



**UNICAMP**

Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP

Instituto de Química - IQ

**TESE DE DOUTORADO**

**Tratamento do efluente da indústria de queijos**

**por processos biológicos e químicos**

Edna dos Santos Almeida

Prof. Dr. Nelson E. Durán Caballero

Campinas

Dezembro de 2004

UNICAMP / IQ  
BIBLIOTECA

UNIDADE	I Ch
Nº CHAMADA	J UNICAMP
	AL64t
V	EX
TOMBO BC/	62883
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	1º/10/05
Nº CPD	

Arvid 345134

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

AL64t

Almeida, Edna dos Santos.

Tratamento do efluente da indústria de queijos por processos biológicos e químicos. / Edna dos Santos Almeida. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Soro de queijo. 2. Iodo ativado.  
3. Fermentação. 4. Ozonização. I. Cabalero, Nelson Eduardo Durán. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

À toda minha família, em especial  
à minha mãe D. Benedita,  
dedico este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Nelson Durán pela orientação, estímulo, confiança e profissionalismo no desenvolvimento deste trabalho;
- À profa. Elisa Espósito e seu aluno Georges Sabra pela valiosa colaboração deste projeto;
- Ao Prof. Alexandre Ponezi/CPQBA e ao Lab. de Biomenbranas/Instituto de Biologia, por cederem o microscópio usado;
- À Márcia, à Lívia e à Sandrinha pelo apoio, auxílio e companheirismo no desenvolvimento deste trabalho;
- Aos amigos do Laboratório de Química Biológica Márcia, Priscila, Lívia, Maria, Ana Paula e Andrei, Marcelo, Juliano, Sandrinha, Fátima, Priscyla, Patrícia e Natália pela amizade e convivência neste período;
- Aos meus amigos Telma, Glauce, Joice, Andrea, Sil e Hans, Ane, Miyuki, Clésia, Celeste, Tânia, Marcelo, Herbst,....., pela amizade e incentivo.
- Aos funcionários do IQ pelo suporte técnico ao trabalho;
- Ao Instituto de Química da Unicamp;
- À FAPESP pela concessão da bolsa.

Muitíssimo obrigado.

## CURRICULUM VITAE

**EDNA DOS SANTOS ALMEIDA**

**Data de Nascimento : 09/07/1974**

**Naturalidade: Guaratinguetá – SP**

### I. Formação Acadêmica

- Mestre em Química Analítica pelo Instituto de Química-Unicamp sob a orientação do Prof. Dr. Wilson F. Jardim, Laboratório de Química Ambiental, concluído em dezembro de 2000.
- Bacharel em Química Tecnológica pelo Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista – UNESP, concluído em julho/97.

### II Participação em Reuniões Científicas com Apresentação de Trabalho

#### II. 1. Resumos Publicados em Anais de Congressos

- Cordi, L.; **Almeida, E.S.**; Durán, N.; Protozoários como bioindicadores da qualidade do processo de lodos ativados. *I Seminário Internacional em protozoários emergentes, Campinas/SP, 3 a 5 de novembro, 2004.*
- **Almeida, E.**; Durán, N.; Comparison between the process of activated sludge by batch and continuous system. *Enzymes in the Environment: Activity, Ecology and Applications , Prague, The Czech Republic, de 14a 17 de julho, 2003.*
- Assalin, M.R.; **Almeida, E.S.**; Cordi, L.; Spier, K.F.; Moraes, S.G; Durán, N.; Aplicação de Processos Oxidativos Avançados na Eliminação de Organismos Presentes no Processo de Lodos Ativados. *II Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, Campinas/SP, de 25 a 27 de agosto, 2003.*
- **Almeida, E.S**; Assalin, M.R.; Moraes, S.G.; Durán, N.; Aplicação de um Reator de Fluxo Ascendente em Batelada para Tratamentos de Diferentes Efluentes Industriais pelo Processo de Lodos Ativados. *Encontro Nacional de Microbiologia Ambiental – ENAMA, Rio de Janeiro, RJ, de 24 a 28 de novembro, 2002.*
- Espósito E.; Sabra, G.; **Almeida, E. S.**; Durán, N; Tratamento de efluente de soro de queijo e produção de proteínas microbianas. *VII Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassa – SHEB, de 02 a 05 de dezembro, Maringá, PR, 2002.*
- Espósito E.; Sabra, G.; **Almeida, E. S.**; e Durán, N.; Whey effluent treatment and single cell protein (SCP) production. *Congresso Internacional del Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable, Vina del Mar, Chile, de 28 a 31 de octubre, 2002.*

#### II.2. Trabalhos Publicados em Congressos

- **Almeida, E.**; Assalin, M.R.; Moraes, S.G; Campos, A. H.; Espósito, E.; Durán, N., Treatment of pharmaceutical effluent by ozone and heterogeneous photocatalysis, *Proceeding of REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology – V. II, Madrid, Espanha, pg. 1061, 2004.*

- Lima, P. S.; Cordi, L. ; **Almeida, E. S.**; Assalin, M. R.; Durán, N; Sedimentalidade de lodos ativados : uso de  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  como floculantes; *CD-ROM XI SILUBESA Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal-RN, 28 de abril a 3 de maio, 2004.*
- **Almeida, E. S.**; Espósito E.; Sabra, G.; Durán, N.; Remediação do efluente da industria de queijos usando processo biológico (produção de proteínas celulares) ao processo fisico-químico (ozônio) *CD-ROM do 22 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville-PR, de 14 a 19 de setembro, 2003.*
- **Almeida, E. S.**; Duran, N.; Análise da efetividade do ozônio no pré-tratamento do soro de queijo. *CD-ROM I Fórum das Universidades Públicas Paulistas: Ciência e Tecnologia em Resíduos, São Pedro-SP, de 18 a 20 de maio de 2003.*
- Espósito E., Sabra, G., **Almeida, E. S.**, e Durán, N.; Tratamento de efluente de soro de queijo e produção de proteínas microbianas; *CD-ROM do XIV Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis, SC, de 5 a 8 de agosto, 2003.*
- Cordi, L.; Spier, K. F.; Assalin, M. R.; **Almeida, E. S.**; Moraes, S. G.e Durán, N.; Análise da microbiota do processo de lodo ativado aclimatado com diferentes efluentes industriais. *CD-ROM do XIV Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis- SC, de 5 a 8 de agosto, 2003.*

### **III. Artigos**

- **Almeida, E. S.**; Assalin, M. R.; e Duran, N.; Aplicação do ozônio na remediação de efluentes industriais; *Química Nova, 27, 818, 2004.*
- Assalin, M.R.; **Almeida, E. S.**; Moraes, S. G.; Durán, N.; Application of ozonization process in industrial wastewaters: textile, kraft E<sub>1</sub> and whey effluents; *Environmental Technology, 25, 86, 2004.*
- **Almeida, E. S.**, Assalin, M.R., Durán, N.; Ozonation of pharmaceutic effluents : an effective process for toxicity reduction; *Ozone : Science and Engineering, submetido.*

### **IV. Atividades Discentes**

Participação no Programa de Estágio Docente de Atividade Supervisionada:

- Laboratório de Físico Química - QF 952 (N), no 2<sup>o</sup> sem. 2003. Supervisor: Yuji Takahata, PED II.
- Química Geral - QG 101, no 1<sup>o</sup> sem 2004, Supervisor Celso Bertran, PED II.
- Laboratório de Química Analítica Instrumental - QA 415, no 2<sup>o</sup> sem. 2004. Supervisor: Marco Aurélio Zezzi, PED I.

## RESUMO

### “Tratamento do efluente da indústria de queijos por processos biológicos e químicos”

**Autor :** Edna dos Santos Almeida

**Orientador :** Nelson Durán

**Palavras-chave :** soro de queijo, ozônio, lodo ativado, fermentação.

Neste trabalho foi estudada a utilização de processos biológicos e químicos, bem como a possibilidade de combinação destes processos, para a remoção da carga orgânica do soro de queijo (DQO de 50-80 g L<sup>-1</sup>). O lodo ativado e a fermentação com levedura foram empregados no tratamento biológico deste rejeito. O processo químico estudado foi a ozonização. Realizou-se também um breve estudo do emprego do processo fotocatalítico. A eficiência do tratamento foi determinada em função da remoção de DQO, DBO e COD do efluente.

O tratamento com ozônio foi realizado variando-se a dose de ozônio, o pH e o tempo de tratamento, no entanto, este processo não demonstrou potencial para tratar este efluente. O processo fotocatalítico também não foi eficaz no tratamento do soro de queijo. O tratamento de soro de queijo pelo processo de lodo ativado processo foi eficiente em um tempo relativamente curto para diluições do efluente bruto de até 10 vezes, uma vez que se obteve taxas de remoção da carga orgânica acima de 90 % em todos os ensaios realizados; acima desta ordem de diluição ocorre o intumescimento do lodo ativado, o qual compromete o tratamento. O processo fermentativo empregando a levedura *K. marxianus* mostrou-se como uma boa alternativa para o tratamento do soro de queijo, atingindo taxas de remoção da DQO do efluente bruto de cerca de 84 % . O processo combinado fermentação/lodo ativado foi o que apresentou o melhor resultado, pois o tratamento pelo processo fermentativo reduz consideravelmente a carga orgânica do soro de queijo, e a remoção da carga orgânica do efluente fermentado diluído cerca 5 vezes (DQO 3610,1 mg L<sup>-1</sup>) foi 94,9 %.

## ABSTRACT

### “Treatments of whey effluent by biological and chemical processes”

**Author:** Edna dos Santos Almeida

**Supervisor:** Nelson Duran

**Keywords:** whey, ozone, activated sludge, fermentation.

The aim of this work was to study biological and chemical processes for the removal of organic matter (COD 50-80 g L<sup>-1</sup>) in whey. The potential use of combined biological and chemical processes was evaluated. Activated sludge and fermentation were used in the biological treatment of whey. The chemical process studied was ozonation and an exploratory assay of photocatalytical treatment was carried out. The efficiencies of the treatments were evaluated in function of the chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD) and dissolved organic carbon (DOC) removals.

Ozone treatment was carried out in different ozone doses, pHs and treatment times. However, this process did not demonstrate potential to treat this effluent. The photocatalytical process was also inefficient. The activated sludge process was efficient for the crude effluent diluted 10 times, with organic matter removal higher than 90% in all experiments; at higher dilution rates, the bulking of activated sludge was observed. Fermentative process using the yeast *K. marxianus* was shown to be a good alternative for the whey treatment, and reached crude effluent DQO removal of approximately 84%. The combined process fermentation/activated sludge showed good results for the whey treatment, because the fermentation process strongly reduces the organic matter of whey and the removal of organic matter in fermented effluent diluted 5 times (COD 3610.1 mg L<sup>-1</sup>) was 94,9 %.

## ÍNDICE

<b>Lista das abreviações</b> .....	xii
<b>Lista das Tabelas</b> .....	xiii
<b>Lista das Figuras</b> .....	xv
<b>I. Introdução</b> .....	1
I.1. A problemática da geração de soro de queijo no Brasil.....	2
I.2. Tratamento com lodo ativado.....	4
I.2.1. Microrganismos presentes no sistema de lodo ativado.....	6
I.2.2. Lodo ativado – convencional.....	8
I.2.3. Lodo ativado – batelada.....	9
I.3. Tratamento com ozônio.....	10
I.4. Tratamento fermentativo com levedura.....	15
I.4. Tratamento por fotocatalise.....	16
I.5. Tratamentos combinados.....	18
<b>II. Objetivos</b> .....	20
II. Objetivo geral.....	20
III. Objetivos específicos.....	20
<b>III. Parte Experimental</b> .....	21
III.1. Parâmetros analíticos.....	21
III. 1.1. Análise de DQO (APHA 5220C, 1995).....	21
III. 1.2. Análise de DBO (APHA 5210 B, 1995).....	22
III. 1.3. Análise de Nitrogênio Total (APHA 4500 N, 1995).....	22
III. 1.4. Análise de TOC e DOC (APHA 5310 B, 1995).....	22
III. 1.5. Análise de Fósforo (APHA 4500 P, 1995).....	23
III.1.6. Determinação de lactose (Lanara,1981).....	23
III.2. Tratamento com ozônio.....	24
III.3. Tratamento fotocatalítico.....	25
III.4. Tratamento com lodo ativado.....	26
III.4.1. Monitoramento do processo de lodo ativado.....	27

III.4.1.1. Determinação de sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV).....	27
III.4.1.2. Determinação do índice volumétrico do lodo.....	28
III. 4.1.3. Determinação de pH e OD (oxigênio dissolvido).....	29
III.4.1.4. Avaliação da microbiota do lodo ativado.....	29
III.4.2. Tratamento do soro de queijo.....	29
III.4. Tratamento fermentativo com levedura.....	30
III.5. Tratamentos combinados.....	31
<b>IV. Resultados e discussões.....</b>	<b>33</b>
IV.1. Características físico-químicas do soro de queijo.....	33
IV.2. Tratamento com ozônio.....	33
IV.3 Tratamento pelo processo fotocatalítico.....	37
IV.4. Tratamento com lodo ativado.....	38
IV.4.1. Aclimação do lodo ativado.....	38
V.4.2. Tratamento do soro.....	42
IV.5. Tratamento fermentativo com levedura.....	49
IV.6. Tratamentos combinados.....	51
IV.6.1. Tratamentos combinado: levedura/lodo ativado.....	51
IV.6.2. Tratamentos combinado: levedura/ozônio.....	53
IV.6.3. Tratamentos combinado: lodo ativado/ozônio.....	55
IV.6. 3. Tratamentos combinado: fermentação/fotocatálise.....	57
V. Conclusões.....	59
VI. Perspectivas futuras.....	61
VII. Referências bibliográficas.....	62
ANEXO I.....	66
ANEXO II.....	67

## LISTA DAS ABREVIações

ABIQ – Associação Brasileira das Indústrias Produtoras de Queijos

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ETA - Estação de Tratamento de Águas

ETE - Estação de Tratamento de Esgotos

IVL – índice volumétrico do lodo

O<sub>3</sub> – Ozônio

Sabesp - Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo

SCP - Single Cell protein (proteínas unicelulares)

SS - Sólidos Suspensos no reator de lodo ativado

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis no reator de lodo ativado

TRH – tempo de retenção hidráulico

Θ – idade do lodo ou tempo de residência celular

## LISTA DAS TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Resultados das análises realizadas nas amostras de soro de queijo.....	33
<b>Tabela 2:</b> Dados dos ensaios de tratamento do soro de queijo com ozônio.....	34
<b>Tabela 3:</b> Dados da quantidade de ozônio produzido e consumido nos ensaios de tratamento do soro de queijo.....	35
<b>Tabela 4:</b> Resultados do tratamento do soro de queijo pelo processo fotocatalítico.....	37
<b>Tabela 5:</b> Valores de SS e IVL para o lodo aclimatado.....	39
<b>Tabela 6:</b> Presença da microbiota no início e no final do processo de aclimação.....	39
<b>Tabela 7:</b> Dados do tratamento do soro diluído 100 X pelo lodo ativado em diferentes tempos de retenção hidráulico.....	43
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros analisados para o sistema de lodo aclimatado com soro diluído 100 X.....	43
<b>Tabela 9:</b> Dados do tratamento do soro diluído 50 X pelo lodo ativado em diferentes tempos de retenção hidráulico.....	44
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros analisados para o lodo aclimatado com o soro diluído 50X.....	44
<b>Tabela 11:</b> Dados do tratamento do soro diluído 25 X pelo lodo ativado no TRH de 24 h.....	45
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros analisados para o lodo aclimatado com o soro diluído 25 X.....	46
<b>Tabela 13:</b> Dados do tratamento do soro diluído 10 X no TRH de 36 h.....	46
<b>Tabela 14:</b> Parâmetros analisados para o lodo aclimatado com o soro diluído 10 X.....	47
<b>Tabela 15:</b> Redução da DQO do soro com o tratamento com a levedura <i>k. marxianus</i> .....	50
<b>Tabela 16:</b> Suplementos adicionados ao soro de leite.....	51

<b>Tabela 17:</b> Dados dos ensaios de tratamento do resíduo fermentado com a levedura pelo processo de lodo ativado.....	52
<b>Tabela 18:</b> Dados dos ensaios de pós-tratamento do soro de queijo com ozônio.....	56
<b>Tabela 19:</b> Redução da DQO do rejeito fermentado com o tratamento fotocatalítico.....	58
<b>Tabela 20:</b> Produção de queijos no Brasil em toneladas sob inspeção federal.....	66
<b>Tabela 21:</b> Aminoácidos encontrados na proteína microbiana produzida a partir do soro de queijo.....	67

## LISTA DAS FIGURAS

<b>Figura 1</b> : Diagrama esquemático das unidades do processo convencional...	8
<b>Figura 2</b> : Ciclos de operação intermitente.....	9
<b>Figura 3</b> : Esquema de produção do ozônio por efeito corona.....	11
<b>Figura 4</b> : Ozonização de Criegee na presença e ausência de água.....	13
<b>Figura 5</b> : Exemplos de ozonização de nucleófilos.....	13
<b>Figura 6</b> : Reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	14
<b>Figura 7</b> : Diagrama esquemático do mecanismo de fotocatalise.....	17
<b>Figura 8</b> : Diagrama esquemático do sistema de ozonização, com vista frontal (A) e lateral (B).....	25
<b>Figura 9</b> : Esquema do reator fotocatalítico.....	25
<b>Figura 10</b> : Reator de lodo ativado contínuo em escala de laboratório.....	26
<b>Figura 11</b> : Ensaio de fermentação com a levedura <i>K. marxianus</i> .....	31
<b>Figura 12</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 1.....	35
<b>Figura 13</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 2.....	36
<b>Figura 14</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 3.....	36
<b>Figura 15</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 4.....	37
<b>Figura 16</b> :Micrometazoários encontrados no lodo ativado (aumento de 200 vezes).....	40
<b>Figura 17</b> : Fotos ilustrativas de alguns protozoários encontrados no lodo ativado (aumento de 400 vezes).....	41
<b>Figura 18</b> : Foto ilustrativa dos flocos do lodo ativado aclimatado com o soro de queijo (aumento de 200 vezes).....	42
<b>Figura 19</b> : Foto do lodo com excesso de filamentos (contraste de fase, aumento de 200 vezes).....	47
<b>Figura 20</b> : Foto do lodo em boas condições (contraste de fase, aumento de 200 vezes).....	48
<b>Figura 21</b> : Redução da DQO do soro com os tratamentos empregados.....	54
<b>Figura 22</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio a pH 6.....	54
<b>Figura 23</b> : Concentração de ozônio versus tempo no ensaio a pH 10.....	55

<b>Figura 24:</b> Consumo de ozônio no ensaio lodo / ozônio 1.....	56
<b>Figura 25 :</b> Consumo de ozônio no ensaio lodo / ozônio 2.....	57

## I. Introdução

O crescente desenvolvimento industrial das últimas décadas tem gerado efluentes potencialmente poluidores dos corpos aquáticos devido às suas características físicas, como cor, odor e temperatura, e químicas, relativa à presença de compostos orgânicos ou inorgânicos que podem ser tóxicos ou refratários a microbiota presente nos rios e lagos. Aliado a essas características tem-se a grande quantidade de efluentes gerados diariamente pelos processos produtivos na fabricação dos mais diversos produtos considerados indispensáveis na sociedade moderna.

