

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

Angela Zanin

**Tratamento Anaeróbio em Escala Piloto de Efluente de Beneficiamento do Soro de
Leite**

**Passo Fundo
2020**

Angela Zanin
Bacharel em Química

Tratamento Anaeróbio em Escala Piloto de Efluente de Beneficiamento do Soro de Leite

Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Marcelo Hemkemeier. Linha de pesquisa: Processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos e ingredientes

Passo Fundo

2020

CIP – Catalogação na Publicação

Z31t Zanin, Angela

Tratamento anaeróbio em escala piloto de efluente de beneficiamento do soro de leite / Angela Zanin. – 2020.
102 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2020.

1. Laticínios - Processamento. 2. Soro do leite. 3. Digestão anaeróbia. 4. Biogás. I. Hemkemeier, Marcelo, orientador.
II. Título.

CDU: 637.1

Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB 10/2241

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**Tratamento anaeróbio em escala piloto de efluente de beneficiamento do soro de
leite**

Elaborada por

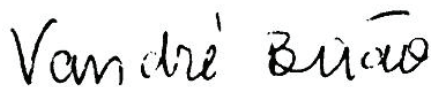
Angela Zanin

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos

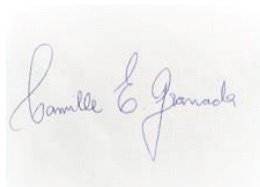
Comissão Examinadora



**Marcelo Hemkemeier, Dr., UPF
(Orientador/Presidente)**



Vandré Barbosa Brião, Dr., UPF



Camille Eichelberger Granada, Dra., Univates

**Passo Fundo, RS, Brasil
2020**

Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus filhos Davi Luis e Isabelle

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora pelo dom da vida e por sempre iluminarem meu caminho.

Meus pais Rudimar e Rosane Zanin por sempre me incentivarem a estudar e lutar pelos meus objetivos. A minha irmã Aline Zanin que mesmo a distancia me apoiou na decisão de cursar o mestrado e sempre me auxiliou nos momentos de necessidade.

Ao meu esposo Diogo Pavão, pela compreensão nos momentos de ausência, cansaço e estresse. Aos meus filhos Davi Luis e Isabelle, que mesmo tão pequenos se tornaram o motivo da minha caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier pelos ensinamentos, confiança e incentivo, és um exemplo de profissional e pessoa.

Aos demais professores do PPGCTA, pelos ensinamentos transmitidos ao longo do mestrado, e aos colegas pelos momentos compartilhados.

À acadêmica do curso de Engenharia Ambiental (UPF) Tamires Weber, pelo auxílio na realização das análises do efluente.

À acadêmica do curso de Engenharia Química (UPF) Natália Provenzi Danieli pelo auxílio na operação e monitoramento do reator anaeróbio.

Aos colaboradores do laboratório de aulas praticas Joao Barcellos e Mara Falcão, pela companhia no laboratório, auxílio nas análises e palavras de motivação.

À funcionaria do laboratório Nutri-Ali, Adriana Barlette, pela operação do equipamento Liofilizador e FTIR.

Ao funcionário do laboratório de Metalografia, Luiz da Silva, pela realização das análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESUMO

O soro de leite é um subproduto das indústrias de laticínios que se destaca por seu valor nutricional, em especial podendo ser processado e agregando valor na forma de novos produtos alimentícios, por meio dos processos de beneficiamento. Nesses processos, ocorre a geração de efluente, que possui características prejudiciais ao meio ambiente, por possuir elevada quantidade de matéria orgânica concentrada na fração dissolvida. Os métodos convencionais utilizados pelas indústrias de laticínios apresentam dificuldade para tratar este tipo de efluente. Sendo assim, é necessário que esse efluente passe por tratamento adequado antes de ser liberado nos recursos hídricos. O processo de digestão anaeróbia destaca-se como uma alternativa para o tratamento desse efluente, tendo em vista que apresenta bons resultados no tratamento de efluentes com altas concentrações de carga orgânica dissolvida, e apresenta vantagens perante outras tecnologias, como não utilizar produtos químicos, ser de fácil operação e gerar pouco lodo. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e aplicação de métodos anaeróbios como alternativa ao tratamento de efluente do beneficiamento do soro de leite, buscando avaliar a eficiência do tratamento para remoção de DQO, bem como obter parâmetros ótimos de operação. Para isso, foi utilizado um reator anaeróbio de 38,6 litros que operou em batelada de 10 dias, variando a temperatura do efluente em 15, 25 e 35°C, com recirculação da biomassa de 10 vezes ao dia com 15 min cada. Os resultados obtidos mostraram 94% de remoção da DQO em 10 dias de tratamento. A temperatura produziu efeito positivo sobre a eficiência da digestão anaeróbia. O biogás gerado no tratamento apresentou 82% de produção de metano, indicando que a digestão anaeróbia é eficiente para remoção da matéria orgânica e produção de energia renovável.

Palavras-chave: Biogás. Digestão anaeróbia. Soro de leite

ABSTRACT

Whey is a by-product of the dairy industries that stands out for its nutritional value, in particular it can be processed and adding value in the form of new food products, through the processing processes. In these processes, the generation of effluent occurs, which has characteristics harmful to the environment, as it has a high amount of organic matter concentrated in the dissolved fraction. The conventional methods used by the dairy industries have difficulties in treating this type of effluent. Therefore, it is necessary that this effluent undergoes adequate treatment before being released into water resources. The anaerobic digestion process stands out as an alternative for the treatment of this effluent, considering that it presents good results in the treatment of effluents with high concentrations of dissolved organic load, and presents advantages over other technologies, such as not using chemicals, being easy to operate and generate little sludge. The present work aimed at the development and application of anaerobic methods as an alternative to the treatment of effluent from the processing of whey, seeking to evaluate the efficiency of the treatment for COD removal, as well as to obtain optimal operating parameters. For this, an anaerobic reactor of 38.6 liters was used that operated in batches of 10 days, varying the temperature of the effluent in 15, 25 and 35°C, with recirculation of the biomass 10 times a day with 15 min each. The results obtained showed 94% removal of COD in 10 days of treatment. Temperature had a positive effect on the efficiency of anaerobic digestion. The biogas generated in the treatment showed 82% of methane production, indicating that anaerobic digestion is efficient for removing organic matter and producing renewable energy.

Keywords: Organic matter. Anaerobic digestion. Whey

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de beneficiamento do soro de leite.	26
Figura 2 - Formas de tratamento para soro de leite e águas residuais de laticínios.....	28
Figura 3 - Sistemas de tratamentos anaeróbios.	32
Figura 4 Etapas da digestão anaeróbia	33
Figura 5 - Balanço esquemático de DQO nos sistemas aeróbios (a) e anaeróbios (b).....	35
Figura 6 - Fluxograma das etapas da metodologia para desenvolvimento do trabalho.....	41
Figura 7 - Fluxograma do beneficiamento do soro de leite nos produtos A e B.....	42
Figura 8 - Efluentes gerados no processamento do produto A.....	43
Figura 9 - Efluentes gerados no processamento do produto B.....	43
Figura 10 - Representação do reator utilizado para o tratamento anaeróbio.	45
Figura 11 - Verificação da produção de biogás por deslocamento de fluido	48
Figura 12 - Controle do pH na entrada e saída do reator na etapa de adaptação da biomassa.	52
Figura 13- Imagem da biomassa após a adaptação.....	53
Figura 14 - Comparação da variação do pH para os diferentes testes preliminares.....	54
Figura 15 Comparações da variação o pH e AGV nos testes durante os dias de tratamento. A) Teste 1; B) Teste 2; C) Teste 3; D) Teste 4.	55
Figura 16 - Variação da alcalinidade com o tempo.	58
Figura 17 - Remoção da DQO no tratamento anaeróbio	59
Figura 18 - Comparação da Remoção de DQO com a redução de AGV. A) Teste 1; B) Teste 2; C) Teste 3; D) Teste 4.	60
Figura 19 - Comparação do pH nos tratamentos com variação de temperatura.....	61
Figura 20 Comparação dos AGV nos tratamentos dos variação de temperatura	63
Figura 21 - Variação da Alcalinidade nos tratamentos com variação da temperatura	64
Figura 22 - Remoção da DQO nos tratamentos com variação da temperatura.	65
Figura 23 - Relação da remoção de DQO com a produção de biogás.....	66
Figura 24 - Análises de FTIR para o efluente antes e após o tratamento anaeróbio. A) Efluente Bruto; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.	68
Figura 25 - Análise de FTIR para a Biomassa. A) Após adaptação; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.	69
Figura 26 - MEV da Biomassa após finalização dos tratamentos. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.	70

Figura 27 - Imagens da biomassa após aplicação do tratamento. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento3.....	71
Figura 28 - Gráficos de Regressão Linear: A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.....	72
Figura 29- Dados para obter a equação de Arrhenius.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do soro de leite.....	25
Tabela 2 - Parâmetros para efluente de soro de leite.....	28
Tabela 3 - Metodologia utilizada para análise do efluente e do lodo.....	44
Tabela 4 - Etapas da adaptação da biomassa.....	46
Tabela 5 - Condições operacionais dos testes com recirculação da biomassa.....	46
Tabela 6 Condições operacionais do tratamento do efluente.....	48
Tabela 7 - Características do efluente bruto do beneficiamento do soro de leite.....	51
Tabela 8 - Resultados da análise do biogás por cromatografia gasosa.....	66
Tabela 9 - Resultados da caracterização do efluente após a aplicação dos tratamento.....	67
Tabela 10 - Dados para obter a equação de Arrhenius.....	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Técnicas de tratamento para efluente do soro de leite apresentadas pela literatura.	29
Quadro 2- Efluentes tratados por processos anaeróbios.....	31
Quadro 3 - Vantagens e limitações do tratamento anaeróbio.....	34
Quadro 4 - Temperatura para tratamentos anaeróbios apresentadas na literatura.	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SORO DE LEITE.....	25
2.2 BENEFICIAMENTO DO SORO DE LEITE.....	25
2.3 CARACTERÍSTICAS DO SORO DE LEITE RELACIONADAS AS QUESTÕES AMBIENTAIS.....	26
2.4 TRATAMENTO PARA EFLUENTE DE SORO DE LEITE.....	28
2.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA EFLUENTES.....	30
2.5.1 Mecanismo da Digestão Anaeróbia.....	32
2.5.2 Vantagens e Limitações da Digestão Anaeróbia.....	34
2.5.3 Fatores que afetam a Digestão Anaeróbia.....	36
2.5.3.1 <i>Temperatura</i>	36
2.5.3.2 <i>pH, Alcalinidade e Ácidos Graxos Voláteis (AGV)</i>	38
2.5.3.3 <i>Nutrientes</i>	39
2.6 BIOGÁS.....	39
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1 COLETA DO EFLUENTE.....	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
3.3 REATOR UTILIZADO PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE.....	44
3.4 ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA.....	45
3.5 CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	46
3.5.1 Tratamento anaeróbio com variação da recirculação da biomassa.....	46
3.5.2 Aplicação do tratamento ao efluente com variação de temperatura	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	51
4.2 ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA.....	52
4.3 TRATAMENTO ANAERÓBIO COM VARIAÇÃO DA RECIRCULAÇÃO DA BIOMASSA.....	53
4.3.1 Variação do pH, alcalinidade e AGV.....	53
4.3.2 Remoção de DQO	58

4.4 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO AO EFLUENTE COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	61
4.4.1 Variação do pH, alcalinidade e AGV durante o tratamento anaeróbio.....	61
4.4.2 Remoção de DQO durante o tratamento anaeróbio	64
4.4.3 Produção de biogás por deslocamento de fluido	65
4.4.4 Análise quantitativa do biogás	66
4.4.5 Caracterização do efluente após o tratamento	67
4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do efluente e da biomassa	68
4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.4.8 Determinação da Constante de Arrhenius.....	72
5 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O soro de leite é designado como o subproduto mais importante da indústria de laticínios, sendo definido como material que permanece após a precipitação e remoção da caseína e da gordura do leite durante o processo de fabricação do queijo (DERELI et al., 2019). Este subproduto destaca-se pela viabilidade de ser incorporado na fabricação de novos produtos por meio dos processos de beneficiamento, devido ao seu valor nutricional.

Durante o beneficiamento ocorre a produção de efluente que possui características distintas do gerado nas demais etapas das indústrias de laticínios, apresentando residuais de soro de leite, e produtos químicos. Esses componentes são provenientes dos sistemas de limpeza “*Cleaning In Place*” (CIP), realizados nos equipamentos de processamento do soro, gerando um efluente com alta carga orgânica.

O tratamento de efluentes de laticínios, geralmente, combina processos físico-químicos com sistemas biológicos, permitindo a remoção de matéria orgânica suspensa, coloidal e solúvel. Contudo, o processo físico-químico demanda o uso de produtos químicos, enquanto que os sistemas biológicos podem requerer elevado consumo de energia, como o lodo ativado, por exemplo (BRIÃO et al., 2015). Vidal et al., (2000) destacaram que nos processos de tratamento físico-químicos os custos com os reagentes são altos e a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) solúvel é pequena. Fator esse, que dificulta o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite por processos físico-químicos ou aeróbios, necessitando de tratamento que seja eficiente em remover grandes concentrações de carga orgânica.

Nesse contexto, a digestão anaeróbia é um processo atraente para o tratamento de efluentes com alta concentração de carga orgânica (ESCALANTE et al., 2017), devido à pequena produção de sólidos, baixo consumo de energia, menores custos de implantação e operação e tolerância a elevadas cargas orgânicas. Esse processo possui grande potencial de aplicabilidade no tratamento de águas residuárias concentradas (DUTRA et al., 2016).

Chen et al., (2008) destacaram que esse processo tem recebido atenção devido ao potencial para produzir energia renovável a partir de resíduos orgânicos. Os processos anaeróbios geram energia na forma de biogás e produzem lodo em quantidade menor do que os sistemas aeróbios (LEITÃO et al., 2006).

Nessa perspectiva, os processos anaeróbios tornam-se uma alternativa para o tratamento do efluente proveniente do beneficiamento do soro de leite. Em estudos anteriores

o tratamento anaeróbio foi aplicado ao soro de leite (FRIGON et al., 2009; JUNG, KIM e LEE, 2016; ESCALANTE et al., 2017; CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013), e nesse trabalho apresentamos os dados do tratamento ao efluente gerado após o beneficiamento do soro de leite. Porém, por ser um efluente recente na indústria de laticínios, e por apresentar características distintas do soro de leite e dos demais efluente de laticínios, as condições de operação como pH, temperatura, tempo de tratamento, carga orgânica aplicada e características e recirculação da biomassa são fatores que devem ser estudados e controlados para garantir a eficácia do tratamento.

O Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), apresenta a linha de pesquisa de processos biotecnológicos e não convencionais na produção de alimentos e ingredientes, na qual está contemplado o projeto de pesquisa de desenvolvimento de produtos e processos para a indústria de alimentos. Nesse projeto, trabalhos anteriores foram desenvolvidos com o objetivo de estudar tratamentos para efluentes da indústria de laticínios, entre eles, processos eletrolíticos e processos de separação por membranas. No entanto, o presente trabalho inicia as pesquisas com sistemas anaeróbios para efluentes de beneficiamento do soro de leite.

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento e a aplicação de método anaeróbio como alternativa ao tratamento de efluente do beneficiamento do soro de leite, aliando sustentabilidade ao processo e contribuindo para a gestão hídrica do beneficiamento do soro.

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar o efluente do beneficiamento do soro de leite;
- b) Avaliar a eficiência do tratamento anaeróbio em função da remoção de DQO;
- c) Estudar a influencia da temperatura na eficiência do tratamento;
- d) Analisar as modificações da biomassa durante o tratamento;
- e) Avaliar a produção de biogás durante o processo de tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SORO DE LEITE

Rech (2003) descreveu que o soro de leite é o líquido remanescente após a precipitação e remoção da caseína do leite durante a fabricação de queijo. Esse subproduto representa cerca de 80% a 90% do volume de leite utilizado e retém 55% dos nutrientes do leite, sendo em média, 5% de lactose, proteínas solúveis 0,8%, lipídios 0,5%, sais minerais e 10% do extrato seco. Da mesma forma, Frigon et al., (2009) relataram que o soro contém lactose e proteínas solúveis que resultam em alta DQO (50 a 70 g L⁻¹).

Segundo Spachos e Stamatis (2011), as características do soro dependem de fatores como o tipo de leite utilizado, e do período do ano, mas pode ser caracterizado conforme a Tabela 1:

Tabela 1 - Características do soro de leite.

Constituinte	Porcentagens
Água	94
Proteína	0,8 – 1,0
Lactose	4,5 – 5,0
Gordura	<0,1
Minerais	<0,1
pH	4,5 – 5

Fonte: Adaptado de Spachos e Stamatis (2011).

Dependendo do tipo de queijo a ser fabricado e das enzimas usadas na fabricação, o soro pode ser classificado em duas categorias principais: soro doce e soro ácido. O primeiro é produzido durante a fabricação de queijo tipo coalho, como queijo cheddar e queijo suíço, enquanto o soro ácido é um coproduto do processo de fabricação de certos produtos lácteos ácidos, como queijo cottage e iogurte (GANJU; GOGATE, 2017).

2.2 BENEFICIAMENTO DO SORO DE LEITE

Gajo, Silva e Ferreira (2016) descreveram que o aproveitamento do soro pode ser realizado pela utilização do produto líquido na fabricação de outros produtos como ricota e bebidas lácteas.

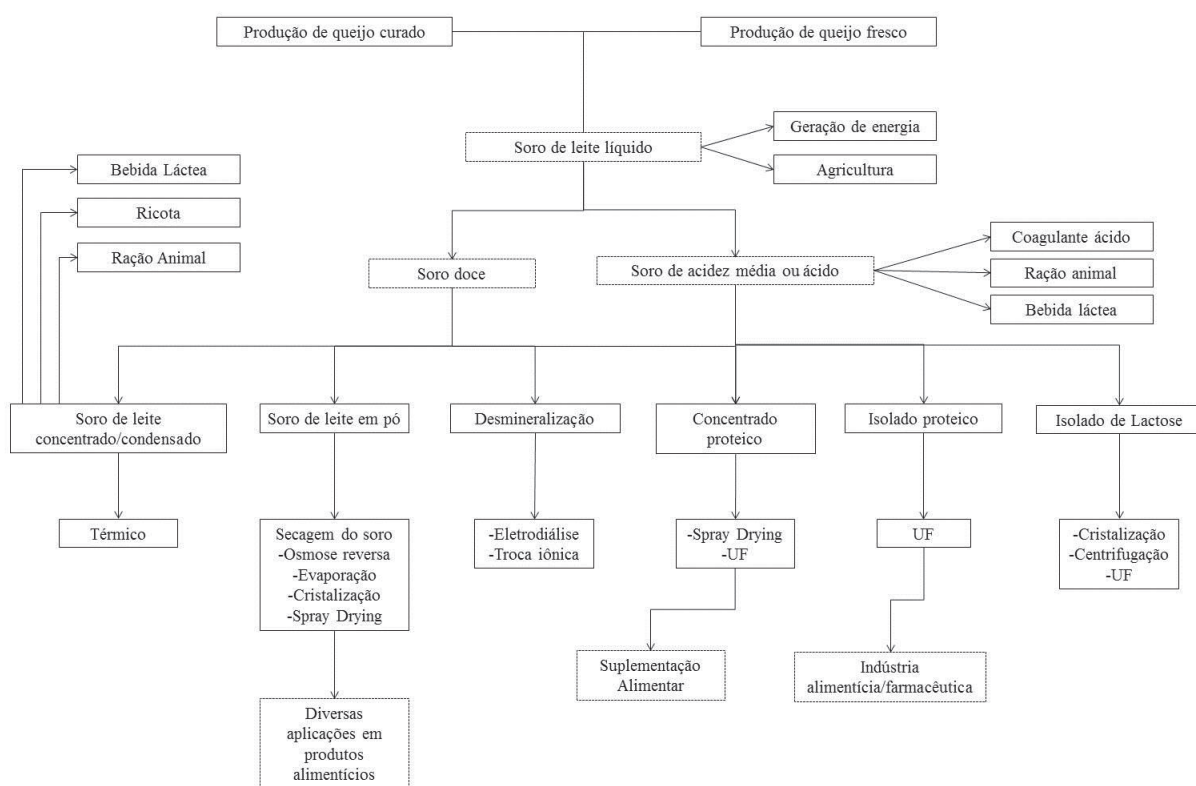
Após o beneficiamento, o produto pode ser transformado em soro modificado, concentrado ou em pó. Essa transformação aumenta a vida útil do produto, diminui os custos

de transação e viabiliza a comercialização do soro, pois não será necessária a refrigeração, além de diminuir o volume, facilitando a logística de toda a cadeia produtiva (GAJO; SILVA; FERREIRA, 2016).

Basicamente, o soro do leite pode ser valorizado quando é utilizado como matéria-prima de novos produtos, sendo que o seu aproveitamento está associado à alimentação humana, animal, à geração de energia e ao reuso na agricultura (NUNES, 2018).

Segue representado na Figura 1 o processo de beneficiamento do soro de leite.

Figura 1 - Processo de beneficiamento do soro de leite.



Fonte: Adaptado de Nunes (2018).

2.3 CARACTERÍSTICAS DO SORO DE LEITE RELACIONADAS AS QUESTÕES AMBIENTAIS

Enquanto as proteínas do soro são conhecidas por seus valores nutritivos, também destacam-se as questões relacionadas ao meio ambiente, tendo em vista a alta DQO do soro, que pode ser prejudicial para o meio ambiente (GHASEMI et al., 2017).

Conforme descrito por Frigon et al., (2009) em grandes plantas de processamento de leite, o soro geralmente é seco e usado como matéria-prima para alimentação animal ou, pela indústria agroalimentar e farmacêutica. No entanto, em pequenos produtores, o soro não é recuperado e é descartado de forma inadequada.

Embora seja possível gerar produtos alternativos do soro de leite, algumas indústrias de pequeno e médio porte não possuem conhecimento técnico e condições financeiras para aplicar essas tecnologias, tornando necessária uma alternativa para o destino adequado do soro de leite. Tendo em vista que quando o soro não é valorizado é considerado um efluente muito concentrado, caracterizado por uma alta DQO, baixo pH e alcalinidade (DERELI et al., 2019).

Segundo Carvalho, Prazeres e Rivas (2013), a indústria de queijo gera três tipos de efluentes líquidos: o primeiro soro de leite (resultante da produção de queijo), o segundo soro de leite (resultante da produção de queijo cottage) e terceiro a água de lavagem de dutos, armazenamento e tanques que gera águas residuais chamadas de águas residuais de soro de queijo.

As águas residuais provenientes do soro de leite são constituídas por diluições de soro de leite e/ou segundo soro de queijo com água de lavagem, que contém geralmente, produtos químicos ácidos e alcalinos usados no processo de lavagem. O alto valor de matéria orgânica no soro de queijo é causada pela presença de lactose, proteína e gordura (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013).

Os laticínios demandam de grandes volumes de água para operações de lavagens de silos, tubulações, tanques, pasteurizadores e equipamentos, descartando conseqüentemente grandes volumes de efluentes (BRIÃO; TAVARES, 2007).

Em geral, a higienização dos laticínios utiliza o sistema de limpeza “Cleaning In Place” (CIP) (BRUM; JÚNIOR; BENEDETTIC, 2009). Segundo Davey, Chandrakash e O’Neill (2013), o processo CIP é uma unidade de operação amplamente utilizada nas indústrias alimentícias. Nesse processo ocorre a circulação de soluções químicas e lavagens com água por meios mecânicos sobre superfícies a serem limpas, como tanques, fornos, sistemas de resfriamento, tubulação de transferência de alimentos, entre outros.

Seguem demonstrados na Tabela 2 parâmetros de caracterização do efluente de soro de leite.

Tabela 2 - Parâmetros para efluente de soro de leite.

Parâmetros	Efluente Soro de Leite
DQO (mg L^{-1})	18500 ± 1400
DBO (mg L^{-1})	14800 ± 1500
Turbidez (NTU)	1331 ± 219
Sólidos Totais (mg L^{-1})	7650 ± 600
Absorbância 220 nm ^b	$0,878 \pm 0,105$
Absorbância 254 nm ^b	$0,334 \pm 0,045$
Cloretos (mg L^{-1})	2407 ± 248
Nitrogênio (mg L^{-1})	$337,7 \pm 18,4$
N-NH ₃ (mg L^{-1})	$56,4 \pm 7,3$
Fósforo (mg L^{-1})	$6,6 \pm 0,3$
Proteína ($\mu\text{g L}^{-1}$)	943 ± 6
Lactose (mg L^{-1})	180 ± 3

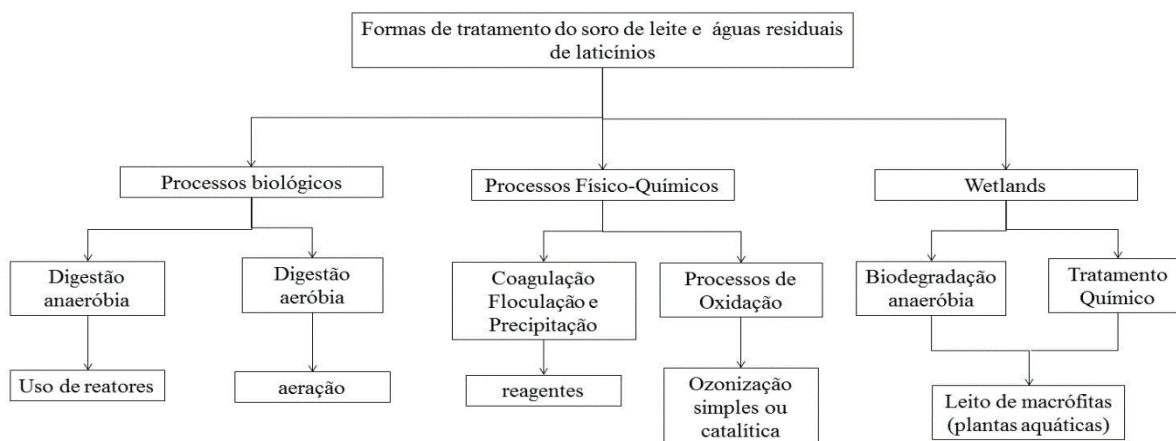
Fonte: Adaptado de Rivas, Carvalho e Prazeres (2011).

2.4 TRATAMENTO PARA EFLUENTE DE SORO DE LEITE

Duas diferentes opções na gestão de efluentes de soro de leite podem ser consideradas. A primeira baseia-se na aplicação de tecnologias de valorização. Essas tecnologias são utilizadas para recuperar compostos como proteínas e lactose. Atualmente, os processos de valorização aplicados ao soro constituem a opção preferencial para tratar este subproduto, apenas excedido pela produção de soro em pó. A segunda opção é a aplicação de métodos tratamento físico-químicos ou biológicos (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012).

