

Mestrado em Engenharia Química: Tecnologias de Protecção Ambiental

Diagnóstico Ambiental de uma queijaria e proposta de melhorias

Cátia Fonseca, 1031011@isep.ipp.pt



Departamento de Engenharia Química

Orientador da Empresa: Engenheiro Miguel Avões
Orientador do ISEP: Doutor Alfredo Crispim

Novembro de 2011

Agradecimentos

A elaboração desta Tese não teria sido realizada sem ajuda de várias pessoas, que de diferentes formas contribuíram para a realização do mesmo.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à empresa Lacticínios do Paiva, S.A., em especial ao seu administrador José Sequeira por me ter concedido este estágio.

Agradeço ao Engenheiro Marco Lamas por toda a disponibilidade demonstrada ao longo de todo o processo de concessão do estágio.

Agradeço especialmente ao meu orientador da empresa, Engenheiro Miguel Avões pela disponibilidade, paciência, pelo esclarecimento de dúvidas, amabilidade e pelo constante apoio que teve comigo ao longo de todo o estágio.

Agradeço também ao meu orientador do ISEP, Doutor Alfredo Crispim por toda a ajuda, conselhos, incentivo, amabilidade e toda a paciência que teve comigo ao longo da realização da tese. Agradeço não só pela orientação demonstrada ao longo da tese mas também pela sua amizade e pelo papel fundamental na transmissão de conhecimentos, pelo seu profissionalismo, dedicação e seriedade.

Gostaria de agradecer ao Doutor Tomás Albergaria do Laboratório de Tecnologia do ISEP, por me ter ajudado no laboratório e por toda a paciência que teve comigo.

Agradeço ao Doutor Eduardo Soares, à Doutora Manuela e à Doutora Aurora Silva pela ajuda constante no processo de fermentação do soro de queijo.

Agradeço à Doutora Teresa Pimenta, pela ajuda da elaboração da tese e por toda a amabilidade.

Agradeço também a todos os engenheiros do departamento de Engenharia Química do ISEP por tudo o que me ensinaram ao longo destes anos.

Agradeço aos meus colegas do CIETI, em especial ao António, pela sua paciência e amabilidade em me ajudar sempre que precisava, e também à Andreia e à Joana por me terem ajudado no laboratório.

Não me poderia esquecer dos bons amigos (Ana, Liliana, Diana, Vânia, Tiago, Bárbara, Helena e Belina) que me acompanharam ao longo destes anos no ISEP pela paciência, pelos conselhos, e sobretudo pela amizade demonstrada.

Tenho que fazer um agradecimento especial aos meus pais (Fernando e Adelina), pois sem eles nada disto poderia ser possível, obrigados pela força que sempre me deram para eu continuar, pelo carinho e amizade, pela disponibilidade e por nunca me terem deixado desistir.

Agradeço também ao meu noivo Jorge pela paciência que teve ao longo destes anos, por sempre me ter apoiado nos momentos mais difíceis, pelo seu amor e amizade, pela força que me deu, e por sempre me incentivar a lutar pelos meus sonhos.

Resumo

O presente trabalho tem como objectivo o diagnóstico ambiental da empresa Lactínios do Paiva, S.A, a avaliação da água do processo e da ETARI e o estudo da fermentação do soro de queijo com o intuito de produção de bioetanol.

No diagnóstico ambiental da empresa, observou-se que 18.227.731 litros de leite usados anualmente geram 5.031 ton/ano de queijo, 7.204 ton/ano de soro de queijo, 74.201 m³/ano de efluente líquido, 14 ton/ano de plástico e 20 ton/ano de cartão.

Os principais problemas com necessidade de optimização são a recuperação de água das lavagens, avaliação da produção de biogás no digestor anaeróbio, recuperação do volume de leite que é desperdiçado na produção de queijo fresco de longa duração, avaliação da eficiência energética da empresa, valorização das natas e do soro de queijo. Decidiu-se neste trabalho avaliar a possibilidade de reciclagem das águas de lavagem, avaliar o funcionamento da ETARI face à legislação existente e estudar a possibilidade de valorização do soro de queijo.

Na avaliação das águas de processo das lavagens para posterior reciclagem, verifica-se que relativamente ao pH e aos sólidos suspensos não existe problema, podendo encarar-se a hipótese de reciclagem directa. No entanto, no que respeita à carga orgânica das águas de lavagem do sistema de ultrafiltração do queijo fresco de longa duração, constata-se que esta não poderia ser utilizada novamente, uma vez que apresenta valores elevados de CQO. Para a sua reutilização, será necessário remover a CQO, hipótese que se estudou com resultados positivos. Verificou-se que, um tratamento por adsorção em carvão activado precedido de microfiltração, reduz a CQO de forma significativa permitindo admitir a hipótese de reciclagem da água, nomeadamente para as 1^a e 3^a águas de lavagem. As outras águas teriam necessidade de mais tempo de contacto com o carvão activado.