Por outro lado, tem havido uma preocupação e conscientização cada vez maior com relação aos problemas ambientais associados às atividades industriais, de maneira que os órgãos ambientais das esferas federais, estaduais e municipais têm procurado fazer cumprir as leis de controle de emissão de poluentes (que aliás tem se tornado cada vez mais restritivas) pelas indústrias, e estas, por sua vez vêm buscando alternativas para se adequar às normas impostas pela legislação ambiental.

Desta forma, a contaminação dos corpos aquáticos tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna, visto que a água é um bem essencial a toda população humana. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado atribuído a este bem e à cobrança pelo uso da água previsto pela nossa legislação. Além disso, tem-se uma previsão alarmante feita pela Sabesp (Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo) para esse século, que estima que em 2010 a demanda da água será superior à capacidade hídrica dos mananciais da região (Kunz *et al.*, 2002).

Sendo assim, o tratamento de efluentes industriais se coloca com um tema que demanda pesquisas de forma a ter-se uma gama de informações com relação às melhores tecnologias a serem aplicadas para cada tipo de efluente, levando em conta o tempo de tratamento, o custo e o volume a ser tratado.

Dentro deste contexto, o efluente gerado no processo de fabricação de queijos, o soro de queijo, pode ser considerado extremamente problemático, pois, apesar de não apresentar compostos tóxicos e não biodegradáveis, possui uma altíssima carga orgânica e é gerado em grandes quantidades (Sabra, 2004). Devido às suas

características nutricionais, este rejeito poderia ser reaproveitado. No entanto, em nosso país (onde o soro de queijo é produzido em pequenas e médias empresas, e geralmente não há investimentos nem interesse no reaproveitamento), o soro vem sendo descartado em corpos aquáticos e solos, causando muitos danos a estes ecossistemas. Sendo assim, é preciso encontrar soluções viáveis para a disposição deste efluente.

Atualmente, tem-se muitas opções para o tratamento de efluentes, como processos químicos, físicos e biológicos. Os processos físicos envolvem, em geral, etapas de separação, como filtração, ultrafiltração, microfiltração, floculação, sendo que estes fazem a transferência de fases dos compostos presentes nos efluentes. Já os processos químicos, como ozonização e fotocátalise por exemplo, reagem com estes compostos, sendo capazes de degradá-los. Os processos biológicos utilizam microrganismos, que por mecanismos oxidativos ou fermentativos, catabolizam os compostos presentes nos efluentes. Uma outra possibilidade seria combinar diferentes processos de tratamento, de forma a se obter uma melhoria na qualidade do efluente final com menores tempos e custos de tratamento (Freire, 2002).

Neste trabalho estudou-se o tratamento do soro de queijo, com o objetivo de reduzir a carga orgânica deste rejeito e minimizar o impacto causado por este efluente. Para isso foram empregados os processos biológicos: lodo ativado e fermentação com levedura, e o processo químico, ozonização, além da combinação destes processos. Realizou-se também um breve estudo do emprego do processo fotocatalítico como alternativa no tratamento deste rejeito no intuito de especular sobre a possibilidade de emprego deste processo no tratamento do soro de queijo.

### 1.1. A problemática da geração do soro de queijo no Brasil

No Brasil o consumo anual de queijos é de 2,3 kg *per capita*. Esse valor vem crescendo nos últimos anos, mas ainda é baixo quando comparado ao da Argentina ou de países europeus. O Estado de Minas Gerais é o maior produtor brasileiro de queijos e responde pela metade do consumo nacional. A maior parte desta produção é feita em pequenas e médias queijarias. Em algumas regiões do estado, o setor queijeiro

emprega cerca de 30 famílias de pequenos produtores rurais e movimentam mensalmente algo em torno de 10 milhões de reais. Dados de 2001 indicam que cerca de 60 % da produção leiteira no Brasil é destinada à fabricação de queijos. Estes dados ilustram bem a importância econômica deste setor industrial (Perry, 2004).

Segundo dados da ABIQ, Associação Brasileira das Indústrias Produtoras de Queijos, a produção anual de queijos na última década aumentou expressivamente, passando de cerca de 194 mil toneladas no início dos anos 90 para 488 mil toneladas no ano de 2002\* (ver ANEXO I), sendo contabilizados somente os estabelecimentos sob inspeção federal, contudo existe uma grande quantidade de leite que é processado na informalidade tornando estes números ainda maiores. Considerando-se que para produzir 1 kg de queijo gera-se de 9 L de soro de queijo (González-Sizo, 1996), tem-se que somente no ano de 2002 foram gerados 4,4 bilhões de litros de soro de queijo.

O soro de queijo é o líquido remanescente da precipitação e remoção da gordura e da caseína do leite. Este subproduto representa 85-95 % do volume de leite e retém cerca de 55 % dos nutrientes deste, contendo cerca 4-5 % de lactose, 0,6-0,8 % de proteínas, 0,03-0,01 % de gordura, 0,5-0,8 % de minerais e 0,2-0,8 % de ácido láctico (Révillion *et al.*, 2000; Hossein *et al.*, 2003).

Devido às suas características nutricionais, este subproduto da fabricação de queijos pode ser reaproveitado, sendo utilizado como alimento para suínos na sua forma bruta ou processado em pó gerando produtos de maior valor agregado. No entanto, o elevado custo para a desidratação do soro limita sua adoção como prática comum, sendo a maior parte incorporada às águas residuais dos laticínios (Révillion *et al.*, 2000).

Com o uso da tecnologia de membrana associada a técnicas como osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, "spray drying" e cristalização, pode-se produzir: o concentrado de proteínas do soro (WCP, "whey protein concentrates"), o soro em pó e a lactose, que podem servir como ingredientes para sorvetes, molhos, temperos de saladas, sopas, produtos de padaria, comida industrializada para bebês, alimentos "diet", etc (Papachristou e Lafazanis, 1997; Bickers e Bhamidimarri, 1998).

---

\* dados fornecidos pela ABIQ.

O soro pode ser ainda utilizado como substrato em processos de bioconversão com microrganismos (como *Candida krusei*, *Kluveromyces fragilis*, *Kluveromyces lactis* e *Torulopsis cremoris*) para produzir biomassa microbiana (SCP "single cell protein") e metabólitos como álcool, aldeídos, ésteres (Bainotti *et al.*, 1987; Mawson, 1994, González-Sizo, 1996; Cristiani-Urbina *et al.*, 2000).

Mesmo nos Estados Unidos da América e Canadá, cuja produção anual de soro de queijo está estimada em 24 e 1,7 milhões de toneladas, respectivamente, pouco mais da metade do soro de queijo produzido é reaproveitado, cerca de 17% é encaminhado a estações de tratamento, e 26 % é disposto no solo (Ghaly *et al.*, 2004).

No Brasil, as indústrias produtoras de queijo em geral são de pequeno porte, não possuindo meios econômicos ou tecnologia disponível para o reaproveitamento do soro de queijo. Neste caso, este rejeito pode ser considerado um poluente extremamente problemático, devido à sua elevada carga orgânica e grande volume gerado, devendo ser tratado antes de ser descartado. Isto porque o soro possui DQO (demanda química de oxigênio) de 50-80 g L<sup>-1</sup> e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) de 30-60 g L<sup>-1</sup>, sendo este valor cerca de 100 vezes maior que a carga orgânica presente no esgoto doméstico. Sua descarga em cursos d'água pode provocar a destruição da fauna e da flora por ser um rejeito sujeito à rápida degradação por microrganismos (Florentino *et al.*, 2004), além de ocasionar problemas às estações de tratamento de esgotos e alterar a estrutura físico-química do solo reduzindo sua produtividade (Cristiani-Urbina *et al.*, 2000).

Neste contexto, estudos da aplicação de processos biológicos e químicos para o tratamento do soro de leite, que vêm sendo lançado no ambiente, vão de encontro com a necessidade de propostas para solucionar a problemática de disposição do soro pelas indústrias queijeiras.

## 1.2. Tratamento com Lodo Ativado

O processo de lodo ativado foi desenvolvido na Inglaterra em 1914 e é a tecnologia mais comumente utilizada para o tratamento biológico de água residual industriais e domésticas, sendo empregado em situações em que são necessários

reduzidos requisitos de área e uma elevada qualidade do efluente (Von Sperling, 1997; Martins *et al.*, 2004).

O lodo ativado pode ser definido como um sistema no qual uma massa biológica, que cresce e flocula, é continuamente circulada e colocada em contato com a matéria orgânica do despejo líquido afluente ao sistema, na presença de oxigênio. Este processo é composto basicamente por uma unidade denominada tanque de aeração ou oxigenação, por uma unidade de decantação e por um dispositivo de recirculação da biomassa. No tanque de aeração, ocorrem as reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica, e em determinadas condições, da matéria nitrogenada e de fosfato. No decantador ou clarificador ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente saia clarificado. Os sólidos sedimentados no fundo do decantador são recirculados para o reator, aumentando a concentração da biomassa no mesmo, o que é responsável pela elevada eficiência do sistema. A biomassa consegue ser facilmente separada no decantador devido à sua propriedade de floccular (Sobrinho, 1983; Von Sperling, 1997).

A unidade de massa das células constituintes dos flocos do lodo ativado é normalmente expressa em termos de sólidos em suspensão (SS), uma vez que a biomassa é constituída de sólidos que ficam suspensos no reator. A sedimentação destes sólidos é determinada através do índice volumétrico do lodo (IVL), que é o volume ocupado por um grama de lodo após decantação de 30 minutos (Von Sperling, 1997).

Alguns fatores operacionais como o fator de carga aplicada ao sistema ou relação alimento/microrganismo ( $A/M$ ), o tempo de retenção hidráulico e a idade do lodo, provocam mudanças na sedimentação dos flocos e na quantidade e diversidade dos organismos presentes na biomassa do lodo ativado, influenciando na eficácia do processo. O fator de carga ou  $A/M$  baseia-se no conceito de que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microrganismos está relacionada com a eficiência do sistema. O tempo de retenção hidráulico está relacionado com o tempo médio em que o efluente a ser tratado permanece no reator. A idade do lodo ou tempo de residência celular é um parâmetro importante para o processo de tratamento com lodo ativado, visto que expressa o tempo médio de

permanência da biomassa no reator em dias (Von Sperling, 1997).

Com relação aos modos de operação do processo de lodos ativados, tem-se o de fluxo contínuo e o de fluxo intermitente ou batelada. O processo convencional, mais comumente empregado, é o contínuo. Há ainda o semi-contínuo, quando se tem vários reatores em batelada operando em paralelo, e cada um deles em um estágio diferente de operação (Hopkins *et al.*, 2001).

### 1.2.1. Microrganismos presentes no sistema de lodo ativado

A diversidade da comunidade biológica encontrada na biomassa que constitui os flocos do lodo ativado é muito grande, contendo muitas espécies de bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários. Esta biomassa é constituída em sua maior parte por uma população mista de bactérias, que são as principais responsáveis pela degradação aeróbia da matéria orgânica presente nos efluentes, agregada sob a forma de flocos biologicamente ativos, de onde vem o nome lodo ativado (Sobrinho, 1983; Martins *et al.*, 2004).

Esta população mista não está em crescimento sincronizado, enquanto uma parte delas se encontra na fase exponencial de crescimento, outra parte acha-se na fase estacionária, e uma terceira na fase de declínio. Dependendo das condições de operação, é possível manter uma parcela maior de bactérias nestas duas últimas fases, ou seja, na fase endógena, que é importante para o processo, pois é nesta fase que ocorre a diminuição da biomassa devido ao metabolismo endógeno e também porque é nesta fase que ocorre a floculação bacteriana (Vazóller *et al.*, 1989).

O floco do lodo ativado é constituído por fragmentos orgânicos não-digeridos, por uma fração inorgânica, por células mortas e, principalmente, por uma grande variedade de bactérias. As bactérias dos gêneros *Pseudomonas*, *Achnobacter*, *Flavobacterium*, *Citromonas*, *Zooglea*, e as bactérias filamentosas *Nocardia sp*, *Sphaerotilus natans*, *Microthrix Parvicella*, *Thiothrix*, foram encontradas em sistemas de lodo ativado empregados no tratamento de efluente doméstico. A estrutura do floco é subdivida em dois níveis: macroestrutura, constituída por bactérias filamentosas, sendo considerado o esqueleto do floco, e microestrutura, composta por agregados de células

(CETESB, 2000).

Apesar das bactérias filamentosas terem grande importância na estrutura do floco, seu crescimento deve ser limitado, pois quando ocorrem em excesso, não permitem a sedimentação do lodo, resultando num fenômeno conhecido como intumescimento filamentoso ou "bulking", e quando ocorrem em pouca quantidade, observa-se uma má sedimentabilidade devido à formação de flocos pequenos e dispersos (Sobrinho, 1983; CETESB, 2000).

Os fungos não são habitantes freqüentes em lodos ativados, contudo, sua presença pode ser estimulada quando prevalecerem certas condições como baixos valores de pH, presença de grande quantidade de carboidratos e deficiência de nutrientes. Os fungos são tão eficientes na degradação da matéria orgânica quanto as bactérias, contudo, por serem filamentosos, podem levar ao intumescimento filamentoso quando presentes em grandes quantidades (Sobrinho, 1983).

Os protozoários e micrometazoários alimentam-se de bactérias, outros protozoários ou de matéria orgânica solúvel e particulada do efluente e podem atuar como polidores do sistema de lodos ativados.

Os protozoários encontrados nos sistemas de lodos ativados se subdividem em ciliados (livre-natantes, predadores de flocos e fixos ou pedunculados), flagelados (fitoflagelados e zooflagelados) e rizópodes (ver Figuras 16 e 17). Os micrometazoários são classificados em rotíferos, anelídeos, nemátodas e tardígrados (CETESB, 2000).

A presença de protozoários e de micrometazoários vêm sendo usadas há anos como parâmetro indicador da qualidade das condições de depuração, desempenhando o papel de bioindicadores do processo, pois são susceptíveis às múltiplas influências, como por exemplo, a natureza do despejo, pH, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, demanda química de oxigênio, etc. Além disso, podem ser identificados com bastante facilidade, ao contrário das bactérias, cuja identificação é lenta e bastante onerosa. Um bom desempenho do sistema ocorre quando há equilíbrio entre ciliados livre-natantes, predadores de flocos e rotíferos. Desta forma, a predominância de ciliados pedunculados e livres é indicativa de boas condições de depuração da matéria orgânica. A predominância de flagelados, amebas e ciliados livre-natantes está relacionada com altas relações de A/M (alimento/microrganismo). A predominância de

*Vorticella microstoma* (ciliado pedunculado) com concomitante baixa concentração de ciliados livres indicam que o efluente é de má qualidade. A predominância de pequenos flagelados ou de pequenos ciliados livre-natantes indica um fraco desempenho do processo que pode ser causado por deficiência de aeração ou por choques devido à sobrecarga de substrato (Vazóller *et al.*, 1989; CETESB, 2000).

## 1. 2. 2. Lodo ativado – sistema convencional

O processo convencional que consiste de uma unidade de reação e reciclo interno, seguido por uma unidade de sedimentação de lodo, sendo que parte deste retorna ao sistema e parte é descartada (Figura 1).

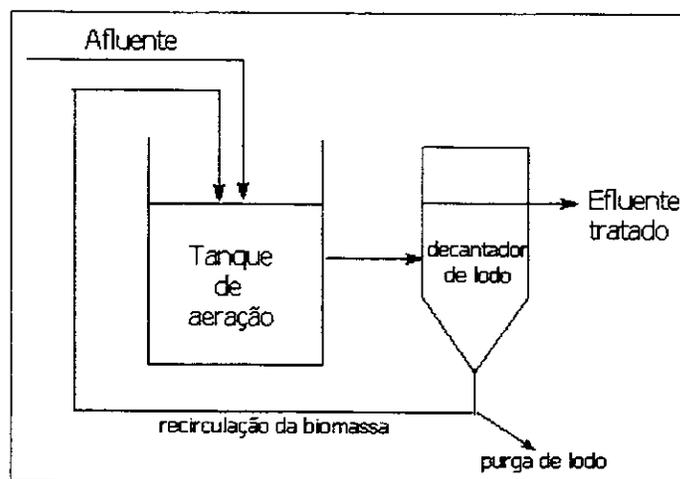


Figura 1 : Diagrama esquemático das unidades do processo convencional

No processo convencional o tanque de aeração (reator) pode ser precedido de um decantador primário, de maneira a eliminar uma parte dos resíduos em suspensão. O efluente do tanque de aeração é encaminhado a uma unidade de sedimentação (denominado decantador secundário). A biomassa sedimentada no decantador secundário é recirculada, retornando ao tanque de aeração. Parte desta biomassa é periodicamente descartada (purga de lodo) e encaminhada ao processo de tratamento de lodos.

O processo contínuo é amplamente utilizado, há várias décadas, em plantas de tratamento de esgotos municipais para o tratamento de rejeitos domésticos, sendo também empregado para o tratamento de diversos efluentes industriais. No tratamento do efluente da indústria de papel e celulose, por exemplo, este processo tem sido freqüentemente utilizado, podendo atingir elevadas reduções de DBO<sub>5</sub> (65 a 99 %), DQO (25 A 65 %), sólidos suspensos totais e toxicidade (Diez *et al.*, 2002).

### 1.2.3. Lodo ativado – batelada

O princípio do processo de lodos ativados com operação intermitente consiste na incorporação de todas as unidades de processos e operações normalmente associadas ao tratamento convencional de lodos ativados, em um único tanque, onde ocorrem todas as etapas de tratamento. Isso é conseguido através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos (Von Sperling, 2001). Os ciclos normais de tratamento são ilustrados na Figura 2, e consistem das seguintes etapas:

- Enchimento (entrada de efluente no reator contendo lodo ativado) (1);
- Reação (aeração/ mistura da massa líquida contida no reator)(2)
- Sedimentação (sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do esgoto tratado) (3);
- Descarte (retirada do efluente tratado do reator, ajuste de ciclos e remoção do lodo excedente) (4).

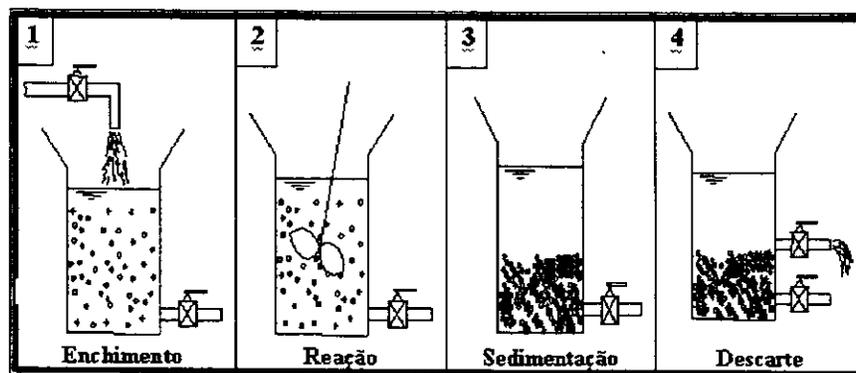


Figura 2 : Ciclos de operação intermitente

A duração usual de cada ciclo pode ser alterada em função das variações da vazão afluente, das necessidades do tratamento e das características do esgoto e da biomassa no sistema. O descarte do lodo excedente geralmente ocorre durante o último ciclo, mas como este é opcional, já que sua finalidade é a de permitir o ajuste entre os ciclos de operação de cada reator, o descarte do lodo pode se dar em outras fases do processo.