Na Figura 2 são demonstradas formas para o tratamento do soro e efluentes de laticínios.

Figura 2 - Formas de tratamento para soro de leite e águas residuais de laticínios.



Fonte: Adaptado de Nunes (2018).

Segue representada no Quadro 1 a compilação das técnicas de tratamento para soro de leite apresentados pela literatura.

Quadro 1- Técnicas de tratamento para efluente do soro de leite apresentadas pela literatura.

Tratamento	Referência	Parâmetros Avaliados
Anaeróbio + aeróbio	Frigon et al., (2009)	DQO
Coagulação e floculação com FeCl ₃ , + Fenton	Prazeres, Carvalho e Rivas (2013)	DQO
Precipitação com Ca(OH) ₂ + Fenton	Prazeres, Carvalho e Rivas (2013)	DQO
Precipitação com NaOH	Prazeres et al., 2016	DQO, turbidez, sólidos totais e suspensos, sulfatos, fósforo, dureza total, cálcio, magnésio, cloretos, nitrogênio Kjeldahl
Digestão anaeróbia	Jung, Kim e Lee (2016)	Produção de Metano
Digestão anaeróbia	Escalante et al., (2017)	Matéria Orgânica e pH
Digestão anaeróbia (sistema baseado em microalgas)	Riaño et al., (2016)	DQO solúvel, amônia e fósforo solúvel
Pré-coagulação + Biodegradação aeróbica	Rivas, Prazeres e Carvalho (2011)	DQO
Tratamento eletroquímico	Tirado et al., 2018	Matéria Orgânica e nitrogênio
Eletrocoagulação	Un et al., (2014)	DQO e pH

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Em estudo sobre as principais formas de tratamento de efluentes de soro de leite, Carvalho, Prazeres e Rivas (2013) identificaram três possibilidades: processos biológicos, tratamentos físico-químicos e wetlands. Nesse estudo, os autores descrevem que a digestão anaeróbia é comumente considerada como um método viável de tratamento de águas residuais com elevada carga orgânica, e pode ser realizada com a utilização de reatores do tipo anaeróbio de manta de lodo (UASB) e de reatores de tanque continuamente agitado que têm a capacidade de recebimento de grande quantidade de carga orgânica e apresentam alta taxa de decomposição. No mesmo sentido, Nunes (2018) relatou que em relação às formas de tratamento para as águas residuais com soro, os processos biológicos anaeróbios e as wetlands demonstram maiores vantagens.

Frigon et al., (2009) desenvolveram um estudo com o objetivo de avaliar o tratamento de águas residuárias de soro de leite com carga orgânica variada. O sistema de tratamento ocorreu por processo anaeróbio, seguido por polimento aeróbio. Para esse procedimento os

autores projetaram um digestor em escala piloto. No final da primeira etapa do processo (anaeróbio) houve remoção de 97% de DQO e de 33 mg L⁻¹ de DQO residual. O aumento na aeração durante a etapa aeróbia não fez com que o desempenho geral do tratamento melhorasse. Dessa forma, Frigon et al., (2009), concluíram que o acoplamento de passos aeróbios e anaeróbios no mesmo digestor é promissor, porém, são necessários mais de dois dias para remover eficientemente a fração biodegradável das águas residuais de soro.

O estudo de tratamento aeróbio de águas residuais de soro de leite pré-coagulado com NaOH ou Ca(OH)₂ foi desenvolvido por Rivas, Prazeres e Carvalho (2011), ambos os agentes de precipitação reduzem cerca de 50% da DQO das águas residuais de soro. O lodo gerado na pré-coagulação apresenta propriedades de sedimentação aceitáveis, embora os sólidos do efluente tratado com Ca(OH)₂ é melhor separado do líquido do que aqueles formados em águas residuais processadas com NaOH. Em ambos os pré-tratamentos, a fase de pré-coagulação torna o sobrenadante mais propenso à biodegradação do que o efluente não tratado.

As águas residuais de soro de leite foram tratadas por Prazeres, Carvalho e Rivas (2013) utilizando oxidação por Fenton. No estudo em questão, antes do processo de Fenton o efluente foi submetido a dois pré-tratamentos, o primeiro coagulação e floculação com FeCl₃. O segundo precipitação utilizando Ca(OH)₂ com digestão aeróbia. Os resultados obtidos nesse estudo indicam que o efluente de soro submetido ao primeiro pré tratamento e oxidado por Fenton H₂O₂ /Fe (III), reduz a carga orgânica até 80% do seu valor inicial, da mesma forma, o soro pré tratado por precipitação com Ca(OH)₂, e digestão aeróbia, o sistema de oxidação final é capaz de remover quase o conteúdo total de DQO do efluente.

2.5 DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA EFLUENTES

O tratamento biológico é a tecnologia indicada para remover os compostos orgânicos de alta resistência em águas residuais, devido sua boa eficiência e baixos custos de operação (YAO et al., 2019).

A essência dos processos biológicos de tratamento de efluentes consiste na capacidade dos microrganismos envolvidos utilizarem os compostos orgânicos biodegradáveis, transformando-os em subprodutos, que podem ser removidos do sistema de tratamento. Os subprodutos formados podem se apresentar na forma sólida (lodo biológico), líquida (água) ou gasosa (gás carbônico, metano etc.) (CHERNICHARO, 2007, p. 127).

A digestão anaeróbia é um processo metabólico complexo que requer condições anaeróbias (potencial redox $< - 200$ mV) e depende da atividade conjunta de uma associação de microrganismos para transformar material orgânico em dióxido de carbono e metano (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019, p.13).

Nas últimas décadas, os processos anaeróbios tornaram-se cada vez mais importantes para o tratamento de águas residuais industriais (CUFF et al., 2018). Sendo considerado como opção para o tratamento de efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica, como os normalmente encontrados nos laticínios (DEMIREL; YENIGUN; ONAY, 2005).

Segue representada no Quadro 2 a compilação de efluentes tratados por processos anaeróbios apresentados pela literatura.

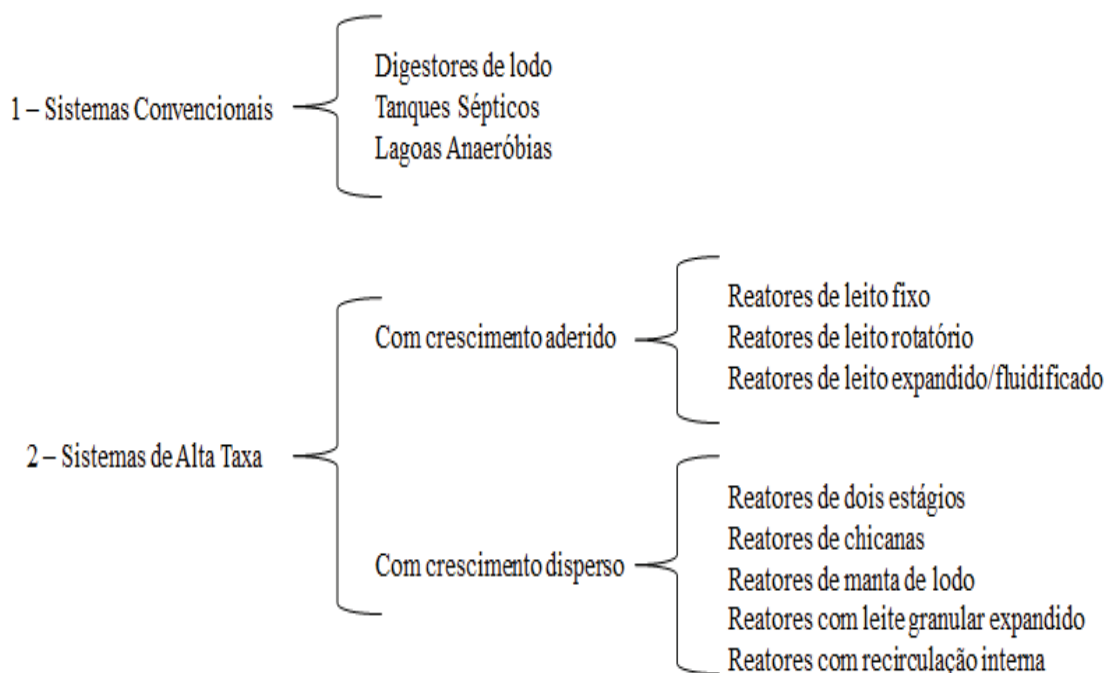
Quadro 2- Efluentes tratados por processos anaeróbios.

Tipo Tratamento Anaeróbio	Efluente	Referência
Anaeróbio de circulação reforçado em escala piloto	Águas residuais têxteis	Yang et al., (2018)
Reator UASB	Resíduo alimentares	Kumari et al., (2018)
Reator UASB + filtro anaeróbio	Abatedouro de frangos	Rodrigues et al., (2016)
ASBR - Reator anaeróbio operado em batelada sequencial ASBBR - Reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada	Sanitário	Sarti et al., (2006)
Reator UASB	Suinocultura	Olmi et al., (2006)
Reator UASB	Doméstico	Xu et al., (2018)
Reator UASB	Vinhaça	Santos, Duda e Oliveira (2018)
Reator de leito de lodo granular expandido	Refrigerante	Cuff et al., (2018)
Reator UASB	Sanitário	Costa et al., (2018)
Reator anaeróbio/aeróbio	Sanitário	Silva, Silva e Sarti (2017)
Reatores anaeróbios de batelada	Águas residuais domésticas a baixas temperaturas	Petropoulos et al., (2017)
Bioreator anaeróbio contínuo	Bagaço de cana-de-açúcar hidrotermicamente solubilizado	Liu et al., (2017)
Reator em batelada sequencial (RBS)	Produção de café	Suarez e Oliveira (2016)
Reator UAB	Processamento de pescado	Dutra et al., (2016)
Reator anaeróbio	Suinocultura	Oliveira, Duda e Fernandes (2014)
Reator UASB	Beneficiamento de café	Bruno e Oliveira (2008)

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os principais sistemas anaeróbios utilizados para tratamentos de efluentes, podem ser classificados em Sistemas Convencionais e Sistemas de Alta Taxa. Como sistemas convencionais anaeróbios, os mais utilizados são os digestores de lodo, tanques sépticos e lagoas anaeróbias. Entre os sistemas de alta taxa, ou seja, aqueles que operam com alta carga orgânica, destacam-se os filtros anaeróbios, reatores de manta de lodo, reatores compartimentados e reatores de leito expandido ou fluidificado (GUIMARÃES; NOUR, 2001), conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Sistemas de tratamentos anaeróbios.



Fonte: Adaptado de (CHERNICHARO, 2007, p. 128).

2.5.1 Mecanismo da Digestão Anaeróbia

Nos processos anaeróbios de tratamento de efluentes são utilizados microrganismos que degradam a matéria orgânica presente no efluente, na ausência de oxigênio molecular. Nesse tipo de processo, a maioria dos microrganismos que compõem a microfauna são microrganismos, basicamente acidogênicos e metanogênicos (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

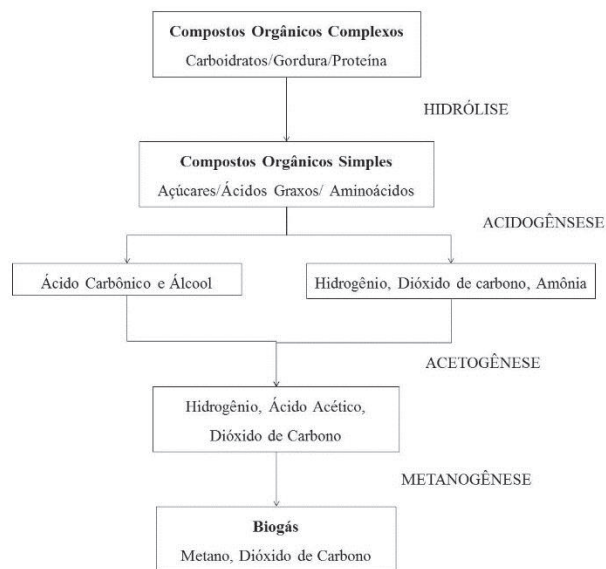
Segundo Cichello, Ribeiro e Tommaso (2013) a digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

As etapas sequenciais da digestão anaeróbia dependem da atividade de, no mínimo, três grupos fisiológicos de microrganismos:

- a) bactérias fermentativas (ou acidogênicas);
- b) bactérias sintróficas (ou acetogênicas); e
- c) microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007, p. 31-32).

A Figura 4 representa as etapas da digestão anaeróbia, e as funções específicas de cada grupo microbiano no processo.

Figura 4 Etapas da digestão anaeróbia



Adaptado de Aziz; Hanafiah; Ali, 2019.

As bactérias fermentativas acidogênicas convertem, por hidrólise e fermentação, os compostos orgânicos complexos (carboidrato, proteínas e lipídios) em outros compostos mais simples, principalmente ácidos orgânicos, além de hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007, p. 31-32).

Segundo Amani, Nosrati e Sreekrishnan (2010), na hidrólise, as bactérias fermentativas excretam enzimas extracelulares que reduzem os polímeros orgânicos complexos em compostos mais simples, onde as proteínas, os carboidratos e os lipídios são quebrados em aminoácidos, açúcares e ácidos graxos, respectivamente, sendo a etapa mais ativa do processo anaeróbio e também responsável pela velocidade global de reação.

Na etapa da acidogênese, os microrganismos envolvidos são responsáveis por metabolizar os produtos da hidrólise, formando dióxido de carbono, hidrogênio, ácido

propiónico, ácido butírico, ácido acético, ácido láctico, ácido valérico e ácido sulfúrico (GUERI; SOUZA; KUCZMAN, 2018).

Na sequência do processo, na acetogênese, os microrganismos sintróficos acetogênicos convertem compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.

Por fim, os microrganismos pertencentes ao domínio archaeae metanogênicos, os quais são células procariotas estritamente anaeróbios, convertem o acetato e o hidrogênio, produzidos nas etapas anteriores, em metano e dióxido de carbono. Os microrganismos metanogênicos dependem do substrato fornecido pelas bactérias formadoras de ácidos, configurando, portanto, uma interação simbiótica (CHERNICHARO, 2007, p. 31-32).

2.5.2 Vantagens e Limitações da Digestão Anaeróbia

O Quadro 3, apresenta as vantagens e limitações da digestão anaeróbia.

Quadro 3 - Vantagens e limitações do tratamento anaeróbio.

Vantagens	Limitações
Baixa produção de sólidos, cerca de 2 a 8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios	Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória
Baixo custo de energia, usualmente associado a uma elevatória de chegada. Isso faz com que os sistemas tenham custos operacionais muito baixos	Produção de efluente com aspecto desagradável e usualmente com qualidade insuficiente para atender os padrões ambientais. Em decorrência, alguma forma de pós-tratamento é normalmente necessária
Baixa demanda de área	Possibilidade de distúrbios devido a choques de carga orgânica e hidráulica, presença de compostos tóxicos ou ausência de nutrientes
Baixos custos de implantação, da ordem de 20 a 30 dólares per capita	A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas
Produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico	
Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses	A partida do processo pode ser lenta, na ausência de lodo de semente adaptado
Tolerância a elevadas cargas orgânicas	
Aplicabilidade em pequenas e grande escala	Possibilidade de geração de maus odores e de problema de corrosão, porém controláveis
Baixo consumo de nutrientes	

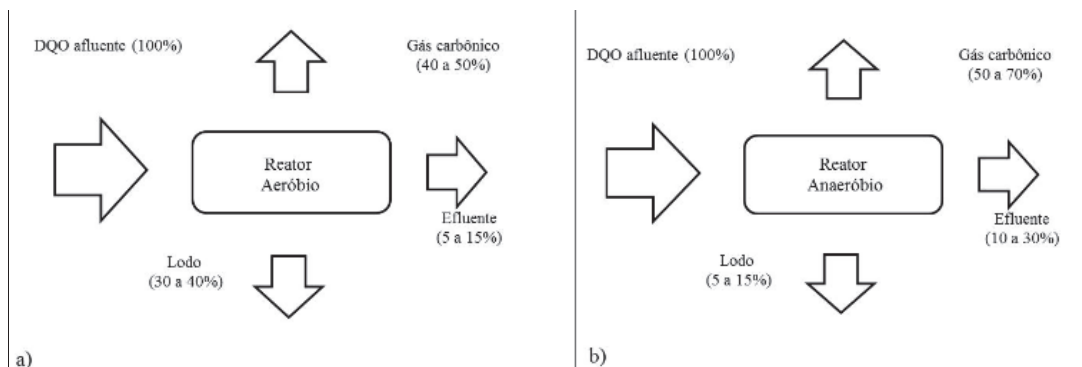
Fonte: Elaborado por (CHERNICHARO, 2007, p. 25).

Em comparação a digestão aeróbia, os tratamentos anaeróbios apresentam notadamente algumas vantagens no que se refere a produção de gás metano e a baixa

produção de sólidos. Nos sistemas aeróbios, ocorre somente cerca de 40 a 50% de degradação biológica, com a consequente conversão em gás carbônico (CO_2), já nos sistemas anaeróbios verifica-se que a maior parte do material orgânico biodegradável presente no despejo é convertido em metano (cerca de 50 a 70%), que é removido da fase líquida e sai do reator na forma gasosa. Em questão da produção de sólidos, nos tratamentos aeróbios ocorre a incorporação de matéria orgânica como biomassa microbiana (cerca de 30 a 40%), que vem a se constituir o lodo excedente do sistema. O material orgânico não convertido em gás carbônico ou em biomassa deixa o reator como material não degradado (5 a 15%), em comparação nos sistemas anaeróbios apenas uma pequena parcela do material orgânico é convertida em biomassa microbiana (cerca de 5 a 15%), vindo a se constituir o lodo excedente apresenta-se, via de regra, mais concentrado e com melhores características de desidratação. O material não convertido em biogás ou em biomassa sai do reator como material não degradado (10 a 30%) (CHERNICHARO, 2007, p. 25-26).

As comparações entre os sistemas anaeróbios e aeróbios descritas acima, seguem representadas pela Figura 5.

Figura 5 - Balanço esquemático de DQO nos sistemas aeróbios (a) e anaeróbios (b).



Fonte: Adaptado de (CHERNICHARO, 2007, p. 25).

Em comparação com biorreatores aeróbios, o biorreator anaeróbio tem maior capacidade de tratar as águas residuais, além do potencial de recuperação do biogás (GOH et al., 2015).

O sistema anaeróbio é considerado uma tecnologia mais econômica do que o aeróbio, para o tratamento de águas residuais de média e alta resistência, incluindo efluentes domésticos e industriais. O sucesso do tratamento anaeróbio é atribuído à baixa produção de biomassa, alto potencial de carga, menor demanda de nutrientes, reatores menores e baixo custo de operação e manutenção. Além disso, a recuperação de biogás do tratamento

anaeróbio garante uma fonte de energia renovável e reduz a emissão de gases de efeito estufa (WIJEKOON; VISVANATHAN; ABEYNAYAKA, 2011).

2.5.3 Fatores que afetam a Digestão Anaeróbia

Em geral, reatores anaeróbios são afetados por mudanças de fatores externos, mas a severidade do efeito depende do tipo, magnitude, duração e frequência das mudanças impostas. As respostas típicas incluem diminuição no desempenho, acúmulo de ácidos graxos voláteis, queda no pH e alcalinidade, mudança na produção e composição do biogás e lavagem do lodo (LEITÃO et al., 2006).

As respostas às condições de instabilidade são consideradas como um problema nos reatores anaeróbios. O sucesso para trabalhar com os distúrbios e desequilíbrios depende principalmente, da identificação da causa do problema e dos fatores que limitam os processos metabólicos envolvidos (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Na digestão anaeróbia, a falha em manter o equilíbrio entre os microrganismos formadores de ácido e formadores de metano é a principal causa da instabilidade do reator (DEMIREL; YENIGÜN, 2002).

Problemas como baixa produção de metano e instabilidade do processo são frequentemente encontrados na digestão anaeróbia. Uma variedade de substâncias inibitórias é a principal causa de instabilidade ou falha do digestor anaeróbio, uma vez que elas estão presentes em concentrações substanciais nos resíduos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

2.5.3.1 Temperatura

Os microrganismos determinam diretamente o desempenho de reatores anaeróbios, e são afetados por mudanças ambientais (QIN et al., 2019). A temperatura é um dos parâmetros mais significativos de influência no processo de digestão anaeróbia, devido não somente à sua restrição na atividade enzimática e coenzimática, mas também pela influência na produção de metano e na qualidade da digestão (APPELS et al., 2011). As bactérias podem crescer em temperaturas mínimas, ótimas e máximas, sendo que, na temperatura ótima, as enzimas encontram-se na forma mais ativa (GUERI; SOUZA; KUCZMAN, 2018).

Os microrganismos não possuem meios de controlar sua temperatura interna e, dessa forma, a temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura externa. Três faixas

de temperatura podem ser associadas ao crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos:

- a) Faixa psicrófila: entre 4 e aproximadamente 15°C;
- b) Faixa mesófila: entre 20 e aproximadamente 40°C;
- c) Faixa termófila: entre 45 e 70°C, e acima (CHERNICHARO, 2007, p. 80).

A temperatura influencia diretamente na etapa de hidrólise, onde caso ocorra redução na atividade enzimática, a velocidade global da reação do processo de degradação anaeróbia poderá ser limitada, dado que a hidrólise é a etapa inicial e responsável por tornar disponível o substrato para as demais etapas (CHERNICHARO, 2007, p. 84).

Seguem demonstradas no Quadro 4 as temperaturas utilizadas em tratamentos anaeróbios descritas na literatura.

Quadro 4 - Temperatura para tratamentos anaeróbios apresentadas na literatura.

Efluente	Tipo de reator	Temperatura	Referência
Soro de leite	UASB	30°C	Diamantis et al., (2014)
Soro de leite	Bioreator de Membrana Anaeróbia	37°C	Dereli et al., (2019)
Águas residuais sintéticas	Biorreator de membrana anaeróbia termofílica	55°C	Wijekoon, Visvanathan e Abeynayaka (2011)
Efluente da usina de reciclagem papel (RME)	Reator de biofilme em leito móvel (MBBR)	32°C	Brink, Sheridank e Harding (2018)
Descarga de vasos Sanitários	Reator Anaeróbio	35°C	Gao et al., (2019)
Águas residuais domésticas	Biorreator de destilação de membranas anaeróbias termofílicas	45, 55 e 65°C	Yao et al., (2019)
Produção de amido modificado	Biorreator anaeróbico mesófilo	31-35°C	Qin et al., (2019)
Águas residuais de decréscimo alcalino real	Reator anaeróbio de circulação reforçada	35° C	Yang et al., (2019)
Soro		37°C	Bronw, Guttler e Shilton (2016)
Resíduo alimentares	Reator UASB	36°C	Kumari et al.,(2018)
Vinhaça	Reator UASB	Temperatura mesofílica	Santos, Duda e Oliveira (2018)
Refrigerante	Reator de leito de lodo granular expandido	Faixa mesofílica (30–35°C)	Cuff et al.; (2018)
Bagaço de cana-de-açúcar hidrotermicamente solubilizado	Bioreator anaeróbio contínuo	35°C	Liu et al.; (2017)

Fonte: Elaborador pelo autor (2019).

2.5.3.2 pH, Alcalinidade e Ácidos Graxos Voláteis (AGV)

Os microrganismos produtores de metano têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, embora se possa conseguir estabilidade, na formação de metano, em uma faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que estes podem inibir por completo os microrganismos formadores de metano. O pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato (CHERNICHARO, 2007, p. 84).

O efeito de uma drástica mudança de pH no efluente depende da alcalinidade disponível no reator. Em termos gerais, pode-se dizer que os reatores anaeróbios se comportam de maneira semelhante quando expostos a mudança brusca nas condições operacionais ou de processo. A resposta típica é uma metanogênese incompleta, resultando em acúmulo de AGV, principalmente propionato e butirato (LEITÃO et al., 2006).

Com relação às condições de operação, alguns aspectos devem ser cuidadosamente considerados, como o fornecimento de alcalinidade suficiente para garantir uma capacidade tamponante adequada e o controle da carga orgânica aplicada aos digestores. Alta concentração de matéria orgânica tende a inibir algumas reações de bioconversão, especialmente, aquelas realizadas por metanogênicos, aumentando o acúmulo de AGV e levando potencialmente os digestores ao colapso (VIUTIK et al., 2019).

Em um reator estável, operado sob condições ótimas de crescimento microbiano, e na ausência de fatores de estresse, as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica ocorrerão em passos similares, de forma a haver uma equalização nas taxas de produção e consumo dos compostos intermediários. Nesses casos não haverá acumulação de AGVs e o processo deverá operar próximo às condições de equilíbrio dinâmico. Entretanto, essa condição é raramente observada em estações de tratamento de esgoto, devido às variações na concentração, composição e vazão do afluente, e às mudanças de condições ambientais (temperatura, ausência temporária de nutrientes, presença temporária de compostos tóxicos) (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

As concentrações de AGV podem ser consideradas como bons indicadores de desempenho de reatores anaeróbios, especificamente na atividade de bactérias metanogênicas acetogênicas (WIJEKOON; VISVANATHAN; ABEYNAYAKA, 2011). O acúmulo de AGV pode ser uma resposta típica do reator durante a sobrecarga e durante variações repentinas nas taxas de carga hidráulica e orgânica (LEITÃO et al., 2006).

2.5.3.3 Nutrientes

Para que os processos biológicos de tratamento sejam operados com sucesso, os nutrientes inorgânicos, necessários ao crescimento dos microrganismos, devem ser fornecidos em quantidades suficientes. Se as concentrações ideais de nutrientes não forem supridas, alguma forma de compensação desse ser levada a efeito, seja através da aplicação de menores cargas ao sistema de tratamento, ou permitido que a eficiência do sistema seja reduzida (CHERNICHARO, 2007 pag. 77).

Geralmente, o nitrogênio é o nutriente inorgânico requerido em maiores concentrações para o crescimento dos microrganismos. Em condições anaeróbias, o nitrogênio, nas formas de nitrito e nitrato, não se encontra disponível para o crescimento bacteriano, uma vez que este é reduzido a nitrogênio gás e liberado na atmosfera. A amônia e a porção de nitrogênio orgânico, liberado durante a degradação, são as principais fontes de nitrogênio utilizadas pelos microrganismos (CHERNICHARO, 2007 pag. 78).

A incorporação microbiana de fósforo na digestão anaeróbia tem sido reportada como sendo de aproximadamente 1/5 a 1/7 daquela estabelecida para o nitrogênio. A maioria dos microrganismos é capaz de utilizar o ortofosfato inorgânico, que pode ser incorporado pelas células em crescimento, através da mediação de enzimas denominadas fosfatase (CHERNICHARO, 2007 pag. 78).

