústria produtora de sorvete durante 2,5 anos.

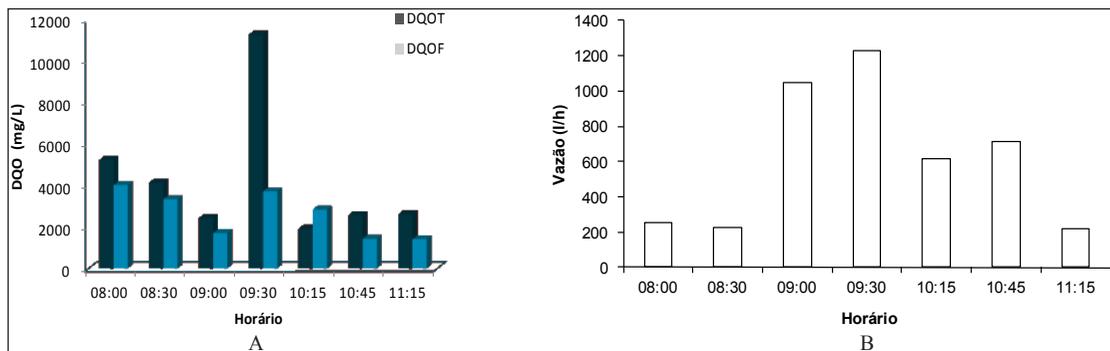


Figura 9A: Matéria orgânica expressa em DQO (DQOT – DQO em amostras brutas, DQOF – DQO em amostras filtradas em membrana com diâmetro de poro igual a 1 µm). **9B:** vazões ao longo do processamento de leite de vaca e cabra pasteurizado e sorvete de leite de cabra

As medições de vazão (Figura 9B) revelaram maiores volumes de água despejados quando se realizaram a limpeza CIP do pasteurizador e da envasadora de leite e a limpeza dos equipamentos, utensílios e galões utilizados na produção de sorvete.

Comparando-se a Figura 7, referentes às coletas realizadas ao longo da pasteurização de leite, com a Figura 9, referente à

produção de sorvete e pasteurização simultânea de leite, é possível verificar que os valores de DQO obtidos são similares, com exceção do período compreendido entre 9:30 h e 10:45h da Figura 9, que apresenta valores significativamente maiores em função da maior concentração de lipídeos oriundos da produção de sorvete.

A Figura 10 apresenta os volumes acumulados, assim como as cargas calculadas ao longo do período.

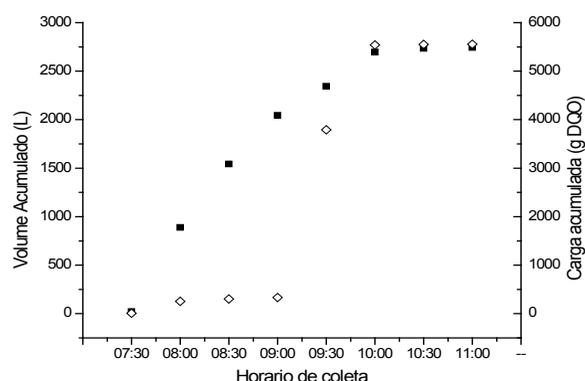


Figura 10: Volumes (■) e cargas (DQO - ◇) acumulados ao longo da coleta de efluente da pasteurização de leite de vaca e cabra e confecção de sorvete de cabra

A Tabela 2 sumariza os dados de concentração de cargas e volumes verificados, apresentando também a carga específica de DQO por quilo de produto processado. Foi possível verificar que a maior carga específica calculada para os efluentes estudados foi referente ao processamento de mussarela em função do abundante volume de soro descartado. Esse efluente apresentou maior concentração média de DQO, seguido do efluente do processamento concomitante de leite pasteurizado, iogurte e queijo Minas *frescal*. Os efluentes da pasteurização de leite e da confecção de iogurte apresentaram cargas orgânicas acumuladas e concentrações semelhantes. A carga específica, todavia, foi muito superior na produção

de iogurte em função da viscosidade do produto final ser muito maior do que a viscosidade do leite. Em função disso, a massa de produto restante no equipamento após o envase é muito maior quando iogurte é produzido. A carga orgânica oriunda do processo de pasteurização de leite e sorvete foi comparável à carga acumulada quando iogurte foi produzido. O valor foi, todavia, 2,5 vezes maior do que o calculado quando a mesma quantidade de leite foi destinada somente à pasteurização. Tal fato mostra que a carga específica do sorvete é muito elevada tanto em função da viscosidade do produto final, quanto em função do elevado teor de lipídeos do produto.