O tratamento de efluentes por lodos ativados em batelada tem sido estudado pela comunidade científica e implantado por indústrias interessadas em beneficiar-se com as suas vantagens: flexibilidade operacional (pode-se programar o horário de desligamento dos equipamentos de aeração, para diminuir o custo de energia), economia de espaço (todas as operações são realizadas em um único tanque), boa estratégia para indústrias com produção sazonal ou descontínua durante o dia (não opera em todos os turnos), fornece um efluente de boa qualidade e um alto grau de eficiência de remoção de nutrientes (Temps e Pawlowsky, 2000).

Os reatores que operam no sistema em batelada podem apresentar várias denominações, entre elas Lodos Ativados por Batelada (LAB), “Sequencial Batch Reactor” (SBR) ou Reator Sequencial de Batelada (RSB).

Ensaio em escala de laboratório realizados usando um reator aeróbio SBR tem demonstrado a possibilidade de combinar a remoção biológica de carbono, nitrogênio e fósforo no tratamento do efluente de uma indústria de queijos. Os valores de DQO ( $4048 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrogênio total ( $435 \text{ mg L}^{-1}$ ) e fósforo total ( $82,42 \text{ mg L}^{-1}$ ), provenientes do pré-tratamento anaeróbio foram reduzidos em 90,7%, 93,2% e 93,2 %, respectivamente (Malaspina *et al.*, 1995).

### I. 3. Tratamento com Ozônio

O ozônio é reconhecido como um oxidante poderoso, e possui inúmeras aplicações na tratabilidade de rejeitos industriais e municipais, e de águas para consumo humano (Rice, 1999). Isto porque o ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado

potencial de oxidação ( $E^0 = 2,08 \text{ V}$ ) superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o próprio cloro (Kunz *et al.*, 1999)

Devido à instabilidade do ozônio, aproximadamente 3 segundos na fase gasosa, o que impede sua armazenagem, torna-se necessário sua geração *in situ*. Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do  $\text{O}_2$  à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (Kunz *et al.*, 1999, Almeida *et al.*, 2004).

Dentre os diferentes processos de produção de ozônio, o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por efeito corona, ver esquema na Figura 3) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter uma maior taxa de conversão do oxigênio, resultando numa maior concentração de ozônio. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 KV), conforme equações 1 e 2. O rendimento deste processo varia entre 1 e 4% (m/m) e entre 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar ou oxigênio puro, respectivamente (Kunz *et al.*, 1999; Vogelpohl e Kim, 2004).

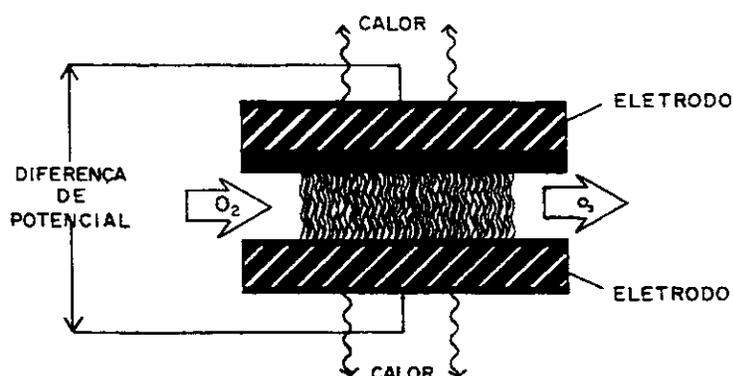
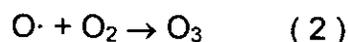
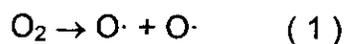
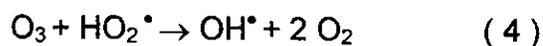
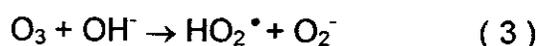


Figura 3 : Esquema de produção de ozônio por efeito corona

O tempo de meia vida do ozônio em efluentes industriais pode variar de menos de um minuto até acima de 30 minutos, dependendo do tipo de poluente, da

reatividade do ozônio frente a este poluente, como também do pH do meio. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH, merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações 3 e 4 (Almeida *et al.*, 2004). Em geral, quando o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio em água aumenta. Por exemplo, a pH 10, o tempo de meia vida do ozônio em efluentes deve ser menor que 1 minuto (Vogelpohl e Kim, 2004).



De acordo com as equações 3 e 4, a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta forma, o ozônio pode reagir por dois mecanismos de reação:

a) reação direta : por este caminho a molécula de  $\text{O}_3$  reage via cicloadição ou ataque eletrofílico. A reação de  $\text{O}_3$  com alcenos ocorre via adição cíclica 1,3 - dipolar do ozônio através da dupla ligação carbono-carbono e envolve a formação de um intermediário instável conhecido como "moolozonide" (ver Figura 4). O ataque eletrofílico pode ocorrer a átomos carregados negativamente como N, P, O ou carbonos nucleofílicos (ver Figura 5). Em compostos aromáticos substituídos com grupos doadores de elétrons (como por exemplo, -OH ou -NH<sub>2</sub>) os carbonos na posição orto e para em relação ao grupo doador tem alta densidade eletrônica, o que resulta na tendência do ozônio em atacar nestas posições. Em compostos aromáticos substituídos com grupos retiradores de elétrons (-NO<sub>2</sub>, -Cl, -COOH) o ataque inicial da molécula de ozônio é usualmente a posição meta. Em álcoois, éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos o ataque inicial ocorre à ligação de oxigênio nucleofílica (-O-) para formar compostos peróxidos. A reação do ozônio com amimas pode resultar na oxidação direta ao átomo de N ou clivar a ligação C-N (Masten e Davies, 1994; Kunz *et al.*, 2002).

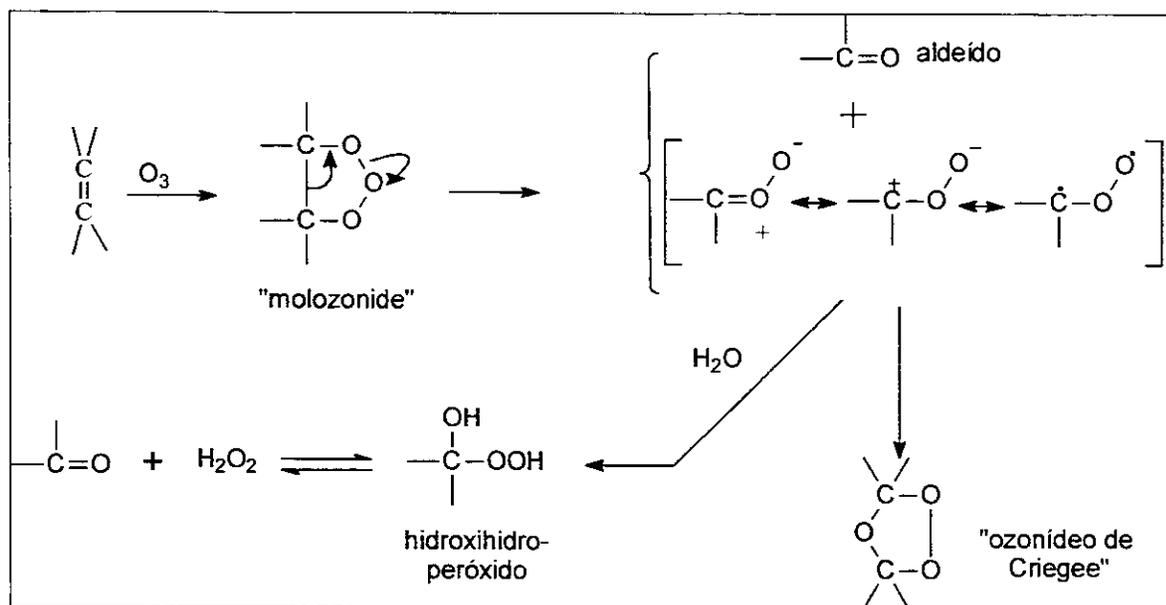


Figura 4 : Ozonização de Criegee na presença e ausência de água

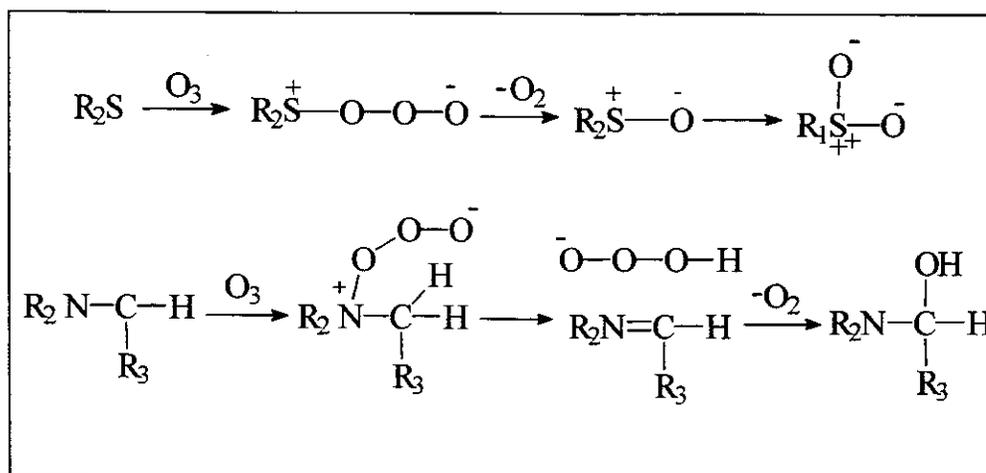


Figura 5 : Exemplos de ozonização de nucleófilos

b) reação indireta : através do radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ), formado pela decomposição do ozônio. O radical hidroxila é um oxidante poderoso e não seletivo que pode reagir por três mecanismos distintos : abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição radicalar conforme ilustra a Figura 6. Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com o ozônio e outros compostos (Kunz *et al.*, 2002).

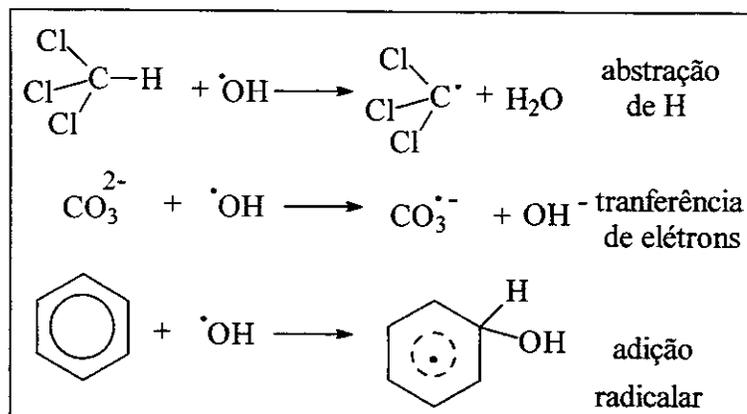


Figura 6 : Reações iniciadas pelo radical hidroxila

A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila ( $E^\circ = +3,06 \text{ V}$ ) é mais elevado do que o do ozônio molecular ( $E^\circ = +2,07 \text{ V}$ ), podendo assim, promover uma oxidação mais energética. A reação direta ocorre predominantemente em pH ácido e a reação indireta, em meio alcalino, embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (Almeida *et al.*, 2004). As reações com ozônio molecular tendem a ser seletivas e as reações com radicais hidroxilas, como a maioria das reações radicalares, não reagem seletivamente. Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente (Freire *et al.* 2000).

O maior custo operacional para os processos de oxidação por ozônio é o custo de geração do ozônio. No entanto, devido aos avanços nas tecnologias de produção do ozônio a partir de oxigênio puro, os custos diminuíram e a concentração do ozônio no gás de alimentação aumentou de 10-15% resultando em um aumento na transferência de massa no reator (transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida), o que implica em redução do custo operacional (Vogelpohl e Kim, 2004).

Na indústria papelreira, o ozônio tem sido utilizado no processo de produção de papel, mas pode também ser empregado na descoloração do efluente gerado no processo "kraft", sendo que foi obtida uma redução de aproximadamente 90 % de fenóis totais, além de uma significativa remoção de cor e redução da toxicidade deste efluente (Freire *et al.*, 2000).

O ozônio mostra-se capaz de remover toda a cor aparente do efluente da indústria de fermentação (Inanc *et al.*, 1999). Para o tratamento de efluente têxtil o ozônio também se mostra muito atrativo, apresentando elevada eficiência na remoção de cor (Kunz *et al.*, 2002). Segundo Krull *et al.* (1998), quando combinado o processo biológico com a ozonização consegue-se uma completa descoloração dos corantes azo-reativos da indústria têxtil, além da eliminação de cerca de 90% de COT (carbono orgânico total) deste efluente.

#### I. 4. Tratamento fermentativo com levedura

A utilização do soro de queijo como substrato de fermentação para a produção de biomassa de leveduras, ou proteínas celulares (SCP - "single cell protein"), tem como vantagens ser um processo de tratamento simples e reduzir a carga orgânica do soro, uma vez que a lactose (que representa mais de 90 % da DBO do soro de queijo) é convertida em biomassa microbiana. Além disso, fornece produtos de interesse comercial como proteínas celulares e extratos de leveduras (Cristiani-Urbina *et al.*, 2000; Révillion *et al.*, 2000; Révillion *et al.*, 2003 ).

O termo SCP refere-se a células secas de microrganismos como algas, fungos, bactérias e leveduras que podem ser cultivados em despejos ou subprodutos industriais, com produção de grande quantidade de células. A característica mais importante destas células é o alto teor de proteína, que pode variar de 40 a 80 % do peso seco da célula. Além disso, essas proteínas, principalmente as produzidas a partir de leveduras, contêm todos os aminoácidos essenciais, e podem ser usadas como suplemento alimentar em ração animal e até para alimentos de consumo humano (Anupama e Ravindra, 2000, Ghaly e Kamal, 2004).

Com a otimização das condições de fermentação, tais como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e concentração de lactose, pode-se obter um rendimento ótimo em biomassa protéica aliada a uma redução significativa na carga orgânica do soro, podendo chegar a altas percentagens de redução da carga orgânica do soro (Bainotti *et al.*, 1987; Cristiani-Urbina *et al.*, 2000; Sabra *et al.*, 2003; Ghaly e Kamal, 2004; Sabra, 2004).

Bainotti *et al.* (1987), otimizando as condições de fermentação do soro de queijo usando *Kluyveromyces marxianus*, alcançaram uma produção de biomassa de 4,78 gL<sup>-1</sup> de biomassa (peso seco), sendo que a DQO do soro reduziu de 62500 para 15300 mgL<sup>-1</sup>.

Cristiani-Urbina *et al.* (2000), num estudo realizado com culturas mistas de *Torulopsis cremoris* e *Candida utilis* reportaram que a eficiência de consumo de lactose no processo fermentativo foi de 100 % e que a remoção de DQO foi de 95,8 % em após um período de 40 horas.

Resultados obtidos por Ghaly e Kamal (2004), usando cepas de *Kluyveromyces fragilis* mostram que após um período de 24 horas a DQO solúvel do soro de queijo reduziu 90,6 %.

Dentre as leveduras que podem ser utilizadas no processo fermentativo, o cultivo de *Kluyveromyces marxianus* em soro de queijo é bastante atrativo devido ao seu rápido crescimento em um meio com lactose como fonte carbonácea básica, frente a outros gêneros de leveduras como *Cândida*, e por ser um microrganismo seguro para uso alimentar (Révillion *et al.*, 2000).

Entretanto, é provável que o efluente resultante deste processamento ainda necessite de tratamento antes de ser descartado de forma a se adequar aos padrões de lançamento de efluentes nos corpos aquáticos de acordo com a legislação vigente.

## 1.6. Tratamento por fotocatalise

A fotocatalise é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada com energia igual ou superior ao seu *bandgap* (região entre a banda de valência e a banda de condução) para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando par elétron-lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ) (Figura 7), criando sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas como a oxidação de compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais (Freire, 2002; Vogelpohl *et al.*, 2004).

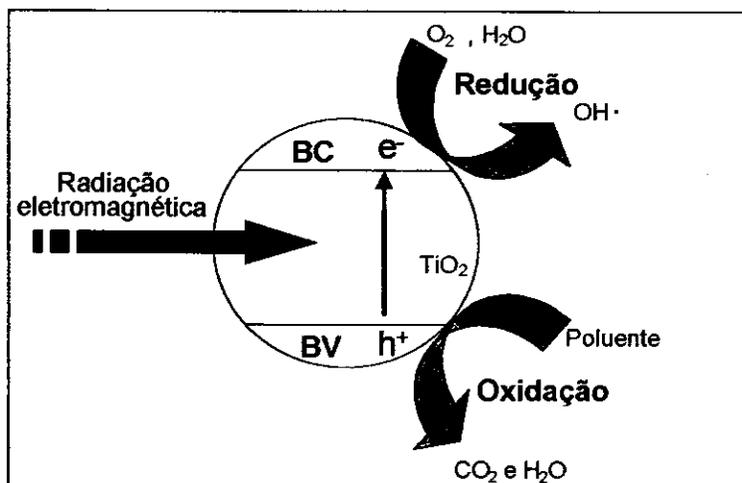


Figura 7 :Diagrama esquemático do mecanismo de fotocatalise

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos devido a sua estabilidade sob várias condições, alto potencial para produzir radicais, baixo custo, possibilidade de imobilização em sólidos e ausência de toxicidade. Por estas razões, tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos. Entretanto, muitos outros semicondutores, como o  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação mediados por luz (Freire, 2002).

Muitos estudos práticos com  $\text{TiO}_2$  têm sido desenvolvidos, mas seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a conseqüente formação dos pares elétron-lacuna; o processo de recombinação entre estas espécies; a adsorção de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e espécies orgânicas na superfície do semicondutor; "trapping" em que as espécies químicas doam ou recebem elétrons do par  $e^-/h^+$ ; a ocorrência de reações envolvendo a lacuna foto gerada e as moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, que, por sua vez, oxida a matéria orgânica presente nos efluentes (Freire, 2002; Vogelpohl *et al.*, 2004).

Muitos estudos vêm sendo realizados aplicando o processo fotocatalítico no tratamento dos mais diversos rejeitos, como o doméstico (Vogelpohl *et al.*, 2004), o do

efluente da indústria têxtil (Kunz *et al.*, 2002; Tang e Chen, 2004) e papelreira (Freire *et al.*, 2000; Freire, 2002), e têm se mostrado bastante atrativo.

## I. 5. Tratamentos combinados

O fato dos diversos processos propostos para o tratamento de efluentes industriais freqüentemente apresentarem deficiências quando aplicados isoladamente (como, por exemplo, a ineficiência de eliminação de certos compostos recalcitrantes por processos biológicos) e a possibilidade de efeitos sinérgicos nos processos de tratamento fazem com que o emprego de processos combinados torne-se uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental de muitos resíduos industriais (Almeida *et al.*, 2004).

Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos. Já a aplicação de dois ou mais processos biológicos (como fermentação e lodo ativado, por exemplo) pode ser usada para aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica presente nos efluentes, visto que a utilização de somente um processo pode apresentar limitações quanto à remoção destes.

Beltrán-Heredia *et al.* (2000) estudaram aplicação do processo biológico aeróbico e da ozonização, no tratamento do efluente da fabricação de azeitona preta (DQO 6700 mg L<sup>-1</sup> e fenóis totais 120 mg L<sup>-1</sup>). Com a aplicação do processo combinado, a eficiência do tratamento aumentou, sendo que as taxas de remoção de DQO e fenóis totais foram 98,6 e 97,6 %, respectivamente.