No sentido de avaliar o funcionamento da ETARI, foram analisadas várias correntes da mesma, em particular a do efluente final, no que respeita a parâmetros como: pH, Sólidos Suspensos Totais, Carência Química de Oxigénio, Carência Bioquímica de Oxigénio, Turvação, Nitratos, Fósforo Total, Azoto Kjeldahl, Azoto Amoniacal e Cloretos. Observou-se que os valores para o efluente final da ETARI são os seguintes: pH compreendido entre [7,21 – 8,69], SST entre [65,3 – 3110] mg/L, CQO entre [92,5 – 711,5] mg/L, CBO₅ entre [58 – 161] mg/L, NO₃⁻ entre [10,8 – 106,7] mg/L, fósforo total entre [8,3 – 64,3] mg/L, turvação entre [67,7 – 733,3] FTU e cloretos entre [459,9 – 619,81] mg/L; pode-se dizer que os parâmetros analisados se encontram quase sempre dentro da gama de valores impostos

pela Câmara Municipal de Lamego pelo que o efluente pode ser lançado no Colector Municipal de Cambres.

Relativamente à fermentação alcoólica do soro de queijo, verifica-se que a levedura *Kluyveromyces Marxianus* consegue degradar praticamente todo o açúcar presente no permeado produzindo assim uma quantidade razoável de etanol. Quando se utilizou a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*, a produção de etanol foi muito reduzida, como esperado, dado que esta levedura apresenta dificuldades na metabolização da lactose. Constatou-se assim que a melhor levedura para a fermentação do permeado do soro de queijo é a *Kluyveromyces Marxianus*, estimando-se em 150 mg a produção de etanol por L de soro.

Palavras Chave: Diagnóstico Ambiental, Reutilização de água, ETARI, Fermentação alcoólica, *Kluyveromyces Marxianus*, Bioetanol

Abstract

The present work has, as a goal, to make the environmental diagnosis of the firm Lactínios do Paiva, S.A, the evaluation of the water from the process and from the Waste Water Treatment Plants and the fermentation of the cheese whey.

In the environmental diagnosis of the enterprise, it has been observed that 18.227.731 litres of milk used annually generate 5.031 ton/year of cheese, 7.204 ton/year of cheese whey, 74.201 m³/year of liquid effluent, 14 ton/year of plastic and 20 ton/year of cardboard.

The main problems with optimization need are the recovery of water from the cleanings, the evaluation of biogas production in the anaerobic digester, the recovery of the volume of milk which is wasted in the production of long duration fresh cheese, the evaluation of the energetic efficiency of the factory, the cream and the cheese whey enhancement.

It was decided, to evaluate the possibility of recycling the waste from the cleanings, evaluate the functioning of the Waste Water Treatment Plants in face of the waste water plant legislation and study the possibility of the cheese whey enhancement.

In the evaluation of the waste from the process for further recycling, it was verified that, relatively to pH and suspended soils, there is no such problem, so that we can consider the hypothesis of direct recycling. Although, in regard of the organic charge of the waste from the cleanings of the ultrafiltration system of the long duration fresh cheese, it appears that this could not be used again, once it presents high values of COD.

For its reutilization, it will be necessary to remove the COD, hypothesis which was studied with positive results. It was verified that, an adsorption treatment with activated carbon preceded of microfiltration, reduces the COD in significant form, allowing to admit the hypothesis of water recycling, namely for the 1st and 3rd waste from the cleanings. The other waste would have needed more time in contact with activated carbon.

In order to evaluate the functioning of the Waste Water Treatments Plants, several of its flows were analysed, particularly the one of the final effluent, regarding to parameters as: pH, Total Suspended Solids, Chemical Oxygen Demand, Biochemical Oxygen Demand, Turbidity, Nitrates, Total Phosphorus, Nitrogen Dioxide Kjeldahl, Ammoniacal Nitrogen and Chlorides. It was observed that the values for the last effluent from the Waste Water Treatments Plants were the following: pH between [7,21 – 8,69], TSS between [65,3 – 3110] mg/L, COD between [92,5 – 711,5] mg/L, BOD₅ between [58 – 161] mg/L, NO₃⁻ between [10,8 – 106,7] mg/L, total phosphorus between [8,3– 64,3] mg/L, turbidity between [67,7 – 733,3] FTU and Chlorides between [459,9 – 619,81] mg/L; it can also be said that the

analysed parameteres are found almost always between values imposed by Lamego's City Council, which means that the effluent can be cast in the Municipal Collector of Cambres.

Relatively to the alcoholic fermentation of the cheese whey, it was verified that the yeast *Kluyveromyces Marxianus* can degradate almost all the sugar present in the permeated, producing, a reasonable amount of ethanol. When the yeast *Saccharomyces Cerevisiae* was used, the prouction of ethanol was very diminished, as expected, since this yeast presentes difficulties in the metabolization of lactose. So, tt was evidenced that the beste yeast for the fermentation of the permeated of the cheese whey is the *Kluyveromyces Marxianus*, estimating process in 150mg the production of ethanol by L for the serum.