Tabela 2: Características gerais dos efluentes coletados e cargas específicas dos produtos processados

Massa de produto obtida	Carga acumulada (Kg DQO)	Volume acumulado de efluente (m ³)	Concentração média calculada (mg.L ⁻¹)	Carga específica I (g DQO/Kg de produto)
47 Kg de mussarela	32,5	3,2	10096	707
208 kg de leite pasteurizado				
54 Kg de iogurte	17,5	2,8	6183	51
78 Kg de queijo fresco				
65 Kg de iogurte	5,6	2,7	2058	86
240 Kg de leite pasteurizado	2,18	1,1	1898	9
240 Kg de leite e 20 Kg de sorvete	5,53	2,7	2063	21

O pH dos efluentes variou de 3,9 a 5,5, denotando necessidade de correção prévia antes do tratamento biológico. Não existia alcalinidade ao bicarbonato nas amostras coletadas, indicando necessidade de adição de agente tamponante caso o processo de tratamento posterior fosse anaeróbio²⁸.

Após a caracterização de todos os efluentes emitidos pelo laticínio escola, elegeu-se o efluente da pasteurização de leite concomitante com a confecção de mussarela como o efluente de trabalho para a operação do reator de bancada. Tal escolha se deu em função do regime de trabalho da unidade e porque o efluente de trabalho seria a combinação do efluente mais diluído com o efluente mais concentrado. Após caracterização nutricional de seis amostras do efluente, verificou-se que este não apresentou quantidades mensuráveis de chumbo, cádmio, níquel, cromo, cobalto e lítio, e apresentou concentração média de zinco, ferro, manganês e cobre de 0,18 mg.L⁻¹, 2,4 mg.L⁻¹, 0,05 mg.L⁻¹ e 0,15 mg.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de sais e metais encontradas nos efluentes analisados se mostraram muito aquém das recomendadas por Speece³¹ como necessárias ao balanceado crescimento do consórcio anaeróbio.

De acordo com Speece²⁸, a produção de metano resulta de atividades de metanogênese, cada uma possuindo requisitos de metais traço específicos, desta forma, necessitando uma solução individual para cada caso de mau funcionamento. Estudos laboratoriais em vários tipos de efluentes têm estabelecido que a maior parte dos despejos industriais, incluindo aqueles provenientes da indústria de alimentos, bebidas e de fermentação, não é nutricionalmente balanceada para o

bom desempenho dos tratamentos anaeróbios. A presença de metais-traço representa um fator crucial na garantia da produção ótima de gás metano, uma vez que a falta de apenas um destes pode limitar severamente o processo global.

As maiores mudanças na composição elementar de organismos metanogênicos estão nas variações de sódio e potássio, que tem importantes funções fisiológicas. Apesar de não ser conclusivo que zinco e cobre são elementos-traço essenciais para a metanogênese, todas as espécies investigadas contêm notáveis conteúdos de zinco, considerando que o cobre estava presente apenas em algumas espécies. Os níveis de zinco determinados para todos os metanogênicos testados foram notavelmente elevados, sendo iguais ou maiores que os níveis de Co ou Ni. Devido à surpreendente necessidade de ferro em reatores anaeróbios, este metal deve ser cuidadosamente analisado nos mais diversos tipos de alimentação de reatores³¹.