Beltran *et al.* (2001) estudaram o processo combinado, lodo ativado - ozonização no tratamento do efluente proveniente de uma destilaria. O processo de lodo ativado foi capaz de reduzir até 95 % da DQO e 82 % da DBO. Entretanto a concentração de compostos polifenólicos e a absorbância a 254 nm não puderam ser reduzidas mais que 35 e 25 % respectivamente. Com a aplicação do processo combinado, a eficiência do sistema aumentou, principalmente em termos de remoção de polifenóis e absorbância a 254 nm, sendo, portanto, a ozonização bastante apropriada para auxiliar o processo biológico no tratamento deste efluente.

Segundo Benítez *et al.* (2003), quando se combina o processo de lodo ativado com ozônio no tratamento do efluente resultante do processamento de cortiça, as eficiências de remoção de DQO, fenóis totais, e absorbância a 254 nm aumentam, sendo que a seqüência lodo ativado/ozônio foi a que apresentou o melhor resultado para este efluente.

Diversos pesquisadores tem estudado a combinação do processo de ozonização com processos biológicos, sendo o ozônio responsável em alguns casos pela melhora na biodegradabilidade do efluente, em outros pela remoção de cor e de compostos refratários (Krull *et al.*, 1998; Beltran-Heredia *et al.*, 2000; Benitez *et al.*, 2000; Beltrán *et al.*, 2001; Orhon *et al.*, 2002; Nishijima *et al.*, 2003; Almeida *et al.*, 2004). Esta parece ser uma tendência apresentada na literatura recente.

## II. Objetivos

### II. 1. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto envolve a avaliação da utilização dos processos biológicos, usando o lodo ativado e a fermentação com a levedura *K. marxianus*, e químico, a ozonização, para remover a carga orgânica do soro de leite.

### II. 1. Objetivos específicos

- Determinação de alguns parâmetros físico-químico do soro de queijo usado nos ensaios de tratamento químico e biológico;
- Avaliar o emprego de ozônio no tratamento do soro de queijo;
- Estudo da aplicação do processo de lodo ativado no tratamento deste efluente;
- Avaliação do potencial de redução de carga orgânica do processo fermentativo com a levedura *Kluyveromyces marxianus*;
- Avaliar a possibilidade de tratar o soro de queijo pelo processo fotocatalítico;
- Avaliar os processos de tratamento combinado:
  1. lodo ativado/ozônio,
  2. fermentação com levedura/ozônio,
  3. fermentação com levedura/lodo ativado,
  4. fermentação com levedura/fotocatálise;
- Avaliação dos processos de tratamento empregados para tratamento do soro em relação à eficiência de remoção de DQO, BDO, COD e tempo de tratamento.

### III. Parte Experimental

O soro de queijo foi fornecido por uma empresa situada na região de Campinas, que gera de 5-7 mil litros de soro por dia e consome cerca de 15 mil litros de água por dia, resultante da fabricação de queijo tipo minas e ricota. Este soro é coletado na saída do tanque de produção de queijos e possui temperatura de 85-90 °C e pH ácido.

O soro foi trazido para o laboratório e congelado até sua utilização. Inicialmente foi feita a determinação dos parâmetros físico-químicos do soro de queijo : DBO, DQO, TOC, teor de lactose, nitrogênio e fósforo. Após esta etapa, o soro foi submetido aos tratamentos químicos e biológicos. A redução da carga orgânica pelos processos de tratamento também foi avaliada em função destes parâmetros.

#### III. 1 . Parâmetros analíticos

##### III. 1.1. Análise de DQO (APHA 5220C, 1995)

Este método é utilizado para a determinação de oxigênio necessário para oxidar toda a matéria orgânica presente na amostra que seja susceptível a um forte agente oxidante, como o dicromato de potássio. O método de refluxo fechado, empregando dicromato de potássio como solução digestora na presença de  $H_2SO_4/Ag_2SO_4$  trata de uma reação de oxidação em meio fortemente ácido à elevada temperatura, na presença de um catalisador (o sulfato de prata).

A análise consiste em adicionar 2,5 mL de amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL de  $H_2SO_4/Ag_2SO_4$  em um tubo de digestão, então deixa-se digerir em bloco digestor por 2 horas a 150°C e, após resfriar à temperatura ambiente, procede-se a leitura da absorbância a 600 nm. A DQO da amostra é determinada a partir da curva analítica feita diluindo-se uma solução padrão de biftalato de potássio (DQO teórica de 1000 mg de  $O_2 L^{-1}$ ) para obter-se valores de DQO de 20 a 900 mg  $L^{-1}$ , e empregando-se as mesmas condições de análise da amostra.

### III.1.2. Análise de DBO (APHA 5210 B, 1995)

O método determina a quantidade de oxigênio utilizado durante um período de incubação específica para a degradação bioquímica da matéria orgânica. O método consiste na determinação do oxigênio dissolvido (OD), em uma amostra antes e após o período de incubação, que é de 5 dias a 20 °C. Calcula-se a DBO de acordo com a equação 5:

$$DBO(mgO_2 L^{-1}) = \frac{(OD_i - OD_f)}{\%(diluição)} \times 100 \quad (5)$$

OD<sub>i</sub> = conc. de O<sub>2</sub> dissolvido inicial

OD<sub>f</sub> = conc. de O<sub>2</sub> dissolvido após 5 dias

### III.1.3. Análise de Nitrogênio Total (APHA 4500 N, 1995)

A análise de nitrogênio total foi feita pelo método Kjeldahl. Neste método a amostra é digerida sob aquecimento na presença de ácido sulfúrico, sulfato de cobre (catalisador) e sulfato de potássio (para elevar o ponto de ebulição), para converter os compostos nitrogenados para sais amoniacais.

Após esta etapa é adicionado NaOH para liberar amônia, que é coletada em uma solução de ácido bórico. Após a destilação essa solução é titulada com HCl 0,1 M padronizado com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1 M. A partir do volume de HCl 0,1 M padronizado gasto na titulação determina-se a concentração de N em mgL<sup>-1</sup>.

### III.1.4. Análise de COT e COD (APHA 5310 B, 1995)

As determinações de carbono orgânico dissolvido, COD, e de carbono orgânico total, COT foram realizadas usando um Analisador de Carbono Orgânico, marca Shimadzu, modelo 5000.

Para a análise de COD a amostra é previamente filtrada em filtro 0,45 µm. O COT e o COD é determinado pela diferença entre carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) presente na amostra. A determinação CT é feita através do método de

oxidação catalítica em um forno a 680 °C, o CI da amostra é convertido a CO<sub>2</sub> quando o mesmo reage com a solução acidificada por uma solução de Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 25 %, e o CO<sub>2</sub> é detectado por um analisador de infravermelho não-dispersivo. A partir da curva analítica para CT feita com uma solução padrão de biftalato de potássio (1 a 500 mg de C L<sup>-1</sup>) e para IC feita com solução padrão de carbonato e bicarbonato de sódio (1 a 250 mg de C L<sup>-1</sup>), determina-se a concentração de COD ou COT na amostra.

### III.1.5. Análise de Fósforo (APHA 4500 P, 1995)

O método utilizado para determinação de fósforo é o método do ácido ascórbico. Consiste numa determinação colorimétrica.

A amostra (50 mL) foi previamente digerida em autoclave por 1 h a 120 °C, com 0,5 g de persulfato de amônio em meio ácido e a reação de cor foi desenvolvida pela adição de 8 mL do reagente combinado que consiste numa solução mista de ácido sulfúrico, molibdato de amônio, antimônio tartarato de potássio e ácido ascórbico. Após 10 minutos de reação procede-se a leitura da absorbância em 880 nm. A concentração de P na amostra é determinada a partir da curva analítica feita com padrão de fostato de potássio e empregando as mesmas condições de análise da amostra.

### III.1.6. Determinação de lactose (Lanara, 1981)

Este método consiste em precipitar quantitativamente o óxido cuproso da solução de Fehling pela ação redutora do açúcar invertido. O indicador azul de metileno é passado para sua forma incolor na solução alcalina depois que todo o cobre foi precipitado. O ponto final da titulação (que é realizada sob ebulição moderada) ocorre quando a cor azul do indicador for completamente mudada para amarelo e quando formar um precipitado vermelho devido à formação de óxido cuproso.

A amostra é tratada com ácido wolfrâmico para precipitação de proteína, que fica retida no papel de filtro, antes da titular a solução de Fehling, sendo que esta primeiramente é padronizada com uma solução de lactose anidra (sêca em estufa á vácuo a 40°C por duas horas) para o cálculo do fator de correção fc :

1 g de lactose ----- 250 mL de solução

fc ----- V<sub>gasto na titulação</sub> mL

O teor de lactose é determinado pela equação 6:

$$\% \text{ de lactose} = \frac{100 \times d \times fc}{V} \quad (6)$$

onde : d = fator de diluição da amostra,

fc = fator de correção, V = volume gasto na titulação.

### III.2. Tratamento com ozônio

O reator utilizado nos ensaios de ozonização do efluente foi montado de acordo com a Figura 8. O reator possui capacidade de 500 mL. O ozônio, gerado por um ozonizador da marca Ozocav ZT-2, passa por uma placa porosa de vidro sinterizado e borbulha o efluente no reator. O princípio de geração de ozônio deste equipamento baseia-se no método de descarga por efeito corona, sendo o oxigênio puro o gás de alimentação do sistema.

O ozônio é determinado e monitorado espectrofotometricamente a 258 nm por um espectrofotômetro marca Micronal. A mistura gasosa contendo oxigênio e ozônio, após sair do reator, passa através de uma célula de fluxo de 1 cm, e a concentração de ozônio é calculada usando a Lei de Beer ( $\epsilon = 2800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Através do consumo de ozônio pode-se monitorar o fim do processo de ozonização (quando o valor de absorvância retorna ao valor de produção inicial de ozônio). O ozônio residual é consumido por uma solução de KI no frasco lavador (Kunz *et al.*, 1999).

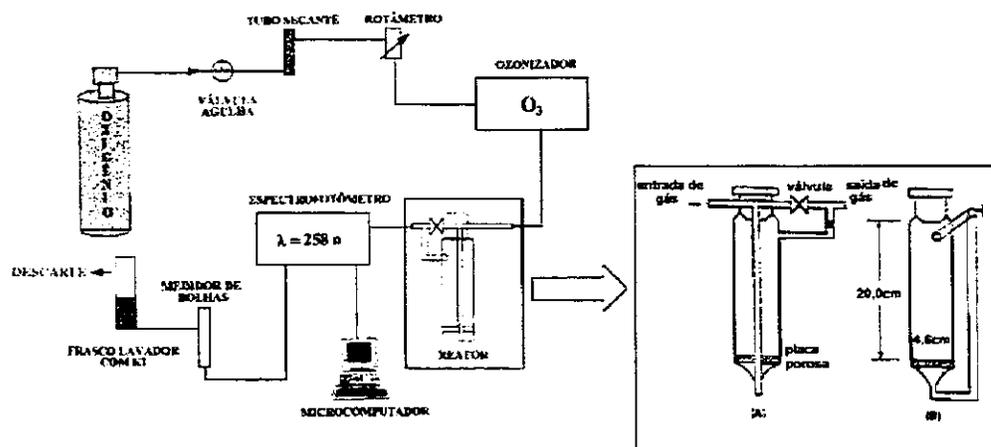


Figura 8 : Diagrama esquemático do sistema de ozonização, com vista frontal (A) e lateral (B).

### III. 3. Tratamento fotocatalítico

Os ensaios de fotocatalise foram realizados empregando o reator de vidro ilustrado na Figura 9, que possui capacidade de 250 mL. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio (com bulbo removido) com fluência de  $113,4 \text{ W m}^{-2}$ . Para 200 mL de amostra adicionou-se 200 mg de  $\text{TiO}_2$  (P-25, Degussa). O tempo de tratamento foi de 120 minutos. O catalisador foi separado do efluente tratado por centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos (Freire, 2002).

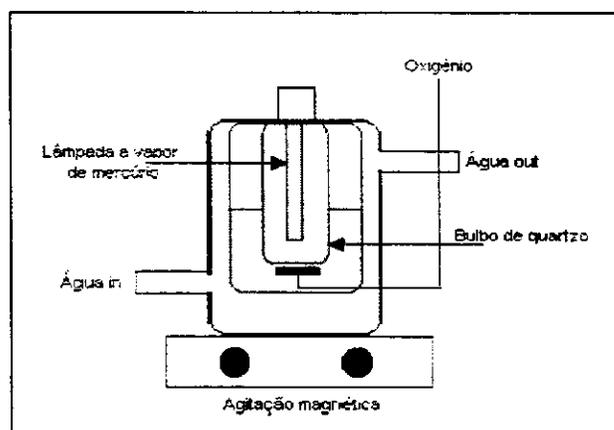


Figura 9: Esquema do reator fotocatalítico

### III. 4. Tratamento com lodo ativado

O sistema contínuo em escala laboratorial ilustrado na Figura 10, é constituído de uma unidade aeróbia (1), com capacidade para 2,5 L. Esta unidade é conectada à parte inferior de um decantador (2), com capacidade para 1,5 L; a recirculação periódica da biomassa é feita com um tubo de vidro com entrada lateral para ar (3), proveniente de um compressor (4) de pequeno porte (modelos utilizados em aquários), que é acionado por um temporizador (5).

A aeração, necessária para promover a oxigenação do reator (que também possibilita a agitação da biomassa), é proveniente de compressores, dotado de difusores de ar (6). A alimentação do reator é feita continuamente por meio de uma bomba peristáltica (7), cuja vazão é dependente do tempo de retenção hidráulica (TRH) requerido.

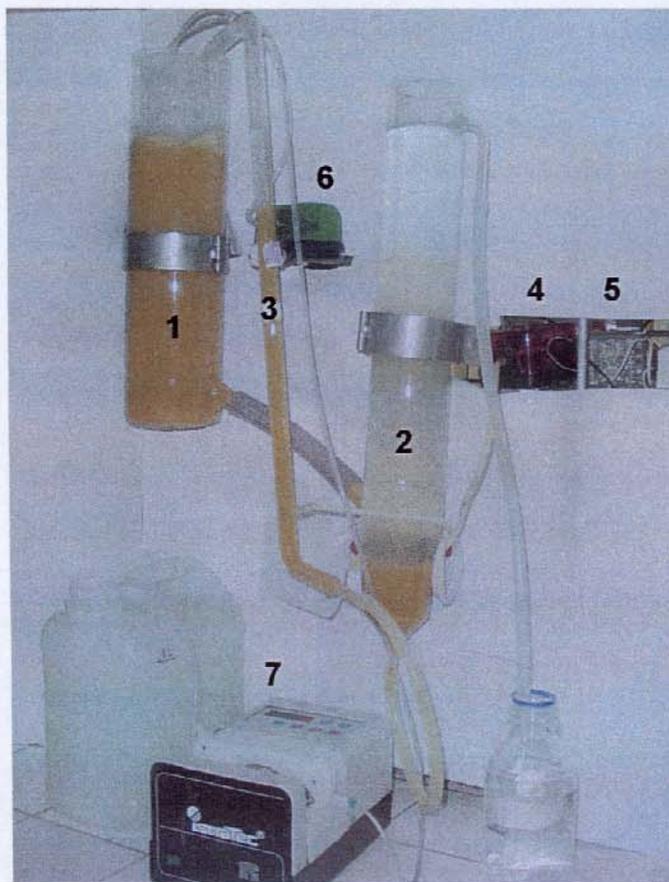


Figura 10 : Reator de lodo ativado contínuo em escala de laboratório

O tempo de retenção hidráulica é dado por :

$$TRH = V / Q = \text{Volume do reator} / \text{vazão de alimentação}$$

As amostras da biomassa do lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico Santa Rosa, SANASA - Campinas, SP. As amostras foram colocadas em frascos de polietileno, que foram preenchidos até a metade de seu volume de modo a manter oxigênio em sua parte superior, necessário à sobrevivência da microfauna durante o transporte.

No laboratório a biomassa de lodo ativado foi submetida ao processo de aclimatação, ou adaptação, com o efluente (soro de queijo). Esta etapa consistiu em alimentar a biomassa no reator com o efluente e realizar o monitoramento do processo de lodos ativados. A alimentação foi feita com soro de leite diluído e em pH ajustado para 7 com uma solução de NaOH 2 M.

#### III.4.1. Monitoramento do processo de lodo ativado

O acompanhamento do processo de lodos ativados foi realizado determinando os parâmetros : pH, OD (oxigênio dissolvido no reator de lodo ativado), SS (sólidos suspensos no reator de lodo ativado), SSV (sólidos suspensos voláteis no reator de lodo ativado) e IVL (índice volumétrico do lodo).

Foi também realizada uma avaliação da microbiota do lodo ativado, sendo observadas a presença de protozoários e micrometazoários e os flocos do lodo ativado.

##### III.4.1.1. Determinação de sólidos em suspensão no reator de lodo ativado (SS) e sólidos em suspensão voláteis no reator de lodo ativado (SSV) (Nour, 1996)

Na análise de SS toma-se uma alíquota de 10 mL da mistura homogênea de biomassa e efluente no reator de lodo ativado, filtra-se usando filtro de microfibras de vidro Whatman (47 mm  $\phi$ ) previamente pesado, após a filtração deixar em estufa a

105 °C por duas horas e, decorrido este tempo, pesa-se novamente. O valor de SS é calculado pela equação :

$$SS = \frac{(m_2 - m_1)}{V \text{ mL}} \text{ mg L}^{-1}$$

onde :  $m_1$  = peso do filtro,

$m_2$  = peso de filtro + lodo,

V = volume filtrado.

O filtro contendo a biomassa seca é então submetido à queima em uma mufla a 500 °C por uma hora, sendo o SSV dado por :

$$SSV = \frac{(m_2 - m_1)}{V \text{ mL}} \text{ mg L}^{-1}$$

onde :  $m_1$  = peso do filtro após queima,

$m_2$  = peso de filtro + lodo,

V = volume filtrado.

#### III.4.1.2. Determinação do índice volumétrico do lodo (CETESB, 2000)

Para a determinar o índice volumétrico do lodo (IVL), coloca-se uma alíquota de 100 mL da mistura homogênea de biomassa e efluente no reator de lodo ativado em uma proveta, deixa-se decantar os sólidos suspensos por 30 minutos e lê-se o volume do decantado, o qual é chamado de  $RS_{30}$ . O IVL é calculado pela fórmula:

$$IVL = RS_{30} (\text{ mL L}^{-1}) / SS (\text{ g L}^{-1})$$

O valor de IVL quando o sistema apresenta boa qualidade de depuração situa-se na faixa entre 40 - 150 mL g<sup>-1</sup>, acima de 200 mL g<sup>-1</sup> o lodo já se apresenta intumescido e a clarificação do efluente tratado é prejudicada.

### III.4.1.3. Determinação de pH e OD (oxigênio dissolvido)

O pH foi medido usando um pHmetro portátil. O OD foi determinado utilizando um medidor de oxigênio dissolvido marca Quimis, modelo QI-408P, também portátil.

