

VIABILIDADE DO TRATAMENTO DO SORO DE QUEIJO
COM DIGESTÃO ANAERÓBIA*

T.H.M. Lacerda**

A.J.de Oliveira***

J.G.B. Caruso***

RESUMO: O principal objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a digestão anaeróbia de soro de queijo (68.000mg DQO/l), sem correção de pH, em digestores tipo mistura completa, semi-contínuos em escala laboratorial, mantidos à temperatura de $35^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Foi utilizado como inóculo esterco bovino, com teor de sólidos totais igual a 8%. O experimento foi desenvolvido num período de 100 dias, onde os primeiros 20 dias foram caracterizados pela aclimação do inóculo e quatro tempos de retenção (θ) de 20 dias. Foi adicionado em cada reator uma carga de 3,0g DQO/l de reator/dia. No primeiro θ a carga foi dividida em 3 partes e adicionada aos digestores em intervalos de 8 horas. No segundo θ a carga foi dividida em 2 partes e adicionada aos digestores em intervalos de 12 horas; no terceiro θ foi

* Parte da dissertação apresentada pela primeira autora, à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de "Mestre em Tecnologia de Alimentos".

** Departamento de Química da Universidade Metodista de Piracicaba - 13.400 - Piracicaba, SP.

*** Departamento de Tecnologia Rural da E.S.A. "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo - 13.400 - Piracicaba, SP.

utilizado intervalo de 6 horas para a alimentação com a carga de DQO dividida em 4 porções; o quarto θ foi caracterizado pela alimentação da carga total de uma única vez. O acompanhamento do experimento foi feito por análises de acidez, alcalinidade e pH, juntamente com produção de biogás; foi avaliado também a DQO no efluente. Foi constatado que os sistemas de alimentação empregados no presente trabalho, influenciaram no desenvolvimento do processo, sendo que a produção de ácidos graxos voláteis foi acentuada durante os TRH estudados levando a um desequilíbrio populacional e, consequentemente, a uma baixa eficiência de tratamento. Nestas condições, a produção de biogás expressa em l.biogás/g DQO destruído foi de 0,35 l/g.

Termos para indexação: Soro de queijo, digestão anaeróbia, remoção de DQO.

AEROBIC DIGESTION OF CHEESE WHEY

ABSTRACT: The main objective of this work was to evaluate the anaerobic digestion of cheese whey (68.000mg COD/l), without whey pH adjustment, in complete mixture semi-continuous laboratory reactors with temperature maintained at $35^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Cattle manure with 8% total solids was used for seeding the reactors. The experiment was carried out for a period of 100 days. The first 20 days were characterized for the acclimatization of seed manure and four 20 days periods as hydraulic retention times (θ). A loading of 3,0g COD/l digester/day was fed to each digester. In the 1st θ the loading was divided in three portions and fed to the reactors at intervals of 8 hours. In the 2nd the loading was divided in two portions and fed to the reactors at intervals of 12h; in the 3th θ a 6h interval of feeding was used, and the loading divided in four portions; the 4th θ was characterized by feeding the total loading to the reactor at once. The experiment

was controled by the following analysis: volatile acidity, alkalinity, pH, volume of biogas produced and chemical oxigen demand (COD). The results obtained show an effect of the feeding system on the process of anaerobic digestion of whey. The increase in volatile organic acid production at the retention times studied caused a change in the equilibrium of the microbial population and consequently lowered the efficiency of the process. Under these condition biogas production expressed as l.gas/g of COD used was 0.35 l/g.

Index terms: Cheese whey, anaerobic digestion, COD removal.

INTRODUÇÃO

O soro de queijo é um resíduo altamente poluidor obtido da fabricação de queijos e extração de caseína. No Brasil a demanda de queijos para o ano de 1984 foi estimada em 225.590 ton, correspondendo a uma disponibilidade de 2.000.000 ton de soro (INDI, 1981). O soro de queijo contém parte das proteínas do leite (lactoalbumina e lactoglobulina), a maioria das vitaminas hidrossolúveis (riboflavina e tiamina), lactose e alguns sais minerais (BARFORD *et alii*, 1986). Quando este soro é descartado em cursos d'água, prática comum em muitas indústrias, constitui-se em um dos mais potentes resíduos industriais devido a sua elevada DQO (60.000 a 80.000mg/l), passando a ser um problema para o meio ambiente (VIEIRA *et alii*, 1985; FERRAT, 1980), além da grande perda representada pelo seu descarte.