A maioria dos microrganismos, incluindo os metanogênicos, utiliza o sulfeto como fonte de enxofre, embora alguns possam utilizar a cisteína. Se o sulfato inorgânico estiver presente, este é reduzido a sulfeto, em um processo denominado redução desassimilativa do sulfato, reagindo então com o aminoácido serine para formar o enxofre contendo o aminoácido cisteína. O enxofre é necessário para a síntese de proteínas (CHERNICHARO, 2007 pag. 78).

2.6 BIOGÁS

A fim de atender eficazmente à demanda global por energia renovável, a tecnologia de digestão anaeróbica tem sido amplamente desenvolvida para resíduos sólidos orgânicos e efluentes nas últimas décadas (XIONG; HASSAN; WANG; DING, 2020).

O biogás derivado de resíduos é uma tecnologia promissora que produz uma fonte de energia renovável, sustentável e verde. Dessa forma, atualmente, tem havido um interesse

crescente em aplicar a digestão anaeróbia para processar vários tipos de resíduos orgânicos para reduzir as emissões de gás metano (AZIZ; HANAFIAH; ALI, 2019).

O principal componente combustível do biogás é o metano (CH_4), e também contém quantidades significativas de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases residuais (AZIZ; HANAFIAH, 2020).

Segundo Demirel et al., (2005), o efluente de laticínios é uma água residual altamente orgânica e adequada para a produção de metano via digestão anaeróbia, tendo em vista que essa tecnologia de tratamento é frequentemente aplicada para esse tipo de efluente.

O soro de leite é um substrato de alta energia que tem o potencial de produzir grandes quantidades de metano, uma vez que é em grande parte constituído por lactose que é facilmente biodegradável. Devido à alta resistência orgânica e à dificuldade em descartar o soro de caseína, a conversão desse resíduo em energia útil por meio da digestão anaeróbica é uma oportunidade particularmente atraente (BROWN; GUTTLER; SHILTON, 2016).

Segundo Aziz, Hanafiah e Ali (2019), a produção de biogás depende de vários parâmetros importantes de substratos, bem como dos parâmetros do processo. Os autores ainda destacam que a digestão anaeróbia em nível de pH neutro favorece o crescimento de microrganismos, o que aumenta a produção de gás e evita o acúmulo de AGV.

Em trabalho realizado por Sivakumar, Bhagiyalakshmi e Anbarasu (2012), a produção máxima de biogás foi registrado quando o pH variou entre 6,5 e 7,5, sendo considerado o pH ótimo 7. Fato esse relacionado com o crescimento das bactérias metanogênicas, tendo em vista que a queda do pH inibe o crescimento dessas bactérias, causando um aumento na pressão parcial de hidrogênio, o que causa um acúmulo adicional de ácidos graxos voláteis.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a aplicação do tratamento anaeróbio em efluente do beneficiamento do soro de leite, a pesquisa foi organizada nas seguintes etapas:

Etapa 1: Caracterização do efluente;

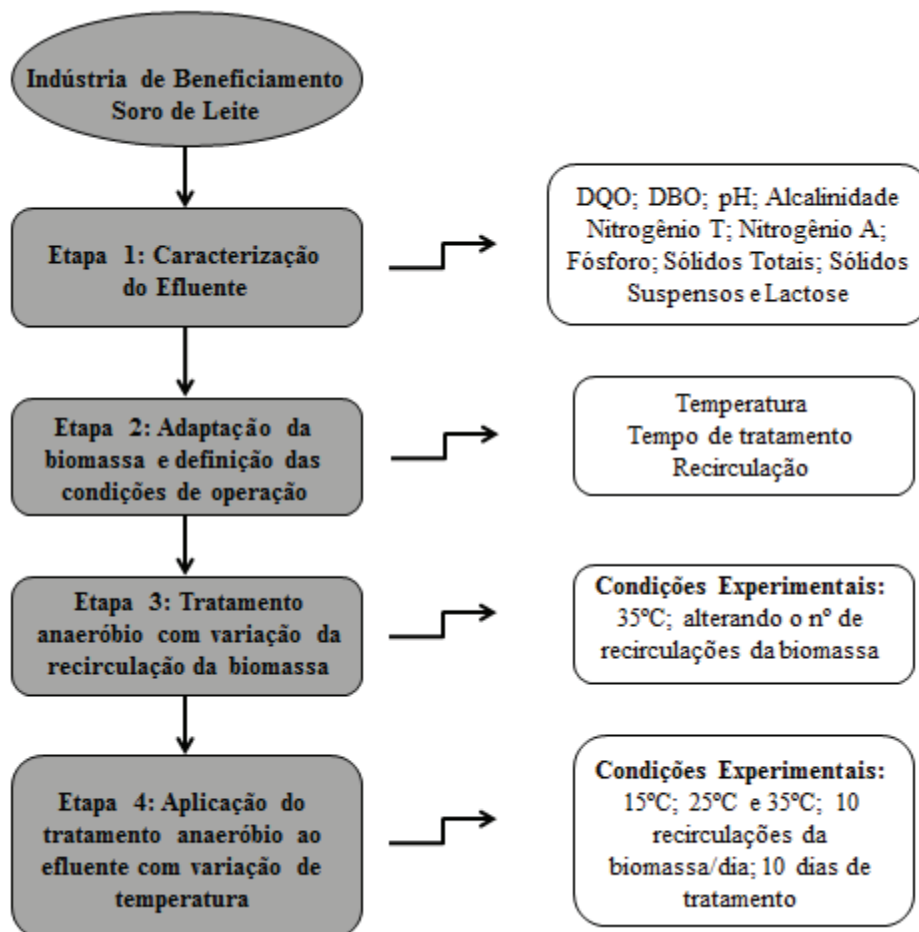
Etapa 2: Adaptação da biomassa e definição das condições de operação do reator;

Etapa 3: Início do tratamento anaeróbio com variação da recirculação da biomassa;

Etapa 4: Aplicação do tratamento anaeróbio ao efluente com variação de temperatura;

A Figura 6 apresenta o fluxograma de desenvolvimento da pesquisa.

Figura 6 - Fluxograma das etapas da metodologia para desenvolvimento do trabalho.



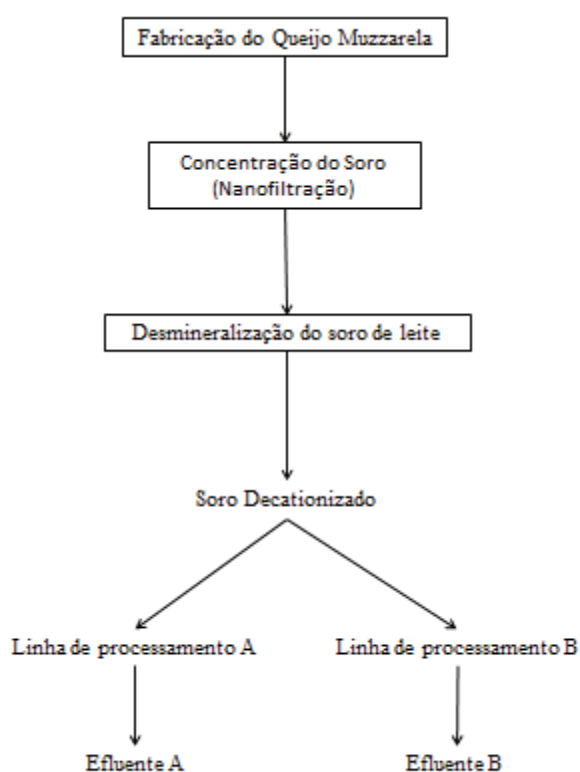
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.1 COLETA DO EFLUENTE

O efluente empregado para esse estudo é proveniente do processo de beneficiamento do soro de leite de um laticínio da região de Passo Fundo - RS. O soro processado por esse laticínio é o soro doce originário de queijarias da região que produzem queijo muzzarella.

O referido laticínio trabalha com duas linhas de processamento do soro, denominadas nesse estudo como A e B, gerando desse modo, os efluentes A e B, conforme demonstrado na Figura 7.

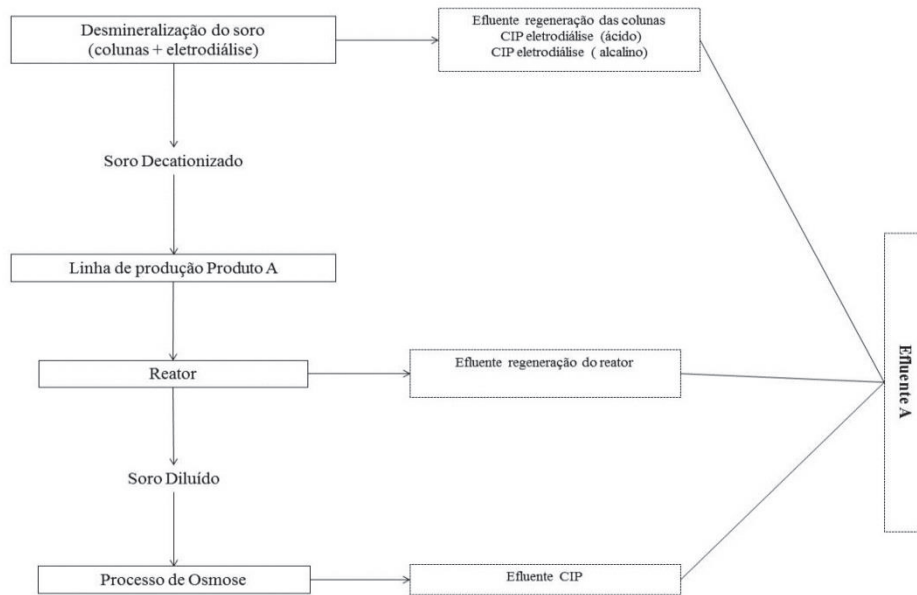
Figura 7 - Fluxograma do beneficiamento do soro de leite nos produtos A e B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

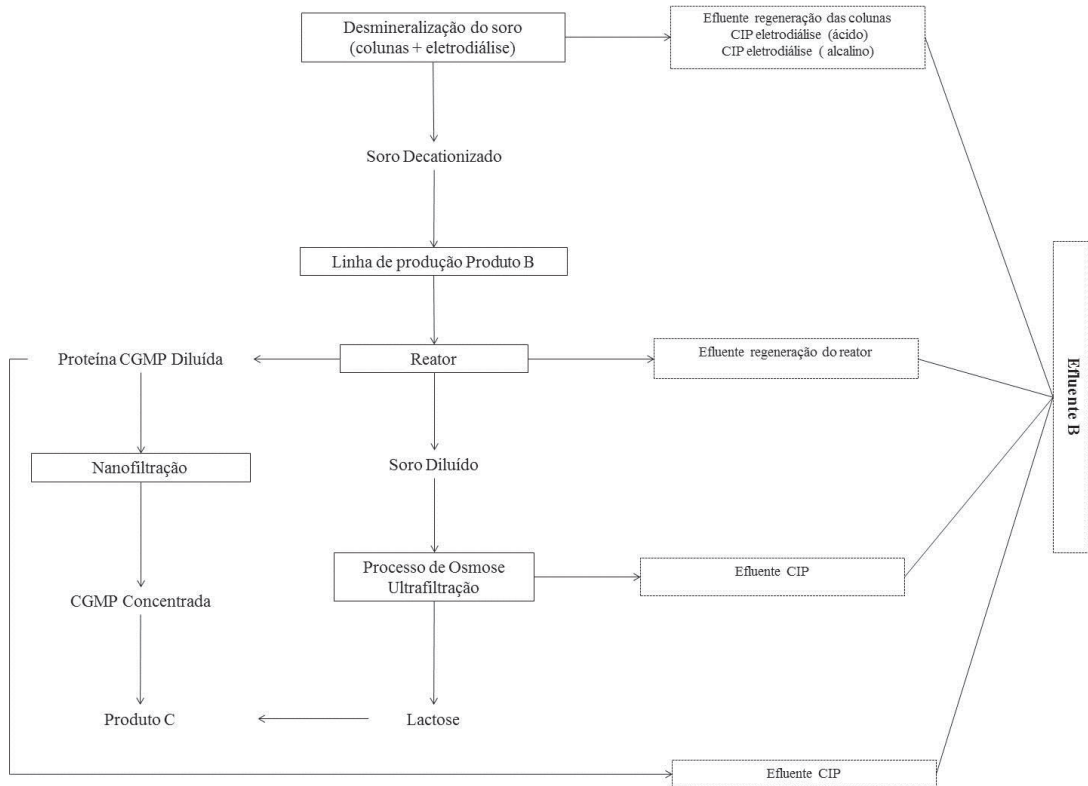
O efluente gerado é proveniente de diversas etapas do processo industrial utilizadas para confecção dos produtos A e B, e além de residuais de soro de leite, contém Ácido Clorídrico, Hidróxido de Sódio e detergentes utilizados nas limpeza das membranas e nos processos de limpeza em circuito fechado dos equipamentos, ou como são conhecidos CIP “*Clean In Place*”, conforme demonstrado nas Figuras 8 e 9 a seguir.

Figura 8 - Efluentes gerados no processamento do produto A.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 9 - Efluentes gerados no processamento do produto B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Realizou-se duas coletas do efluente para caracterização e aplicação do tratamento, sendo a primeira em dezembro de 2018 e a segunda em agosto de 2019. Coletou-se amostras do efluente gerado em cada etapa do processo. Essas amostras foram homogeneizadas em alíquotas iguais, com a finalidade de compor o efluente utilizado para o estudo, o qual posteriormente foi caracterizado, fracionado em bombonas de 5L e congelado para utilização nos experimentos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Realizou-se a caracterização do efluente, utilizando os métodos analíticos conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Metodologia utilizada para análise do efluente e do lodo.

Ensaio	Metodologia
pH	Potenciométrico
Alcalinidade	NBR 13736:11/1996 – Métodos potenciométricos e titulométricos
AGV	Kapp (1984) descrito por Buchauer (1998)
DBO	Titulométrico
DQO	Digestão em refluxo fechado e quantificação fotométrica
Nitrogênio Total	Titulométrico
Nitrogênio Amoniacal	Titulométrico
Fósforo	Quantificação fotométrica
Sólidos Totais	Gravimetria
Sólidos Suspensos	Gravimetria
Lactose	Titulação por Lane-Eynon
Biogás	Cromatografia Gasosa
Lodo/Efluente	FTIR
Lodo	MEV

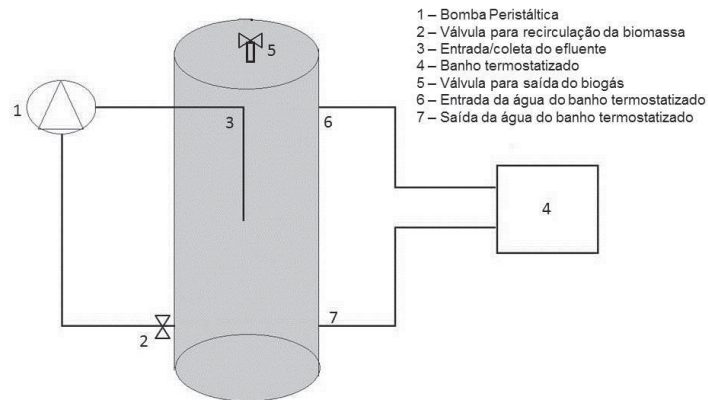
Fonte: Alpha (2017), Buchauer (1998).

3.3 REATOR UTILIZADO PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE

O reator anaeróbico utilizado na pesquisa, o qual segue demonstrado na Figura 10, é de inox, de forma cilíndrica, apresenta 50 cm de altura, 31,7 cm de diâmetro, e capacidade total de 38,6L. Possui três entrada/saída, sendo a superior utilizada para saída do biogás, e as laterais para coletar o efluente e realizar a recirculação da biomassa. Esses processos foram desenvolvidos com o auxílio de bomba peristáltica. O reator, em seu interior, possui uma

serpentina a qual está acoplada ao banho termostatzado utilizado para controlar a temperatura do efluente.

Figura 10 - Representação do reator utilizado para o tratamento anaeróbio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.4 ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa utilizada era proveniente de uma estação de tratamento anaeróbio de efluente. Foram utilizados 13L de lodo, ou seja, em torno de 1/3 da capacidade total do reator.

A adaptação da biomassa levou 38 dias, de 11 de dezembro de 2018 a 17 de janeiro de 2019, sendo que do dia 22 de dezembro a 02 de janeiro, período que compreende do 13º ao 23º dia de adaptação da biomassa, o reator ficou sem receber efluente, devido ao período de recesso da Instituição.

As etapas de adaptação da biomassa seguem representadas na Tabela 4 e foram desenvolvidas com base nos passos realizados por Silva, Medeiros e Trevisan (2018), com algumas adequações, entre elas o volume de efluente adicionado diariamente e o período de adaptação.

Tabela 4 - Etapas da adaptação da biomassa.

Dia de adaptação	Efluente retirado do reator	Efluente adicionado ao reator
1º	-----	22,5L de água
2º	13L	13L (concentração 10%)
3º	13L	13L (concentração 10%)
4º	13L	13L (concentração 10%)
7º ao 12º	2L/dia	2L efluente bruto/dia
13º ao 23º	Recesso de final de ano Instituição	
24º ao 38º	2L/dia	2L efluente bruto/dia

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Durante o período de adaptação, o efluente permaneceu em temperatura ambiente e realizou-se a recirculação da biomassa por 30min diários. Para realizar a recirculação da biomassa, foi aberto a válvula nº 2 e acionada a bomba peristáltica.

Com o objetivo de manter o efluente no interior do reator com pH próximo de 7, após o 8º dia de adaptação, ajustou-se o pH do efluente de entrada entre 8 e 9,50 utilizando solução de NaOH_(aq) 1mol/L.

3.5 CONDIÇÕES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.5.1 Tratamento anaeróbio com variação da recirculação da biomassa

Inicialmente, foram realizados quatro testes para o tratamento anaeróbio, utilizando o efluente coletado em dezembro de 2018. Nessa etapa, manteve-se constante a temperatura (35°C), temperatura essa, relatada com eficiência na literatura por Comino, Rosso e Riggio (2009), Kumari et al., (2018), Wandera et al., (2019), Dereli et al., (2019), Yang et al., (2019). E variou-se a recirculação da biomassa, com objetivo de proporcionar maior contato entre o efluente e a biomassa.

A Tabela 5 apresenta as condições operacionais dos testes.

Tabela 5 - Condições operacionais dos testes com recirculação da biomassa.

Teste	Temperatura do Banho-maria	Recirculação da Biomassa	Tempo de Tratamento
1	35°C	30min 1 vezes ao dia	32 dias
2	35°C	15min 3 vezes ao dia	33 dias
3	35°C	15min 3 vezes ao dia	19 dias
4	35°C	15min 6 vezes ao dia	22 dias

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para iniciar os testes, com o intuito de não remover a biomassa, o efluente presente no reator (utilizado anteriormente para adaptação) não foi retirado por completo. Sendo assim, retirou-se 12L do efluente que estava no reator e adicionou-se 12L do efluente bruto a ser tratado. Ou seja, a alimentação do reator foi por batelada, o efluente foi adicionado no primeiro dia de tratamento e permaneceu no reator até o final do experimento.

A recirculação teve como objetivo promover maior contato da biomassa com o efluente, e foi realizada com a auxílio da bomba peristáltica. A temperatura do reator foi mantida por meio de banho termostatizado, conectado ao reator.

Os parâmetros de controle, utilizados para monitorar a estabilidade do reator e a eficiência do tratamento, foram pH, alcalinidade, AGV e DQO do efluente.

Ao término dos testes com recirculação da biomassa, iniciou-se o tratamento do efluente variando a temperatura do banho termostatizado.

3.5.2 Aplicação do tratamento ao efluente com variação de temperatura

Com base nos testes anteriores, que demonstraram bons resultados com 35°C, optou-se por testar diferentes temperaturas, com o intuito de estudar a influência na eficiência do tratamento proposto e a cinética de reação.

Para aplicação do tratamento anaeróbio, utilizou-se o efluente coletado em agosto de 2019. Primeiramente, verificou-se o pH do efluente bruto, o qual estava abaixo de 6. Dessa forma, elevou-se o pH para a faixa de 7 utilizando solução de NaOH_(aq) 1mol/L.

Aplicou-se três tratamentos ao efluente, mantendo constante a recirculação da biomassa por 10 vezes ao dia de 15 minutos cada, e variando a temperatura do banho termostatizado. A alimentação do reator foi em forma de batelada, e o tempo de tratamento estabelecido foi de 10 dias.

Tendo em vista que os testes anteriores apresentaram bons resultados com 20 dias, optou-se por reduzir o tempo de tratamento e aumentar as recirculações da biomassa, buscando atingir resultados eficientes em menor tempo. A Tabela 6 demonstra as condições destes experimentos.

Tabela 6 Condições operacionais do tratamento do efluente.

Tratamento	Temperatura do Banho-maria	Recirculação da Biomassa	Tempo de Tratamento
1	15°C	10 vezes ao dia	10 dias
2	25°C	10 vezes ao dia	10 dias
3	35°C	10 vezes ao dia	10 dias

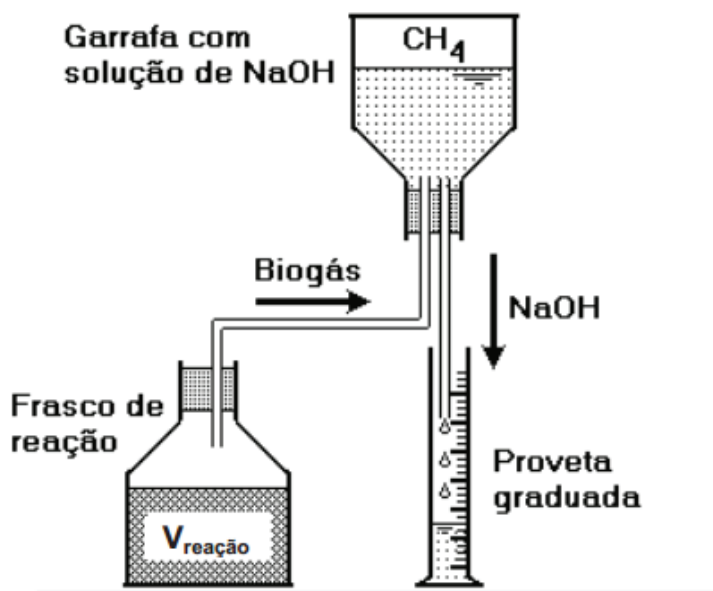
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para verificação da estabilidade do reator e eficiência do tratamento, realizou-se o monitoramento do pH, alcalinidade, AGV e DQO do efluente. Após o término de cada tratamento realizou-se a caracterização do efluente, análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa e FTIR do efluente e da biomassa.

A verificação da produção de biogás foi realizada por deslocamento de fluido para os três experimentos e por cromatografia gasosa, somente para o experimento que proporcionou maior redução da DQO.

Para a técnica de deslocamento de fluido foi utilizado a metodologia descrita por Aquino et al., (2007), conforme demonstrado na Figura 11:

Figura 11 - Verificação da produção de biogás por deslocamento de fluido



Fonte: Aquino (2007).

Para aplicação desse aparato, utilizou-se um frasco âmbar contendo a solução de NaOH_(aq) 1mol/L, lacrado com rolha com duas saídas, sendo que a primeira possuía uma

mangueira conectada a válvula de saída do biogás do reator, pela qual o biogás foi introduzido no frasco âmbar, e outra saída onde a solução de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ foi liberada conforme a produção do metano. A válvula de saída do biogás do reator permaneceu fechada, sendo aberta somente nos momentos de verificação da produção de metano por deslocamento de fluido.

Para avaliação quantitativa do biogás por cromatografia gasosa, repetiu-se o ensaio que apresentou melhores resultados (35°C , recirculação de 10x ao dia por 10 dias). Para a coleta da amostra, utilizou-se um bag SKC Sample Pro FlexFilm Bags, conectado a válvula de saída do biogás do reator. A válvula foi aberta para coleta do biogás, em dias alternados.

A análise por cromatografia gasosa foi realizada no LEBio/UCS. Os compostos analisados foram dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). As amostras de gás foram analisadas em equipamento da marca Dani Instruments Spa., modelo Master GC gas chromatograph, provido de detector por condutividade térmica (TCD – Thermal Conductivity Detector).

A coluna capilar utilizada foi da empresa Supelco® Analytical, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 μm de espessura de filme. A coluna é do tipo tubular aberta de camada porosa (PLOT – Porous Layer Open Tubular), produzida em sílica fundida e com fase estacionária 56 composta por peneira molecular de carbono (CMS – Carbon Molecular Sieve).

Para a injeção das amostras de gás foi utilizada uma micro seringa, marca Hamilton™, modelo Gastight®, capacidade 1 mL e agulha removível. A determinação da concentração volumétrica dos compostos foi realizada por meio da Equação 1 (DIETZ, 1967).

$$x_i^j = \frac{A_i^j / FR_i^{\text{TCD}}}{\sum_{k=1}^l A_k^j / FR_k^{\text{TCD}}}$$

(Equação 1)

sendo:

x_i^j : fração molar do componente i na amostra j;

A_i^j : área do pico referente ao composto i calculada a partir do cromatograma da amostra j [$\text{mV}\cdot\text{s}$];

FR_i^{TCD} : fator de resposta do componente i para o detector TCD, e;

k: subscrito referente ao número de compostos presentes na amostra j.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

Os resultados da caracterização do efluente bruto da indústria de beneficiamento do soro de leite, proveniente da linha de processamento A e B, misturados em alíquotas iguais, estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Características do efluente bruto do beneficiamento do soro de leite.

Parâmetro	Coleta 1 Dezembro 2018	Coleta 2 Agosto 2019
pH	8,74 ^a	4,89 ^b
Alcalinidade (mg/L)	3107 ± 11,55 ^a	1627 ± 11,55 ^b
DQO (mg/L)	8746,67 ± 369,50 ^a	8317 ± 85,98 ^a
DBO (mg/L)	7200,00 ± 400,00 ^a	3700 ± 141,42 ^b
Nitrogênio Total (mg/L)	156,97 ± 83,26 ^a	61,72 ± 0,00 ^b
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	24,1969 ± 8,67 ^a	9,13 ± 1,20 ^b
Fósforo (mg/L)	92,03 ± 7,08 ^a	102,12 ± 37,33 ^a
Sólidos Totais (mg/L)	27561,26 ± 656,97 ^a	9177,30 ± 32,85 ^b
Sólidos Suspensos (mg/L)	17864,00 ± 2174,88 ^a	8685,33 ± 235,77 ^b
Lactose (g/100g)	Não realizado	0,188 ± 0,003

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os resultados obtidos na caracterização do efluente do beneficiamento do soro de leite demonstram que esse material possui altos valores de DQO e DBO. Fator esse, que vem de encontro aos dados descritos na literatura, indicando que o soro de leite possui elevados índices de matéria orgânica, e a mesma característica observou-se para o efluente do beneficiamento do soro, tanto no efluente coletado em dezembro de 2018 como agosto de 2019.