### III.4.1.4. Avaliação da microbiota do lodo ativado

A análise qualitativa de protozoários e de micrometazoários foi feita microscopicamente com Microscópio Olympus Vanox modelo AH2 e os organismos foram separados em Filo Protozoa (ciliados, flagelados e rizópodes) e Micrometazoários (rotífera, nemátoda, tardigrada e anélida) e analisados de acordo com a metodologia proposta pela CETESB (2000), que consiste em observar em amostras da mistura homogênea de biomassa e efluente do reator os seguintes aspectos: a presença de protozoários e de micrometazoários, se estes estão vivos ou não, quais os gêneros e os respectivos grupos que estão representados, se existe predominância de determinado grupo sobre os demais componentes da comunidade do lodo. A formação dos flocos do lodo e o grau de compactação dos flocos, bem como a presença de filamentos nestes, também é observada.

A análise das bactérias foi feita pelo método de esgotamento em placa para a obtenção de colônias isoladas em um meio nutriente não seletivo (ágar nutriente). O período de incubação foi de 24 horas a 37 °C. Observou-se por coloração de Gram a morfologia celular e a composição da parede celular bacteriana do lodo recém coletado e aclimatado (CETESB, 2000).

### III.4.2. Tratamento do soro de queijo

O tratamento do efluente pelo processo de lodo ativado foi realizado com o soro de queijo diluído variando-se o TRH e a relação A/M (relação alimento/microrganismo) de forma que se pudesse realizar o tratamento em boas condições de sedimentabilidade e, conseqüentemente, com uma boa clarificação do efluente tratado, no menor tempo de retenção hidráulico (TRH) possível. Para cada condição de

tratamento foi requerido um tempo mínimo de duas semanas para aclimatação do lodo, sendo este monitorado durante esse processo.

Como a carga orgânica do soro de queijo é muito alta o tratamento foi realizado com o soro diluído 100, 50, 25, 10 e 5 vezes. Foram feitos ensaios em diferentes tempos de detenção, aumentando-se gradativamente a carga orgânica na alimentação do reator (diminuindo a diluição do soro) e variando-se o TRH e a relação A/M de forma obter-se um lodo em boas condições no tratamento. Para cada tempo de detenção e/ou mudança da relação A/M foi feita uma nova etapa de aclimatação.

Após o lodo atingir aproximadamente 2500 mgL<sup>-1</sup> de SS (sólidos suspensos), foi iniciada a retirada de biomassa para se obter uma idade do lodo de 20 dias.

A idade do lodo ( $\theta$ ), ou o tempo de retenção celular, é um parâmetro importante para o processo de tratamento com lodo ativado, visto que representa um equilíbrio entre a geração e retirada de biomassa (Von Sperling, 1997).

Para o reator contínuo a retirada de lodo ( $Q_p$ = vazão de purga de lodo) foi determinada de acordo com a equação:

$$Q_p = V_{\text{reator}} * SS_{\text{reator}} / SS_{\text{recirculação}} * \theta$$

A relação A/M é um dos parâmetros mais utilizados para controle do sistema de lodos ativados, baseia-se no conceito de que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa de microrganismo está relacionada com a eficiência do sistema. É expressa por :

$$A/M = \frac{DQO_{\text{afuente}} * Q}{V_{\text{reator}} * SSV}$$

### III.5. Tratamento fermentativo com levedura

Esta etapa do trabalho foi realizada num projeto em conjunto com o aluno Georges Sabra e com a prof. Dr. Elisa Espósito da Universidade de Mogi das Cruzes (UMC). Em estudos realizados por este grupo de pesquisa foi selecionada a levedura *Kluyveromyces marxianus* (CBS 6556) para a fermentação do soro de queijo sob determinadas condições de pH, aeração, temperatura, tempo de fermentação,

quantidade de inóculo e adição de suplementos ao soro de queijo, tendo em vista o maior rendimento da fermentação (Sabra, 2004).

Os ensaio de fermentação foram conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL a temperatura constante e aeração proveniente de cilindro de ar comprimido (ver Figura 11).

A levedura *K. marxianus* (CBS 6556) foi inoculada em soro de queijo (substrato), na temperatura de 30 °C e pH 6, sob aeração e variou-se o tempo de fermentação. Durante este período, alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 3500 rpm por 20 minutos para separação da biomassa e a concentração de células foi estimada por pesagem em balança analítica.

No sobrenadante obtido, foi analisada a DQO para determinar a carga orgânica removida.



Figura 11 : Ensaio de fermentação com a levedura *K. marxianus*

### III.6. Tratamentos combinados

Os ensaios de tratamentos combinados foram realizados tratando o soro de queijo por um determinado processo e submetendo o efluente gerado neste processo a um segundo processo de tratamento.

Assim, amostras do efluente coletadas na saída do reator de lodo ativado foram submetidas ao processo de ozonização e amostras do resíduo resultante do processo fermentativo foram ozonizadas.

Foram realizadas as seguintes combinações dos processos de tratamento do soro de queijo:

1. lodo ativado/ozônio;
2. fermentação com levedura/ozônio;
3. fermentação com levedura/ lodo ativado;
4. fermentação com levedura / fotocatalise.

Tendo em vista que o ensaio de fermentação foi realizado em pequena escala e que o volume de efluente necessário para o tratamento no reator contínuo de lodo ativado é muito maior que o gerado nos ensaios de fermentação do soro de queijo, os ensaios de tratamento do soro de fermentado pelo processo de lodo ativado foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL em batelada.

## IV. Resultados e discussões

### IV. 1. Características físico-químicos do soro de queijo

A tabela 1 apresenta os valores obtidos nas análises realizados no soro de queijo usado nos ensaios. Este soro é resultante do processo de fabricação do queijo tipo minas e ricota. Com era de se esperar, a carga orgânica do soro (em termos de DQO, DBO e TOC) é bastante elevada.

Tabela 1: Resultados das análises realizadas nas amostras de soro de queijo

Parâmetro	Valor
pH	4,60 ± 0,02
DQO (g L <sup>-1</sup> )	54,7 ± 4,70
DBO (g L <sup>-1</sup> )	35,5 ± 6,54
TOC (g L <sup>-1</sup> )	22,39 ± 7,92
N (mg L <sup>-1</sup> )	55,2 ± 4,6
P (mg L <sup>-1</sup> )	4,3 ± 0,8
Lactose	4,3 ± 0,4

### IV. 2. Tratamento com ozônio

O tratamento do soro de leite foi realizado em diferentes condições: variando-se o pH, o tempo de tratamento e a dose de ozônio, sendo que os dados dos ensaios foram compilados na Tabela 2. Pode-se observar que, nas condições em que estes ensaios foram realizados, o ozônio não reduziu a carga orgânica deste rejeito, mesmo aumentando a quantidade de ozônio no reator ou o tempo de tratamento.

O tratamento do soro de queijo por ozonização no pH 10 (ajustado com NaOH 2 M) foi realizado no intuito de verificar se neste pH, onde a formação de radicais livres (OH<sup>·</sup>) é favorecida, há uma maior redução da carga orgânica do efluente. O pH

final do soro após a ozonização foi de 7,96, o que indica que íons  $\text{OH}^-$  foram consumidos durante o processo. No entanto não se observou uma redução da carga orgânica significativa.

Uma solução de lactose na concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  também foi ozonizada por um período de 30 minutos no intuito de verificar se um dos prováveis motivos pelos quais a ozonização não reduz a carga orgânica do soro seria porque o ozônio não é hábil em degradar a molécula de sacarídeo, cuja contribuição para os altos valores de DBO do soro de queijo é cerca de 90 % (Cristiani-Urbina *et al.*, 2000).

Tabela 2 : Dados dos ensaios de tratamento do soro de queijo com ozônio

ensaio	Amostra*	Tempo de Tratam.(min.)	DQO <sub>inicial</sub> g L <sup>-1</sup>	DOQ <sub>final</sub> g L <sup>-1</sup>	% de redução de DQO
1	Soro pH 4,6	50	57,87	57,86	1,3
2	Soro pH 10,0	90	57,65	56,70	1,6
3	Soro pH 4,6	45	58,56	56,99	2,7
4	Soro 1:10 pH 4,6	30	5,94	5,93	0,2
5	Lactose pH 5,4	30	9,38	9,36	0,2
6	Lactose pH 10,1	30	9,37	9,38	0,0

\*volume de amostra ozonizada: 400 mL

As Figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam o perfil de consumo de ozônio nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Pode-se notar nos gráficos que logo que se inicia o processo de ozonização há um máximo de consumo de ozônio, no entanto, após alguns minutos, boa parte do ozônio injetada no reator não é mais consumida. A Tabela 3 apresenta o consumo de ozônio pelo soro de queijo nos ensaios realizados.

Tendo em vista que nos ensaios realizados o ozônio não demonstrou ser eficaz na remoção dos compostos presentes no soro, de forma a reduzir sua carga orgânica, tem-se que este processo químico não representa uma alternativa viável para ser usada no tratamento deste rejeito. Pode-se inferir também que este processo não apresenta vantagens que justifiquem a sua utilização como pré-tratamento do processo biológico no caso de tratamento do soro de queijo.

Tabela 3 : Dados da quantidade de ozônio produzido e consumido nos ensaios de tratamento do soro de queijo

ensaio	Tempo de Tratam.(min.)	O <sub>3</sub> produzido mg	O <sub>3</sub> consumido mg
1	50	375,2	136,2
2	90	401,5	197,9
3	45	579,1	28,8
4	30	393,9	23,2

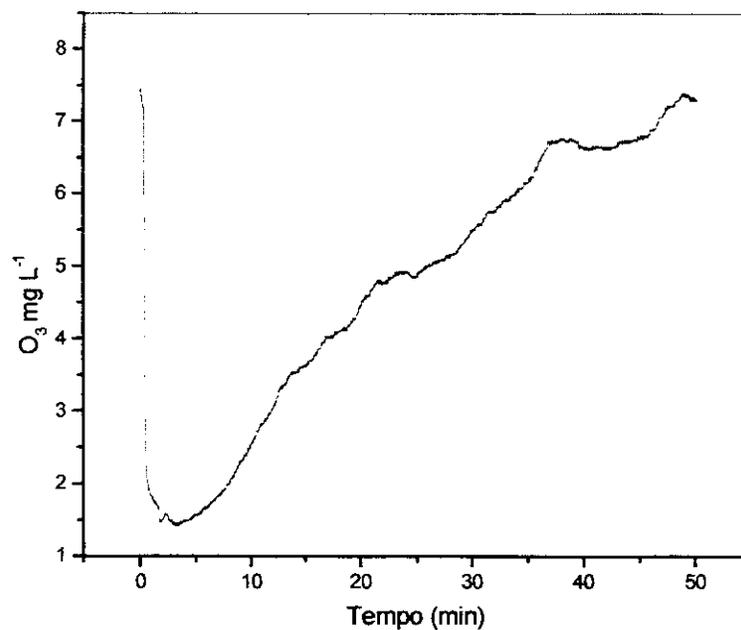


Figura 12: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 1

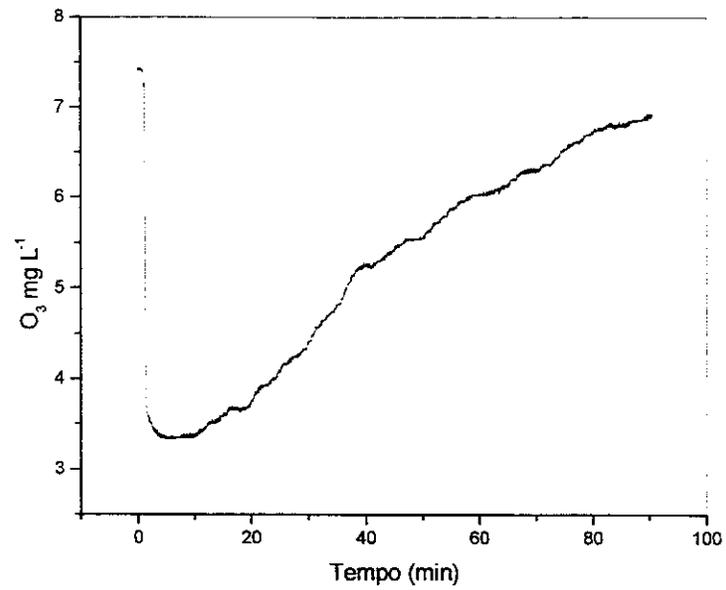


Figura 13: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 2

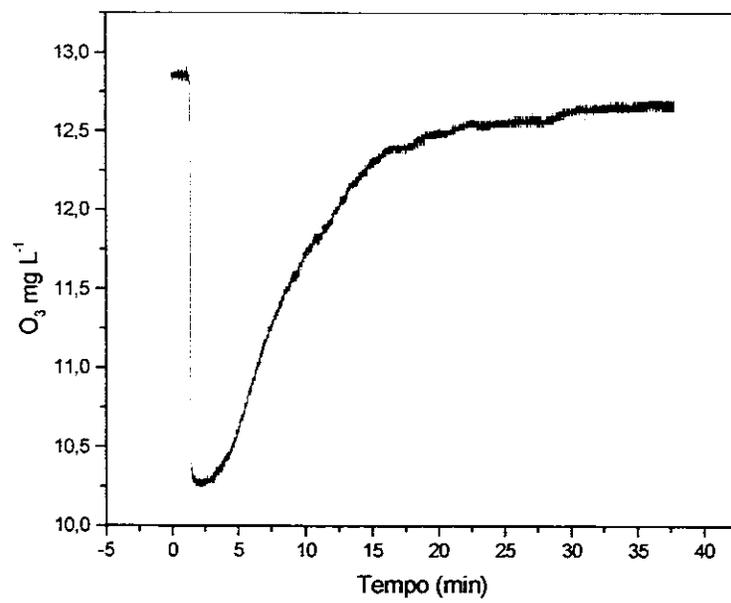


Figura 14: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 3

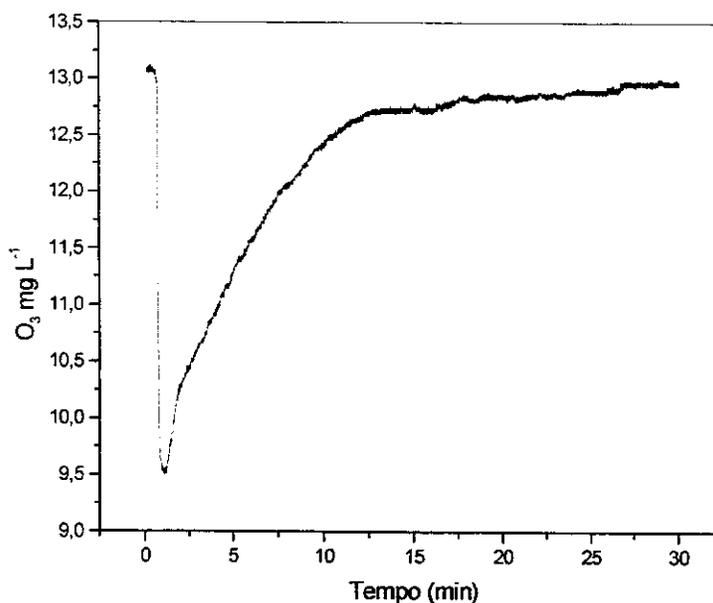


Figura 15: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio 4

Uma vez que o processo químico de ozonização não demonstrou reduzir a carga orgânica do soro de queijo, especulou-se sobre a possibilidade de um outro processo químico, como a fotocatalise, ser utilizado para tal fim.

#### IV. 3. Tratamento pelo processo fotocatalítico

Os dados do ensaio de tratamento do soro de queijo pelo processo fotocatalítico se encontram na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados do tratamento do soro de queijo\* pelo processo fotocatalítico

Tempo de Tratam.(min.)	DQO g L <sup>-1</sup>	% de redução de DQO
0	52,6	-
15	51,1	2,8
30	50,6	3,8
60	50,1	4,7
120	49,7	5,5

\*volume de efluente tratado: 250 mL.

De acordo com os dados da tabela observou-se que mesmo após 2 horas de tratamento, a porcentagem de redução de DQO pequena (5,5 %). Sendo assim, pode-se inferir que este processo químico também não representa uma alternativa viável para ser aplicado no tratamento do soro de queijo.

#### IV. 4. Tratamento com lodo ativado

O lodo ativado foi submetido ao processo de aclimatação antes de realizar-se o tratamento propriamente dito. O pH do sistema foi mantido próximo de 7 ajustando com gotas de NaOH 2 M caso o pH no reator diminuísse. Já o OD no reator foi cerca de  $8 \text{ mgL}^{-1}$  (na literatura recomenda-se no mínimo  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), no entanto, a oxigenação também é responsável pela agitação nos reatores.

##### IV.4.1. Aclimatação do lodo ativado

O processo de aclimatação inicial do lodo durou cerca de 30 dias. Durante este período verificou-se que a coloração do lodo de esgoto, inicialmente de cor escura, tornou-se alaranjada, o que indica que houve uma adaptação e uma possível seleção da população de microrganismos presentes.

Assim que se atingiu valores de SS próximos  $2500 \text{ mgL}^{-1}$ , alíquotas do lodo foram diariamente retiradas de forma a obter-se um lodo com idade de 20 dias e, por conseguinte, o equilíbrio entre a produção e retirada de lodo no sistema.

A idade do lodo de 20 dias foi escolhida pelo fato de que nesta idade a produção de lodo é menor. Dockhorn *et al.* (2001) realizou um estudo comparativo da remoção de DQO por diferentes tipos de reatores com idades de lodo de 4, 8 e 20 dias, e observou que a porcentagem de remoção de DQO aumentava com o aumento da idade do lodo. Este fato também influenciou na escolha da idade do lodo.

Na Tabela 5 tem-se os valores de SS e respectivos valores de IVL para o lodo ativado aclimatado com o soro de queijo em boas condições de sedimentabilidade.

Tabela 5: Valores de SS e IVL para o lodo aclimatado

SS mg L <sup>-1</sup>	IVL mL g <sup>-1</sup>
2560	78,0
2730	73,1
2400	79,2
2490	76,5
2520	80,8

Na Tabela 6, pode-se observar os protozoários e micrometazoários presentes no início e no final da aclimação, assim como uma estimativa qualitativa destes organismos.

Tabela 6: Presença da microbiota no início e no final do processo de aclimação

Protozoários e Micrometazoários	Inicial	Final
Ciliados	Poucos fixos e livres	Muitos fixos
Flagelados	Poucos	Poucos
Rizópode	Poucos	NI *
Rotíferos	Muitos	Muitos

\*N.I. = Não Identificado

Os ciliados fixos observados no lodo aclimatado ao soro de queijo foram o *Vorticella sp.* e *Opercularia sp.*. Ao início da aclimação foi observada pouca quantidade de *Tecamebas* (rizópode), e os ciliados livres observados foram o *Blepharisma sp.* (que apresenta coloração rosada), *Didinium* e *Aspidisca*.

Com a aclimação a população de ciliados fixos e livres aumentou consideravelmente. Ao início da aclimação foi possível observar predominância de rotíferos e esta predominância se estendeu até o final do período de um mês. Observaram-se as espécies *Rotaria citrinus* e *Philodinavus paradoxus* (Figura 16). A presença de rotíferos, de ciliados livres e fixos na biomassa do lodo ativado indica boa

qualidade de depuração, ou seja, eficiência no tratamento (CETESB, 2000).

Com relação às bactérias, foram somente observadas Gram-negativas, que apresentaram morfologia de cocos, diplococos e bastonetes, sendo que nenhuma diferença foi observada para os parâmetros estudados durante o período de aclimação, tornando-se necessário a identificação de gênero e espécie para melhor inferir sobre a população de bactérias predominantes nos sistemas estudados.