3.2 Monitoramento do reator UASB híbrido (UASBh)

No período de adaptação, com alimentação à base de leite em pó desnatado, foram observadas eficiências máximas de remoção de 89% e 93% para o COD_T e COD_P, respectivamente. Após este período, o reator foi alimentado com efluente de laticínio e submetido a cargas orgânicas volumétricas crescentes. A Tabela 3 mostra os valores médios de DQO afluentes e efluentes ao sistema e também as eficiências médias de remoção de matéria orgânica mensuradas. Detalhes da operação do sistema, bem como detalhamento das variáveis estudadas, podem ser consultados em Gomes *et al.*²⁸.

Tabela 3: Tempo de operação, valores médios de DQO mensurados na entrada e na saída do sistema e eficiência média de remoção de matéria orgânica expressa em DQO durante o período de adaptação e monitoramento do sistema

Condição	Tempo de operação	DQO _{af} (g.m ⁻³)	DQO _{af} (g.m ⁻³)	DQO _{ef} (g.m ⁻³)	DQO _{ef} (g.m ⁻³)	EF (DQO _F -%)	EF (DQO _T -%)
Adaptação	30	556	610	37	68	89	93
CE1	30	1082 ^C	1014 ^C	104 ^C	143 ^C	90 ^A	85 ^A
CE22	25	3905 ^{B,C}	4087 ^C	427 ^{B,C}	665 ^{B,C}	89 ^A	83 ^A
CE3	46	7219 ^{A,B}	8515 ^B	346 ^{B,C}	576 ^{B,C}	95 ^A	93 ^A
CE4	40	10468 ^A	13499 ^A	2271 ^{A,B}	2592 ^B	76 ^A	79 ^A

DQO_{af} – DQO afluente ao sistema; DQO_{ef} – DQO efluente ao sistema; EF – eficiência média de remoção. Letras diferentes nas colunas indicam diferenças significativas ($p < 0.01$) por aplicação de teste t.

3.3 Amostragens espaciais e tratamento cinético

A Figura 11 apresenta os perfis espaciais de consumo de substrato expressos em DQO. Ao longo de CE1 e CE3, verificou-se que parte da DQO foi consumida na manta de lodo. Em CE2, somente 81% do consumo de DQO ocorreu na manta de lodo. As amostras coletadas antes e após a passagem do efluente pelo leito superior de espumas apresentaram resultados muito interessantes, já que se percebeu diminuição significativa (30%) da concentração de matéria orgânica entre os citados pontos. Tal fato reflete a importância do leito de espumas tanto na retenção da biomassa quanto no consumo de matéria orgânica. Foi possível verificar que a diminuição de matéria orgânica expressa em DQO foi diretamente relacionada à diminuição da concentração de ácidos voláteis, que foi de 37%. Em CE1, CE2 e CE3 houve a produção de alcalinidade ao bicarbonato, e também se verificou a produção de ácidos, com pico no meio da manta de lodo, seguida de consumo parcial. Em CE4, percebeu-se o consumo de alcalinidade e a

produção de ácidos voláteis, o que culminou na diminuição da estabilidade do processo. É importante ressaltar que enquanto em EC1, EC2 e EC3 o efluente do reator apresentou baixas concentrações de ácidos voláteis (30 g.m⁻³, 170 g.m⁻³ e 60 g.m⁻³, respectivamente), em EC4 a concentração de AVT no efluente do sistema foi de 1400g.m⁻³.

Não foi verificada a produção de lodo no sistema ao longo de CE1 e CE2. Em CE3 verificou-se aumento de aproximadamente 47% no volume de lodo ao longo dos 31 dias durante os quais o reator foi monitorado. O lodo formado era constituído de pequenos grânulos de coloração negra com excelentes características de sedimentabilidade. Em CE4, o volume da manta de lodo foi aumentado em 23%, todavia desse volume (3,7 L) somente 31% era formado por grânulos, sendo o restante composto por um material de coloração acinzentada e menos denso. Em função disso, a manta ficou expandida e pode ser observada até 0,8 m no reator ($C/D = 10$), ocupando, dessa forma, quase todo o volume reacional do sistema.