Observa-se variação no parâmetro de pH no efluente coletado em dezembro de 2018 (8,74) e agosto de 2019 (4,89). Resultado de possíveis mudanças na produção da empresa no período de coleta. Bem como, que o efluente em estudo, além de soro de leite possui produtos com características ácidas e básicas utilizados para a realização dos CIP dos equipamentos. Embora, foram coletadas alíquotas de efluente em todas as etapas da produção, a variação das limpezas e demais processos podem acarretar na alteração das características do efluente gerado.

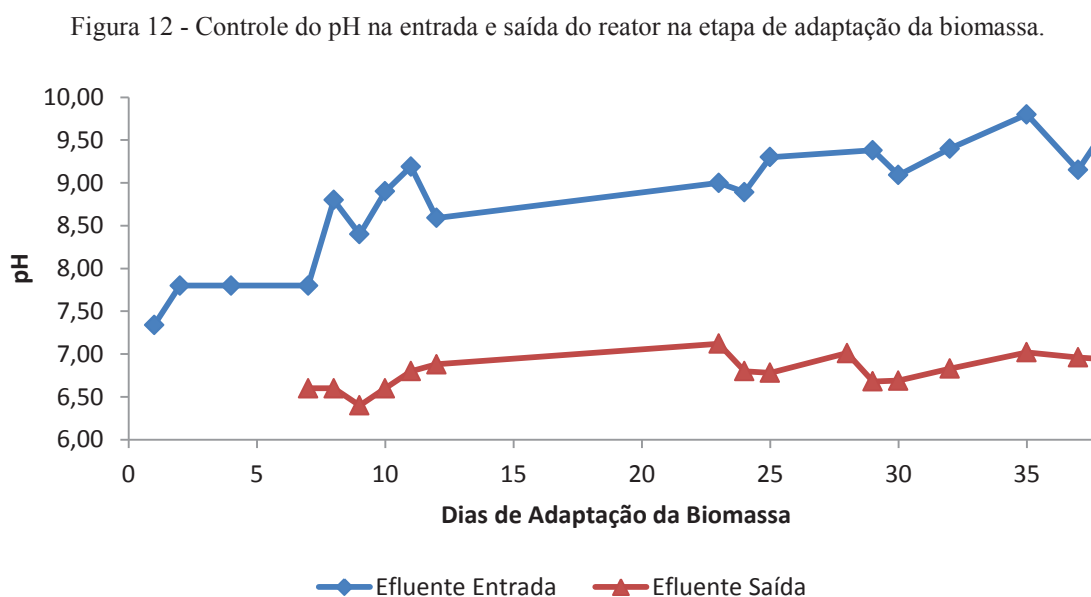
A utilização de produtos, como detergentes, para as limpezas dos equipamentos, também pode estar relacionada com o valor de fósforo encontrado na caracterização do

efluente. O fósforo pode estar presente em efluentes nas formas: orgânica; inorgânica complexa (polifosfatos), como aquelas utilizadas em detergentes; e ortofosfato inorgânico solúvel). Sendo assim, detergentes contendo fósforo em suas formulações, acarretam em valores elevados desse nutriente no efluente e concomitante na eutrofização das águas onde o mesmo será lançado.

A mesma observação cabe aos valores de alcalinidade presente no efluente, tendo em vista, que os processos de limpeza possuem CIP alcalinos, onde são utilizados detergentes alcalinos.

4.2 ADAPTAÇÃO DA BIOMASSA

Na Figura 12 são apresentados os valores de pH para o efluente da entrada e saída do reator anaeróbio durante o período de adaptação da biomassa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nos primeiros 7 dias de adaptação da biomassa, adicionou-se ao reator efluente com pH médio de $7,69 \pm 0,23$, e o pH do efluente no reator no 7º dia foi de 6,60. Após o 8º dia, com o intuito de elevar o pH do efluente no interior do reator e promover a melhor adaptação da biomassa, adicionou-se $\text{NaOH}_{(aq)}$ ao efluente de entrada, e a média do pH aumentou para $9,11 \pm 0,38$. Desse modo, observou-se que o pH do efluente no reator também teve elevação, permanecendo em torno de $6,81 \pm 0,19$, faixa em que as archaeas metanogênicas têm

crescimento ótimo, proporcionando estabilidade e bom desempenho em reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 2007, p. 84).

A estabilidade do pH, aliada as características visuais do lodo, como formato granular, cor escura e odor característico para tratamento anaeróbio, indicaram a adaptação da biomassa. Na Figura 13 pode ser observado estes aspectos do lodo.

Figura 13- Imagem da biomassa após a adaptação.



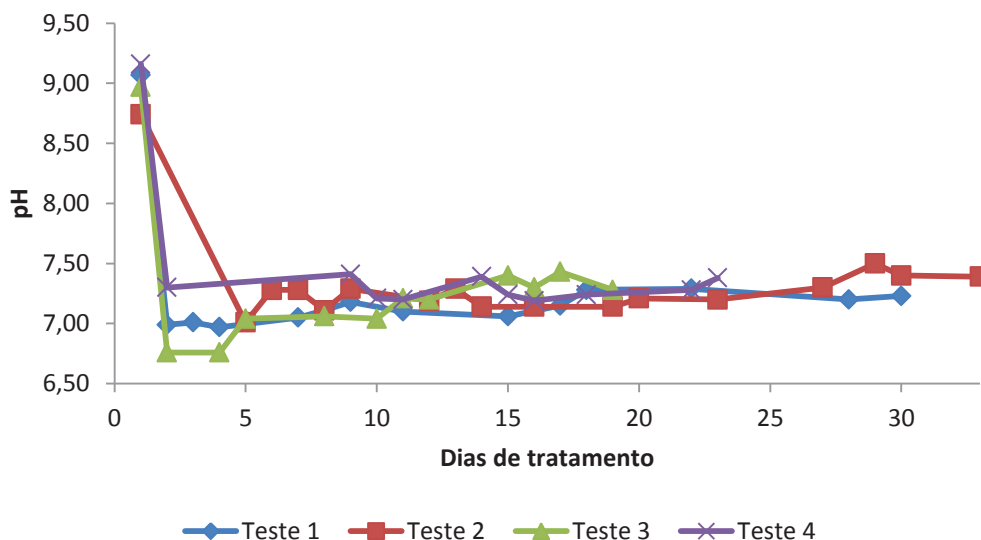
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.3 TRATAMENTO ANAERÓBIO COM VARIAÇÃO DA RECIRCULAÇÃO DA BIOMASSA

4.3.1 Variação do pH, alcalinidade e AGV

Na figura 14 são apresentadas comparações da variação o pH nos testes ao longo do tempo.

Figura 14 - Comparação da variação do pH para os diferentes testes preliminares.



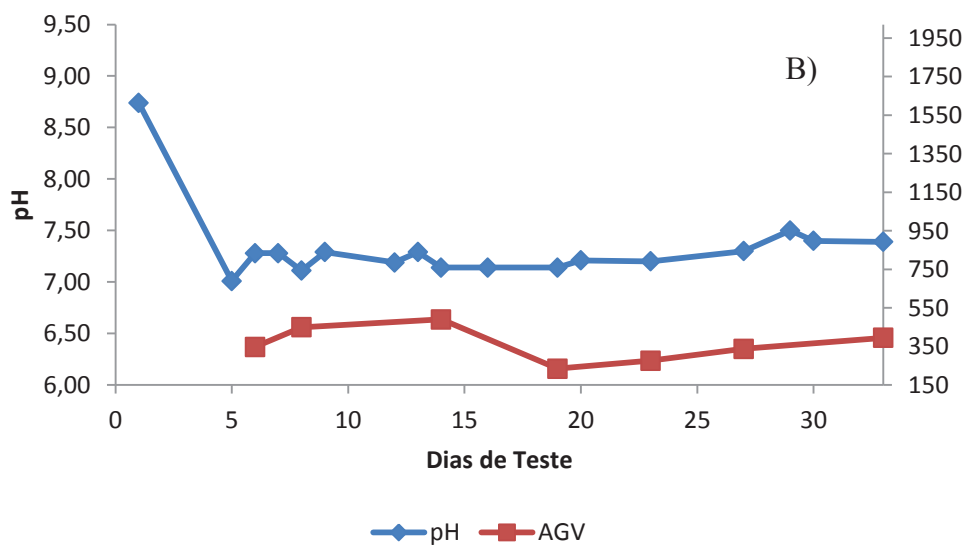
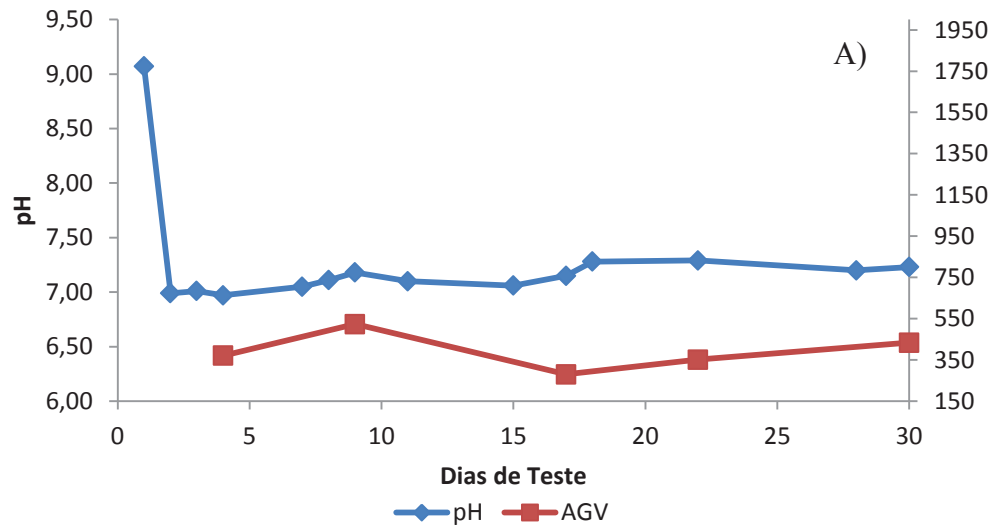
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

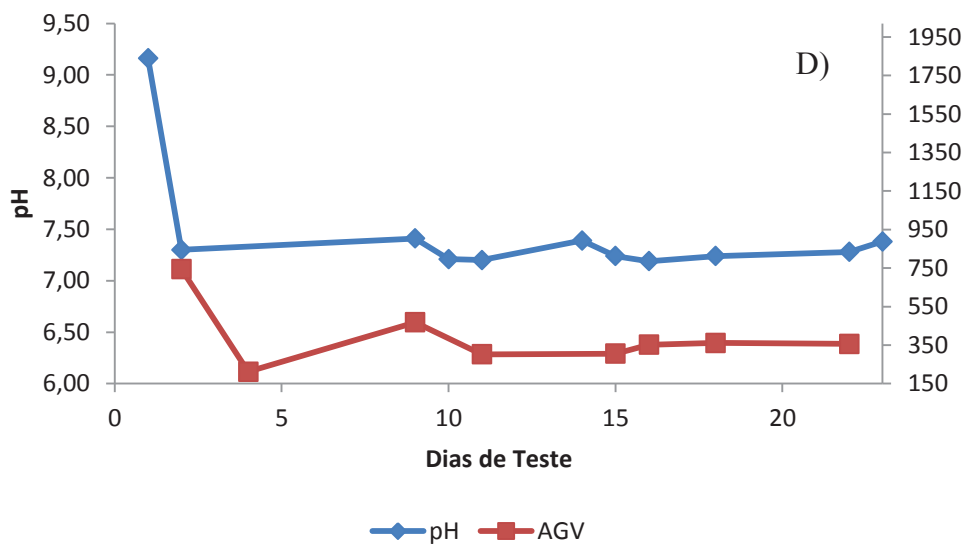
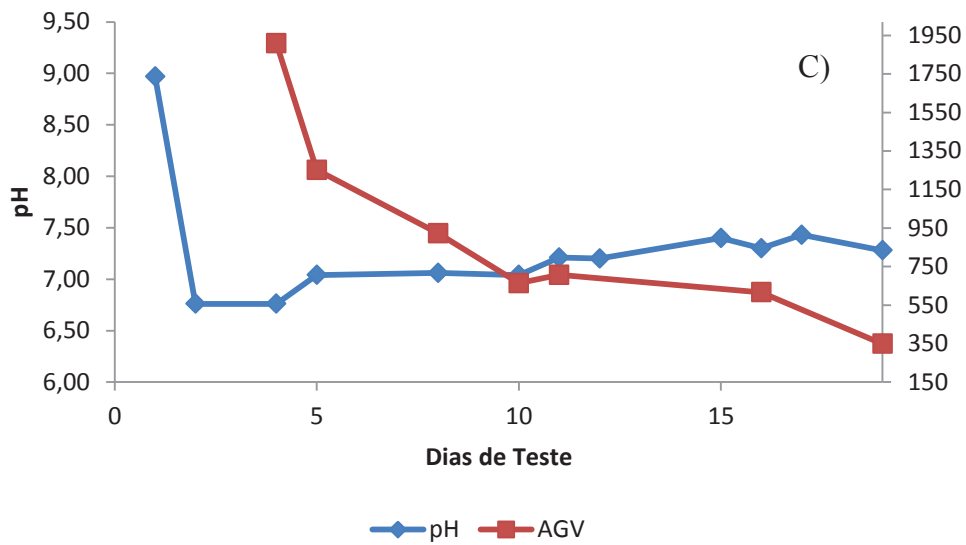
O pH inicial do efluente bruto introduzido no reator foi de 9,07 para o Teste 1 de 8,74 para o Teste 2, 8,93 para o Teste 3 e 9,16 para o Teste 4, ou seja, o efluente objeto do tratamento desse trabalho, possuía características básicas, conforme já descrito anteriormente devido a presença de produtos químicos provenientes dos processos de CIP dos equipamentos de beneficiamento do soro.

Durante o processo de tratamento, a média do pH do efluente no reator foi de $7,12 \pm 0,11$ para o Teste 1, $7,24 \pm 0,12$ para o Teste 2, $7,13 \pm 0,23$ para o Teste 3 e $7,28 \pm 0,08$ para o Teste 4, demonstrando que todos os resultados de pH ficaram dentro da faixa indicada pela literatura para o bom desempenho de reator anaeróbio (entre 6,5 a 7,5). Nesse intervalo de pH tanto as bactérias acidogênicas quanto os microrganismos metanogênicos conseguem se adaptar ao meio, e trabalhar as reações na mesma velocidade, gerando equilíbrio no reator.

Na Figura 15 são apresentadas comparações da variação do pH e AGV nos testes durante os dias de tratamento.

Figura 15 Comparações da variação o pH e AGV nos testes durante os dias de tratamento. A) Teste 1; B) Teste 2; C) Teste 3; D) Teste 4.





Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As concentrações de AGV podem ser consideradas como bons indicadores de desempenho de reatores anaeróbios, especificamente na atividade de microrganismos acetogênicos e metanogênicos. Segundo Kumari et al. (2018), o pH e AGV são parâmetros importantes durante o processo de digestão anaeróbia e mostram a estabilidade e o desempenho do processo, tendo em vista que as bactérias geradas durante o processo dependem em grande parte do pH do sistema onde ocorre a digestão anaeróbia. Os autores ainda destacam que o pH entre 5 e 8 é suficiente para a sobrevivência das bactérias e degradação da matéria orgânica, bem como, o aumento do pH indica consumo de AGV.

O valor de AGV de 1500mg/L é conhecido por ser o limite para permitir a operação estável de um digestor de biogás (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005). Na

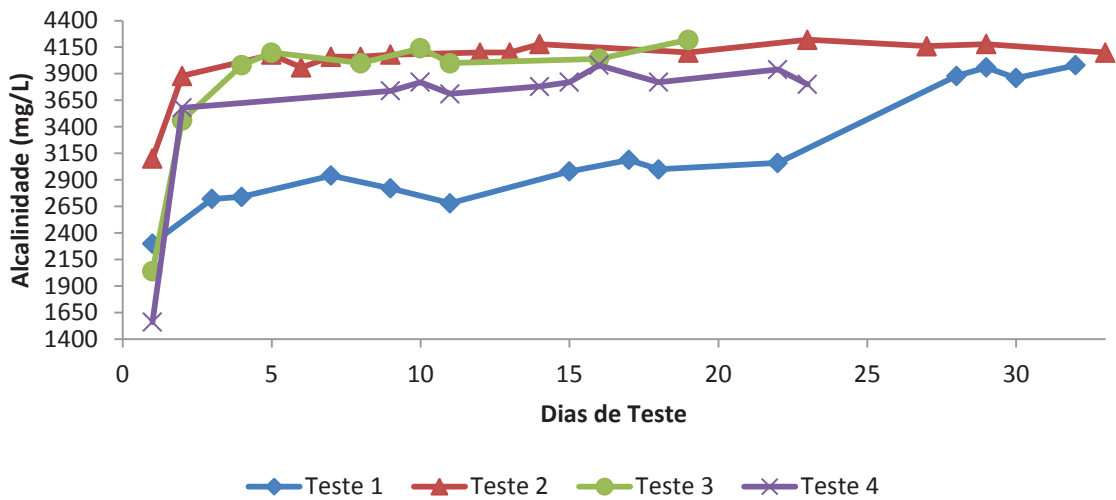
figura 15 A), B) e D), observa-se que valores de AGV permaneceram abaixo dos 1500mg/L descrito na literatura, durante todo o processo de tratamento. Sabe-se que a digestão anaeróbia é um processo metabólico complexo que requer a atividade conjunta de uma associação de microrganismos para transformar material orgânico em dióxido de carbono e metano. Sendo que na etapa de hidrólise são degradados compostos de alta massa molecular como lipídios, polissacarídeos e proteínas em substâncias orgânicas mais simples (monômeros) e solúveis. (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019, p. 16). No caso do efluente do beneficiamento do soro de leite, nessa etapa, possivelmente está sendo degradada a matéria orgânica, indicada pelos níveis de DQO, que na etapa seguinte serão convertidas em ácidos orgânicos de cadeia curta.

Para ambos os testes, nos primeiros dias de tratamento ocorre a elevação dos AGV, podendo ser indicação de que nesse período estavam atuando as bactérias acidogênicas. Segundo Silva, Medeiros e Trevisan (2018), nos primeiros dias de funcionamento do reator, o pH se mantém baixo, devido a elevada carga de compostos de carbono que são degradados a AGV nas fases de hidrólise e acidogênese. Nos dias posteriores obteve-se valores de AGV menores, com elevação do pH, indicando estabilidade do reator e da atividade dos microrganismos metanogênicos.

No teste 3, os valores de AGV iniciaram elevados e o pH abaixo de 7, indicando a presença de compostos intermediários. Os AGV mais elevados no teste 3 do que nos demais, atribui-se ao fato de que entre o final do teste 2 e o início do teste 3 houve um período de 21 dias em que o reator ficou parado, sendo aquecido e com recirculação da biomassa, porém sem receber alimentação, diminuindo a atividade da biomassa. Isso demonstrou que para o bom funcionamento do reator anaeróbio a biomassa precisa estar em condições favoráveis e adaptada ao tipo de efluente que o reator irá receber.

A variação do parâmetro de alcalinidade monitorado durante os experimentos é demonstrada na Figura 16.

Figura 16 - Variação da alcalinidade com o tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A alcalinidade é a capacidade de tamponamento, ou seja, é a sua capacidade de neutralizar um ácido forte, até um determinado pH, tornando-se um importante parâmetro para avaliação do desempenho de tratamentos biológicos de efluente. O desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios, responsáveis pela degradação da matéria orgânica, dependem das condições de neutralidade do pH, ou seja, apresentam bom desempenho em pH próximo a 7.

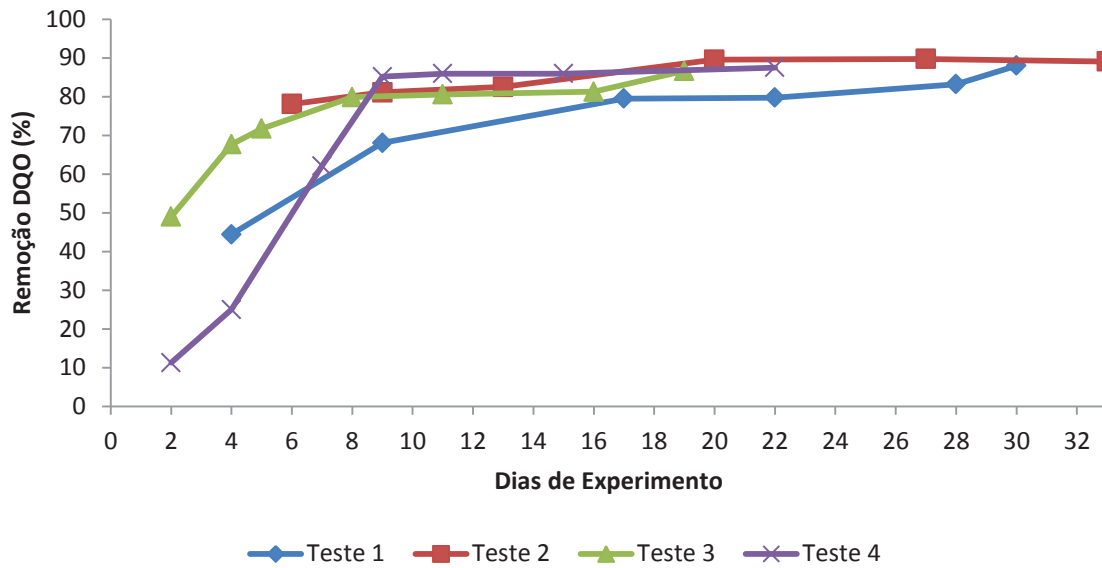
Para os quatro testes nota-se que a alcalinidade aumentou com o tempo, mantendo-se na faixa de 1560 a 4220 mg/L. Todavia, observa-se que para o teste 1 obteve-se valores de alcalinidade inferiores, fator esse que pode ser relacionado com a estabilidade da biomassa com o passar do tempo.

A alcalinidade cumpriu seu papel no tratamento anaeróbio, neutralizando os AGV formados e mantendo o pH na faixa da neutralidade. Simultâneo a isso, manteve o crescimento e estabilidade dos microrganismos anaeróbios presentes na biomassa, garantindo dessa forma, a eficiência no tratamento para remoção da matéria orgânica.

4.3.2 Remoção de DQO

Os valores de remoção de DQO em função do tempo encontram-se demonstrados na Figura 17.

Figura 17 - Remoção da DQO no tratamento anaeróbio



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os valores de remoção de DQO obtidos foram:

Teste 1: 88% em 30º dia de tratamento;

Teste 2: 89% atingido no 20º dia e manteve-se estável até o final do tratamento;

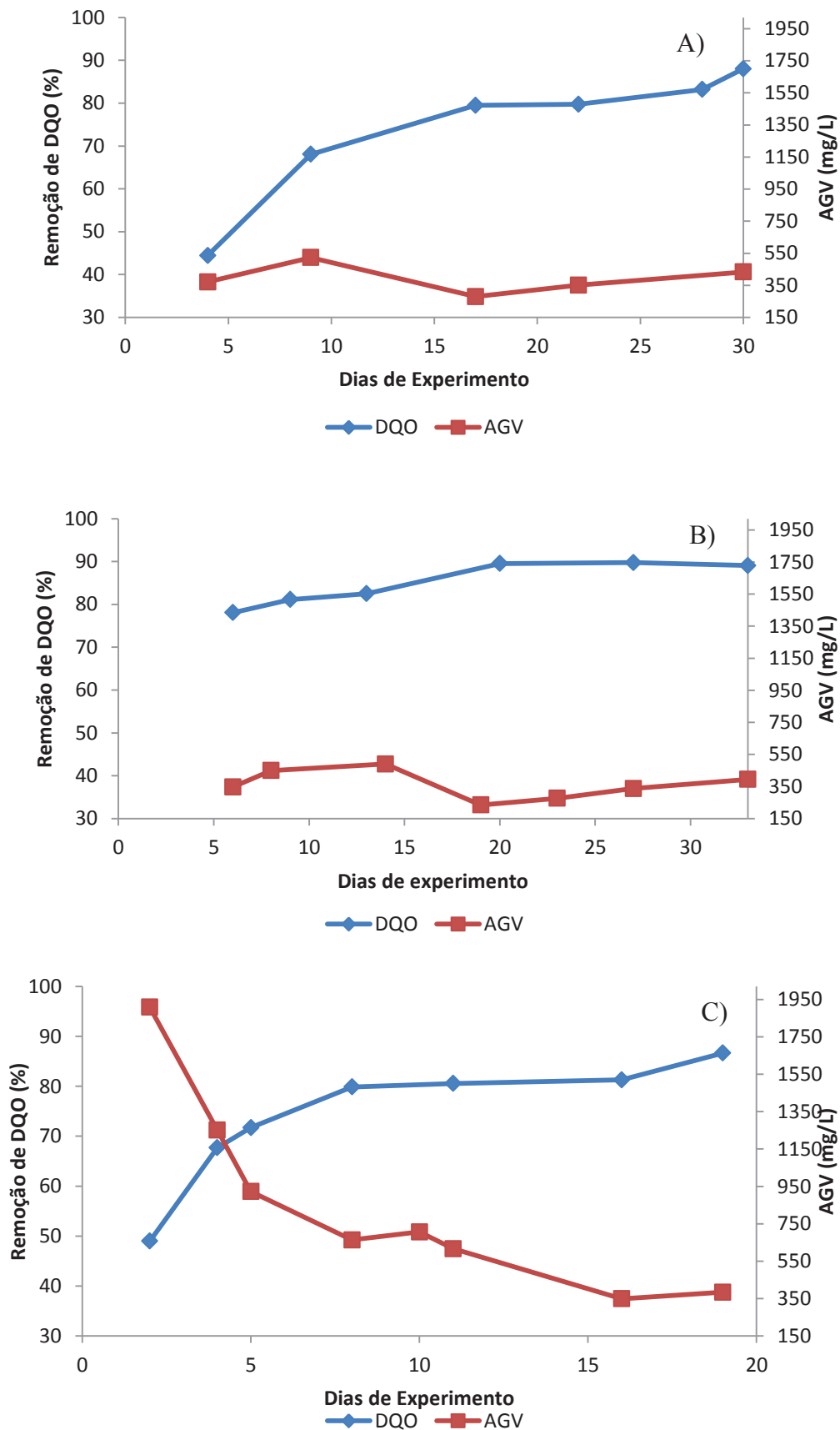
Teste 3: 86% de remoção de DQO no 19º dia de tratamento;

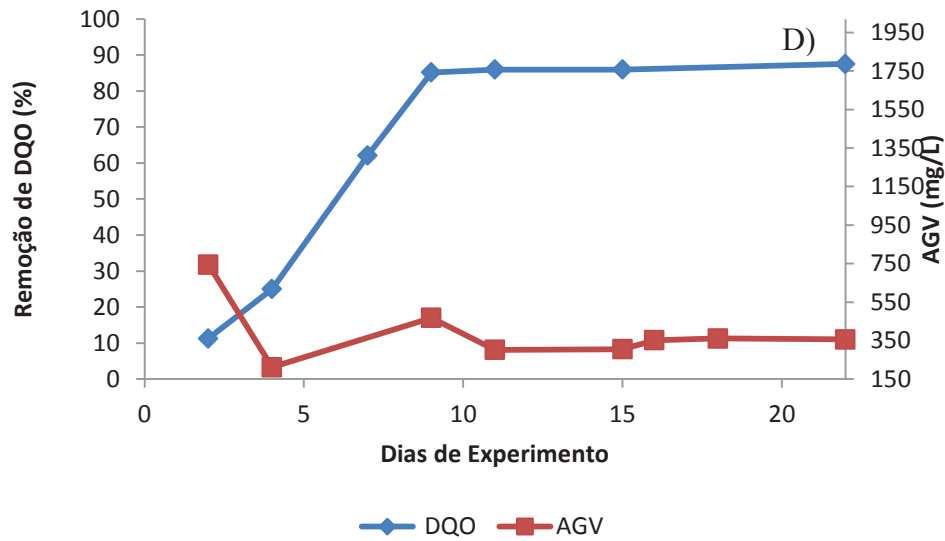
Teste 4: 87% de remoção em 22 dias;

Nas condições de operação aplicadas, 20 dias de tratamento são suficientes para se alcançar remoção de DQO superiores a 80%.