Vários métodos para tratamento e utilização do soro vêm sendo propostos a fim de reduzir o nível de poluição: como a secagem do soro para alimentação animal ou aditivo alimentar (KOSIKOWSKI, 1967), recuperação da lactose (BARFORD *et alii*, 1986), recuperação de proteínas (ZEIKUS, 1986) e produção de proteína microbiana

ou de álcool (IZAGUIRRE & CASTILHO, 1982; REESEN & STRUB, 1978). Estes tratamentos continuam gerando efluentes com elevadas cargas poluidoras e em alguns casos para a disposição do resíduo final há necessidade de tratamentos auxiliares.

Os sistemas de tratamento biológico de resíduo vêm sendo bastante utilizados. A degradação aeróbia leva a formação de biomassa na conversão bacteriana do material orgânico. Em contraste a digestão anaeróbia converte os poluentes em produtos finais gasosos, principalmente dióxido de carbono e metano que pode ser utilizado como fonte de energia (DIETCHFIELD, 1986).

A digestão anaeróbia de resíduos industriais líquidos proporciona um excelente controle de poluição e produz energia alternativa que poderá abastecer parte da energia necessária à planta, como aquecimento de caldeiras, acionamento de motores e geradores, etc., substituindo em parte os derivados de petróleo e energia elétrica (LO & LIAO, 1986). No que diz respeito a digestão anaeróbia do soro de queijo, várias pesquisas foram realizadas em escala laboratorial (ARAÚJO *et alii*, 1986; COSTA & LACAVAL, 1986; Holder & Sowards citado por BARFORD, 1986; BARFORD, 1986; Hickey e Owens citado por BARFORD, 1986; Sutton & Li, citado por BARFORD, 1986; BOENING & LARGEN, 1982), nestas foi demonstrado que o tratamento de resíduos das indústrias de laticínios pela digestão anaeróbia é um processo eficiente em termos de remoção de DQO do resíduo, embora apresente tempo de retenção relativamente longo.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a digestão anaeróbia do soro de queijo em escala laboratorial, avaliar o grau de tratamento do resíduo e potencial de produção de energia.

MATERIAL E MÉTODOS

Digestores

Os digestores A e B (volume total = 2 litros;

volume útil = 1,6 l) de mistura completa, são constituídos de frascos de Policloreto de Vinila (PVC), fechados com três rolhas de borracha, que continha em cada uma delas um orifício atravessados por tubos de vidro e conectados à tubo latex (adição da carga, retirada do efluente e saída de gás) (Figura 1).

Inóculo

Cada digestor foi inoculado com 1,6 l de lodo digerido de esterco bovino coletado em um digestor em funcionamento e alimentado com carga diária de 3,0g DQO/l reator/dia.

Substrato

A alimentação foi efetuada com soro de queijo. O armazenamento do soro para subsequente utilização foi realizado em câmara fria ($5^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

Condições gerais do experimento

Para o ensaio foram utilizados 2 digestores (A e B) com um volume útil de 1,6l mantidos a $35^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. A carga empregada diariamente foi de 3,0g DQO/l reator/dia. Na Figura 1 é esquematizado o sistema operacional do experimento.

O tratamento do soro foi realizado em dois estágios. O primeiro estágio correspondendo a fase de alimentação. No segundo estágio os digestores foram alimentados com 80ml de material (carga = 3,0g DQO/l reator/dia), de modo que o θ foi fixado em 20 dias.

Na Tabela 1 são apresentados os quatro tempos de retenção com os respectivos sistemas de alimentação utilizados no experimento.

Parâmetros para acompanhar e avaliar o processo

- Acidez volátil, alcalinidade e pH

Diariamente foram realizadas as análises no efluente segundo metodologia indicada por VIEIRA & SOUZA (1981).