A Figura 16 e apresenta fotos dos rotíferos (micrometazoários) e a Figura 17 alguns protozoários presentes na microbiota do lodo ativado aclimatado ao soro de queijo. A Figura 18 ilustra os flocos do lodo ativado aclimatado em boas condições de sedimentação, nesta pode-se notar os flocos compactos que não apresentam projeções de filamentos, bem como a presença de microbiota.

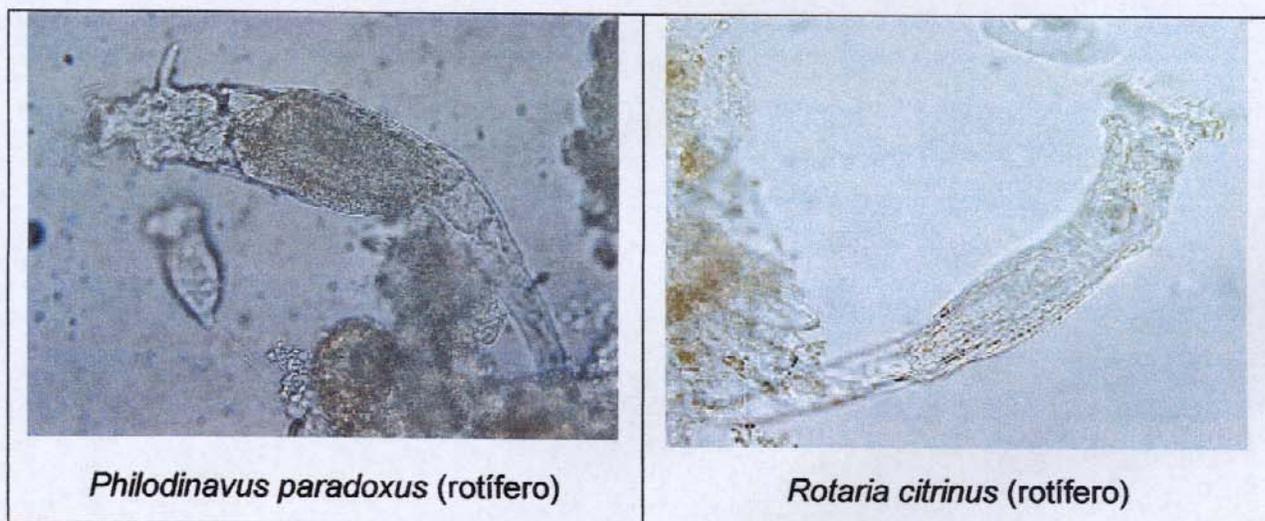


Figura 16: Micrometazoários encontrados no lodo ativado  
(aumento de 200 vezes)

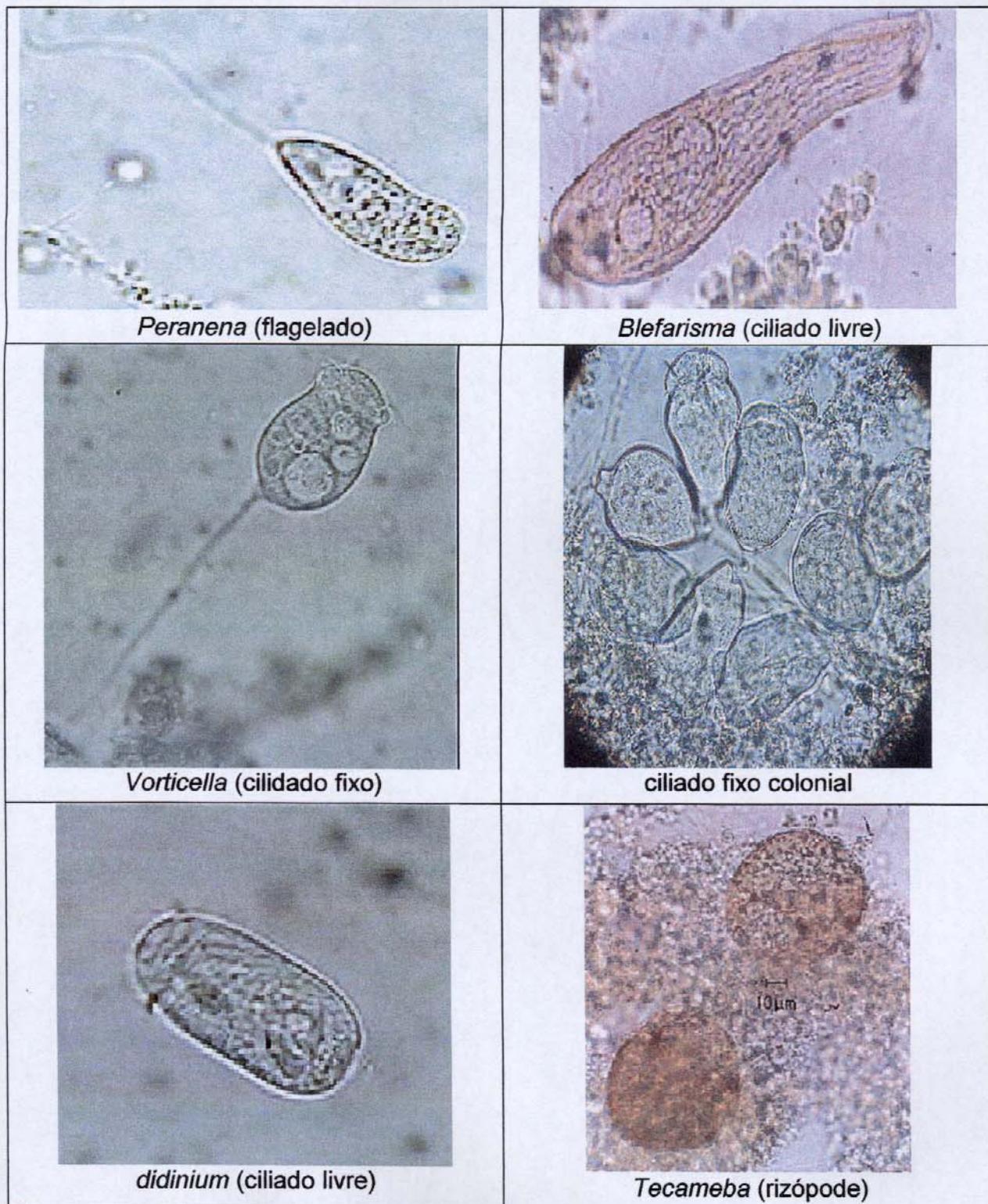


Figura 17: Fotos ilustrativas de alguns protozoários encontrados no lodo ativado (aumento de 400 vezes)



Figura 18: Foto ilustrativa dos flocos do lodo ativado aclimatado com o soro de queijo (aumento de 200 vezes)

A etapa de aclimação do lodo a uma nova condição de tratamento é extremamente importante, pois conforme pode ser observado, as características do lodo variam bastante durante esta etapa.

#### IV.4.2. Tratamento do soro

Iniciou-se o tratamento com o soro diluído 100 vezes, o qual, nesta diluição, possui carga orgânica equivalente ao esgoto doméstico ( $400-600 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nesta diluição a alimentação do reator possuía  $565,8 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO,  $353,6 \text{ mg L}^{-1}$  de DBO,  $213,3 \text{ mg L}^{-1}$  de COD,  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$  de N e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  de P. Foi realizado o tratamento nos TRHs de 6,12 e 24 horas e para cada uma destas etapas foi realizado um novo processo de aclimação do lodo.

Os dados de remoção de carga orgânica (DQO, DBO, COD), de nitrogênio (N) e fósforo (P) são apresentados na Tabela 7 e na Tabela 8 estão apresentados os parâmetros analisados para o sistema de lodo ativado aclimatado com o soro diluído 100 vezes. Pode-se notar uma excelente remoção destes nutrientes nestas condições sendo possível realizar o tratamento com o lodo ativado com boas condições de depuração e clarificação do efluente com relações de A/M de  $0,21$  a  $0,58 \text{ d}^{-1}$ . Segundo

Von Sperling (1997), a faixa de relação  $A/M$  para o sistema de lodo ativado convencional assume geralmente valores de  $0,2-0,8 \text{ d}^{-1}$ , sendo que os valores obtidos se encontram nesta faixa.

Tabela 7: Dados do tratamento do soro diluído 100 X pelo lodo ativado em diferentes tempos de retenção hidráulicos

% de Remoção	TRH 6 h	TRH 12 h	TRH 24 h
DQO	$91,6 \pm 1,6 \%$	$94,8 \pm 2,3 \%$	$98,3 \pm 0,8 \%$
DBO	$96,3 \pm 2,2 \%$	$97,0 \pm 1,7 \%$	$96,3 \pm 1,9 \%$
COD	$95,3 \pm 0,8 \%$	$98,6 \pm 1,1 \%$	$98,0 \pm 0,7 \%$
P	$26,6 \pm 2,5 \%$	$36,8 \pm 2,8 \%$	$38,3 \pm 2,3 \%$
N	$43,4 \pm 6,6 \%$	$64,3 \pm 3,9 \%$	$67,2 \pm 4,5 \%$

Tabela 8: Parâmetros analisados para o sistema de lodo ativado aclimatado com o soro diluído 100 vezes

Parâmetro	TRH 6 h	TRH 12 h	TRH 24 h
SS $\text{mg L}^{-1}$	$2800 \pm 220$	$2620 \pm 240$	$2577 \pm 107$
SSV $\text{mg L}^{-1}$	$2645 \pm 182$	$2468 \pm 196$	$2272 \pm 412$
IVL $\text{mL g}^{-1}$	$91,6 \pm 12,4$	$84,5 \pm 10,3$	$79,1 \pm 5,8$
$A/M \text{ d}^{-1}$	$0,58 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$

Quanto à avaliação do lodo no microscópio, notou-se que quando o lodo apresenta boas condições de sedimentabilidade e já se encontra aclimatado, há predominância de ciliados fixos pedunculados e rotíferos, presença de ciliados livres e o lodo apresenta flocos compactos, bem formados, sem projeções de filamentos.

Frente a essa boa performance do tratamento do soro quando se trabalha com uma alimentação diluída cem vezes, iniciou-se uma nova etapa de aclimação do lodo com o soro diluído 50 vezes ( $1112,8 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO,  $650,5 \text{ mg L}^{-1}$  de DBO,  $410,3 \text{ mg L}^{-1}$  de COD,  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$  de N e  $0,09 \text{ mg L}^{-1}$  de P), que durou cerca de 20 dias para cada tempo de retenção hidráulico.

Na tabela 9 estão apresentados os dados referentes ao a este tratamento realizado nos TRHs de 12 e 24 horas e na Tabela 10 encontram-se os parâmetros relativos ao monitoramento do reator de lodo ativado.

Os dados indicam que o tratamento foi eficiente na remoção de carga orgânica, mas a capacidade de remoção de P e N diminuiu. Pode-se notar que a relação  $A/M$  manteve-se em torno de  $0,38 \text{ d}^{-1}$ , quando se diminuiu o TRH para 12 horas, o lodo cresceu durante a aclimação e só voltou a apresentar boas condições de sedimentabilidade e depuração quando a biomassa atingiu valores de SS de cerca de  $4887 \text{ mg L}^{-1}$ .

Com relação aos flocos biológicos e a microbiota presente, quanto o lodo estava em boas condições de sedimentabilidade, apresenta as mesmas características das observadas no tratamento realizado com o soro diluído 100 vezes.

Tabela 9: Dados do tratamento do soro diluído 50X pelo lodo ativado em diferentes tempos de retenção hidráulico

% de remoção	TRH 12 h	TRH 24 h
DQO	$96,1 \pm 0,3 \%$	$96,5 \pm 1,4 \%$
DBO	$96,7 \pm 1,8 \%$	$95,8 \pm 2,1 \%$
COD	$98,6 \pm 1,3 \%$	$99,0 \pm 0,6 \%$
P	$15,3 \pm 3,2 \%$	$19,5 \pm 2,5 \%$
N	< 5 %	< 5 %

Tabela 10: Parâmetros analisados para o sistema de lodo ativado aclimatado com o soro diluído 50 X

Parâmetro	TRH 6 h	TRH 12 h
SS $\text{mg L}^{-1}$	$4977 \pm 607$	$2680 \pm 70$
SSV $\text{mg L}^{-1}$	$4517 \pm 412$	$2468 \pm 73$
IVL $\text{mLg}^{-1}$	$150,3 \pm 6,8$	$87,5 \pm 5,3$
$A/M \text{ d}^{-1}$	$0,38 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,02$

Após realizar o tratamento com o soro de queijo diluído 50 vezes, iniciou-se a aclimatação do reator com o soro diluído 25 vezes (2030,6 mg L<sup>-1</sup> de DQO, 1345,7 mg L<sup>-1</sup> de DBO, 880,3 mg L<sup>-1</sup> de COD, 2,1 mg L<sup>-1</sup> de N e 0,20 mg L<sup>-1</sup> de P). Inicialmente procedeu-se a aclimatação no tempo de retenção hidráulico de 12 horas. Contudo o lodo apresentou valores de IVL acima de 250 mL g<sup>-1</sup>, indicando uma pobre sedimentabilidade do lodo e problemas na clarificação do efluente na saída do reator, mesmo após 30 dias de aclimatação. O exame dos flocos ao microscópio revelou que a população de rotíferos e ciliados fixos diminuiu bastante e os flocos apresentaram muitas projeções de filamentos.

Como não foi possível obter um lodo em boas condições de sedimentação e depuração da matéria orgânica com um TRH de 12 horas, realizou-se uma nova etapa de aclimatação com o soro diluído 25 vezes no TRH de 24 horas. Após o lodo sofrer um processo de adaptação a esta nova condição, que durou cerca de 26 dias, o lodo voltou a apresentar boas condições de depuração da carga orgânica. Na tabela 11 e 12 estão apresentados os dados referentes ao tratamento nestas condições de alimentação do lodo ativado. Novamente o processo apresentou boas condições de depuração da carga orgânica.

Tabela 11: Dados do tratamento do soro diluído 25X pelo lodo ativado  
ativado no TRH de 24 h

% de remoção	TRH 24 h
DQO	94,7 ± 3,3 %
DBO	96,8 ± 1,7 %
COD	96,9 ± 1,4 %
P	< 5 %
N	< 5 %

Tabela 12: Parâmetros analisados para o lodo aclimatado com o soro diluído 25X

Parâmetro	TRH 24 h
SS mgL <sup>-1</sup>	3950 ± 192
SSV mgL <sup>-1</sup>	3686 ± 216
IVL mLg <sup>-1</sup>	149,3 ± 20,2
AM d <sup>-1</sup>	0,53 ± 0,01

Realizou-se a seguir uma nova etapa de aclimação do lodo com o soro diluído 10 vezes. Como a carga orgânica é muito alta, durante o processo de aclimação a biomassa duplicou em muito pouco tempo e foi necessário aumentar o TRH para 36 horas. Para que o sistema entrasse em equilíbrio e apresentasse boas condições de sedimentação foi necessário um tempo de aclimação maior, de cerca de 45 dias. Na primeira semana houve um crescimento expressivo da biomassa de lodo ativado atingiu-se valores de IVL acima de 200 mg L<sup>-1</sup>, mas aos poucos o sistema voltou a apresentar boas condições de sedimentabilidade e de depuração da carga orgânica.

Pode-se notar pelos dados das Tabelas 13 e 14 que se conseguiu uma boa remoção da carga orgânica mesmo trabalhando-se em condições extremas, ou seja, uma quantidade de biomassa muito alta (SS por volta de 10000 mg L<sup>-1</sup>) quando se compara com a quantidade de biomassa que normalmente se emprega no tratamento por lodo ativado em estações de tratamento de esgoto doméstico, que é de cerca de 2500 mgL<sup>-1</sup>.

Tabela 13: Dados do tratamento do soro diluído 10 X no TRH de 36 h

% de remoção	TRH 36 h
DQO	95,3 ± 1,8 %
DBO	99,3 ± 0,3 %
COD	97,9 ± 0,8 %
P	< 5 %
N	< 5 %

Tabela 14: Parâmetros do lodo para o lodo aclimatado com o soro diluído 10X

Parâmetro	TRH 36 h
SS mgL <sup>-1</sup>	10417 ± 856
SSV mgL <sup>-1</sup>	9070 ± 825
IVL mLg <sup>-1</sup>	89,3 ± 10,1
A/M d <sup>-1</sup>	0,31 ± 0,02

Uma vez que foi possível o tratamento do soro diluído 10 vezes, procedeu-se uma nova etapa de aclimação do lodo com o soro diluído 5 vezes. No entanto, mesmo aumentando o TRH, não se conseguiu a clarificação do efluente tratado, pois ocorreram problemas na sedimentação devido ao intumescimento filamentoso.

A Figura 19 ilustra o intumescimento filamentoso do lodo ativado durante a etapa de aclimação deste com o soro diluído 5 vezes. Pode-se notar que os filamentos formam uma espécie de rede que prejudica a sedimentação do lodo e a microbiota presente neste, pois os microrganismos, como rotíferos e ciliados, podem ter sua locomoção limitada pela rede de filamentos. Já a Figura 20 mostra o lodo em boas condições de sedimentabilidade. Ambas as fotos foram tiradas com contraste de fase para que se pudesse evidenciar os flocos e os filamentos presentes.

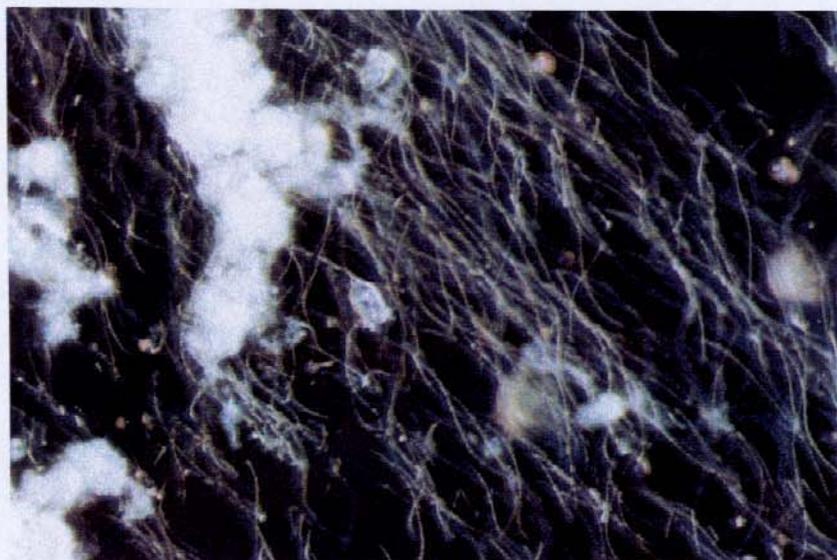


Figura 19: Foto do lodo com excesso de filamentos (contraste de fase, aumento de 200 vezes)



Figura 20: Foto do lodo em boas condições (contraste de fase, aumento de 200 vezes)

A Figura 20 foi tirada do lodo ativado quando este estava tratando o soro de queijo diluído 25 X no TRH de 24 horas. Nesta pode-se notar que não há presença de filamentos, responsável pela má sedimentabilidade da biomassa de lodo ativado.

Uma vez que a eficiência do tratamento pelo processo de lodos ativados depende desta etapa de sedimentação, pode-se inferir que este processo tem uma capacidade de tratamento limitada para efluentes com carga orgânica muito alta.