Os picos de remoção de DQO estão vinculados aos valores menores de AGV, confirmando a estabilidade do reator e a atividade dos microrganismos metanogênicos. Conforme representado na Figura 18 que demonstra como os AGV influenciaram da remoção da DQO.

Figura 18 - Comparação da Remoção de DQO com a redução de AGV. A) Teste 1; B) Teste 2; C) Teste 3; D) Teste 4.





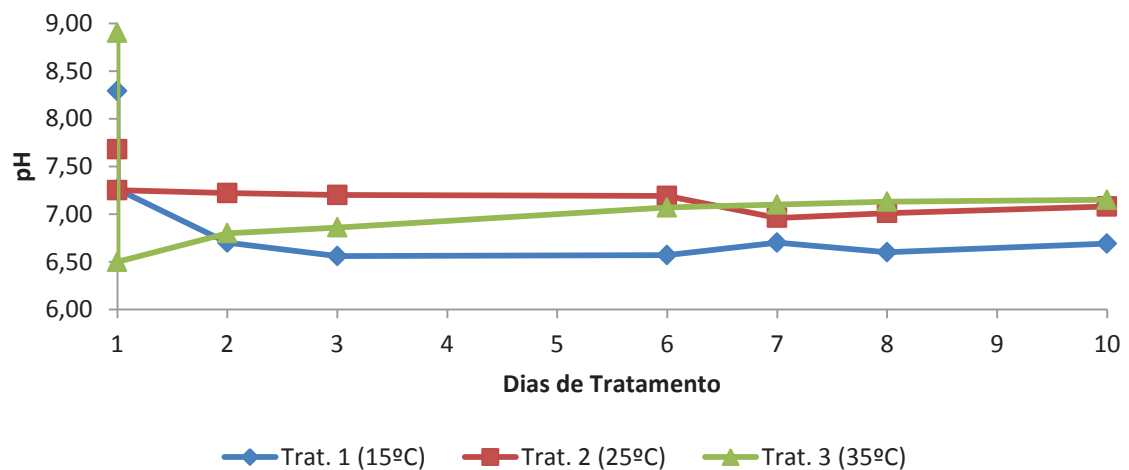
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO AO EFLUENTE COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

4.4.1 Variação do pH, alcalinidade e AGV durante o tratamento anaeróbio

Na figura 19 são apresentados dos resultados do monitoramento do pH ao longo dos tratamentos com variação de temperatura.

Figura 19 - Comparação do pH nos tratamentos com variação de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Conforme demonstrado na Figura 19, observa-se que a temperatura influenciou nos valores de pH dos tratamentos aplicados, tendo vista que no Tratamento 1 em que foi utilizado a temperatura de 15°C o pH permaneceu abaixo de 7 (média de $6,73 \pm 0,24$) durante todo o período de tratamento do efluente. Já nos Tratamentos 2 (25°) e 3 (35°C) o pH permaneceu na faixa de 7 (média de $7,13 \pm 0,11$ para o tratamento 2 e $6,94 \pm 0,24$ para o tratamento 3), faixa indicada pela literatura como adequada para o desenvolvimento dos microrganismos fermentativos e metanogênicos, conseqüentemente para maior redução da matéria orgânica e produção de biogás.

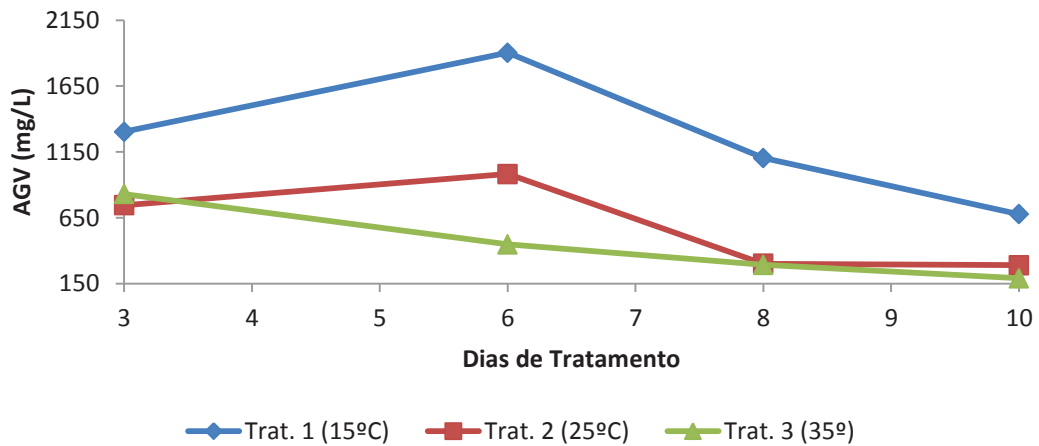
A atividade dos microrganismos é altamente dependente do pH durante o processo de digestão anaeróbia. Por exemplo, os microrganismos metanogênicos têm o melhor desempenho na faixa de pH 7 a 7,8, e a faixa ótima de bactérias acidogênicas é o pH 5 a 7 (XIONG; HASSAN; WANG; DING, 2020).

O pH do Tratamento 3, embora tenha sido adicionado alto (8,89), demorou dias para estabilizar na faixa de 7, pois continha no interior do reator os resquícios do efluente do tratamento 1 (15°C), que foi realizado anteriormente, finalizado em pH 6,79 e elevados AGV.

Nos três tratamentos observa-se que o pH teve uma queda inicial entre o 1 e 2 dia, estabilizando posteriormente. Fato esse também relatado por Comino, Ross e Riggio (2019), onde os autores descrevem que o pH cai rapidamente no início de cada experimento, à medida que a fração facilmente digerível da matéria orgânica era hidrolisada e convertida em ácidos graxos. Após a queda inicial, o pH começa a subir gradualmente à medida que os ácidos graxos foram consumidos pelas bactérias metanogênicas

Na figura 20 é demonstrada a variação dos AGV nos tratamentos 1, 2 e 3 do efluente.

Figura 20 Comparação dos AGV nos tratamentos dos variação de temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

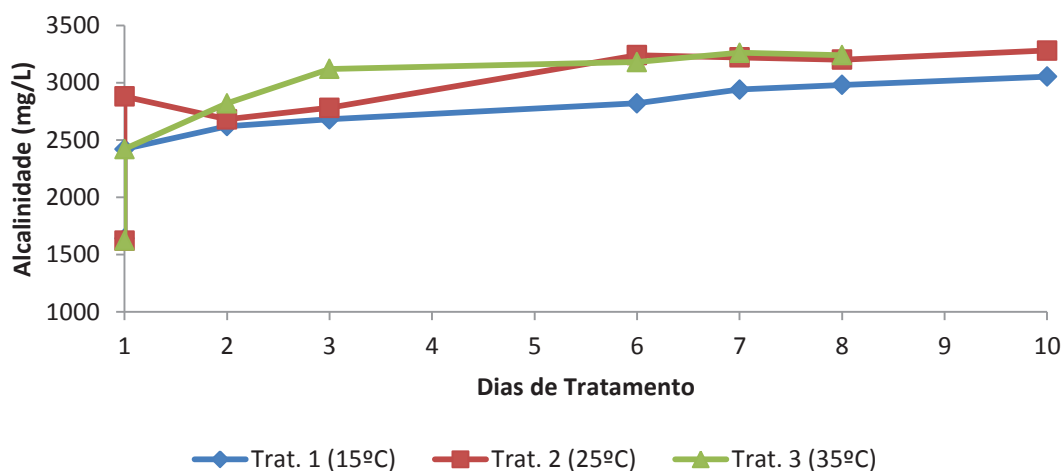
O tratamento 1 (15°C), foi o teste que apresentou menor valor de pH, e consequentemente os maiores valores de AGV, tendo em vista que baixos valores de pH estão diretamente relacionados com altas concentrações de AGV, conforme observado na Figura 20. Grandes concentrações de AGV indicam que os microrganismos metanogênicos não estão consumindo os ácidos resultantes da acetogênese na mesma rapidez que são gerados, provocando desequilíbrio no reator.

Na Figura 20 verifica-se que para os tratamentos 1 e 2 os AGV aumentaram nos primeiros dias de tratamento e na sequência reduziram. Porém, esse fato diverge para o Tratamento 3, em que os valores de AGV decrescem no período de tratamento. Para os Tratamentos 1 e 2 a aumento dos AGV foi detectado na análise do 6º dia e provavelmente para o Tratamento 3 essa elevação ocorreu no intervalo dos dias de análises, e dessa forma, não foi computado para elaboração do gráfico representado na Figura 20. Indicando que na temperatura de 35°C os microrganismos metanogênicos converteram os AGV rapidamente.

Segundo Mao et al., (2015) as metanogênicas são bastante sensíveis às variações de temperatura, e se desenvolvem principalmente em temperaturas mesofílicas (30-40°C) e termofílicas (40-70°C). Demonstrando novamente que a variação de temperatura teve influência na estabilidade do reator, ou seja, conforme reduziu-se a temperatura aumentou os valores de AGV. Indicando que no tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite em temperaturas mais elevadas (como as testadas 25 e 35°C), a atividade conjunta de microrganismos anaeróbios é eficiente pois o consumo dos AGV ocorre concomitante a degradação da matéria orgânica.

Os ácidos voláteis produzidos durante a biodigestão tendem a reduzir o pH do meio reacional. Essa redução é normalmente combatida pela atividade das arqueas metanogênicas, que também produzem alcalinidade na forma de dióxido de carbono, amônia e bicarbonato (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019, p. 21). A Figura 21 demonstra a variação da alcalinidade durante os tratamentos com variação de temperatura.

Figura 21 - Variação da Alcalinidade nos tratamentos com variação da temperatura

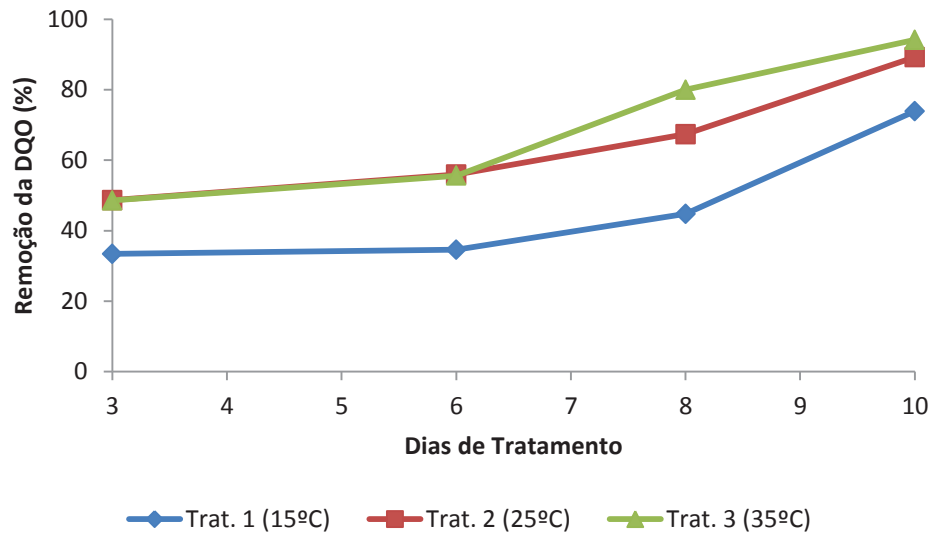


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4.2 Remoção de DQO durante o tratamento anaeróbio

Para os três tratamentos aplicados avaliou-se a remoção da DQO em comparação as diferentes temperaturas utilizadas ao longo dos testes, e os resultados são demonstrados na Figura 22.

Figura 22 - Remoção da DQO nos tratamentos com variação da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Observa-se que o valor de remoção da DQO aumentou conforme a elevação da temperatura dos tratamentos aplicados:

Tratamento 1 (15°C): 73%

Tratamento 2 (25°C): 82%

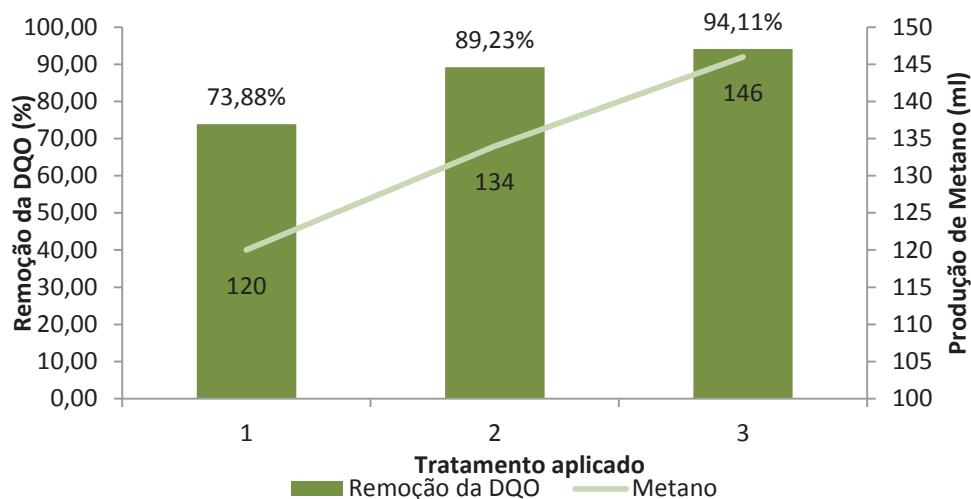
Tratamento 3 (35°C): 94%

O Tratamento 3 obteve maior remoção da DQO, o qual teve menores valores de AGV durante o processo e maior estabilidade do pH, indicando que a temperatura de 35°C é mais favorável para aplicação do tratamento anaeróbico em efluente do beneficiamento do soro de leite. Chernicharo (2007, p. 160), descreve que a atividade biológica é extremamente dependente da temperatura, sendo o processo de degradação comprometido, quando as temperaturas são inferiores a aproximadamente 20°C. Fato observado no Tratamento 1, em que foi trabalhado em 15°C e obteve-se os menores índices de degradação da matéria orgânica.

4.4.3 Produção de biogás por deslocamento de fluido

A Figura 23 demonstra a produção de biogás, determinada pelo método de deslocamento de fluido em comparação a remoção da DQO nos três tratamentos. Se o reator está trabalhando em equilíbrio, quanto maior a degradação da matéria orgânica em ácidos graxos, maior será a conversão destes em biogás. Por isso, o Tratamento 3 que teve maior remoção de DQO, apresentou maior produção de biogás.

Figura 23 - Relação da remoção de DQO com a produção de biogás.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4.4 Análise quantitativa do biogás

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise cromatográfica do biogás, coletado do tratamento três (35°C) que apresentou os melhores resultados de degradação da matéria orgânica.

Tabela 8 - Resultados da análise do biogás por cromatografia gasosa.

Concentração de CO ₂	Concentração de CH ₄
0,16	0,82

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Sabe-se que o biogás é composto basicamente por CH₄ (50-75%) e CO₂ (25-45%), entretanto, pode conter em sua composição traços de gases e vapores de N₂, H₂O, H₂S e NH₃ (MANERA, 2016).

O dióxido de carbono é um dos constituintes primários do biogás e está presente em elevadas concentrações no decorrer da digestão, contudo, é inerte em termos de combustão não apresentando poder calorífico (PC). Portanto, a sua presença diminui o teor energético do biogás devido à diluição do metano (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010).

Desse modo, para obter resultado satisfatório na produção de biogás é necessário que a produção de metano seja superior a produção de dióxido de carbono.

Conforme demonstrado na Tabela 8, observa-se que o biogás coletado nas condições do tratamento 3 (35°C, recirculação da biomassa de 10x ao dia, por 10 dias) apresentou em média de 82% de metano e 16% de dióxido de carbono. Valores considerados satisfatórios, tendo em vista que a produção de metano foi superior ao dióxido de carbono.

4.4.5 Caracterização do efluente após o tratamento

Os resultados da caracterização do efluente após a aplicação do tratamento anaeróbio, e análise estatística dos resultados utilizando-se o teste tukey, seguem demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da caracterização do efluente após a aplicação dos tratamento.

Parâmetro	Tratamento 1 (15°C)	Tratamento 2 (25°C)	Tratamento 3 (35°C)
pH	6,79 ^a	7,08 ^b	7,15 ^b
Alcalinidade (mg/L)	3053 ± 11,55 ^a	3280 ± 20 ^a	3287 ± 11,55 ^a
DQO (mg/L)	2188,8 ± 182,40 ^a	896 ± 293, 28 ^b	486,40 ± 210, 62 ^b
DBO (mg/L)	240 ± 14,14 ^a	84,3 ± 29,79 ^b	80,5 ± 16,26 ^b
Nitrogênio Total (mg/L)	69,20 ± 3,24 ^a	63,59 ± 3,24 ^a	65,46 ± 3,24 ^a
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	53,60 ± 1,51 ^a	70,90 ± 2,80 ^b	56,41 ± 1,50 ^a
Fósforo (mg/L)	90, 41 ± 0,21 ^a	95,57 ± 0,22 ^a	93,07 ± 0,22 ^a
Sólidos Totais (mg/L)	8762,85 ± 21,78 ^a	8693,73 ± 16,52 ^b	8733,74 ± 29,67 ^{ab}
Sólidos Suspensos (mg/L)	3200 ± 184,93 ^a	10197,33 ± 1295, 06 ^a	4156 ± 780,01 ^a
Lactose	Não detectado	Não detectado	Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Conforme relatado anteriormente, o pH foi afetado pela temperatura utilizada no tratamento 1 (15°C) apresentando valores menores, quando comparado aos demais tratamentos.

Aplicando esse tratamento em estações de tratamento de efluente de regiões do sul do Brasil, em que a temperatura ambiente normalmente é baixa, o controle do pH deve ser prioritário, já que em baixas temperaturas detectamos baixos valores de pH, indicando que o reator não está operando em equilíbrio, pois os AGV não foram consumidos na mesma proporção que foram gerados e isso implica na eficiência do tratamento proposto.

A presença de alcalinidade no efluente tratado indica boa produção de metano e que o efluente tratado deve ser recirculado para a entrada do reator para a economia de alcalinizante.

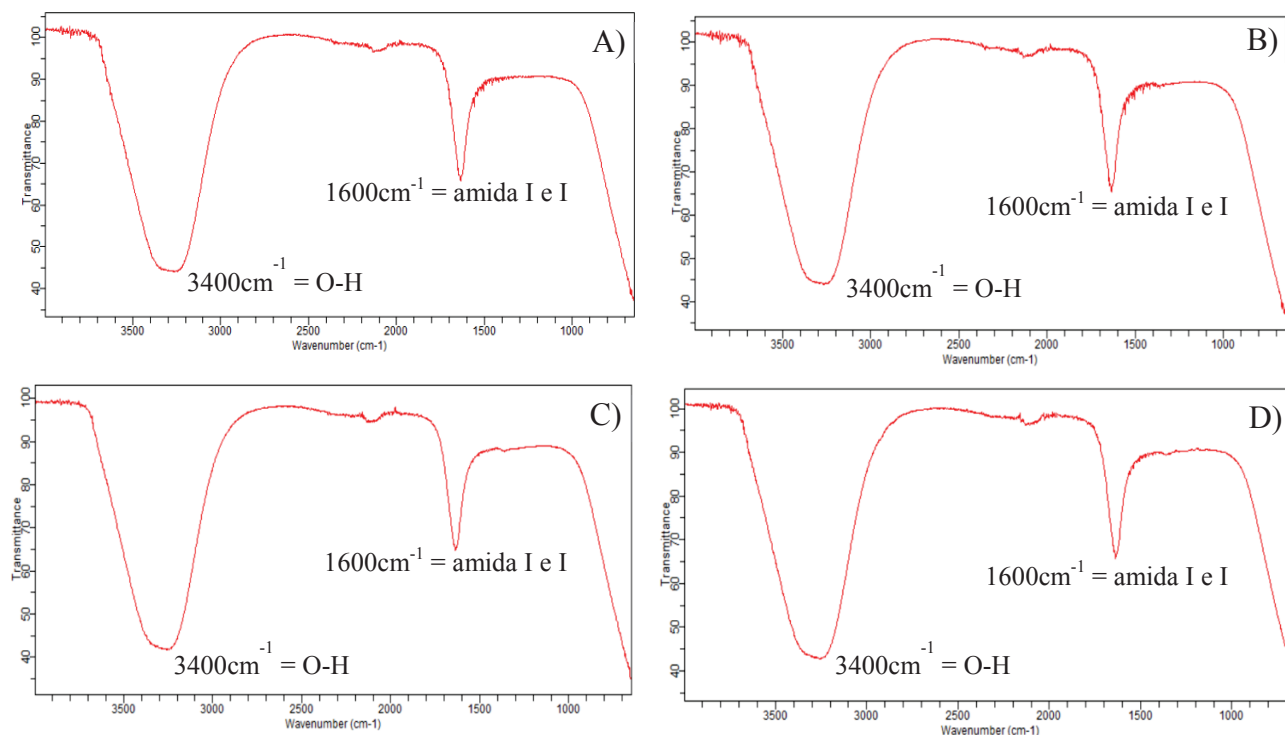
Tanto a DQO quanto a DBO apresentaram valores menores para o tratamento 3 (35°C), indicando maior remoção da matéria orgânica. Porém os dados estatísticos do teste de Tukey demonstram que os resultados do tratamento 1 possui diferença significativa para os resultados dos tratamentos 2 e 3, sendo que esses não possuem diferença significativa entre si, indicando que a remoção da matéria orgânica é afetada em baixas temperaturas.

Nos três testes não foram detectados teores de lactose, indicando que a mesma foi consumida durante o processo de tratamento anaeróbio.

4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do efluente e da biomassa

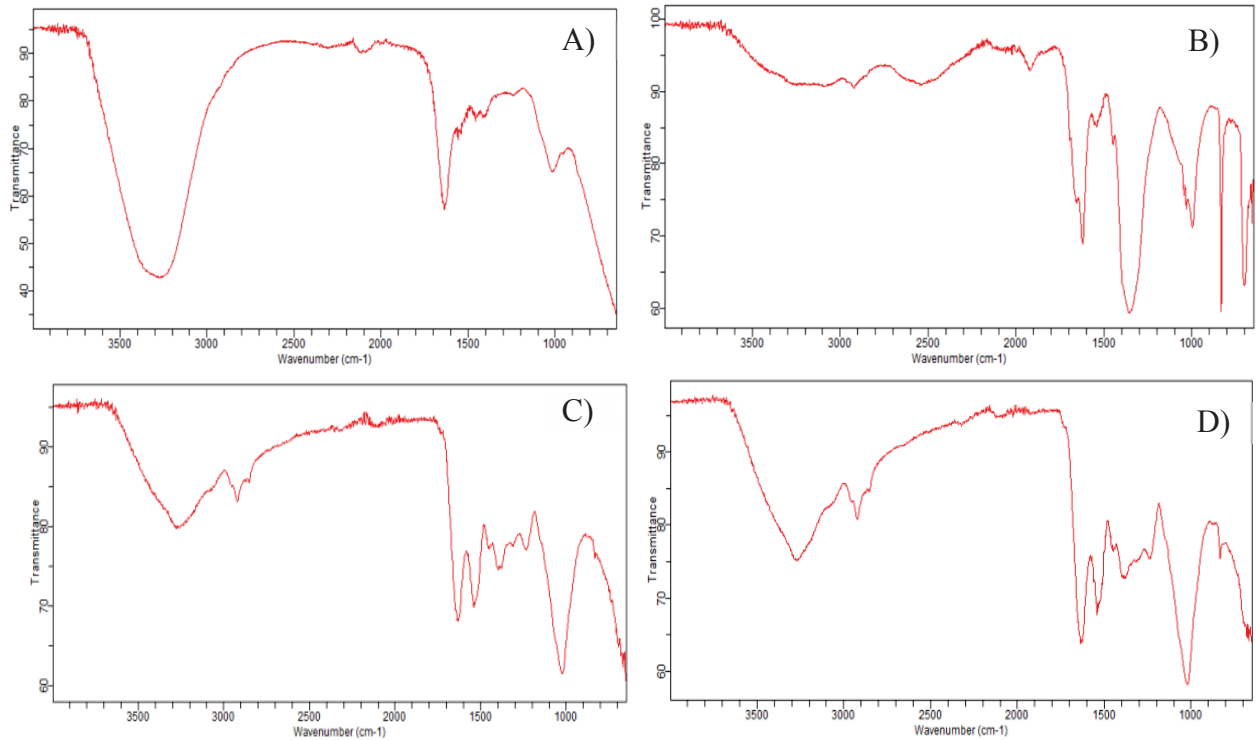
Após a finalização de cada tratamento realizou-se análise de FTIR, no efluente tratado e na biomassa. Os resultados obtidos são demonstrados nas Figuras 24 e 25.