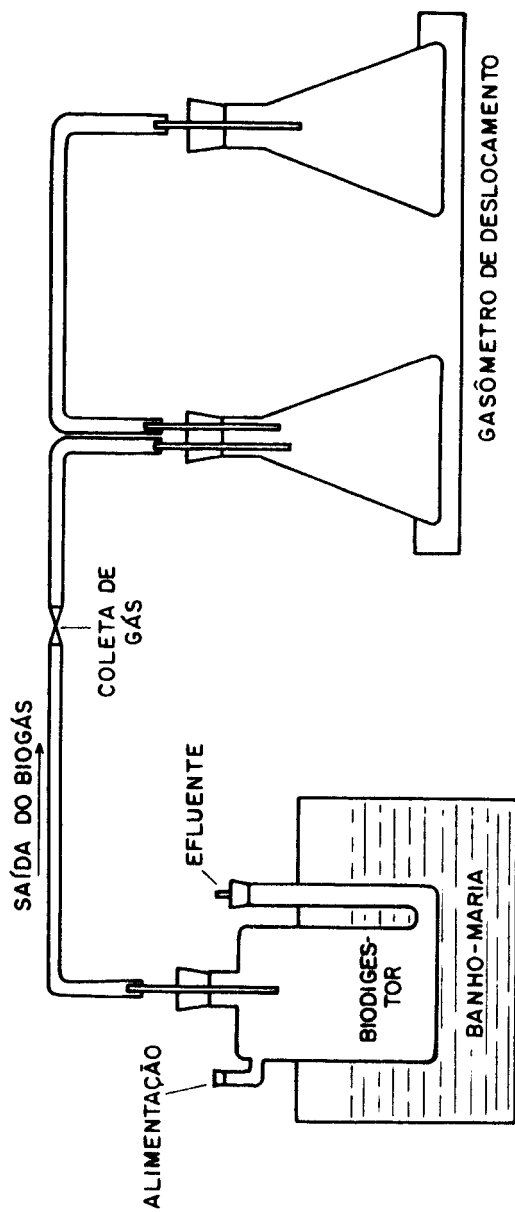


Fig. 1. Esquema do sistema utilizado no experimento

Tabela 1. Sistema de alimentação em cada tempo de retenção

Tempo de funcionamento	Carga diária (g DQO/ℓ reator/dia)	Parcelamento do material vol. do material (80mlℓ)
1º Adaptação	3,0	30 : 20 : 30
2º		
1º - 20º dia	3,0	30 : 20 : 30
21º - 40º dia	3,0	40 : 40
41º - 60º dia	3,0	20 : 20 : 20 : 20
61º - 80º dia	3,0	80

- Volume de gases produzidos

Foi utilizado para esta medida um gasômetro baseado no deslocamento de líquido (solução salina acidulada - Na_2SO_4 e H_2SO_4 - 25% e 5% respectivamente); o gás produzido, de acordo com a pressão no digestor deslocava um volume de solução do gasômetro e este líquido era recolhido num recipiente e posteriormente medido em proveta (AMERICAN PUBLIC HEALTH, 1976).

- DQO

Foi determinada segundo metodologia descrita por SILVA (1977).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para pH, alcalinidade expressa em $\text{mg CaCO}_3/\ell$ e acidez volátil expressa em $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\ell$ no efluente tratado (digestores A e B) encontram-se nas Figuras 2 e 3.

Ambos os digestores iniciaram o 1º θ com uma acidez volátil de $500\text{mg}/\ell$; no final deste θ , onde a carga ($3,0\text{g DQO}/\ell$ reator/dia) foi dividida em três parcelas, a acidez aumentou para $800\text{mg}/\ell$.

No 2º θ a acidez aumentou gradualmente, alcançando no final deste intervalo, valores $2.500\text{mg}/\ell$; no 3º θ a acidez continuou a crescer e no final do 4º θ a acidez chegou a níveis de 6.500 a $6.900\text{mg}/\ell$.

Segundo ANDERSON *et alii* (1980) um fator limitante da digestão anaeróbia é a presença de altas concentrações de ácidos voláteis no digestor. Concentrações de acidez entre $50-500\text{mg CH}_3\text{COOH}/\ell$ não leva a inibição do processo, sendo que teores acima de $2000\text{mg CH}_3\text{COOH}/\ell$ podem provocar a inibição da digestão anaeróbia.

SCHIMIDELL *et alii* (1986) citam que teores de 1.500ppm para acidez volátil seria o valor limite para a digestão anaeróbia.