É importante salientar que este estudo foi realizado com amostras de soro de queijo coletado diretamente do tanque de armazenamento deste, no entanto, caso o soro fosse incorporado às águas residuárias da indústria queijeira, certamente o sofreria uma diluição de 3 a 5 vezes, e caso essa água residuária fosse encaminhada a uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado, que recebesse esgoto doméstico e/ou outros efluentes industriais, também haveria uma diluição do efluente queijeiro. Neste caso, mesmo que a carga orgânica do efluente a ser tratado fosse alta (DQO de cerca de  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ ), o tratamento pelo processo de lodo ativado é satisfatório e pode ser empregado, desde que um trabalho de controle e monitoramento do processo seja realizado.

Segundo Sobrinho (1983), as águas residuárias que contêm grandes quantidades de carboidratos favorece o crescimento excessivo de microrganismos filamentosos (*Sphaerotilus* é o mais citado) podendo produzir um lodo ativado

altamente intumescido. Outro fato importante, que deve ser levado em consideração, é que o intumescimento filamentoso pode ser observado pela utilização de qualquer substrato orgânico quando se opera o sistema com alta relação A/M ou baixa idade do lodo (Sobrinho, 1983).

O efluente estudado, sem dúvida alguma, possui uma quantidade muito grande de carboidrato (lactose), sendo assim, parece razoável que o sistema de lodo ativado alimentado unicamente com este efluente, seja susceptível ao intumescimento filamentoso.

Segundo Donkin (1997) os rejeitos da indústria de laticínios, que são caracterizadas por uma alta quantidade de matéria orgânica, pH variável e em alguns casos por altas concentrações de nitrogênio e fósforo, além possuírem uma proporção significativa da fração de DQO solúvel (devido ao alto teor de lactose) prontamente degradáveis por microrganismos, são bem conhecidos por gerarem problemas de intumescimento do lodo.

Sendo assim, em uma estação de tratamento por lodos ativados que recebesse soro de queijo como insumo, a entrada de substrato afluente, a aclimação do lodo e os parâmetros de tratamento têm que ser cuidadosamente controlados para evitar problemas com a qualidade do efluente final.

De qualquer maneira, o que se pode notar é que o processo de lodos ativados tem uma capacidade limitada para o tratamento de efluentes com uma carga orgânica muito alta e contendo compostos prontamente biodegradáveis, como é o caso do soro de leite. No entanto, pelos resultados obtidos verifica-se o processo de lodos ativados é bastante eficiente na remoção da carga orgânica, inclusive para o tratamento de efluente com uma carga orgânica 10 vezes maior que a do esgoto doméstico (DQO de 400-600 mg L<sup>-1</sup>), no qual sua eficácia é bastante comprovada.

#### IV.5. Tratamento fermentativo com a levedura

Nas fermentações do soro de queijo no pH 6, temperatura de 30°C, com aeração de 0,5 L de ar min<sup>-1</sup> obteve-se uma produção de biomassa significativa de 4,6 g L<sup>-1</sup> de

massa seca (biomassa de levedura ou proteína celular) em um período de 12 horas partindo do soro de queijo com DQO 61,23 g L<sup>-1</sup>.

A redução da carga orgânica em função de demanda química de oxigênio (DQO) está apresentada na Tabela 15. Pode-se notar que há uma redução significativa da DQO com o aumento do tempo de fermentação.

Tabela 15: Redução da DQO do soro com o tratamento com a levedura *K. marxianus*

Tempo de fermentação (h)	DQO g L <sup>-1</sup>	% de redução de DQO
0	58,97	-
12	33,63	42,96
24	20,80	64,73
36	9,82	84,00

Ensaio de fermentação do soro de leite e produção de proteínas celulares adicionando-se suplementos para o crescimento da levedura foram realizados com o objetivo de obter-se uma maior produção de biomassa em um menor tempo possível. Com a adição dos suplementos indicados na Tabela 16, a quantidade de biomassa produzida pela levedura duplicou no mesmo tempo de fermentação usado para o soro sem suplemento, sendo que a redução de DQO atingiu valores de 90%. Este resultado demonstra ser possível a fermentação do soro em reatores por um período relativamente curto (12 horas), conseguindo-se assim uma excelente produção de biomassa microbiana com concomitante redução da carga orgânica do soro.

Contudo, em um lote de soro de queijo que apresentou valor de DQO de 77,11 g L<sup>-1</sup>, a produção de biomassa de levedura após a fermentação foi de 14,8 g L<sup>-1</sup> de massa seca (valor este que superou até mesmo a produção de biomassa para o soro suplementado) e a redução da DQO foi de 84 %. Esses dados indicam que é preciso realizar a análise de cada lote de soro e maiores estudos sobre este processo fermentativo para que possa avaliar melhor a viabilidade e a necessidade de suplementos para obter-se uma fermentação com maior rendimento.

Tabela 16: Suplementos adicionados ao soro de queijo

Suplemento	quantidade
uréia	4 g L <sup>-1</sup>
Extrato de levedura	5 g L <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1 g L <sup>-1</sup>
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,5 g L <sup>-1</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 g L <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,1 g L <sup>-1</sup>
Tiamina (5 mg mL <sup>-1</sup> )	10 µL L <sup>-1</sup>
Biotina (5 mg mL <sup>-1</sup> )	10 µL L <sup>-1</sup>

De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que a bioconversão dos componentes do soro para proteínas celulares (biomassa microbiana) é um processo bastante atrativo, pois além de gerar um produto com valor agregado (que pode ser utilizado como alimento para peixes, por exemplo), reduz boa parte da carga orgânica deste. O teor protéico destas proteínas celulares foi de 53 % e pode ser empregado como suplemento em ração de animais. No ANEXO II encontra-se a composição aminoacídica desta proteína.

Contudo, como a DQO do efluente gerado neste processo continua alta, o efluente resultante deste processo não pode ser prontamente descartado antes de um pós-tratamento para a remoção da matéria orgânica residual.

#### IV. 6. Tratamentos combinados

##### IV. 6. 1. Tratamento combinado: levedura/ lodo ativado

Procedeu-se a fermentação do soro de queijo com a levedura *K. marxianus* em Erlenmeyer de 2 L nas condições otimizadas (pH 6, temperatura de 30<sup>0</sup>C, aeração de 0,5 L de ar min<sup>-1</sup>) nos ensaios anteriores.

Obteve-se uma redução de 74,8 % da DQO do soro de queijo pelo processo fermentativo realizado no período de 12 horas, o qual forneceu um rejeito (soro fermentado) que possuía DQO de  $18,02 \text{ g L}^{-1}$ . Como esta carga orgânica ainda é bastante elevada, foi necessário diluí-lo para realizar a aclimatação e o tratamento pelo processo de lodo ativado.

A etapa de aclimatação da biomassa de lodo ativado com o soro fermentado (diluído 20 vezes) durou aproximadamente 20 dias. Os ensaios de tratamento do efluente pelo processo de lodo ativado foram realizados em Erlenmeyers de 250 mL em batelada devido à limitação da quantidade de rejeito fermentado disponível para a alimentação do reator de lodo ativado. Após a etapa de aclimatação iniciou-se o tratamento do soro fermentado pelo lodo ativado diluído 20 vezes e diminuiu-se gradativamente a diluição do rejeito, sendo que cada etapa destes tratamentos foi precedida por uma nova etapa de aclimatação.

A Tabela 17 mostra os dados resultantes do tratamento do soro fermentado diluído. Pode-se notar que para o rejeito fermentado diluído em 20 X ( $901,2 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO), 10 X ( $1802,5 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO) e 5 X ( $3610,1 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO) há uma redução da carga orgânica satisfatória de 95,4 %, 96,3 % e 94,6 %, respectivamente. Contudo para diluições menores o tratamento pelo processo de lodo ativado produziu um efluente turvo e que apresentou uma DQO de  $1302 \text{ mg L}^{-1}$ , que é bastante elevada. Foi feita uma tentativa de aclimatar/tratar o rejeito fermentado sem diluir, contudo, nestas condições o processo apresentou problemas na sedimentação e a clarificação do efluente resultante ficou comprometida.

Tabela 17: Dados dos ensaios de tratamento do resíduo fermentado com a levedura pelo processo de lodo ativado

Diluição do rejeito	Tempo de Tratamento (h)	SS $\text{mg L}^{-1}$	IVL $\text{mL g}^{-1}$	% redução de DQO
20 X	6	3600	74,4	95,4
10 X	12	3860	71,7	96,3
5 X	24	4460	92,2	94,9
2 X	30	10050	95,3	85,2

Durante os ensaios de tratamento realizados foi feito o acompanhamento da biomassa do lodo ativado pelo microscópio. Até o ensaio do soro fermentado diluído 5 X pelo lodo ativado foram observados flocos bem formados sem projeções de filamentos e predominância de rotíferos (*Philodina* *paradoxus*), seguida por ciliados fixos coloniais, indicando uma boa condição do sistema. Para a diluição de 2 X os protozoários e micrometazoários foram suprimidos drasticamente, sendo que aqueles que foram observados estavam mortos.

De acordo com os dados obtidos tem-se que o tratamento pelo processo fermentativo reduz consideravelmente a carga orgânica do soro de queijo, no entanto, a carga orgânica do rejeito resultante deste processo ainda é relativamente elevada e que o processo de lodos ativados possa ser usado como tratamento deste rejeito é necessário que haja uma diluição deste rejeito. Contudo, é provável que em uma indústria que empregasse o processo de fermentação do soro de queijo para produção de proteínas celulares (com alta eficiência de conversão) e tratasse seu efluente por um sistema de lodo ativado, a própria incorporação das águas residuais ao rejeito fermentado seria suficiente para promover a diluição deste, de forma que o sistema funcionasse com alta eficiência de remoção da carga orgânica do efluente.

#### IV.6.2. Tratamento combinado: levedura/ ozônio

Como o efluente resultante do processo fermentativo ainda apresenta uma carga orgânica elevada, foram realizados experimentos para verificar se o ozônio apresenta potencial para ser usado como pós-tratamento deste rejeito.

A Figura 21 mostra a redução da carga orgânica em termos de DQO, no tratamento do soro pelo processo biológico (fermentação com a levedura *K. marxianus* por 24 h) e no pós-tratamento empregando o ozônio.

Os dados sugerem que não ocorre a diminuição da carga orgânica quando o soro fermentado é ozonizado, no entanto, o ozônio é consumido, conforme pode ser observado nas Figura 22 e na Figura 23, que mostram o consumo de ozônio durante o ensaio a pH 6 e a pH 10.

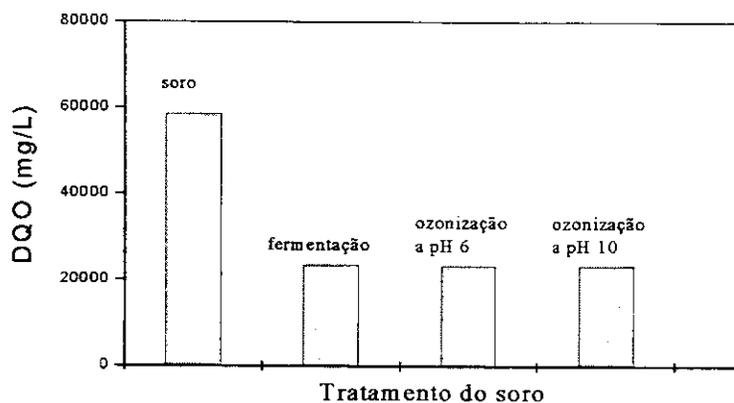


Figura 21: Redução da DQO do soro com os tratamentos empregados

O consumo de ozônio nos ensaios a pH 6 e a pH 10 foi 41,9 e 95,2 mg de  $O_3$ , respectivamente. No pH 10 houve um consumo bem maior que no pH 6, contudo, não houve uma redução significativa do material orgânico do rejeito fermentado em termos de DQO.

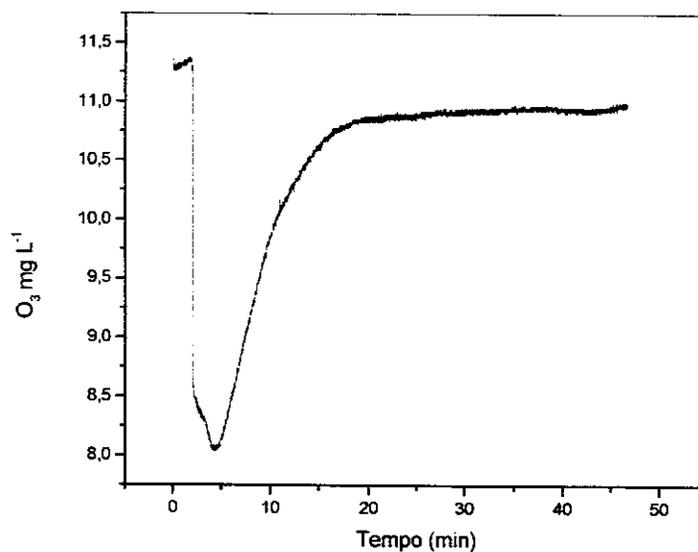


Figura 22: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio a pH 6

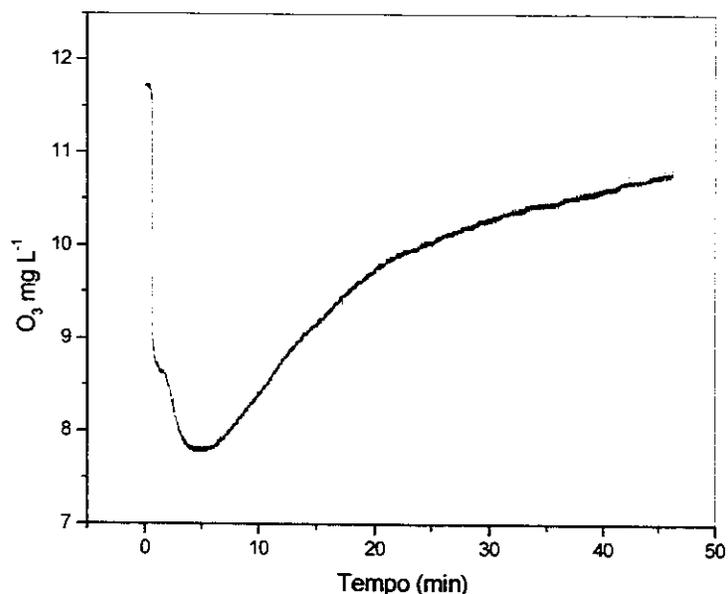


Figura 23: Concentração de ozônio versus tempo no ensaio a pH 10

Como o processo de ozonização não demonstrou potencial para reduzir a carga orgânica do efluente gerado no processo fermentativo do soro, tem-se esta seqüência de tratamento não parece ser uma alternativa viável para ser empregada no tratamento deste rejeito.

#### IV. 6. 3. Tratamento combinado: lodo ativado/ ozônio

No processo de aclimação do lodo ativado com o soro de queijo diluído 25 vezes no TRH de 24 horas obteve-se um efluente na saída do reator de lodo ativado com uma DQO de 450,5 mg L<sup>-1</sup> (70 % de remoção de DQO do soro pelo lodo ativado). Foram então realizados ensaios ozonizando amostras deste efluente. Os dados deste ensaio se encontram na Tabela 18.

Pode-se observar que após 40 minutos de tratamento com ozônio (onde a amostra consome muito pouco do ozônio, como se pode ver nas Figuras 24 e 25) ocorreu uma redução de apenas 14 % na DQO da amostra ozonizada.

Tabela 18: Dados dos ensaios de pós-tratamento do soro de queijo com ozônio

ensaio	amostra	Tempo de Tratam.(min.)	O <sub>3</sub> consumido mg	DQO <sub>inicial</sub> mg L <sup>-1</sup>	DOQ <sub>final</sub> mg L <sup>-1</sup>
Lodo/ozonio 1	efluente tratado pH 7,56	40	19,1	450,5	386,4
Lodo/ozonio 2	efluente tratado pH 10,05	40	24,5	452,1	386,9

Com a aplicação do ozônio como pós-tratamento do processo de lodos ativados, conseguiu-se um pequeno acréscimo na taxa de redução da carga orgânica do soro, no entanto não foi suficiente para reduzir a DQO até valores aceitáveis para ser descartado no meio ambiente, portanto, a utilização da seqüência lodo ativado/ozônio não representa potencial para ser usado no tratamento do soro.

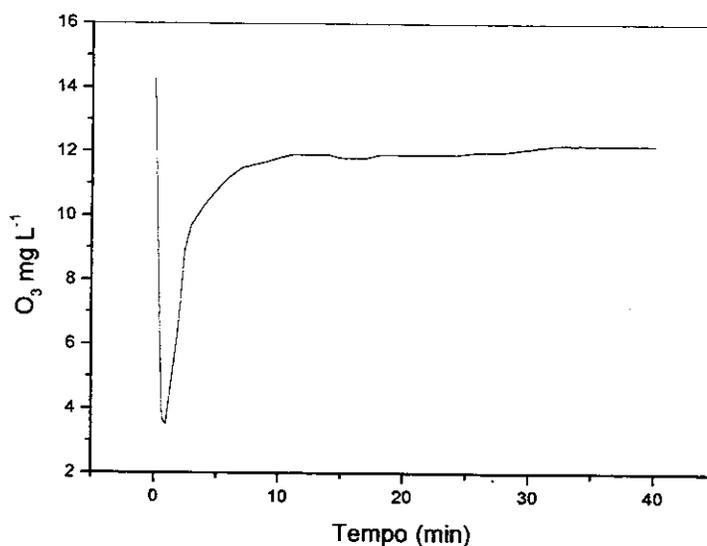


Figura 24: Consumo de ozônio no ensaio lodo/ozonio 1

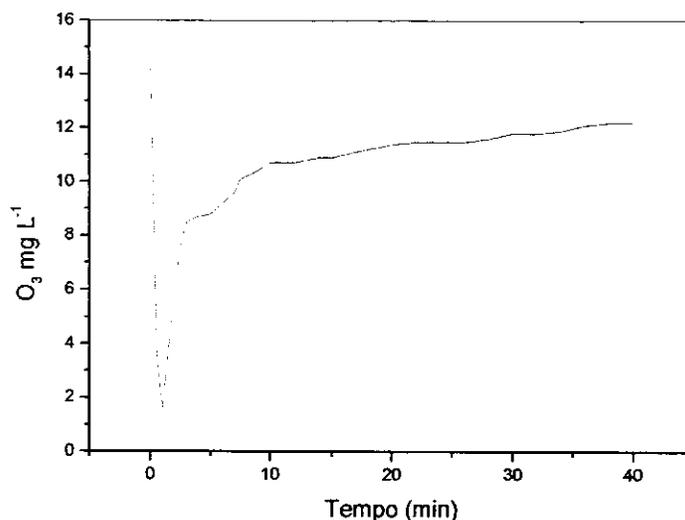


Figura 25: Consumo de ozônio no ensaio lodo/ozônio 2

#### IV. 6. 2. Tratamento combinado: fermentação/ fotocatalise

A fermentação do soro de queijo (DQO inicial  $61,2 \text{ g L}^{-1}$ ) pelo processo fermentativo em condições otimizadas produziu efluente fermentado que apresentou  $12,6 \text{ g L}^{-1}$  de DQO em 12 horas de tratamento.

Procedeu-se então o ensaio de tratamento do soro fermentado pelo processo fotocatalítico. Os dados deste tratamento se encontram na Tabela 19. Pode-se notar que para o tratamento do soro fermentado este processo se mostra promissor, atingindo uma redução da carga orgânica de 41,2 % em 120 minutos.