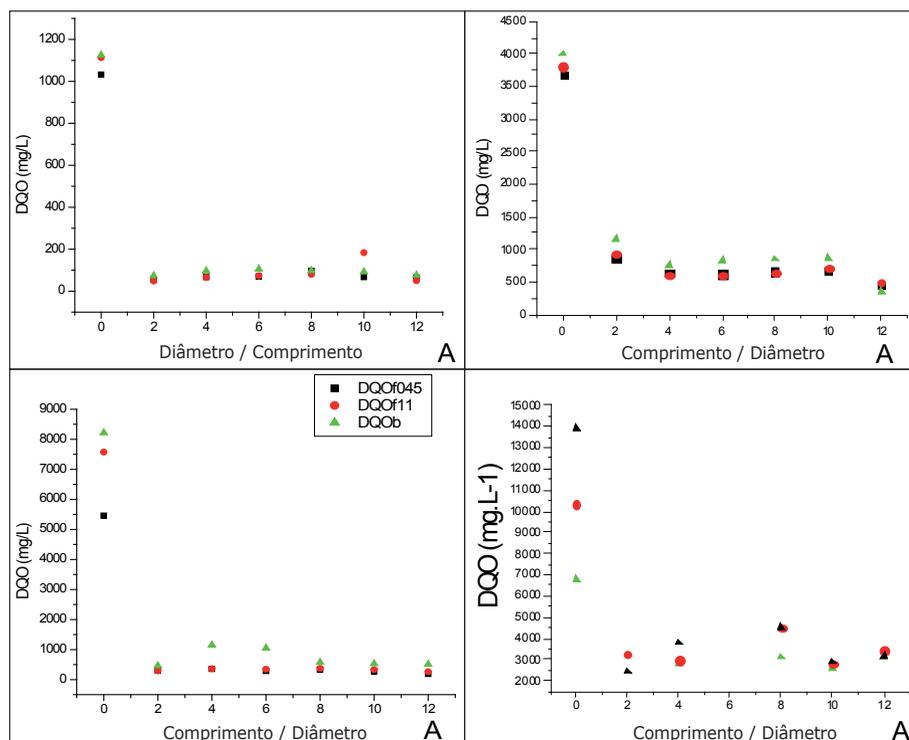


Figura 11: A - Concentração de matéria orgânica expressa em DQO ao longo do reator UASB híbrido em CE1 (A), CE2 (B), CE3 (C) e CE4 (D)

Na Figura 11, percebeu-se claramente comportamento do reator semelhante ao sistema contínuo de mistura completa em relação ao decaimento de DQO, já que Fogler²⁹ define o reator de mistura completa como aquele modelado com condições na saída idênticas às encontradas no seu interior. Tal fato ocorreu, pois praticamente toda a matéria orgânica foi consumida na manta de lodo. Além disso, ocorria revolvimento espontâneo periódico do reator em função da constante produção de gás. Assim, considerando o volume reacional do reator UASBh (excluindo-se o filtro) como um reator homogêneo, realizou-se balanço de massa para reator de mistura completa, e calcularam-se as constantes de reação de consumo de DQO, bem como as velocidades de consumo de substrato através das equações 1 e 2.

A Tabela 4 mostra os valores dos citados parâmetros, bem como do fator de conversão entre substrato e biomassa ($Y_{x/s}$) observados nas condições experimentais 3 e 4, quando foi possível verificar crescimento da biomassa.

Tabela 4: valores de concentração de biomassa, concentração inicial de substrato, velocidades de utilização de substrato e coeficiente de conversão substrato/biomassa calculados nas condições experimentais estudadas

	r (g.L ⁻¹ .d ⁻¹)	X (g.L ⁻¹)	So (g.L ⁻¹)	μs (h ⁻¹)	Y _{x/s}
CE1	1,02	13,31	1,11	0,08	nd
CE2	3,11	9,55	3,82	0,33	nd
CE3	7,24	19,76	7,58	0,37	0,02
CE4	6,91	21,55	10,32	0,32	0,01

As velocidades de consumo de substrato aumentaram até CE3, a condição na qual o processo ocorreu de forma mais estável e eficiente. Em CE4, a velocidade de consumo de substrato não acompanhou o aumento da oferta, mantendo-se praticamente constante e resultando em queda na eficiência do processo. A este fato deve-se acrescer que a produção de ácidos voláteis não foi seguida de seu consumo, denotando a ocorrência de possível inibição da metanogênese fermentativa.