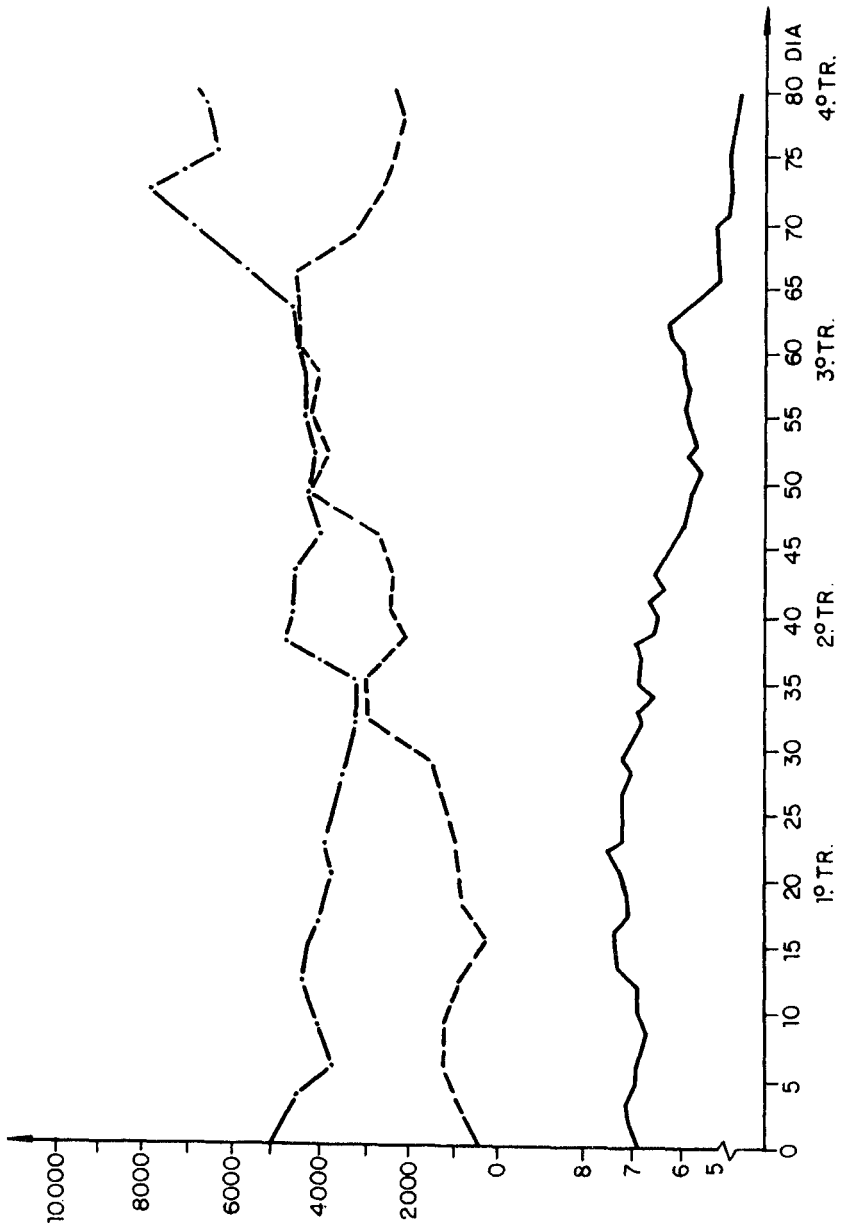


Fig. 2. Valores de pH (—), acidez volátil expressa em mg CH₃COOH/l (----) e alcalinidade expressa em mg CaCO₃/l (-.-.) no digestor I.