Desta forma, ensaios de tratamento do soro fermentado pelo processo fotocatalítico empregando  $\text{TiO}_2$  imobilizado e/ou maior tempo de tratamento devem ser conduzidos com o objetivo de se obter uma maior redução da carga orgânica deste efluente e avaliar melhor a viabilidade do emprego do processo fotocatalítico como tratamento deste efluente.

Tabela 19: Redução da DQO do rejeito fermentado com o tratamento fotocatalítico

Tempo de tratamento(h)	DQO g L <sup>-1</sup>	% de redução de DQO
0	12,6	0
15	9,0	28,5
30	7,7	38,9
60	7,6	39,6
120	7,4	41,2

## V. Conclusões

A grande dificuldade relacionada ao tratamento do soro de queijo é realmente a altíssima carga orgânica prontamente degradável que este possui, diferentemente de outros efluentes industriais que apresentam compostos tóxicos e não-biodegradáveis, como é o caso do efluente papeleiro, têxtil e outros. Este fator torna a busca de alternativas viáveis para tratar este rejeito um grande desafio.

O processo químico usando ozônio não mostrou potencial para reduzir a carga orgânica do soro de queijo e, portanto, não representa uma alternativa viável para ser aplicado no tratamento deste, sendo que tanto para o pré como para o pós-tratamento isto é válido. O processo fotocatalítico também não se mostrou promissor para o tratamento do soro de queijo.

Já os processos biológicos estudados, empregando o lodo ativado e a levedura, parecem ser uma boa alternativa para serem empregados no tratamento do soro de queijo.

O processo de lodos ativados mostrou-se efetivo e eficiente remoção da carga orgânica do soro, desde que seja condicionado para tal finalidade. No entanto, apresenta uma capacidade limitada para a remoção da carga orgânica do soro, o que implica que o soro bruto deve ser incorporado a águas residuárias de origem doméstica e/ou industrial para sofrer diluição de forma que seus nutrientes possam ser totalmente consumidos pelos organismos presentes no lodo, sem ocasionar problemas ao processo devido ao excesso de matéria orgânica prontamente biodegradável. O tratamento do soro de queijo pelo processo de lodo ativado apresenta altas taxas de remoção da carga orgânica quando diluído em até 10 vezes, para diluições menores observa-se o intumescimento filamentosos da biomassa de lodo, o qual compromete o sistema de tratamento.

O tratamento biológico empregando a levedura *K. marxianus* mostrou-se efetivo na produção de proteínas celulares a partir do soro de leite (podendo gerar produtos de interesse comercial) e na redução da carga orgânica do soro em termos de DQO, podendo atingir 90% de remoção da carga orgânica do soro de queijo. Mesmo assim é necessário tratar o rejeito resultante deste processo fermentativo.

## VI. Perspectivas futuras

Como sugestões de trabalhos futuros tem-se :

- Realizar o tratamento do soro de queijo usando o processo biológico anaeróbio;
- Avaliar a possibilidade combinar o processo de tratamento anaeróbio ao processo de lodo ativado;
- Imobilizar a biomassa do lodo ativado em polímeros ou fibras, construir um reator do tipo MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) para tratar o soro de queijo e o resíduo gerado na fermentação deste, e avaliar se houve aumento na eficiência do processo de tratamento.
- Tratar o rejeito do processo fermentativo com a levedura pelo processo anaeróbio;
- Tratar o rejeito do processo fermentativo com a levedura pelo processo fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  imobilizado;
- Usar um processo físico de separação, como por exemplo ultrafiltração por membrana para recuperar parte dos constituintes do soro e tratar o rejeito deste processo por lodo ativado ou por tratamento anaeróbico;
- Avaliação do processo de lodo ativado e do processo fermentativo usando ferramentas de controle estatístico multivariado do processo;empregar técnicas quimiométricas, tais como PCA (*Principal Component Analysis*) e PLS (*Partial Least Squares*), sobre o conjunto de dados dos ensaios de tratamento biológico de modo a avaliar as variáveis mais importantes, encontrar as condições ótimas do processo e detectar falhas ou problemas no processo.

## VII. Referências bibliográficas

- Almeida, E. S.; Assalin, M. R.; Duran, N.; Aplicação do ozônio na remediação de efluentes industriais; *Quím. Nova*, 27, 818, 2004
- Anupama, A.; Ravindra, P.; Value-added food: Single cell protein; *Biotechnol. Advances*; 18, 459, 2000.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 19<sup>a</sup> ed. New York, American Public Health Association. N<sup>o</sup> 4500 N, 4,-92, 1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 19<sup>a</sup> ed. New York, American Public Health Association. N<sup>o</sup> 4500 P 4-115, 1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 19<sup>a</sup> ed. New York, American Public Health Association. N<sup>o</sup> 5210 B 5-2,1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 19<sup>a</sup> ed. New York, American Public Health Association. N<sup>o</sup> 5220 C 5-12,1995.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 19 ed. New York, American Public Health Association. N<sup>o</sup> 5310 B 5-11 (1995).
- Bainotti, A. E.; Basilico, J. C.; Mendoza, M. S. C.; Optimización de las condiciones para la producción discontinua de proteína unicelular utilizando suero de leche; *Rev. Argentina Microbiol.*, 19,1, 1987.
- Beltran, F. J.; Alvarez, P. M.; Rodriguez, E. M.; Garcia-Araya, J. F.; Rivas, J.; Treatment of high strength distillery wastewater (cherry stillage) by aerobic biological oxidation and ozonation,; *Biotechnol. Progr.*, 17, 462, 2001.
- Beltran-Heredia, J.; Torregrossa, J.; Dominguez, R.; Garcia, J.; Treatment of black - olive oil wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation; *Water Res.*, 34, 3515, 2000.
- Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; Real, F. J.; Acero, J. L.; Wine vinasses treatment by ozone and an activated sludge system in continuous reactor; *Bioprocess Eng.*, 23, 149, 2000.
- Benitez, F. J.; Acero, J. L.; Garcia, J.; Leal, A. I.; Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications; *Water Res.*, 37, 4081, 2003.
- Bickers, P.O. e Bhamidimarri, R.; Aerobic treatment of reverse osmosis permeate in the dairy industry for reuse, *Water Sci. Technol.*, 38, 4, 1998.

- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; Microbiologia de lodos ativados; Editora CETESB, São Paulo, 2000.
- Cristiani-Urbina, E.; Netzahuatl-Muñoz, A. R.; Manriquez-Rojas, F.J.; Juarez-Ramirez, C.; Ruiz-Ordaz, N.; Galindez-Mayer, J.; Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures; *Process. Biochem.*, 35, 649, 2000.
- Diez, M. C.; Castillo, G.; Aguilar, L.; Vidal, G.; Mora, M. L.; Operational Factors and Nutrient Effects on Activated Sludge Treatment of *Pinus radiata* Kraft mill; *Bioresource Technol.*, 83, 131, 2002.
- Dockhorn, T.; Dichti, N.; Kayser, R.; Comparative investigations on COD-removal in sequencing batch reactors and continuous flow plants; *Water Sci. Technol.*, 43, 45, 2001.
- Donkin, M. J.; Bulking in aerobic biological systems treating dairy processing wastewaters; *Int. J. Dairy Technol.*, 50, 67, 1997.
- Freire, R. S.; Efluente da indústria papeleira : processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos, Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 2002.
- Freire, R.S.; Kunz, A.; Durán, N; Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone; *Environ. Technol.*, 21, 717, 2000.
- Florentino, R. F.; Silva, S. F.; Silva, F. M.; Santos, E. S.; Macedo, G. R.; Aproveitamento do soro de queijo na produção de etanol visando minimizar seu impacto ambiental; Trabalho II-062, CDRom do XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28/03 a 02/04 de 2004.
- Ghaly, A. E.; Kamal, M. A.; Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential prevent; *Water Res.*, 38, 631, 2004.
- González Sizo, M. I.; The biotechnological utilization of cheese whey: a review; *Bioresour. Technol.*, 57, 1, 1996.
- Hopkins, L. N.; Lant, P. A.; Newell, R. B.; Using the flexibility index to compare batch and continuous activated sludge process; *Water Sci. Technol.*, 43, 35, 2001.
- Hosseini, M.; Shojaosadati, S. A.; Towfighi, J.; Application of a bubble-column reactor for the production of a single-cell protein from cheese whey; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 764, 2003.
- Inanc, B., Ciner, F.; Ozturk, I.; Colour removal from fermentation industry effluents; *Water Sci. Technol.*, 40, 331, 1999.
- Krull, R.; Hemmi, M.; Otto, P. Hempel, D. C.; Combined biological and chemical

- treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors; *Water Sci. Technol.*, **38**, 339, 1998.
- Kunz, A.; Freire, R. S.; Rohwedder, J. R.; Durán, N.; Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório; *Quim. Nova*, **22**, 425, 1999.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.G.; Durán, N.; Novas tendências tratamento de efluentes têxteis; *Quim. Nova*, **25**, 78, 2002.
- Lanara - Secretaria da Defesa Agropecuária, M. A.; Métodos Analíticos Oficiais de Controle de Produtos de Origem Animal e seus Ingredientes. II - Métodos Físico-Químicos. Brasília - DF, 1981.
- Malaspina, F.; Stante, S.; Cellamare, C. M.; Tilche, A.; Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process; *Water Sci. Technol.*, **32**, 59, 1995.
- Martins, A. M. P.; Pagilla, K.; Heijnen, J. J.; Van-Loosdrecht M. C. M.; Filamentous bulking sludge – a critical review; *Water Res.*, **38**, 793, 2004.
- Masten, S. J. e Davies, S. H. R., The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 181A, 1994.
- Mawson, A. J.; Biconversions for whey utilization and waste abatement; *Bioresour. Technol.*, **47**, 195, 1994.
- Nishijima, W.; Fahmi, H.; Mukaidani, T.; Okada, M.; DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment; *Water Res.*, **37**, 15, 2003.
- Nour, E. A. A., Procedimentos de análises físico-químicas e exames microbiológicos para águas de abastecimento e residuárias, 3ª edição, Editora da UNICAMP, Campinas, 1996.
- Orhon, D.; Dulkadiroglu, H.; Dogruel, S.; Kabdasli, I.; Sozen, S.; Babuna, F. G.; Ozonation application in activated sludge systems for a textile mill effluent; *Water Sci. Technol.*, **45**, 305, 2002.
- Papachristou, E. e Lafazanis, C. T.; Application of membrane technology in the pretreatment of cheese dairies wastes and co-treatment in a municipal conventional biological unit, *Water Sci. Technol.*, **36**, 361, 1997.
- Perry, K. S. P.; Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos; *Quim. Nova*, **27**, 293, 2004.
- Rice, R. G.; Ozone in the United States of America - State-of-the-art; *Ozone : Sci. Eng.*, **21**, 99, 1999.

- Révillion, J. P.; Brandelli, A.; Ayub, M. A. Z.; Produção de extratos de levedura para uso alimentar a partir de soro de queijo: abordagem de elementos técnicos e mercadológicos relevantes; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 20, 2, 2000.
- Révillion, J. P.; Brandelli, A.; Ayub, M. A. Z.; Production of yeast extract from whey using *Kluyveromyces marxianus*; *Braz. Arch. Biol. Technol.*; 46, 2003.
- Sabra, G.; Espósito, E.; Silva, L. C. P.; Almeida, E., Duran, N.; Suplementação de nutrientes para produção de biomassa a partir do soro de queijo; CDROM do XIV Simpósio Nacional de Fermentações, 05-08 de agosto, 2003.
- Sabra, G.; Aproveitamento biotecnológico do soro de queijo para produção de proteína microbiana por *Kluyveromyces marxianus*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Mogi das Cruzes, 2004.
- Sobrinho, P. A.; Estudo dos fatores que influenciam no processo de lodos ativados - determinação de parâmetros de projeto para esgotos predominantemente domésticos; *Revista DAE*, 132, 49, 1983.
- Tang, C e Chen, V.; The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub> - UV in annular photoreactor, *Water Res.*, 38, 2775, 2004.
- Temps, C. A. W. e Pawlowsky U.; Lodo ativado seqüencial para o tratamento de despejos de indústrias de refrigerantes, *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Trabalho I-057*, 2000.
- Vasollér, R. F., García, M. A. R., Garcia Jr., A. D. e Neto, J. C.; Microbiologia de lodos ativados, ed. Cetesb, 1989.
- Vogelpohl, A.; Kim, S. M.; Advanced process (AOPs) in wastewater treatment; *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 33, 2004.
- Von Sperling, M.; Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativados – Vol.4 ; Editora UFMG, Belo Horizonte – Minas Gerais, 1997.
- Von Sperling, M.; Dimensionamento de lodos ativados por batelada utilizando os princípios da teoria do fluxo de sólidos, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 6,147, 2001.

## ANEXO I – Produção de queijos no Brasil

Tabela 20 : Produção de Queijos no Brasil em toneladas (fonte : ABIQ, 2003)

QUEIJO/TIPO	1992	1994	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
COMMODITIES									
MUSSARELA	61.000	73.200	92.600	101.800	112.000	120.000	125.000	131.250	137.800
PRATO	45.000	54.000	68.310	75.100	79.000	85.000	88.500	92.925	97.600
REQUEIJÃO CULINÁRIO	12.000	30.000	46.000	51.200	56.900	63.200	70.200	78.000	86.400
SUB TOTAL	118.000	157.200	206.910	228.100	247.900	268.200	283.700	302.175	321.800
FUNDIDOS									
FATIAS	1.400	1.800	2.500	2.900	3.100	3.300	3.500	3.700	4.000
PORÇÕES	1.300	1.600	1.900	2.000	2.150	2.300	2.400	2.600	2.900
TABLETES	66	74	82	87	92	97	102	108	114
CREMOSOS	394	472	685	700	735	770	800	810	820
SUB TOTAL	3.160	3.946	5.167	5.687	6.077	6.467	6.802	7.218	7.834
PROCESSADOS									
CREAM CHEESE	394	472	685	820	1.300	1.350	1.417	1.500	1.650
REQUEIJÃO CREMOSO	9.836	17.100	20.330	22.360	23.400	25.700	26.700	28.035	29.435
PETIT SUISSE	10.019	12.022	17.312	19.043	20.000	20.000	20.800	21.840	22.932
SUB TOTAL	20.249	29.594	38.327	42.223	44.700	47.050	48.917	51.375	54.017
FRESCOS (MASSA CRUA)									
MINAS FRESCAL	15.700	17.378	20.400	22.100	24.100	25.100	25.900	27.000	27.500
M. F. ULTRAFILTRADO	455	1.200	1.500	1.950	2.335	2.690	2.900	3.200	4.300
COTTAGE	122	146	210	250	260	300	350	450	550
RICOTA	4.430	5.217	6.140	6.500	6.800	7.070	7.523	7.795	8.200
TOTALESPECIAIS	6229	7336	9144	10309	11081	11500	12363	13094	13500
SUB TOTAL	20.707	23.941	28.250	30.800	33.495	35.060	36.673	38.445	40.550
QUEIJOS ARTESANAIS									
CAMEMBERT	252	310	385	428	451	475	500	525	551
COLONIAL	200	230	255	270	287	300	317	333	350
CHEDDAR	10	11	13	14	16	17	19	21	24
CACCIO/CAV./PROVOLA	73	184	260	286	300	315	327	343	360
EDAM	93	104	117	123	130	136	144	150	160
ESTEPE	1.100	1.265	1.488	1.640	1.700	1.785	1.856	1.948	2.050
EMENTAL	57	66	76	80	84	88	92	96	100
GORGONZOLA	1.120	1.240	1.380	1.450	1.530	1.615	1.700	1.870	2.060
GOUDA	844	971	1.143	1.260	1.280	1.320	1.372	1.440	1.512
GRUYÈRE	341	410	590	708	1.000	1.050	1.092	1.146	1.260
ITÁLICO	81	93	109	120	150	157	○	○	○
LA CABANÁ	25	29	34	37	37	39	○	○	○
LIMBURGO	5	6	8	9	9	9	10	11	12
MINAS PADRÃO	3.036	3.491	4.109	4.520	4.800	5.000	5.200	5.460	5.733
MONTANHÊS	1.617	1.859	2.188	2.406	2.550	2.677	2.785	2.924	3.070
PARMESÃO FORMA	6.400	7.360	8.662	9.530	10.000	10.500	11.000	11.550	12.127
PARMESÃO FRAÇÃO	110	126	149	164	200	210	220	250	300
PARMESÃO RALADO	5.759	6.622	7.793	8.570	9.000	9.500	9.900	10.400	11.000
PORT SALUT	55	63	74	81	15	16	18	19	20
PROVOLONE	3.263	3.752	4.950	5.500	6.000	6.300	6.500	6.900	7.220
QUARK	125	144	169	186	186	190	197	206	216
QUARTIROLO	216	248	292	321	321	337	350	367	385
RACLETE	9	10	12	13	13	14	15	16	○
REINO	1.600	1.650	1.880	2.400	2.500	2.650	2.750	2.950	3.100
ST. CLAIRE	29	33	38	42	20	21	○	○	○
ST. PAULIN	110	126	149	164	200	200	208	218	229
SANSOE	32	37	44	48	48	48	50	52	55
TILSIT (1)	2.301	2.646	2.400	2.200	95	102	108	114	120
OUTROS ESPECIAIS	547	629	740	814	570	600	625	656	688
SUBTOTAL	29.410	33.715	39.507	43.384	43.492	45.671	47.355	49.965	52.702
TOTAL: IMPORTADOS ESPECIAIS	2.545	35.559	33.866	28.000	23.865	20.055	15.710	8.028	10.753
TOTAL GERAL	194.071	283.955	352.027	286.065	399.529	422.503	439.157	457.206	487.656

(1) Fugindo ao tabelamento o Queijo Prato foi relançado com o nome TILSIT

○ Queijos Descontinuados

## ANEXO II – Composição de aminoácidos na proteína microbiana

Tabela 21: Comparação da composição de aminoácidos encontrados na proteína microbiana produzida a partir do soro de queijo com outras proteínas

Aminoácidos g/100g de amostra	Amostras de proteína		
	Microbiana*	Soja**	padrão FAO***
ácido aspártico	7,14	5,4	-
treonina	3,08	2,5	-
serina	2,75	2,6	-
ácido glutâmico	8,66	8,7	-
prolina	2,16	2,2	-
glicina	1,66	2,1	-
alanina	3,17	2,1	-
cistina	1,50	0,6	2,80
valina	3,31	2,1	4,20
metionina	1,46	0,6	2,20
isoleucina	2,87	2,1	4,20
leucina	6,58	3,6	6,80
tirosina	2,24	1,9	2,80
fenilalanina	2,33	2,4	2,80
lisina	5,06	2,9	4,20
histidina	0,94	1,4	-
arginina	1,93	3,5	-

\*proteína microbiana produzida a partir da fermentação da *K. marxianus* em soro de queijo.

\*\*Fonte : Grau, P.; Water Sci. Tecnol., 33, 39-46, 1996.

\*\*\*Fonte : Anupama, A; Ravindra, P.; Biotechnol. Advances, 18, 459, 2000.

Como se pode notar pelos dados da Tabela 21, a composição de aminoácidos da proteína microbiana produzida pela fermentação do soro de queijo com a levedura *K. marxianus* apresenta valores comparáveis aos da proteína de soja e da proteína padrão FAO (Food and Agriculture Organization).