A Figura 12 ilustra o comportamento dos valores de velocidade específica de consumo de substrato com o aumento da concentração inicial de substrato fornecida para o sistema. Os valores de $Y_{x/s}$ observados neste estudo foram muito inferiores aos verificados por Hwang e Hansen³⁰, que observaram fatores de conversão de 0,153 Kg SSV/KgDQO, operando um reator do tipo UASB alimentado com efluente de laticínios com DQO de 10,4 ± 2 g.L⁻¹. Os autores encontraram um μ_s máximo de 0,941 Kg DQO.Kg⁻¹SSV.d⁻¹, valor este 2,75 vezes maior que o encontrado no presente estudo, cujo valor de velocidade específica de consumo de substrato estimado foi de 0,342 Kg DQO.Kg⁻¹SSV.d⁻¹. O mesmo ocorreu em relação à constante de meia saturação, uma vez que no presente trabalho, o valor de tal constante foi de 1,6 g.L⁻¹ e Hawkes *et al.*³¹ encontraram valor de 0,733 g.L⁻¹, indicando

que no presente estudo o reator foi submetido a condições mais severas.

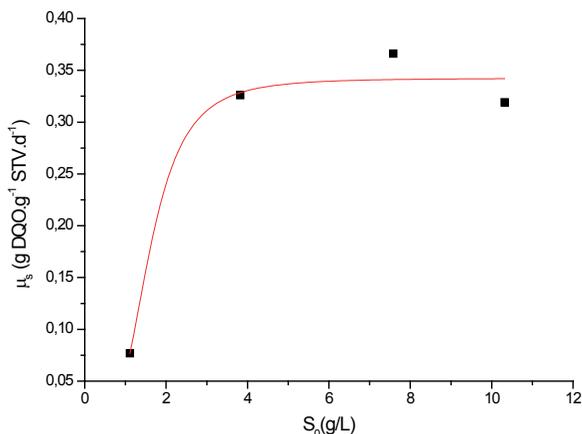


Figura 12: valores da velocidade específica de consumo de substrato contra os valores iniciais de concentração de substrato

O valor de $Y_{x/s}$ em EC4 é 50% do valor de $Y_{x/s}$ em EC3, o que indica que o crescimento microbiano também foi inibido pelo aumento da oferta de substrato, quando este excedeu o valor fornecido em EC3. Diante do exposto, é possível inferir que em EC4 o consórcio metanogênico não esteve apto para degradar os ácidos formados no tempo de detenção hidráulica proposto, o que pode ter ocorrido por sobrecarga orgânica ou inibição por exposição a ácidos graxos de cadeia longa. Hwu *et al.*¹⁹ e Alves *et al.*¹⁴, dentre outros, verificaram inibição do consórcio anaeróbio frente à exposição a AGCL, relacionando tal fato à presença de ácidos voláteis no efluente dos reatores. Sayed *et al.*³² afirmaram que, dependendo das cargas orgânicas impostas à microbiota, a taxa limitante de hidrólise dos lipídeos adsorvidos aos grânulos pode resultar em decaimento da atividade metanogênica específica do lodo. Nadais *et al.*³³ concluíram que a operação intermitente é um meio de melhorar a eficiência da conversão biológica em reatores UASB aplicado ao tratamento de efluentes de laticínios. Os autores verificaram aumento na taxa de conversão quando tal forma de alimentação foi implantada e afirmaram que o ganho de eficiência foi obtido através da redução do acúmulo de matéria orgânica no leito de lodo, e através de metanização mais completa dos substratos retidos, ocorrida durante o período sem alimentação. Como consequência, cargas orgânicas volumétricas muito superiores puderam ser aplicadas (22 Kg DQO.m⁻³.d⁻¹).