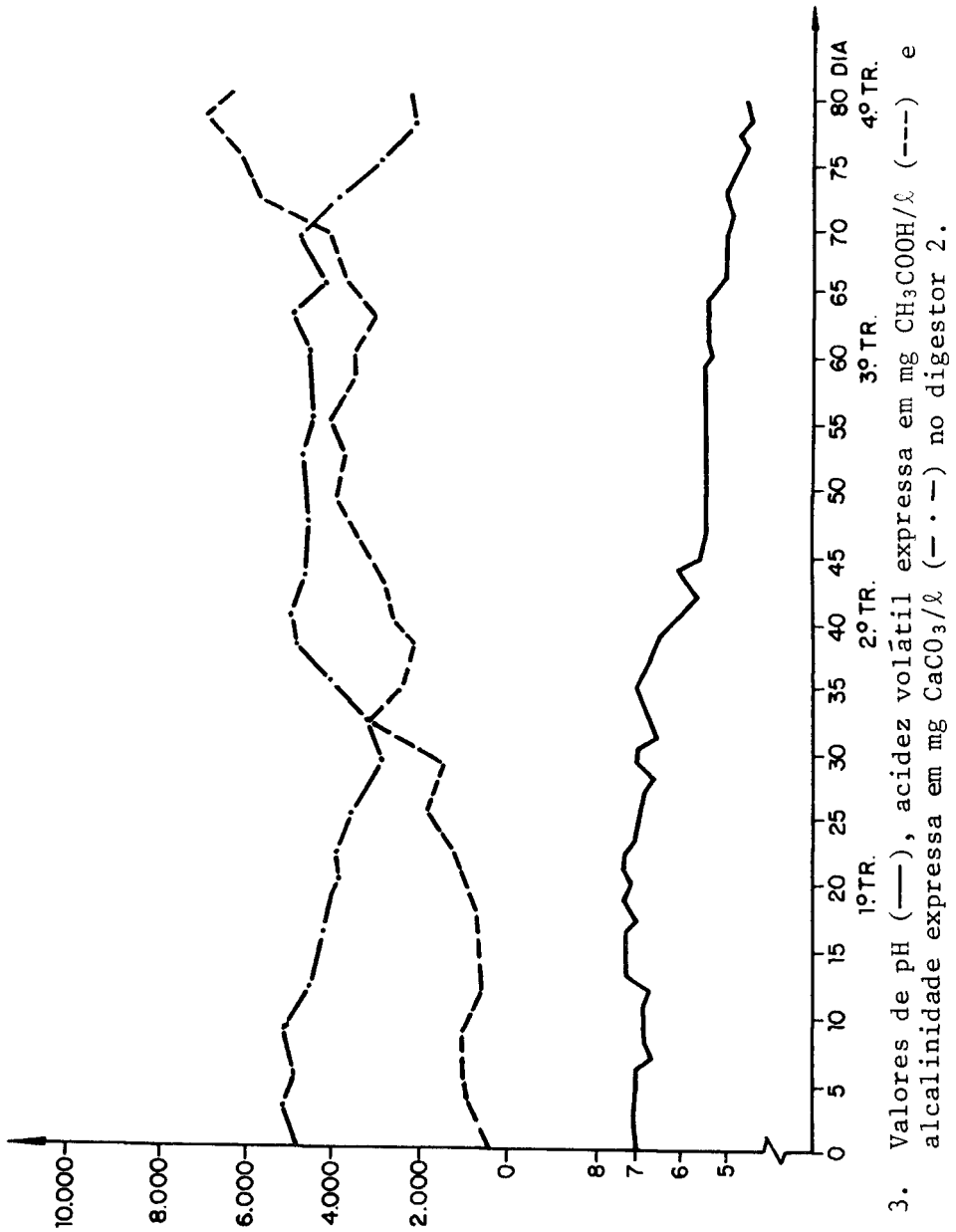


Fig. 3. Valores de pH (—), acidez volátil expressa em mg CH₃COOH/ℓ (---) e alcalinidade expressa em mg CaCO₃/ℓ (-.-) no digestor 2.

A alcalinidade nos biodigestores A e B, no 1º θ foi de aproximadamente 5.000mg/l e no final do 4º θ alcançou valores de 2.300mg/l.

SOUZA (1982) cita que um valor de alcalinidade de 2.500 a 5.000mg/l é desejável, pois confere um poder de tamponamento ao meio em digestão e portanto maior estabilidade do processo.

SILVA (1977) relata que para a digestão anaeróbia ocorrer sem problemas de instabilidade, a relação acidez volátil/alcalinidade (AV/AL) deve obter valores de 0,1 a 0,3, sendo que relações superiores a 0,4 indicam instabilidade e acima de 0,8 o colapso total do reator.

Nas condições do experimento, ocorreu um aumento muito rápido da acidez volátil no 2º θ e a alcalinidade não foi suficiente para tamponar o meio nos próximos θ e criar boas condições para o desenvolvimento do processo. A relação AV/AL aumentou bastante no 2º θ, aproximando-se de 0,5 indicando instabilidade do processo; no final do experimento valores próximos de 1,0 indicam a inibição da metanogênese.