Figura 24 - Análises de FTIR para o efluente antes e após o tratamento anaeróbio. A) Efluente Bruto; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 25 - Análise de FTIR para a Biomassa. A) Após adaptação; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para as amostras de efluente, os picos de absorção foram semelhantes nas três amostras analisadas. Uma banda foi identificada em torno de 3400 cm^{-1} , a qual foi associada a ligação O-H para grupos hidroxila, indicando a presença de água na amostra.

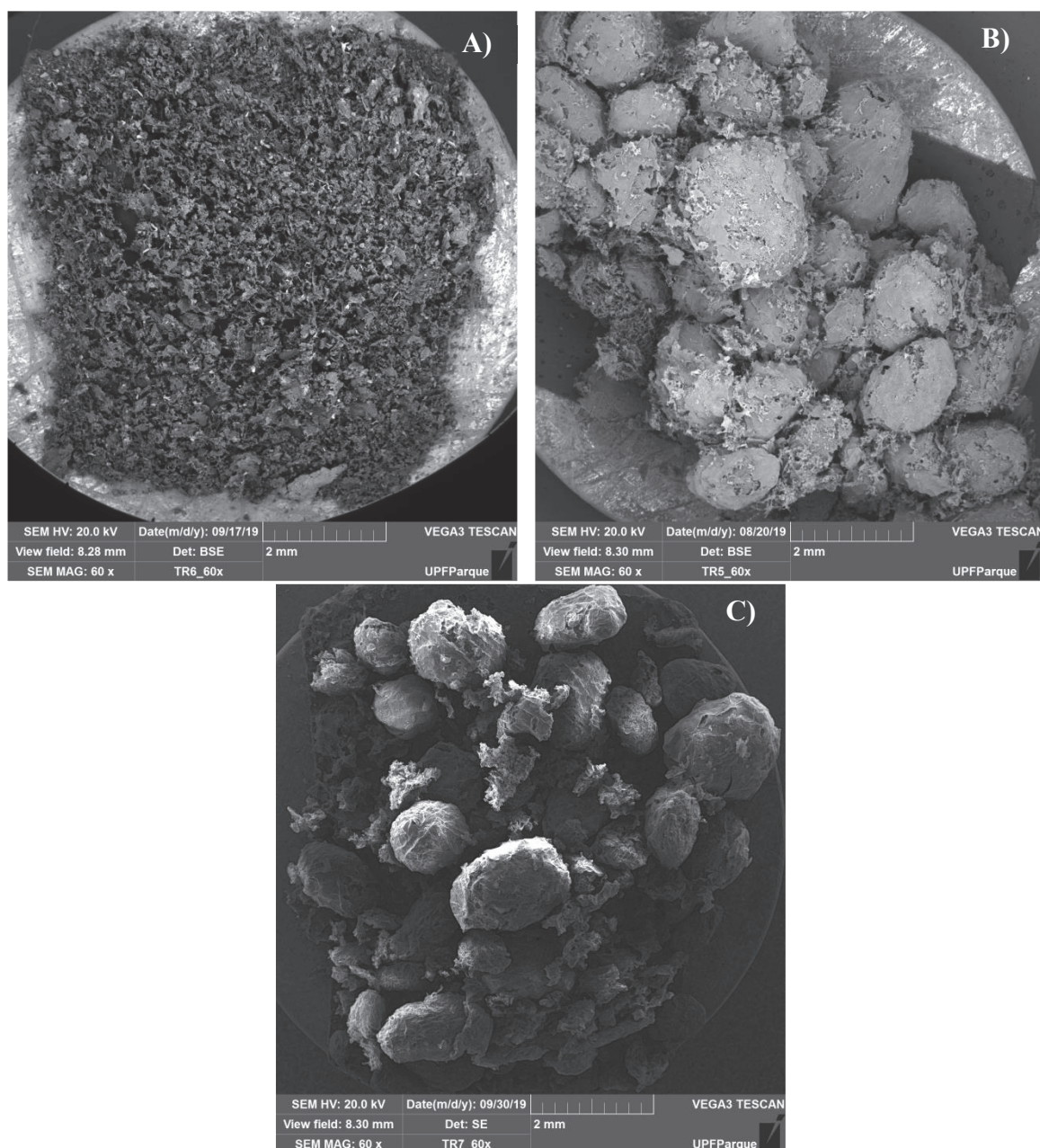
O segundo pico identificado em torno de 1600 cm^{-1} , apresenta características originárias de grupamento amida I e II, associadas com a presença de proteínas (MARTÍN-DEL-CAMPO et al., 2007). Petit e Puskar (2018) indicaram 1535 cm^{-1} para estiramento C N amida II e $1650\text{ a }1666\text{ cm}^{-1}$ para C=O alongamento amida I.

Para as amostras de Biomassa, a Figura 25 A) apresenta uma banda foi identificada em torno de 3400 cm^{-1} , associada a ligação O-H para grupos hidroxila, indicando a presença de água na amostra, o que não se observa para demais amostras das Figuras B), C) e D), tendo em vista que essas amostras, antes da análise de FTIR foram submetidas ao processo de liofilização para remoção da umidade da amostra.

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises do MEV da biomassa foram realizadas com o objetivo de visualizar as imagens espaciais dos grânulos. Segue na Figuras 26 as imagens do MEV realizadas na biomassa após a digestão anaeróbia.

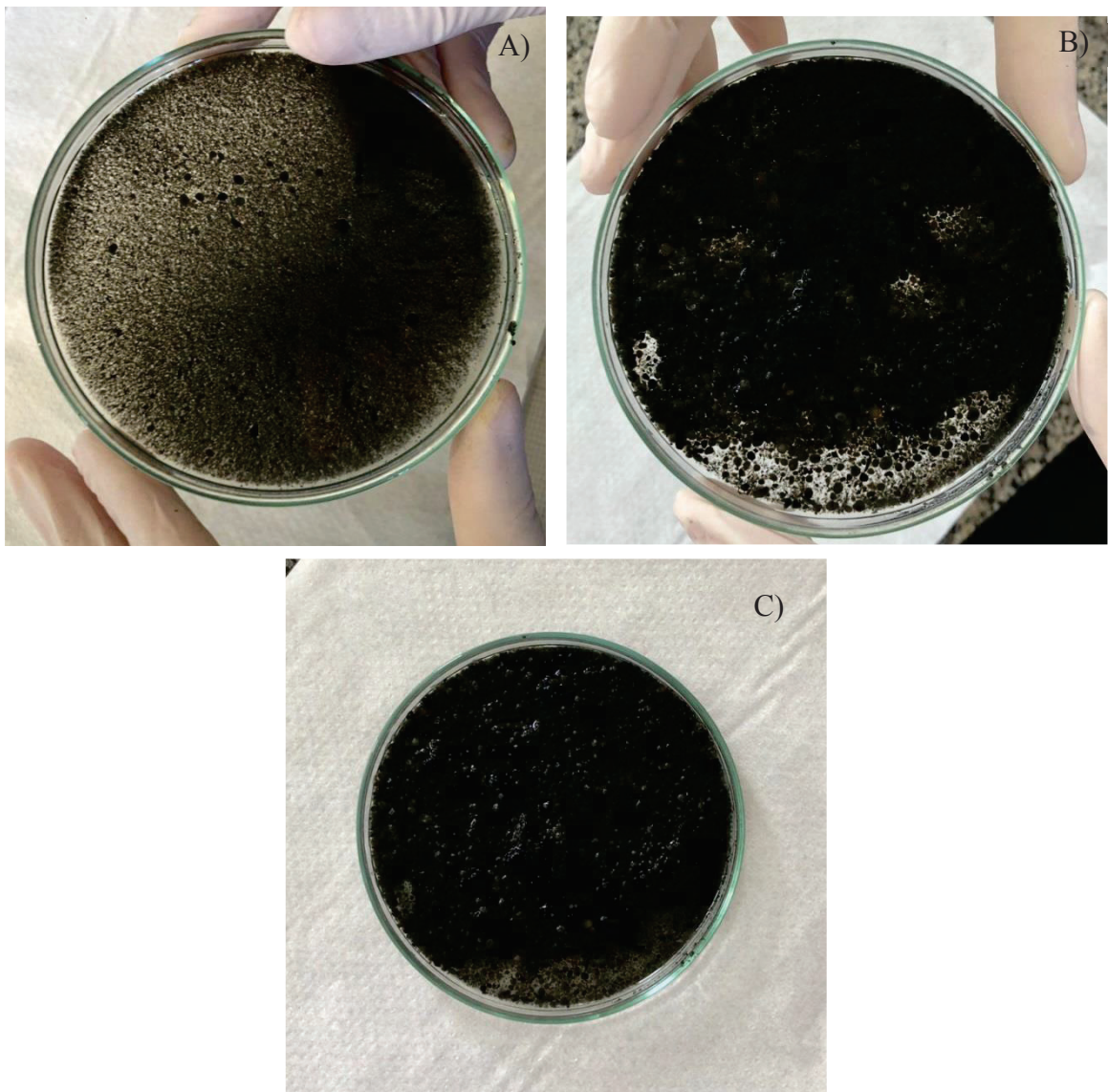
Figura 26 - MEV da Biomassa após finalização dos tratamentos. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As figuras 26 B e C, demonstram que a formação dos grânulos da biomassa é em sua maioria de forma esférica. Já a figura 26 A que representa a biomassa após o tratamento do efluente com temperatura de 15°C, não se observa a formação de grânulos na biomassa. A mesma observação é possível de visualizar na Figura 27. Alteração essa relacionada com a temperatura, indicando que em baixas temperatura houve redução no tamanho dos grânulos da biomassa.

Figura 27 - Imagens da biomassa após aplicação do tratamento. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

4.4.8 Determinação da Constante de Arrhenius

A Equação de Arrhenius determina a influência da temperatura sobre a velocidade da reação. Relacionando a velocidade de reação com a temperatura através da energia de ativação que corresponde a quantidade mínima de energia necessária para iniciar uma reação química.

$$K = Ae^{(-Ea/RT)}$$

Onde:

K = Constante de Velocidade

Ea = Energia de Ativação

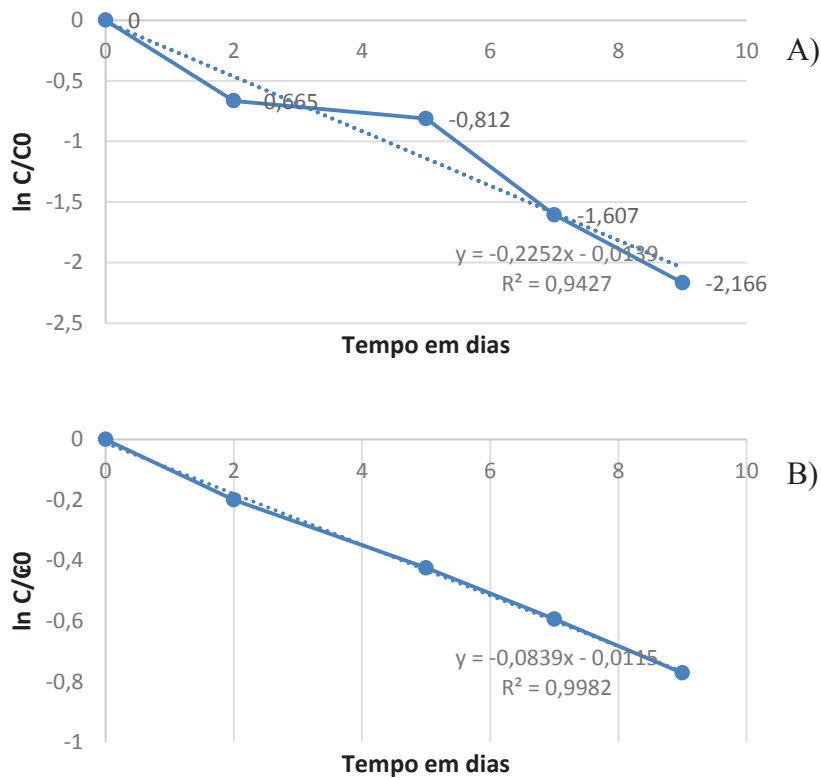
R = Constante dos gases (8,314 J/kmol)

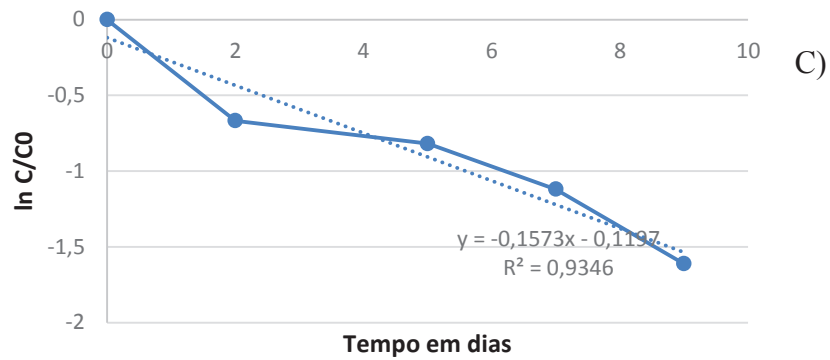
T = Temperatura em K

A = Fator de frequência

Na Figura 28 é representado os gráficos de regressão linear utilizados para o calculo da constante de Arrhenius para os Tratamentos 1, 2 e 3.

Figura 28 - Gráficos de Regressão Linear: A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.





Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Levando em consideração que a Constante de Arrhenius (K) é representado pela inclinação da reta, obtemos:

Tratamento 1 (15°C) $k = 0,0839$

Tratamento 2 (25°C) $k = 0,1573$

Tratamento 3 (35°C) $k = 0,2252$

A equação de arrhenius demonstra a relação entre a temperatura, e a constante de velocidade em uma reação. Sendo que, na maioria dos casos, a velocidade aumenta proporcionalmente com a temperatura, devido ao fato de a constante de velocidade, k , ser dependente da temperatura. Conforme observado nos valores para K descritos acima, em que obteve-se valores maiores para a constante, conforme o aumento da temperatura.

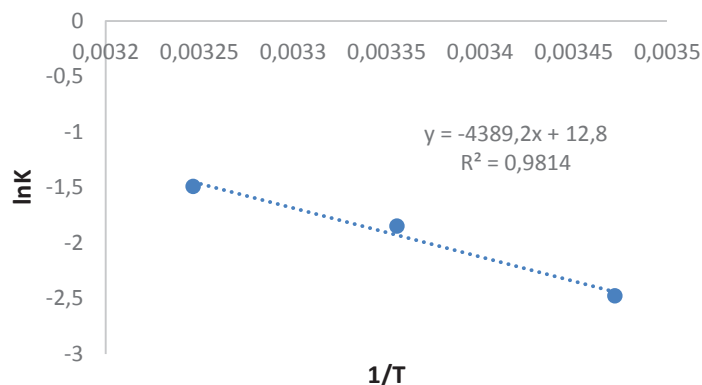
Utilizando as equações de regressão obtidas para os três tratamentos, e tendo em vista que o eixo y é representado por $\ln k$ e o eixo x por $1/T$, obteve-se os dados representados na Tabela 10 e Figura 29 .

Tabela 10 - Dados para obter a equação de Arrhenius.

T (°C)	T (K)	1/T	k	ln K
15	288	0,003472	0,0839	-2,478
25	298	0,003356	0,1573	-1,85
35	308	0,003247	0,2252	-1,491

Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Figura 29- Dados para obter a equação de Arrhenius



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Como já mencionado, tendo em vista que a Constante de Arrhenius é representada pela inclinação da reta, pode-se dizer que:

$$-4389,2 = -E_a/R$$

$$-4389,2 * 8,314 = 36,5 \text{ KJ/mol}$$

Desta forma, a Energia de ativação obtida foi de 36,5 KJ/mol.

A energia de ativação pode ser definida como a energia necessária para a ocorrência de uma reação, tendo grande influência na velocidade da reação. Sendo que quanto maior a energia de ativação, mais lenta é a reação.

5 CONCLUSÃO

O sistema de tratamento anaeróbio, utilizando reator em batelada, demonstrou ser uma promissora alternativa para o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite, pois além de reduzir a matéria orgânica presente no efluente apresenta boa produção de biogás, o qual pode ser utilizado como fonte de energia renovável.

A temperatura possui efeito significativo no tratamento anaeróbio, sendo que os melhores resultados foram obtidos a 35°C, onde a remoção da DQO foi de 94%. Os parâmetros de pH, alcalinidade e AGV mantiveram-se estáveis durante todo o período de tratamento.

A recirculação da biomassa também possui efeito sobre a eficiência do tratamento anaeróbio, já que proporciona maior contato entre o efluente e a biomassa.

Quanto a produção de biogás, detectou-se que a maior produção de biogás foi registrada no tratamento com maior remoção de DQO. Por meio da análise de cromatografia gasosa, identificou-se a produção de 82% de metano no biogás produzido nas condições experimentais de melhores resultados (35°C, recirculação da biomassa de 10x ao dia pelo período de 10 dias).

Desse modo, pode-se concluir que as condições ótimas de operação para o reator anaeróbio para o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite é 35°C, recirculação da biomassa de 10 vezes ao dia por 15 min cada pelo período de 10 dias.

REFERÊNCIAS

- AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - a review. **Environ. Rev**, v.18, p. 255–278, 2010.
- APPELS, L.; ASSCHE, A. V.; WILLEMS, K.; DEGRÈVE, J.; IMPE, J. V.; DEWIL, R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p; 4124–4130, 2011.
- AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVS) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, nº 2, p.152-161, 2005.
- AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTAGGIA, I. O. Metodologias para determinação da atividade Metanogênica específica(AME) em lodos anaeróbios. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.12, p. 192-201, 2007.
- AZIZ, N. I. H. A.; HANAFIAH, M. M. Life cycle analysis of biogas production from anaerobic digestion of palm oil mill effluent. **Renewable Energy**, v. 145, p. 847- 857, 2020.
- AZIZ, N. I. H. A.; HANAFIAH, M. M.; ALI, M. Y. M. Sustainable biogas production from agrowaste and effluents - A promising step for small-scale industry income. **Renewable Energy**, v. 132, p. 363-369, 2019.
- BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o Reuso de efluentes de laticínios. **Eng. Sanitária Ambiental**. v.12, p. 134-138, 2007.
- BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; FAVRETTO, D. P. C.; HENKEMEIER, M. Ultrafiltração de efluente modelo e efluente industrial de laticínios. **Revista CIATEC – UPF**, v.7 (1), p.1-12, 2015.
- BRINK, A.; SHERIDANK, C.; HARDING, K. Combined Biological And Advance Oxidation Processes For Paper And Pulp Effluent Treatment. *South African Journal Of Chemical Engineering*, V. 25, P. 116- 122, 2018.
- BROWN, N.; GUTTLER, J.; SHILTON, A. Overcoming the challenges of full scale anaerobic co-digestion of casein whey. **Renewable Energy**, v. 96, p. 425-432, 2016.
- BRUM, L. F.W.; JUNIOR, L. C. O. S.; BENEDETTI, S. Reaproveitamento de Água de Processo e Resíduos da Indústria de Laticínios. 2º International Workshop - Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.
- BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, p.364-377, 2008.

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

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4044–4064, 2008.

CHERNICHARO, C. L. **Reatores anaeróbicos**. 2. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 379 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

CICHELLO, G. C.; RIBEIRO, R.; TOMMASO, G. Caracterização e Cinética do Tratamento Anaeróbio de Efluentes de Laticínios. **UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde**, v. 15, p. 27-40, 2013.

COMINO, E.; ROSSO, MAURIZIO, R.; RIGGIO, R.; Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5072–5078, 2009.

COSTA, J. F.; PAOLI, A. O.; SPERLING, M. V.; SEIDL, M. Avaliação do desempenho de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal sub superficial tratando efluente de reator UASB, com base em quatro anos de monitoramento. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 23, nº 1, p. 191-200, 2018.

CUFF, G., TURCIOS, A. E., MOHAMMAD-PAJOOH, E., KUJAWSKI, O.; WEICHHREBE, D., ROSENWINKEL, K. H. High-rate anaerobic treatment of wastewater from soft drink industry: Methods, performance and experiences. **Journal of Environmental Management**, v. 220, p. 8–15, 2018.

DAVEY, K. R.; CHANDRASKASH, S.; O'NEILL, B. K. A new risk analysis of Clean-In-Place milk processing. **Food Control**, v 29, p.248-253, 2013.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O. Two-phase anaerobic digestion processes: areview. **J Chem Technol Biotechnol**, v.77, p. 743-755, 2002.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2583–2595, 2005.

DERELI, R. K.; ZEE, F. P. V. D.; OZTURK, I. Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance. **Environmental Research**, v. 168, p. 109-117, 2019.

DIAMANTIS, V. I.; KAPAGIANNIDIS, A. G.; NTOUGIAS, S.; TATAKI, V.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Two-stage CSTR–UASB digestion enables superior and alkali addition-free cheese whey treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 84, p. 45-52, 2014.

DIETZ, W. A. Response factors for gas chromatographic analyses. **Journal of chromatographic Science**, v. 5, n. 2, p. 68-71, 1967.

DUTRA, J. C. F., RODRIGUES, L. S., SOUSA, S. R., SAMPAIO, R. R., SILVA, I. J. S. Análise do desempenho de reator anaeróbio UASB no tratamento de efluentes de

Processamento de pescado. **I Congresso Brasileiro de Microbiologia Agropecuária, Agrícola e Ambiental (CBMAAA)**, UNESP. Campus de Jaboticabal, SP. 2016.

ESCALANTE, H.; CASTRO, L.; AMAYA, M.P.; JAIMES, L. ESTEVES, J. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. **Waste Management**, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>

FRIGON, J. C.; BRETON, J.; BRUNEAU, T.; MOLETTA, R.; GUIOT, S. R. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4156–4163, 2009.

GAJO, F. F. S.; GAJO, A. A.; SILVA, R. B. V.; FERREIRA, E. B. Diagnóstico da destinação do soro de leite na mesorregião do campo das vertentes – Minas Gerais. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 71, n. 1, p. 26-37, 2016.

GANJU, S.; GOGATE, P. R. A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents. *Journal of Food Engineering*, v. 211, p. 1-46, 2017.

GAO, M.; ZHAMG, L.; FLIRENTINO, A. P.; LIU, Y. Performance of anaerobic treatment of black water collected from different toilet flushing systems: Can we achieve both energy recovery and water conservation? **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 44-52, 2019.

GHASEMI, M.; AHMAD, A.; JAAFARY, T.; AZAD, A. K.; KAKOOEI, S.; DAUD, W. R.; SEDIGHI, M. Assessment of immobilized cell reactor and microbial fuel cell for simultaneous cheese whey treatment and lactic acid/electricity production. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, p. 9107-9115, 2017.

GOH, S.; ZHANG, J.; LIU, Y.; FANE, A. G. Membrane Distillation Bioreactor (MDBR) – A lower Green-House-Gas (GHG) option for industrial wastewater reclamation. **Chemosphere**, v. 140, p.129–142, 2015.

GUERI, M. V. D.; MELEGARI, S. N.; KUCZMAN, O. Parâmetros Operacionais do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Alimentares: Uma revisão. **Biofix Scientific Journal**, v.3, n. 1, p. 17-25, 2018.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: Processos que imitam a natureza. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 19-30, 2001.

JUNG, H.; KIM, J.; LEE, C. Continuous anaerobic co-digestion of Ulva biomass and cheese whey at varying substrate mixing ratios: Different responses in two reactors with different operating regimes. **Bioresource Technology**. v. 221, p. 366–374, 2016.

KARAKASHEV, D., BATSTONE, D.J., ANGELIDAKI, I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. **Appl. Environ. Biol**, v. 71, nº. (1), p. 331–338, 2005.

KUMARI, K.; SURESH, S.; ARISUTHA, S.; DUDHAKAR, K. Anaerobic co-digestion of different wastes in a UASB reactor. **Waste Management**, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.007>

KUNZ, A. ; STEINMETZ, R. L. S.; AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

LEITAO, R. C., HAANDEL, A. C. V., ZEEMAN, G., LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105–1118, 2006.

LIU, B.; ANH, N. V.; TERESHIMA, M. Anaerobic treatment of hydrothermally solubilised sugarcane bagasse and its kinetic modelling. **Bioresource Technology**, v. 234, p.253–263, 2017.

MANERA, C. **Projeto, construção e avaliação de uma coluna de adsorção Por variação de pressão**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para Obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química. Universidade de Caxias do Sul, 2016.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

MARTÍN-DEL-CAMPOA, S.T.; PICQUEA, D.; COSÍO-RAMI´REZB, R.; CORRIEU, G. Middle infrared spectroscopy characterization of ripening stages of Camembert-type cheeses. **International Dairy Journal**, v. 17, p. 835-845, 2007.

NUNES, L. A.; GERBER, J. Z.; COSTA, F. P.; SOUZA, R. J. S.; KALID, R. A. O soro do leite, seus principais tratamentos e meios de valorização. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v.11, n. 1, p. 301-326, 2018.

OLIVEIRA, R. A.; DUDA, R. M. FERNANDES, G. F. R. Reator anaeróbio compartimentado para o tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, nº 4, p. 383-391, 2014.

OLMI, V. R.; PIRES, A. M. B.; RAMOS, A. L. S.; KAMEYAMA, O.; MANCILHA, I. M.; PASSOS, F. J. V. Avaliação do comportamento de um substrato sintético e de um Efluente de suinocultura no tratamento anaeróbio de reatores UASB. **Revista Ceres**, v. 53(307), p. 418-424, 2006.

PETIT, T.; PUSKAR. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. **Diamond & Related Materials**, v. 89, p. 52–66, 2018.

PETROPOULOS, E.; DOLFING, J.; DAVENPORT, R. J.; BOWEN, E.; CURTIS, T. P. Developing cold-adapted biomass for the anaerobic treatment of domestic wastewater at low temperatures (4, 8 and 15°C) with inocula from cold environments. **Water Research**, v. 112, p. 100-109, 2017.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 110, p. 48-68, 2012.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p.199-205, 2013.