Ainda como alternativa para solução de problema de sobrecarga relacionada à concentrações de ácidos dos efluentes do sistema, Speece¹⁰ recomenda que seja feita a adição direta no reator de um “coquetel” com 1,0 mg de FeCl₂/L; 0,1 mg de CoCl₂/L e 0,1 mg NiCl₂/L. Se a concentração de ácidos voláteis não começar a diminuir subsequentemente, metais-traço adicionais devem ser suplementados a 0,1 mg/L. Para ilustrar a melhoria causada em sistemas anaeróbios de

tratamento de laticínios, citam-se os resultados verificados por Hawkes *et al.*³¹, que compararam 3 reatores UASB no tratamento de águas residuárias da indústria de sorvetes. Um dos reatores não foi suplementado com metais-traço, enquanto os outros dois receberam metais-traço. Os reatores foram então submetidos a uma forte sobrecarga orgânica, sendo a concentração de propionato claramente maior no reator sem suplementação. Do mesmo modo, este reator foi também mais sensível a variações de DQO do efluente. O mesmo ocorreu em estudos de Kelly e Switzenbaum³⁴, que realizaram suplementação com os mesmos sais em um reator anaeróbio de leite expandido, tratando soro de leite. Foi realizada a suplementação do substrato com 0,15 mg.L⁻¹ de Fe, 1,3 mg.L⁻¹ de Ni e 0,0074 mg.L⁻¹ de Co. Após a suplementação, pode-se observar aumento na eficiência da taxa de remoção de DQO.

4 Conclusão

A maior carga específica calculada para os efluentes estudados foi referente ao processamento de mussarela em função do abundante volume de soro descartado. Esse efluente apresentou maior concentração média de DQO, seguido do efluente do processamento de leite pasteurizado, iogurte e queijo *minas* frescal. Os efluentes da pasteurização de leite e da fabricação de iogurte apresentaram cargas orgânicas acumuladas e concentrações semelhantes entre si. A carga específica, todavia, foi muito superior na produção de iogurte em função da viscosidade do produto final ser muito maior do que a viscosidade do leite, ocasionando maiores quantidades de produto aderidas às paredes do equipamento. As concentrações de sais e metais encontradas nos efluentes analisados se mostraram muito aquém das recomendadas como necessárias ao balanceado crescimento do consórcio anaeróbio. Foi possível verificar que os lipídeos não representaram problema em efluentes da produção de iogurte, uma vez que se encontram em baixas concentrações (sempre inferiores a 18,9 mg.L⁻¹), inferiores às existentes em efluentes ditos diluídos. O reator do tipo UASBh operou de forma estável, inclusive quando a COV média aplicada foi 8,9 kg.m⁻³.d⁻¹, carga superior à preconizada na literatura como segura. Com COV média aplicada de 15,4 kg.m⁻³.d⁻¹, a velocidade de consumo de substrato não acompanhou o aumento da oferta, mantendo-se praticamente constante, resultando em queda na eficiência do processo. A este fato deve-se acrescentar que a produção de ácidos voláteis não foi seguida de seu consumo, denotando a ocorrência de possível inibição da metanogênese fermentativa.