A eficiência da degradação do material orgânico do soro de queijo foi avaliada pelos teores de DQO no efluente e o rendimento do processo dado pela produção de biogás (1 gás/dia) (Figuras 4 e 5).

Segundo citações de GRYSCHER & BELO (1983), o rendimento da digestão anaeróbia é grandemente afetado pela composição química do resíduo. Como exemplo os mesmos autores citam que resíduos de baixa digestibilidade (bagaço, resíduos agrícolas) produziram menos gás quando comparados com os de alta digestibilidade (resíduos de matadouro, fecularia, laticínios, etc.).

Segundo SOUZA (1982) a digestão anaeróbia é também afetada pelo modelo de digestor empregado.

Na digestão anaeróbia do soro de queijo, LO & LIAO (1986) utilizaram digestores não convencionais de escala laboratorial e conseguiram taxas de remoção de

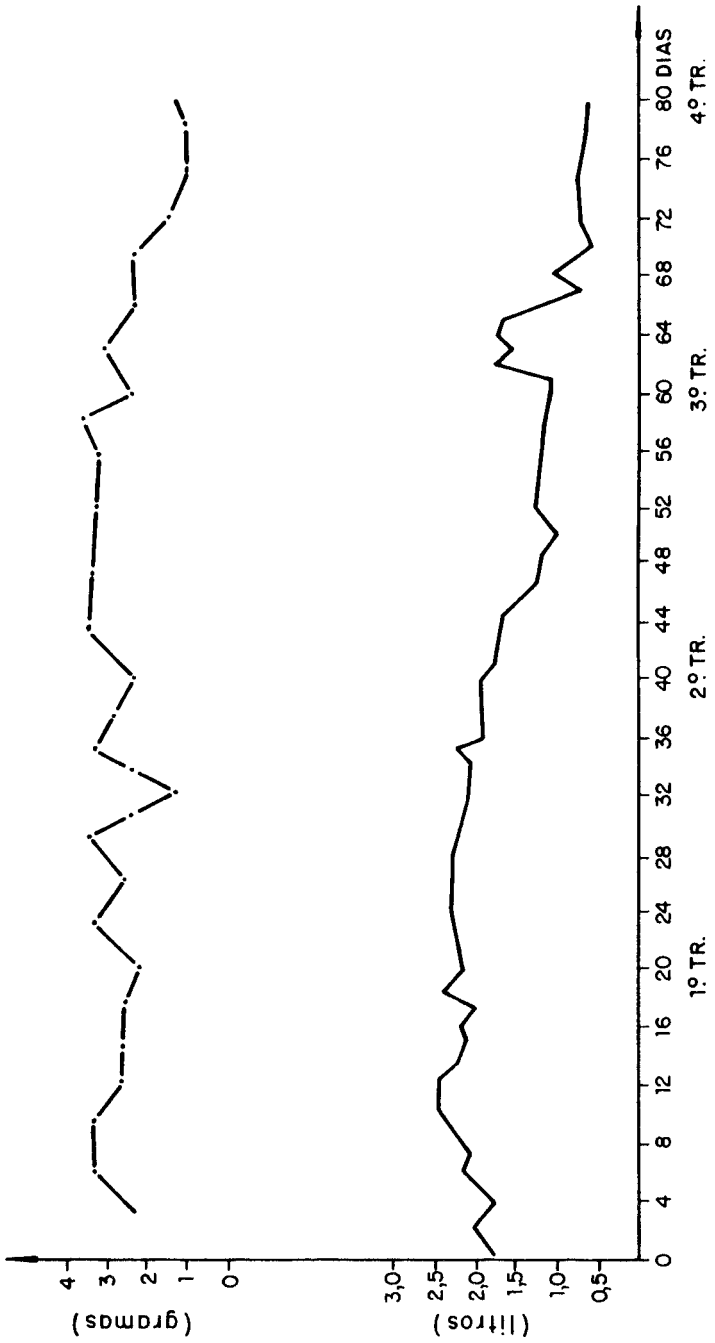


Fig. 4. Produção de biogás (—) e gDQO removida (-.-.), utilizando 3,0g reator/dia no digestor I