- PRAZERES, A. R.; RIVAS, J.; ALMEIDA, M. A.; PATANITA, M.; DÔRES, J.; CARVALHO, F. Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management. **Agricultural Water Management**, v. 167, p. 62–74, 2016.
- QIN, X.; JI, M.; WU, X.; LI, C.; GAO, Y.; LI, J.; WU, Q.; ZHANG, X.; ZHANG, Z. Response of treatment performance and microbial community structure to the temporary suspension of an industrial anaerobic bioreactor. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 229–237, 2019.
- RECH, R. **Estudo da produção de β -galactose por leveduras à partir de soro de queijo**. Tese submetida ao programa de pós-graduação em biologia celular e moléculas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciência. Porto Alegre/RS, 2003.
- RIAÑO, B.; BLANCO, S.; BECARES, E.; GONZÁLEZA, M.C. G. Bioremediation and biomass harvesting of anaerobic digested cheese whey in microalgal-based systems for lipid production. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 40–45, 2016.
- RIVAS, J.; PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F. Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. **Journal of Agric. Food Chem**, v. 59, p. 2511–2517, 2011.
- RODRIGUES, L. S.; LOPES, B. C.; LIMA, C. A.; RIBEIRO, M. C.; SANTOS, R. P.; SILVA, I. J. Tratamento de efluentes de abatedouro de frangos por meio de reator UASB seguido de filtro anaeróbio. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec**, v. 68, n. 1, p. 97-103, 2016.
- SANTOS, D. S.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. Produção biogás em reator UASB em série Tratando vinhaça e torta de filtro. **Simpósio de Tecnologia Ambiental e de Biocombustíveis**. Ciência & Tecnologia: Fatec-JB, Jaboticabal, v. 10, p. 217-221, 2018.
- SARTI, A.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Domestic sewage treatment in pilot-scale anaerobic sequencing Batch reactors. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.11, nº 1, p. 73-82, 2006.
- SILVA, A. C. G.; MEDEIROS, R. C. ; TREVISAN, G.M. Start-up de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando efluente de indústria de laticínio. **Revista Gestão e Sustentabilidade ambiental**, v.7, p. 572-590, 2018.
- SILVA, J. A.; SILVA, G. H. R.; SARTI, A. Tratamento de esgoto sanitário de baixa carga utilizando reator compartimentado anaeróbio/aeróbio em escala piloto. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 22, nº 3, p. 539-549, 2017.
- SIVAKUMAR, P.; BHAGIYALAKSHMI, M.; ANBARASU, K. Anaerobic treatment of spoiled milk from milk processing industry for energy recovery – A laboratory to pilot scale study. **Fuel**, v. 96, p. 482–486, 2012.
- SPACHOS, T.; STAMATIS, A. Thermal analysis and optimization of an anaerobic treatment system of whey. **Renewable Energy**, v.36, p. 2097-2105, 2011.

SUAREZ, W. A. B.; OLIVEIRA, R. A. Remoção biológica de nitrogênio em reator em Batelada sequencial alimentado com águas Residuárias de café pré-tratadas. **IV Simpósio de Tecnologia Sucroenergética e de Biocombustíveis**. Ciência & Tecnologia: Fatec-JB, Jaboticabal, v. 8, 2016.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂ S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4531-4535, 2010.

TIRADO, L.; GOKKUS, O.; BRILLAS, E.; SIRES, I. Treatment of cheese whey wastewater by combined electrochemical processes. **Journal of Applied Electrochemistry**. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1218-y>

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. **Bioresour Technol**, v. 74, p. 231-239, 2000.

VUITIK, G. A.; FUESS, L. T.; NERY, V. D.; ALCÁNTARA, R. A.; PIRES, E. C. Effects of recirculation in anaerobic baffled reactors. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 36–44, 2019.

WANDERA, S. M.; ESTERHOLM, M.; QIAO, M.; YIN, D.; JIANG, M.; DONG, R.; the correlation of methanogenic communities' dynamics and process performance of anaerobic digestion of thermal hydrolyzed sludge at short hydraulic retention times. **Bioresource technology**, v. 272, p. 180-187, 2019.

WIJEKOON, K. C.; VISVANATHAN, C.; ABEYNAYAKA, A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 102, p.5353–5360, 2011.

XIONG, J.; HASSAN, M.; WANG, W.; DING, W. Methane enhancement by the co-digestion of soybean straw and farm wastewater under different thermo-chemical pretreatments. **Renewable Energy**, v. 145, p.116-123, 2020.

XU, S.; ZHANG, L.; HUANG, S.; ZEEMAN, G.; RIJNAARTS, H.; LIU, Y. Improving the energy efficiency of a pilot-scale UASB-digester for low temperature domestic wastewater Treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 135, p. 71-78, 2018.

YANG, B.; WANG, Q.; YE, J.; XU, H.; LIU, Y.; LI, F.; SONG, X.; LIU, J.; WANG, Z.; SAND, W. Performance and microbial protein expression during anaerobic treatment of alkali-decrement wastewater using a strengthened circulation anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, v. 273, p. 40-48, 2019.

YANG, B.; XU, H.; YAGN, S.; BI, S.; LI, F.; SHEN, C.; MA, C.; TIAN, Q.; LIU, J.; SONG, X.; SAND, W.; LIU, Y. Treatment of Industrial Dyeing Wastewater with a Pilot-Scale Strengthened Circulation Anaerobic Reactor. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 154-162, 2018.

YAO, M.; WOO, Y. C.; RENA, J.; TIJING, L. D.; CHOI, J. S.; KIM, S. H.; SHON, H. K. Volatile fatty acids and biogas recovery using thermophilic anaerobic membrane

distillation bioreactor for wastewater reclamation. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 833–842, 2019.

Tratamento Anaeróbio em Escala Piloto de Efluente de Beneficiamento do Soro de Leite

Angela Zanin^a, Marcelo Hemkemeier^b

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAMV), Universidade de Passo Fundo (UPF), BR 285, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS, Brasil, e-mail: *angela_zanin@hotmail.com*

^b Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAMV), Universidade de Passo Fundo (UPF), BR 285, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS, Brasil, e-mail: *marceloh@upf.br*

ABSTRACT

Whey is a by-product of the dairy industry that stands out for its nutritional value, in particular it can be processed and added value in the form of new food products, through the processing processes. In these processes, effluent is generated, which has characteristics harmful to the environment, due to its high amount of organic matter concentrated in the dissolved fraction. The conventional methods used by the dairy industries have difficulties in treating this type of effluent. Therefore, it is necessary that this effluent undergoes adequate treatment before being released into water resources. The anaerobic digestion process stands out as an alternative for the treatment of this effluent, considering that it presents good results in the treatment of effluents with high concentrations of dissolved organic load, and has advantages over other technologies, such as not using chemicals, being easy to operate and generate little sludge. The present work had as objective the development and application of anaerobic methods as an alternative to the treatment of effluent from the processing of whey, seeking to evaluate the efficiency of the treatment for COD removal, as well as to obtain optimal parameters of operation. For this, an anaerobic reactor of 38.6 liters was used that operated in batches of 10 days, varying the temperature of the effluent in 15, 25 and 35°C, with recirculation of the biomass 10 times a day with 15 min each. The results obtained showed 94% removal of COD. Temperature had a positive effect on the efficiency of anaerobic digestion. The biogas generated in the treatment showed 82% of methane production, indicating that anaerobic digestion is efficient for removing organic matter and producing renewable energy.

1 INTRODUÇÃO

O soro de leite é designado como o subproduto mais importante proveniente da indústria de laticínios, sendo definido como material que permanece após a precipitação e remoção da caseína e da gordura do leite durante o processo de fabricação do queijo (DERELI et al., 2019). Este subproduto se destaca pela viabilidade de ser incorporado

na fabricação de novos produtos por meio dos processos de beneficiamento, devido ao seu valor nutricional.

Durante o beneficiamento do soro de leite ocorre a produção de efluente que possui características distintas do gerado nas demais etapas das indústrias de laticínios, apresentando residuais de soro de leite, e produtos químicos. Esses componentes são provenientes dos sistemas de limpeza “*Cleaning In Place*” (CIP), realizados nos equipamentos de processamento do soro, gerando um efluente com alta carga orgânica.

O tratamento de efluentes de laticínios, geralmente, combina processos físico-químicos com sistemas biológicos, permitindo a remoção de matéria orgânica suspensa, coloidal e solúvel. Contudo, o processo físico-químico demanda o uso de produtos químicos, enquanto que os sistemas biológicos podem requerer elevado consumo de energia, como o lodo ativado, por exemplo (BRIÃO et al., 2015). Vidal et al., (2000), destacam que nos processos de tratamento físico-químicos os custos com os reagentes são altos e a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) solúvel é pequena. Fator esse, que dificulta o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite por processos físico-químicos ou aeróbios, necessitando de tratamento que seja eficiente em remover grandes concentrações de carga orgânica.

Nesse contexto, a digestão anaeróbia é um processo atraente para o tratamento de efluentes com alta concentração de carga orgânica (ESCALANTE et al., 2017), devido à pequena produção de sólidos, baixo consumo de energia, menores custos de implantação e operação e tolerância a elevadas cargas orgânicas. Esse processo, possui grande potencial de aplicabilidade no tratamento de águas residuárias concentradas e/ou diluídas (DUTRA et al., 2016).

Chen et al., (2008) destacam que esse processo tem recebido atenção devido ao potencial para produzir energia renovável a partir de resíduos orgânicos. Os processos anaeróbios geram energia na forma de biogás e produzem lodo em quantidade menor do que os sistemas aeróbios (LEITÃO et al., 2006).

Nessa perspectiva, os processos anaeróbios tornam-se uma alternativa para o tratamento do efluente proveniente do beneficiamento do soro de leite. Em estudos anteriores (FRIGON et al., 2009; JUNG, KIM e LEE, 2016; ESCALANTE et al., 2017; CARVALHO; PRAZERES; RIVAS, 2013), o tratamento anaeróbio foi aplicado ao soro de leite, e nesse trabalho apresentamos os dados do tratamento ao efluente gerado após o beneficiamento do soro de leite. Porém, por ser um efluente recente na indústria de laticínios, e por apresentar características distintas do soro de leite e dos demais efluente

de laticínios, as condições de operação como pH, temperatura, tempo de tratamento, carga orgânica aplicada e características da biomassa são fatores que devem ser estudados e controlados para garantir a eficácia do tratamento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA DO EFLUENTE

O efluente empregado para esse estudo é proveniente do processo de beneficiamento do soro de leite de um laticínio da região de Passo Fundo - RS. O soro processado por esse laticínio é o soro doce originário de queijarias da região que produzem queijo muzzarella.

Realizou-se duas coletas do efluente para desenvolver os testes e aplicação do tratamento, sendo a primeira em dezembro de 2018 e a segunda em agosto de 2019. Coletou-se amostras do efluente gerado em cada etapa do processo de beneficiamento do soro, essas amostras foram homogeneizadas em alíquotas iguais, com a finalidade de compor o efluente utilizado para o estudo, o qual posteriormente foi caracterizado.

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Realizou-se a caracterização do efluente, utilizando os métodos analíticos conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Metodologia utilizada para análise do efluente e do lodo.

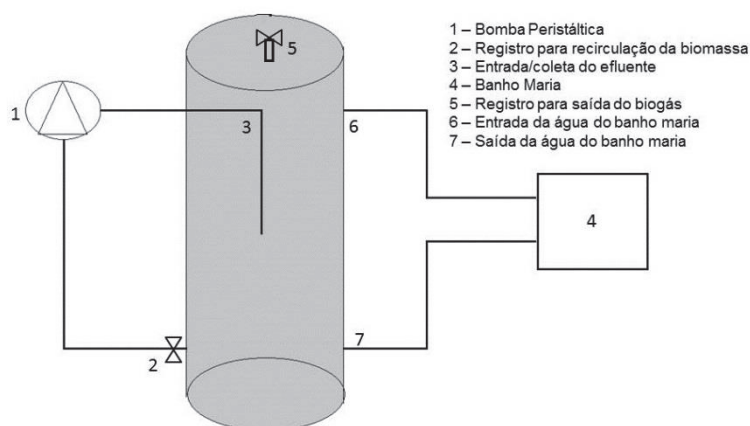
Ensaio	Metodologia
pH	Potenciométrico
Alcalinidade	NBR 13736:11/1996 – Métodos potenciométricos e titulométricos
AGV	Kapp (1984) descrito por Buchauer (1998)
DBO	Titulométrico
DQO	Digestão em refluxo fechado e quantificação fotométrica
Nitrogênio Total	Titulométrico
Nitrogênio Amoniacal	Titulométrico
Fósforo	Quantificação fotométrica
Sólidos Totais	Gravimetria
Sólidos Suspensos	Gravimetria
Lactose	Titulação por Lane-Eynon
Biogás	Cromatografia Gasosa
Lodo/Efluente	FTIR
Lodo	MEV

Fonte: Alpha (2017), Buchauer (1998)

REATOR UTILIZADO PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE

O reator anaeróbio utilizado na pesquisa, o qual segue demonstrado na Figura 01, é de inox, de forma cilíndrica, apresenta 50 cm de altura, 31,7 cm de diâmetro, e capacidade total de 38,6L. Possui três entrada/saída, sendo a superior utilizada para saída do biogás, e as laterais para coletar o efluente e realizar a recirculação da biomassa, esses processos foram desenvolvidos com o auxílio de bomba peristáltica. O reator, em seu interior, possui uma serpentina a qual está acoplada ao banho termostático utilizado para controlar a temperatura do efluente.

Figura 01 - Representação do reator utilizado para o tratamento anaeróbio.



APLICAÇÃO DO TRATAMENTO AO EFLUENTE COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Para aplicação do tratamento anaeróbio, utilizou-se o efluente coletado em agosto de 2019. Primeiramente, verificou-se o pH do efluente bruto, o qual estava abaixo de 6. Dessa forma, elevou-se o pH utilizando solução de NaOH 1mol/L.

Aplicou-se três tratamentos ao efluente, mantendo constante a recirculação da biomassa por 10 vezes ao dia de 15 minutos cada, e variando a temperatura do banho termostático. O tempo de tratamento estabelecido foi de 10 dias. Conforme descrito na Tabela 02:

Tabela 2 Condições operacionais do tratamento do efluente

Tratamento	Temperatura do Banho-maria	Recirculação da Biomassa	Tempo de Tratamento
1	25°C	10 vezes ao dia	10 dias
2	15°C	10 vezes ao dia	10 dias
3	35°C	10 vezes ao dia	10 dias

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Para verificação da estabilidade do reator e eficiência do tratamento, realizou-se o monitoramento do pH, alcalinidade, AGV e DQO do efluente. Após o término de cada tratamento realizou-se a caracterização do efluente, Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa e FTIR do efluente e da biomassa.

A análise quantitativa dos gases foi realizada por cromatografia gasosa, no LEBio/UCS. Os compostos analisados foram dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). As amostras de gás foram analisadas em um equipamento da marca Dani Instruments Spa., modelo Master GC gas chromatograph, provido de detector por condutividade térmica (TCD – Thermal Conductivity Detector).

A coluna capilar utilizada foi da empresa Supelco® Analytical, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme. A coluna é do tipo tubular aberta de camada porosa (PLOT – Porous Layer Open Tubular), produzida em sílica fundida e com fase estacionária 56 composta por peneira molecular de carbono (CMS – Carbon Molecular Sieve).

Para a injeção das amostras de gás foi utilizada uma micro seringa, marca Hamilton™, modelo Gastight®, capacidade 1 mL e agulha removível. A determinação da concentração volumétrica dos compostos foi realizada por meio da Equação 1 (DIETZ, 1967).

$$x_i^j = \frac{A_i^j / FR_i^{TCD}}{\sum_{k=1}^l A_k^j / FR_k^{TCD}}$$

(Equação 1)

sendo:

x_{ij} : fração molar do componente i na amostra j ;

A_{ij} : área do pico referente ao composto i calculada a partir do cromatograma da amostra j [mV·s];

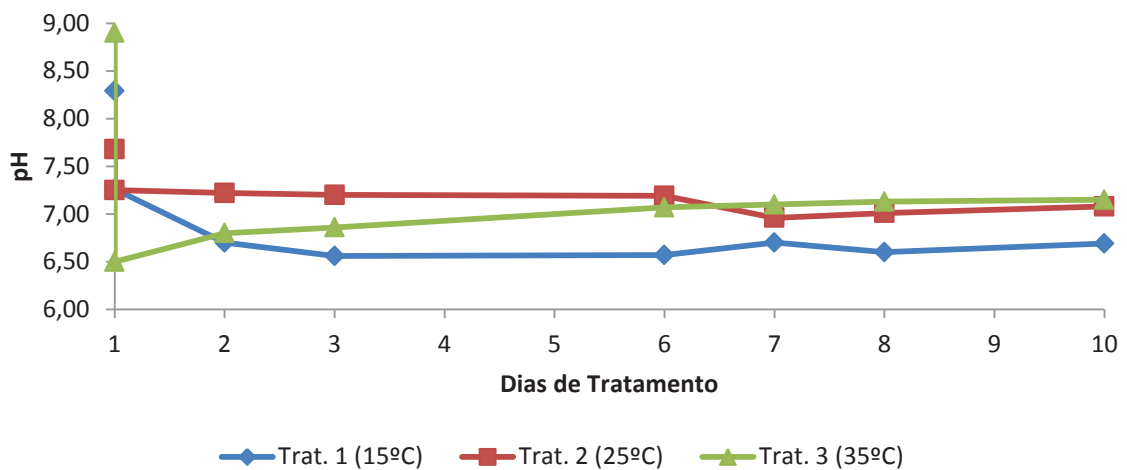
FRiTCD: fator de resposta do componente *i* para o detector TCD, e;
 k: subscrito referente ao número de compostos presentes na amostra *j*.

3 RESULTADOS

3.1.1 VARIAÇÃO DO PH, ALCALINIDADE E AGV DURANTE O TRATAMENTO ANAERÓBIO

Na figura 2 são apresentados dos resultados do monitoramento do pH ao longo dos tratamentos com variação de temperatura.

Figura 2 - Comparação do pH nos tratamentos com variação de temperatura.



Conforme demonstrado na Figura 2, observa-se que a temperatura influenciou nos valores de pH dos tratamentos aplicados, tendo vista que no Tratamento 1 em que foi utilizado a temperatura de 15°C o pH permaneceu abaixo de 7 (média de $6,73 \pm 0,24$) durante todo o período de tratamento do efluente. Já nos Tratamentos 2 (25°) e 3 (35°C) o pH permaneceu na faixa de 7 (média de $7,13 \pm 0,11$ para o tratamento 2 e $6,94 \pm 0,24$ para o tratamento 3), faixa indicada pela literatura como adequada para o desenvolvimento dos microrganismos fermentativos e metanogênicos, consequentemente para maior redução da matéria orgânica e produção de biogás.

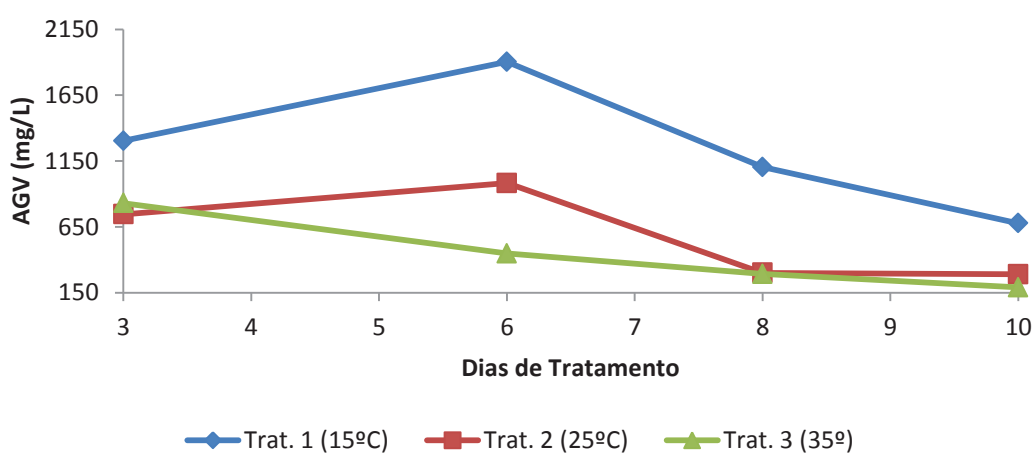
A atividade dos microrganismos é altamente dependente do pH durante o processo de digestão anaeróbia. Por exemplo, os microrganismos metanogênicos têm o melhor desempenho na faixa de pH 7 a 7,8, e a faixa ótima de bactérias acidogênicas é o pH 5 a 7 (XIONG; HASSAN; WANG; DING, 2020).

O pH do Tratamento 3, embora tenha sido adicionado alto (8,89), demorou dias para estabilizar na faixa de 7, pois continha no interior do reator os resquícios do efluente do tratamento 1 (15°C), que foi realizado anteriormente, finalizado em pH 6,79 e elevados AGV.

Nos três tratamentos observa-se que o pH teve uma queda inicial entre o 1 e 2 dia, estabilizando posteriormente. Fato esse também relatado por Comino, Ross e Riggio (2019), onde os autores descrevem que o pH cai rapidamente no início de cada experimento, à medida que a fração facilmente digerível da matéria orgânica era hidrolisada e convertida em ácidos graxos. Após a queda inicial, o pH começa a subir gradualmente à medida que os ácidos graxos foram consumidos pelas bactérias metanogênicas

Na figura 3 é demonstrada a variação dos AGV nos tratamentos 1, 2 e 3 do efluente.

Figura 3 Comparação dos AGV nos tratamentos dos variação de temperatura



O tratamento 1 (15°C), foi o teste que apresentou menor valor de pH, e consequentemente os maiores valores de AGV, tendo em vista que baixos valores de pH estão diretamente relacionados com altas concentrações de AGV, conforme observado na Figura 3. Grandes concentrações de AGV indicam que os microrganismos metanogênicos não estão consumindo os ácidos resultantes da acetogênese na mesma rapidez que são gerados, provocando desequilíbrio no reator.

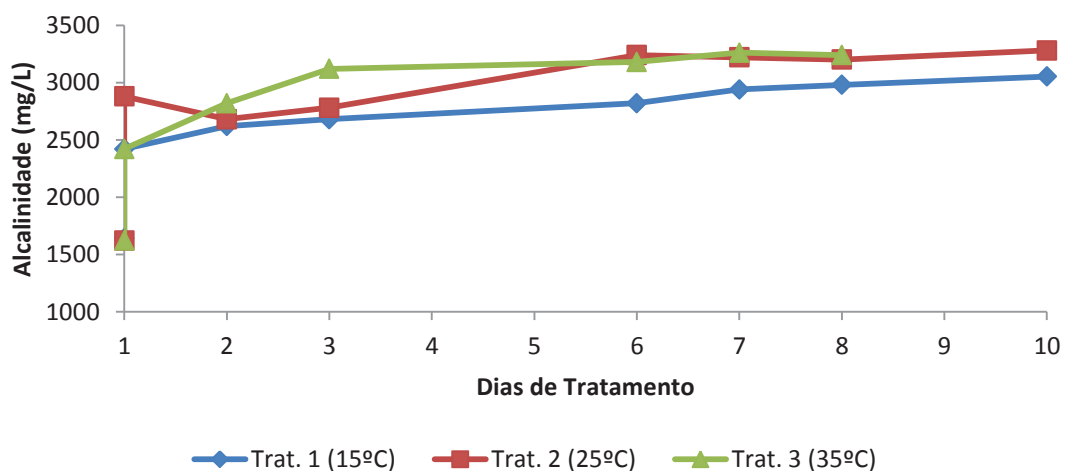
Na Figura 3 verifica-se que para os tratamentos 1 e 2 os AGV aumentaram nos primeiros dias de tratamento e na sequência reduziram. Porém, esse fato diverge para o

Tratamento 3, em que os valores de AGV decrescem no período de tratamento. Para os Tratamentos 1 e 2 a aumento dos AGV foi detectado na análise do 6º dia e provavelmente para o Tratamento 3 essa elevação ocorreu no intervalo dos dias de análises, e dessa forma, não foi computado para elaboração do gráfico representado na Figura 3. Indicando que na temperatura de 35°C os microrganismos metanogênicos converteram os AGV rapidamente.

Segundo Mao et al., (2015) as metanogênicas são bastante sensíveis às variações de temperatura, e se desenvolvem principalmente em temperaturas mesofílicas (30-40°C) e termofílicas (40-70°C). Demonstrando novamente que a variação de temperatura teve influência na estabilidade do reator, ou seja, conforme reduziu-se a temperatura aumentou os valores de AGV. Indicando que no tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite em temperaturas mais elevadas (como as testadas 25 e 35°C), a atividade conjunta de microrganismos anaeróbios é eficiente pois o consumo dos AGV ocorre concomitante a degradação da matéria orgânica.

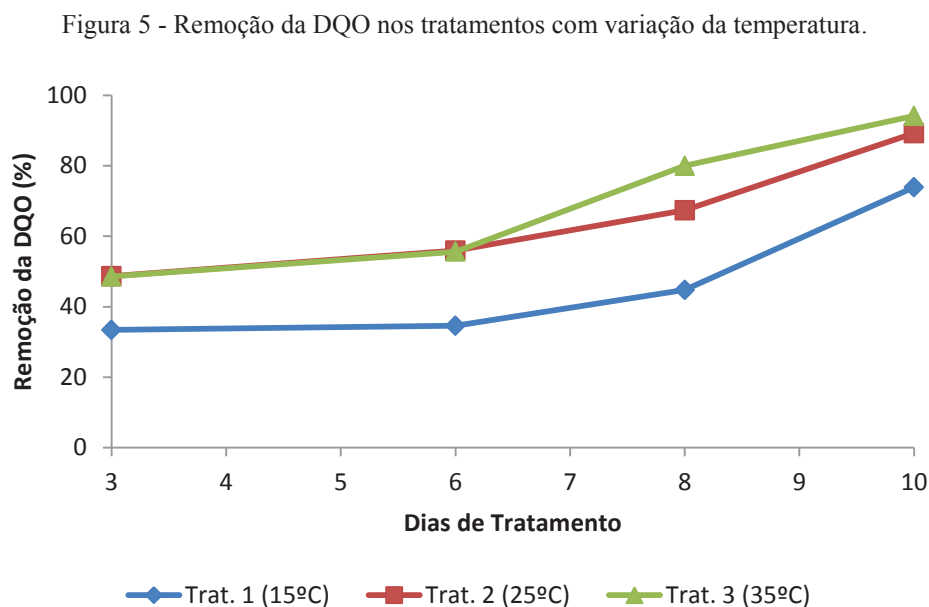
Os ácidos voláteis produzidos durante a biodigestão tendem a reduzir o pH do meio reacional. Essa redução é normalmente combatida pela atividade das arqueas metanogênicas, que também produzem alcalinidade na forma de dióxido de carbono, amônia e bicarbonato (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019, p. 21). A Figura 4 demonstra a variação da alcalinidade durante os tratamentos com variação de temperatura.

Figura 4- Variação da Alcalinidade nos tratamentos com variação da temperatura



3.1.2 REMOÇÃO DE DQO DURANTE O TRATAMENTO ANAERÓBIO

Para os três tratamentos aplicados avaliou-se a remoção da DQO em comparação as diferentes temperaturas utilizadas ao longo dos testes, e os resultados são demonstrados na Figura 5.