Referências

- Meganha MFB. Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos. São Paulo: CETESB; 2007.
- Janczukowicz W, Zielinski M, Debowski M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresour Technol* 2008;99:4199-205.
- Tommaso G, Ribeiro R, Oliveira CAF, Stamatelatos K, Antonopoulou G, Lyberatos G, *et al.* Clean strategies for the management of residues in dairy industries. In: Sobral P, JAS, McElhatton A. Novel technologies in food science: their impact on products, consumer trends and the environment. New York: Springer; 2011. p.381-412.
- Monroy O, Johnson KA, Wheatley AD, Howkes F, Ciane M. The anaerobic filtration of dairy waste: results of a pilot trial. *Bioresour Technol* 1994;50:243-51.
- Arbeli Z, Brenner A, Abeliovich A. Treatment of high-strength dairywastewater in an anaerobic deep reservoir: Analysis of themethanogenic fermentation pathway and the rate-limiting step. *Water Res* 2006;40(19):3653-9.
- Danalewich JR, Papagiannis TG, Belyea RL, Tumbleson ME, Raskin L. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Water Res* 1998;32(12):3555-68.
- Anderson Gk, Kasapgil B, Ince O. Comparison of porous and nonporous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewaters. *Water Res* 1994;28(7):1619-24.
- Rico Gutiérrez JL, Garcia Encina PA, Fdz-Polanco F. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *Bioresour Technol* 1991;37(3):271-6.
- Gavala HN, Kopsinis H, Skiadas IV, Stamatelatos K, Lyberatos GL. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J Agric Eng Res* 1999;73(1):59-63.
- Speece RE. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Nashville: Archae; 1996.
- Rajeshwari KV, Balakrishnan M, Kansal A, Lata K, Kishore VVN. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable Sustain Energy Rev* 2000;4:135-56.
- Foresti, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: Anais do 3º Oficina e Seminário Latino Americano de Digestão Anaeróbia. Montevideo; 1994. p.146-9.
- Kapdi SS, Vijay VK, Rajesh SK, Prasad R. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in indian context. *Renew Energy* 2005;30(8):1195-202.
- Alves MM, Pereira MA, Sousa DZ, Cavaleiro AJ, Picavet M, Smidt H, *et al.* Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA) *Microbial Biotechnol* 2009;2(5):538-50.
- Hwu CS, Lettinga G. Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme Microbiol Technol* 1997;21:297-301.
- Damodaran S, Parkin KL, Fennema OR. Química dos alimentos de fennema. Porto Alegre: Artmed; 2010.
- Pereira MA, Pires OC, Mota M, Alves MM. Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitic acid as a key intermediate, *Water Sci Technol* 2002;45:139-44.
- Demirel B, Yenigun O, Onay TT. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem* 2005;40:2583-95.
- Hwu C, Tseng S-K, Yuan C-Y, Kulik Z, Lettinga G. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Res* 1998;32(5):1571-9.
- Cordoba PR, Francese AP, Sineriz F. Improved performance of a hybrid design over an anaerobic filter for treatment of dairy industry wastewater at laboratory scale. *J Fermentation Bioeng* 1995;79:270-2.
- APHA, AWWA, and WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: APHA; 1998.
- Peterson GL. Review of the folin phenol protein quantification method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall. *Anal*

- Biochem 1979;100:201-9.
23. DuBois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal Chem* 1956;28(3):350-6.
 24. Postma T, Stroes JAP. Lipid screening in clinical chemistry. *Clin Chem Acta* 1968;22(3):569-78.
 25. Donkin MJ. Bulking in aerobic biological systems treating dairy processing wastewaters. *Int J Dairy Technol* 1997;50:67-72.
 26. Carta-Escobar F, Pereda-Marin J, Álvarez-Mateos P, Romero-Gusman F, Barriga-Mateos F. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime: Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. *Bioch Eng J* 2004;21(2):183-91.
 27. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. New York: McGraw-Hill; 2003.
 28. Gomes DRS, Papa L G, Cichello GCV, Pozzi EG, Balieiro JCC *et al*. Effect of enzymatic pretreatment and increasing the organic loading rate of lipid-rich wastewater treated in a hybrid UASB reactor. *Desalination* 2011;279(1/3):96-103.
 29. Fogler HS. *Elements of chemical reaction engineering*. New Jersey: Prentice Hall; 1999.
 30. Hwang SH, Hansen CL. Biokinetics of an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating whey permeate. *Bioresour Technol* 1992;4:1223-30.
 31. Hawkes FR, Rozzi A, Black K, Guwy A, Hawkes DL. The stability of anaerobic digesters operating on a food processing wastewater. *Water Sci Technol* 1992;25(7):2573-82.
 32. Sayed SKI. Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse waste-water. *Biol Wastes* 1985;3(2):117-42.
 33. Nadais H. Optimum cycle time for intermediated UASB reactors treating dairy wastewater. *Water Res* 2005;39(8):1511-8.
 34. Kelly CR, Switzenbaum MS. Anaerobic treatment: temperature and nutrient effects. *Agricultural Wastes* 1984;10:135-54.