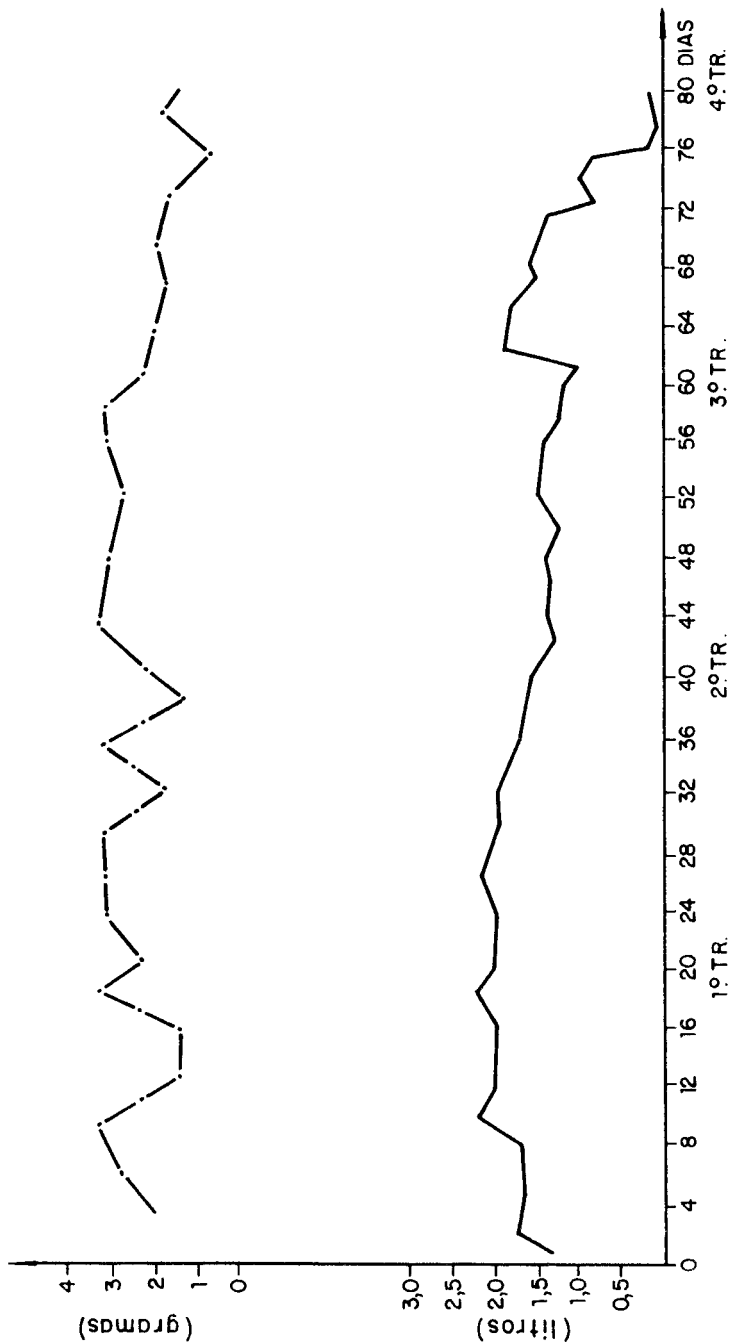


Fig. 5. Produção de biogás (—) e gDQO removida (-.-), utilizando 3,0g DQO/l reator/dia no digestor 2

DQO que variavam de 76 a 93%; Holder & Sowards, citado por BARFORD (1986) utilizando tratamento similar ao de LO & LIAO (1986), obtiveram remoções de 90%, enquanto que HICKEY & OWENS (1981) conseguiram remover 83,6% utilizando um digestor tipo leiteo fluidizado.

Comparando os resultados obtidos de remoção de DQO dos trabalhos citados (digestores não convencionais) e as remoções de DQO do experimento ($\bar{x} = 70\%$), foi comprovado que o modelo de digestor empregado não foi apropriado ao processo fermentativo, comprometendo assim a eficiência do tratamento e rendimento do processo.

CONCLUSÕES

Nas condições do presente trabalho os resultados encontrados para o processo levaram as seguintes conclusões:

- os sistemas de alimentação afetaram a digestão anaeróbia;
- ocorreu instabilidade caracterizada pelo acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e queda acentuada do pH devido ao baixo poder tampão do meio;
- a carga total fornecida de uma só vez levou a um aumento na concentração de acidez volátil, conseqüentemente inibiu a metanogênese;
- o tipo de digestor utilizado não foi apropriado ao tratamento de soro de queijo, ocorrendo baixa eficiência de remoção de DQO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ORGANIZATION. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 14.ed. Washington, 1976.