Observa-se que o valor de remoção da DQO aumentou conforme a elevação da temperatura dos tratamentos aplicados:

Tratamento 1 (15°C): 73%

Tratamento 2 (25°C): 82%

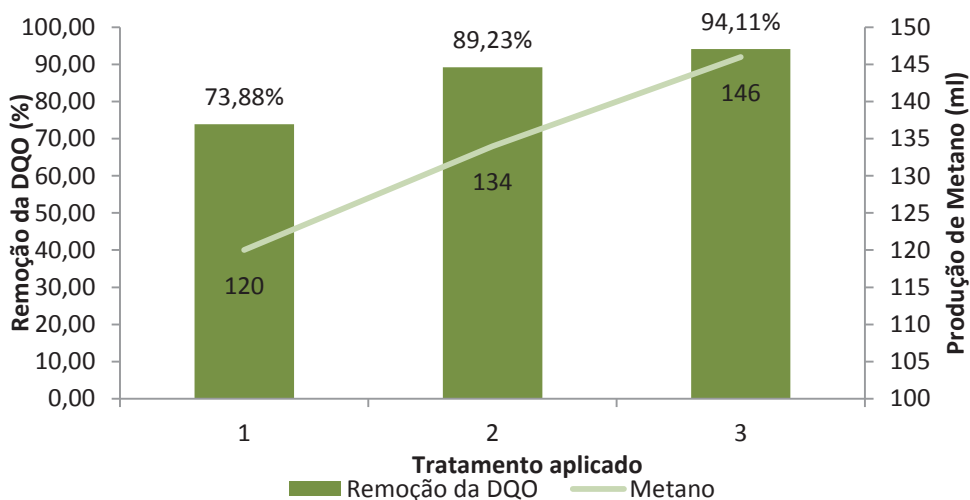
Tratamento 3 (35°C): 94%

O Tratamento 3 obteve maior remoção da DQO, o qual teve menores valores de AGV durante o processo e maior estabilidade do pH, indicando que a temperatura de 35°C é mais favorável para aplicação do tratamento anaeróbico em efluente do beneficiamento do soro de leite. Chernicharo (2007, p. 160), descreve que a atividade biológica é extremamente dependente da temperatura, sendo o processo de degradação comprometido, quando as temperaturas são inferiores a aproximadamente 20°C. Fato observado no Tratamento 1, em que foi trabalhado em 15°C e obteve-se os menores índices de degradação da matéria orgânica.

3.1.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DESLOCAMENTO DE FLUÍDO

A Figura 6 demonstra a produção de biogás, determinada pelo método de deslocamento de fluido em comparação a remoção da DQO nos três tratamentos. Se o reator está trabalhando em equilíbrio, quanto maior a degradação da matéria orgânica em ácidos graxos, maior será a conversão destes em biogás. Por isso, o Tratamento 3 que teve maior remoção de DQO, apresentou maior produção de biogás.

Figura 6 - Relação da remoção de DQO com a produção de biogás.



3.1.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DO BIOGÁS

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise cromatográfica do biogás, coletado do tratamento três (35°C) que apresentou os melhores resultados de degradação da matéria orgânica.

Tabela 3 - Resultados da análise do biogás por cromatografia gasosa.

Concentração de CO ₂	Concentração de CH ₄
0,16	0,82

Sabe-se que o biogás é composto basicamente por CH₄ (50-75%) e CO₂ (25-45%), entretanto, pode conter em sua composição traços de gases e vapores de N₂, H₂O, H₂S e NH₃ (MANERA, 2016).

O dióxido de carbono é um dos constituintes primários do biogás e está presente em elevadas concentrações no decorrer da digestão, contudo, é inerte em termos de

combustão não apresentando poder calorífico (PC). Portanto, a sua presença diminui o teor energético do biogás devido à diluição do metano (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010). Desse modo, para obter resultado satisfatório na produção de biogás estima-se que a produção de metano seja superior a produção de dióxido de carbono.

Conforme demonstrado na Tabela 3, observa-se que o biogás coletado nas condições do tratamento 3 (35°C, recirculação da biomassa de 10x ao dia, por 10 dias) apresentou em média de 82% de metano e 16% de dióxido de carbono. Valores considerados satisfatórios, tendo em vista que a produção de metano foi superior ao dióxido de carbono.

3.1.5

3.1.6 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO

Os resultados da caracterização do efluente após a aplicação do tratamento anaeróbio, seguem demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados da caracterização do efluente após a aplicação dos tratamentos.

Parâmetro	Tratamento 1 (15°C)	Tratamento 2 (25°C)	Tratamento 3 (35°C)
pH	6,79 ^a	7,08 ^b	7,15 ^b
Alcalinidade (mg/L)	3053 ± 11,55 ^a	3280 ± 20 ^a	3287 ± 11,55 ^a
DQO (mg/L)	2188,8 ± 182,40 ^a	896 ± 293,28 ^b	486,40 ± 210,62 ^b
DBO (mg/L)	240 ± 14,14 ^a	84,3 ± 29,79 ^b	80,5 ± 16,26 ^b
Nitrogênio Total (mg/L)	69,20 ± 3,24 ^a	63,59 ± 3,24 ^a	65,46 ± 3,24 ^a
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	53,60 ± 1,51 ^a	70,90 ± 2,80 ^b	56,41 ± 1,50 ^a
Fósforo (mg/L)	90,41 ± 0,21 ^a	95,57 ± 0,22 ^a	93,07 ± 0,22 ^a
Sólidos Totais (mg/L)	8762,85 ± 21,78 ^a	8693,73 ± 16,52 ^b	8733,74 ± 29,67 ^{ab}
Sólidos Suspensos (mg/L)	3200 ± 184,93 ^a	10197,33 ± 1295,06 ^a	4156 ± 780,01 ^a
Lactose	Não detectado	Não detectado	Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.1.7

Conforme relatado anteriormente, o pH foi afetado pela temperatura utilizada no tratamento 1 (15°C) apresentando valores menores, quando comparado aos demais tratamentos.

Aplicando esse tratamento em estações de tratamento de efluente de regiões do sul do Brasil, em que a temperatura ambiente normalmente é baixa, o controle do pH deve ser prioritário, já que em baixas temperaturas detectamos baixos valores de pH, indicando que o reator não está operando em equilíbrio, pois os AGV não foram

consumidos na mesma proporção que foram gerados e isso implica na eficiência do tratamento proposto.

A presença de alcalinidade no efluente tratado indica boa produção de metano e que o efluente tratado deve ser recirculado para a entrada do reator para a economia de alcalinizante.

Tanto a DQO quanto a DBO apresentaram valores menores para o tratamento 3 (35°C), indicando maior remoção da matéria orgânica. Porém os dados estatísticos do teste de Tukey demonstram que os resultados dos tratamento 1 possui diferença significativa para os resultados dos tratamentos 2 e 3, sendo que esses não possuem diferença significativa entre si, indicando que a remoção da matéria orgânica é afetada em baixas temperaturas.

Nos três testes não foram detectados teores de lactose, indicando que a mesma foi consumida durante o processo de tratamento anaeróbio.

3.1.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DO EFLUENTE E DA BIOMASSA

Após a finalização de cada tratamento realizou-se análise de FTIR, no efluente tratado e na biomassa. Os resultados obtidos são demonstrados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 - Análises de FTIR para o efluente antes e após o tratamento anaeróbio. A) Efluente Bruto; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.

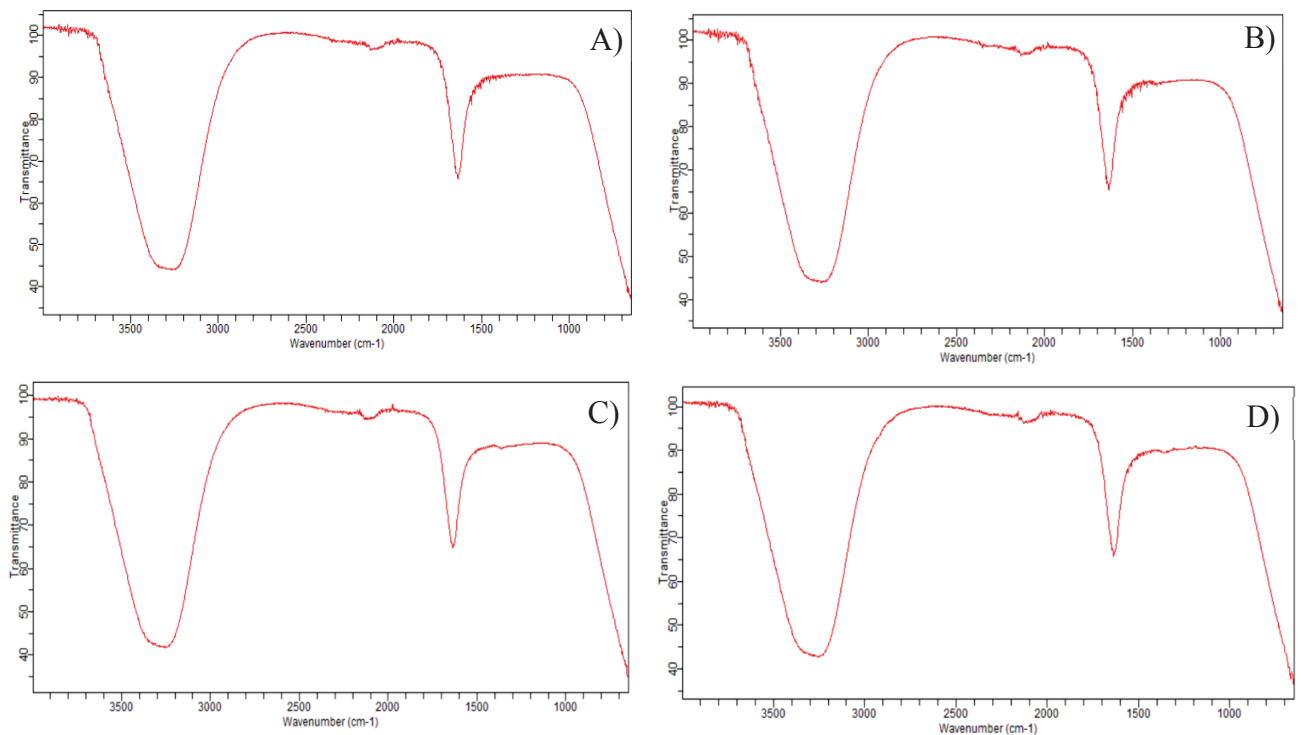
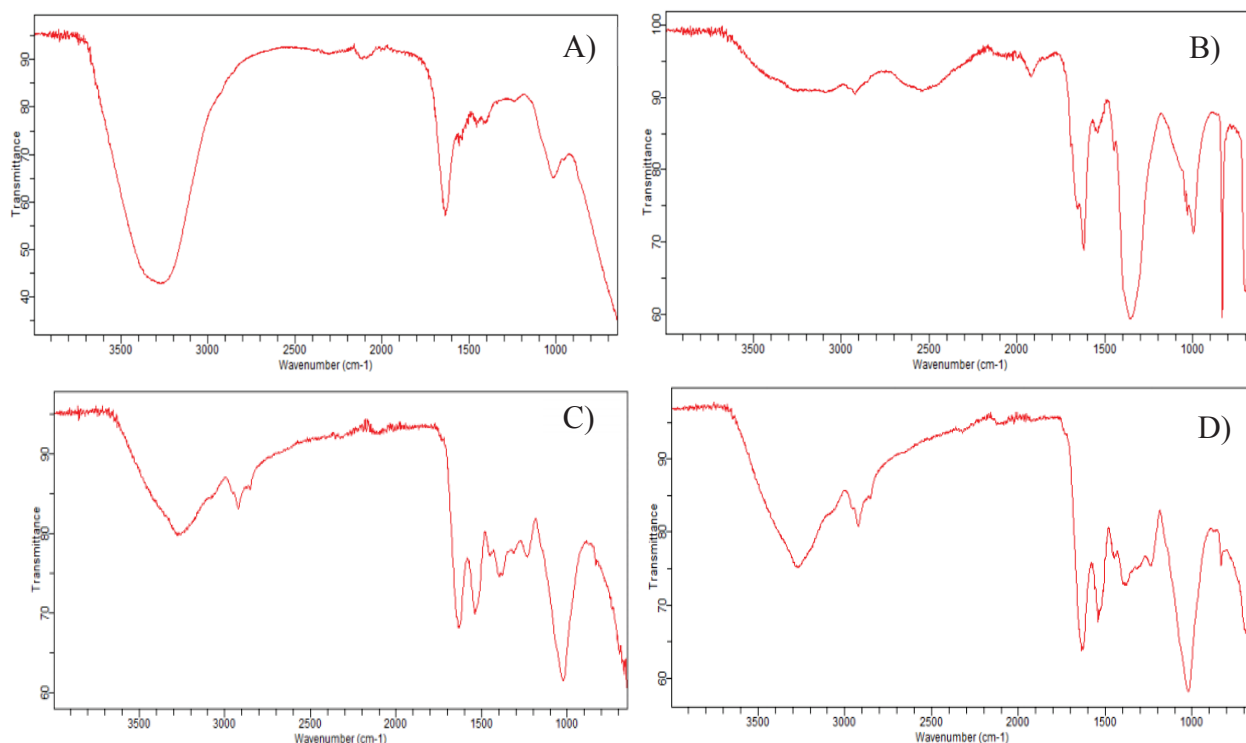


Figura 8 - Análise de FTIR para a Biomassa. A) Após adaptação; B) Tratamento 1; C) Tratamento 2; D) Tratamento 3.



Para as amostras de efluente, os picos de absorção foram semelhantes nas três amostras analisadas.

Uma banda foi identificada em torno de 3400 cm^{-1} , a qual foi associada a ligação O-H para grupos hidroxila, indicando a presença de água na amostra.

O segundo pico identificado em torno de 1600 cm^{-1} , apresenta características originárias de grupamento amida I e II, associadas com a presença de proteínas (MARTÍN-DEL-CAMPO et al., 2007).

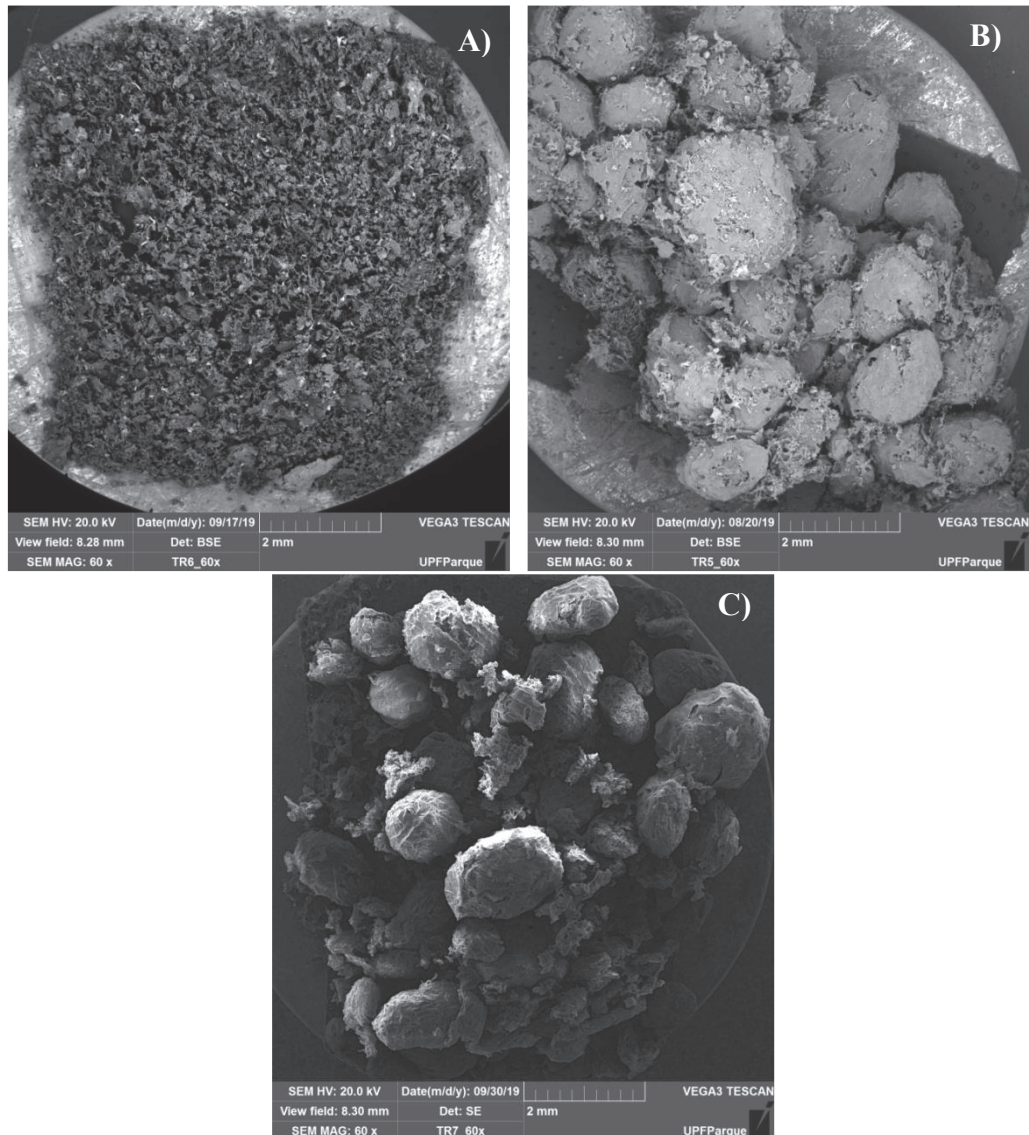
Petit e Puskar (2018) indicam 1535 cm^{-1} para estiramento C N amida II e 1650 a 1666 cm^{-1} para C=O alongamento amida I.

Para as amostras de Biomassa, a Figura 7 A) apresenta uma banda foi identificada em torno de 3400 cm^{-1} , associada a ligação O-H para grupos hidroxila, indicando a presença de água na amostra, o que não se observa para demais amostras das Figuras B), C) e D), tendo em vista que essas amostras, antes da análise de FTIR foram submetidas ao processo de liofilização para remoção da umidade da amostra.

3.1.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises do MEV da biomassa foram realizadas com o objetivo de visualizar as imagens espaciais dos grânulos. Segue na Figuras 9 as imagens do MEV realizadas na biomassa após a digestão anaeróbia.

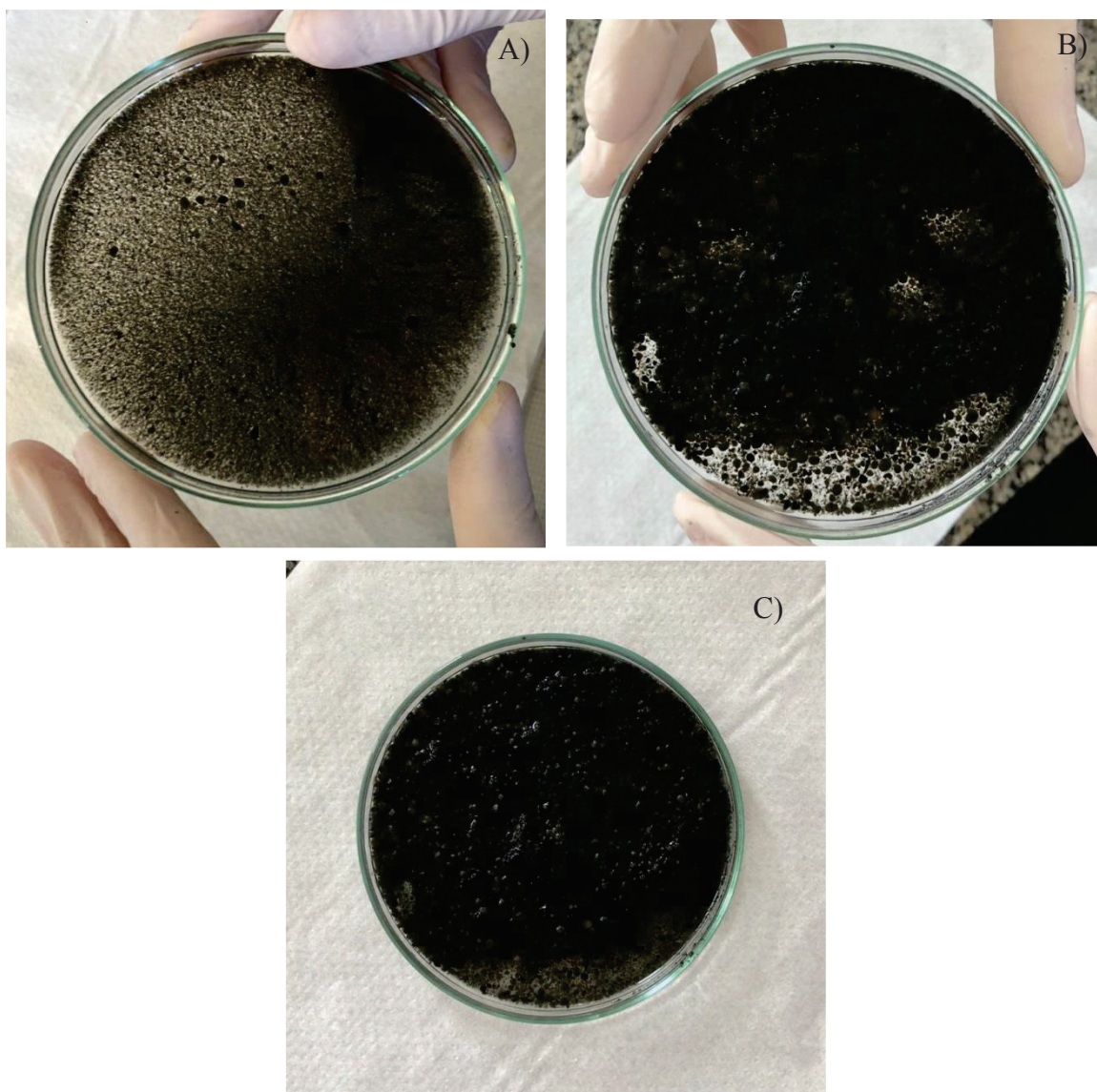
Figura 9 - MEV da Biomassa após finalização dos tratamentos. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.



As figuras 9 B e C, demonstram que a formação dos grânulos da biomassa é em sua maioria de forma esférica. Já a figura 9 A que representa a biomassa após o tratamento do efluente com temperatura de 15°C, não se observa a formação de grânulos na biomassa. A mesma observação é possível de visualizar na Figura 10. Alteração essa

relacionada com a temperatura, indicando que em baixas temperatura houve redução no tamanho dos grânulos da biomassa.

Figura 10 - Imagens da biomassa após aplicação do tratamento. A) Tratamento 1; B) Tratamento 2; C) Tratamento 3.



4 CONCLUSAO

As amostras do efluente do beneficiamento do soro de leite apresentam elevadas concentrações de cargas orgânicas, indicadas pela presença de DQO e DBO. O pH das amostras apresentou variação entre as coletas de dezembro de 2018 e agosto de 2019, fator esse relacionado com as possíveis mudanças na produção da empresa no período

de coleta, e ao fato de que no efluente em estudo, além de soro de leite possui outros produtos utilizados para a realização dos CIP dos equipamentos.

O sistema de tratamento anaeróbio, utilizando reator em batelada, demonstrou ser uma promissora alternativa para o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite, pois além de reduzir a matéria orgânica presente no efluente contribuído para qualidade hídrica do setor, o sistema apresentou boa produção de biogás, o qual pode ser utilizado como fonte de energia renovável.

Concluiu-se que a temperatura possui efeito significativo no tratamento anaeróbio. Tendo em vista, que a remoção da matéria orgânica teve variação conforme a temperatura foi alterada. Sendo que os melhores resultados foram obtidos a 35°C, onde a remoção da DQO foi de 94% e os parâmetros de pH, alcalinidade e AGV mantiveram-se estáveis durante todo o período de tratamento.

Da mesma forma, observou-se que a recirculação da biomassa também possui efeito sobre a eficiência do tratamento anaeróbio, já que proporciona maior contato entre o efluente e a biomassa.

Quanto a produção de biogás, determinada pelo método de deslocamento de fluido, detectou-se que a maior produção de biogás foi registrada no tratamento com maior remoção de DQO. Por meio da análise de cromatografia gasosa, identificou-se a produção de 82% de metano no biogás produzido nas condições experimentais de melhores resultados (35°C, recirculação da biomassa de 10x ao dia pelo período de 10 dias).

Desse modo, pode-se concluir que as condições ótimas de operação para o reator anaeróbio para o tratamento do efluente do beneficiamento do soro de leite é 35°C, recirculação da biomassa de 10 vezes ao dia por 15 min cada pelo período de 10 dias.

5 REFERENCIAS

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G.; FAVRETTO, D. P. C.; HENKEMEIER, M. Ultrafiltração de efluente modelo e efluente industrial de laticínios. **Revista CIATEC – UPF**, v.7 (1), p.1-12, 2015.

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

CHERNICHARO, C. L. **Reatores anaeróbicos**. 2. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 379 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

DERELI, R. K.; ZEE, F. P. V. D.; OZTURK, I. Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance. **Environmental Research**, v. 168, p. 109-117, 2019.

DIETZ, W. A. Response factors for gas chromatographic analyses. **Journal of chromatographic Science**, v. 5, n. 2, p. 68-71, 1967.

DUTRA, J. C. F., RODRIGUES, L. S., SOUSA, S. R., SAMPAIO, R. R., SILVA, I. J. S. Análise do desempenho de reator anaeróbio UASB no tratamento de efluentes de Processamento de pescado. **I Congresso Brasileiro de Microbiologia Agropecuária, Agrícola e Ambiental (CBMAAA)**, UNESP. Campus de Jaboticabal, SP. 2016.

ESCALANTE, H.; CASTRO, L.; AMAYA, M.P.; JAIMES, L. ESTEVES, J. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. **Waste Management**, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>

FRIGON, J. C.; BRETON, J.; BRUNEAU, T.; MOLETTA, R.; GUIOT, S. R. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4156–4163, 2009.

JUNG, H.; KIM, J.; LEE, C. Continuous anaerobic co-digestion of Ulva biomass and cheese whey at varying substrate mixing ratios: Different responses in two reactors with different operating regimes. **Bioresource Technology**. v. 221, p. 366–374, 2016.

KUNZ, A. ; STEINMETZ, R. L. S.; AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019. 209 p.

LEITAO, R. C., HAANDEL, A. C. V., ZEEMAN, G., LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105–1118, 2006.

MANERA, C. **Projeto, construção e avaliação de uma coluna de adsorção Por variação de pressão**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para Obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química. Universidade de Caxias do Sul, 2016.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. **Bioresour Technol**, v. 74, p. 231-239, 2000.

XIONG, J.; HASSAN, M.; WANG, W.; DING, W. Methane enhancement by the co-digestion of soybean straw and farm wastewater under different thermo-chemical pretreatments. **Renewable Energy**, v. 145, p.116-123, 2020.