- ANDERSON, G.K. & DUARTE, A.C. Research and application of anaerobic processes. *Environmental Technology Letters*, Surrey, 1:484-93, 1980.
- ARAÚJO, E.H.; MELO, G.S.; OLIVEIRA, I. Operação de biodigestor anaeróbico em escala de bancada para produção de biogás a partir de soro de queijo. *Revista de Microbiologia*, São Paulo, 11(2):155-61, 1986.
- BARFORD, J.P.; CAIL, R.G.; CALLENDER, I.J.; FLOYD, E.J. Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilization semicontinuous digester and chemical flocculant addition. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, 28:1601-7, 1986.
- BOENING, P.H. & LARGEN; V.F. Anaerobic fluidized bed whey treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, 24(11):2539-56, 1982.
- COSTA, S.R.A. & LACAVAL, P.M. Observações preliminares da digestão anaeróbia do soro de queijo. In: SEMINÁRIO REGIONAL DE ECOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 5., São Carlos, 1986. *Anais*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1986. lv.
- DELATORRE, I. & GOMA, G. Characterization of anaerobic microbial culture with high acidogenic activity. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, 23:185-99, 1981.
- DITCHFIELD, P. Industrial wastewater treatment; the anaerobic alternative. *Trends in Biotechnology*, Amsterdam, 4:309-13, 1986.
- FERRAT, A. Como valorizar o subproduto das fábricas de queijos, o "lacto-soro". *Boletim do Leite*, Rio de Janeiro (618):32-8, 1980.
- GRYSCHKEK, J.M. & BELO, F.R. *Produção e uso do gás metano na agricultura e agro-indústria*. Piracicaba, ESALQ, 1983. 15p.
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL DE MINAS GERAIS. *A indústria de laticínios de Minas Gerais*. Belo

Horizonte, 1980. 1v.

- IZAGUIRRE, M.E. & CASTILHO, F.L. Selection of lactose fermenting yeast for ethanol production from whey. *Biotechnology Letters*, London, 4:251, 1982.
- KOSIKOWSKI, F. Greater utilization of whey powder for human consumption and nutrition. *Journal of Dairy Science*, New York, 50:1343-5, 1967.
- LO, K.V. & LIAO, P.H. Digestion of cheese whey with anaerobic rotating biological contact reactors. *Biomass*, Barking, 10:243-52, 1986.
- MCCARTY, R.L. & MCKINNEY, R.E. Volatile acid toxicity in anaerobic digestion. *Journal W.P.C.F.*, Washington, 33(3):223-32, 1961.
- REESEN, L. & STRUB, R. Complete utilization of whey for alcohol and methane production. *Process Biochemistry*, London, 14:21-4, 1979.
- SCHMIDELL, W.; CRAVEIRO, A.M.; VARELLA, R.F.; PERES, C. S.; HIRATA, E.S. Início de operação de biodigestores para resíduos sólidos. *Revista de Microbiologia*, São Paulo, 17:162-72, 1986.
- SILVA, M.O.S.A. Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgoto, São Paulo, Companhia de Saneamento Ambiental, 1977. 226p.
- SOUZA, M.E. *Fatores que influenciam a digestão anaeróbica*. São Paulo, CETESB, 1982. 30p.
- VIEIRA, M.A.; BRANDÃO, S.C.C.; PINHEIRO, A.J.R.; GUIMARÃES, W.R. Conservação do soro de queijo minas com peróxido de hidrogênio. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, Juiz de Fora, 40(240): 17-28, 1985.
- VIEIRA, S.M.M. & SOUZA, M.E. *Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão*. São Paulo, CETESB, 1981. 11p.

An.ESALQ, Piracicaba, 47(parte 2):557-573, 1990 573

ZEIKUS, J.G. Microbial ecophysiology of whey biomethanation: intermediary metabolism of lactose degradation in continuous culture. *Applied and Environmental Microbiology*, Baltimore, 51(1):180-7, 1986.

Entregue para publicação em: 11/04/90

Aprovado para publicação em: 21/08/90