Key Words: Environmental Diagnosis, Water Reutilization, Waste Water Treatments Plants, Alcoholic Fermentation, *Kluyveromyces Marxianus*, Bioethanol

Índice

Capítulo 1. Enquadramento do trabalho	1
1.1. Introdução	1
1.1.1. Apresentação sumária da empresa e suas principais áreas de actividade .1	
1.1.2. Principais actividades desenvolvidas ao longo do estágio.....	2
1.1.3. Estrutura	3
Capítulo 2. Diagnóstico Ambiental	5
2.1. Introdução	5
2.1.1. Produção de Leite	5
2.1.2. Produção de queijo	6
2.1.3. Caracterização das Industrias de Lacticínios em Portugal em termos de produção de queijo	10
2.1.4. Resíduos da indústria de Lacticínios	10
2.1.5. Efluentes Líquidos.....	11
2.1.6. Resíduos sólidos.....	12
2.2. Diagrama do processo de fabrico	12
2.2.1. Queijo fresco de longa duração.....	13
2.2.2. Queijo Curado Tipo Prato.....	14
2.2.3. Diagrama de resíduos gerados em ambas as produções.....	15
2.3. Problemas com necessidade de optimização	16
2.4. Conclusões.....	18
2.5. Referências Bibliográficas	18
Capítulo 3. Avaliação da água do processo das e da ETARI	21
3.1. Introdução	21
3.1.1. Água e o Meio Ambiente	21
3.1.2. Águas de processo na indústria de lacticínios	22
3.1.3. Reutilização das águas de limpeza	23
3.1.4. Características das águas residuais de lacticínios	24
3.1.5. Destino Final do efluente líquido	26
3.1.6. Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos provenientes das indústrias de lacticínios.....	27
3.1.6.1. Pré- Tratamento	27
3.1.6.2. Gradagem	28
3.1.6.3. Equalização e homogeneização.....	28
3.1.6.4. Neutralização	28

3.1.6.5.	Remoção de óleos e gorduras	29
3.1.6.6.	Tratamento biológico.....	29
3.2.	Descrição da ETARI dos Lacticínios do Paiva	31
3.3.	Parte Experimental	34
3.3.1.	Reciclagem da água das lavagens do sistema de ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração.....	34
3.3.2.	Avaliação da ETARI	35
3.4.	Resultados e discussão.....	35
3.4.1.	Reciclagem da água das lavagens do equipamento de ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração.....	35
3.4.2.	Avaliação da ETARI	47
3.5.	Conclusões.....	58
3.6.	Referências Bibliográficas	60
Capítulo 4.	Fermentação do soro de queijo	63
4.1.	Introdução	63
4.1.1.	Soro de queijo.....	63
4.1.2.	Utilização do soro de queijo	65
4.1.3.	Carga poluente do soro de queijo e estudos sobre o aproveitamento	66
4.1.4.	Fermentação Alcoólica.....	67
4.2.	Parte Experimental	69
4.2.1.	Caracterização do Soro de queijo	70
4.2.2.	Processamento do soro de queijo	70
4.2.3.	Fermentação do permeado do soro de queijo	70
4.2.4.	Avaliação da biomassa	72
4.2.5.	Determinação do etanol através de cromatografia gasosa.....	72
4.3.	Resultados e discussão.....	73
4.3.1.	Caracterização do soro de queijo.....	74
4.3.2.	Processamento do soro de queijo	74
4.3.2.1	Ultrafiltração do soro de queijo.....	74
4.3.2.2	Fermentação do dia 20 de Junho.....	75
4.3.2.3	Fermentação do dia 29 de Junho.....	76
4.3.2.4	Fermentação do dia 13 de Julho	77
4.3.2.5	Fermentação do dia 26 de Julho	80
4.4.	Conclusão	83
4.5.	Referencias Bibliográficas	84
Capítulo 5.	Conclusões.....	86
Anexos	89

A - Métodos utilizadas na determinação dos diversos parâmetros	91
B - Resultados Experimentais.....	97
C – Curvas de Calibração.....	116
D - Valores Limite de Emissão do Colector Municipal de Cambres.....	117
E - Valores Limite de Emissão do Decreto-Lei 236/98	118
F - Exemplos de Cálculo.....	120

Lista de Figuras

Figura 2. 1 - Diagrama genérico da produção de queijo. (Costa, 2011).....	7
Figura 3. 1 – Distribuição da água no planeta Terra (Apontamentos de QUIAM).....	21
Figura 3. 2 – Processo de limpeza do sistema de ultrafiltração (adaptado de Costa, 2011).....	23
Figura 3. 3 - Planta da ETARI.....	33
Figura 3. 4 - Representação gráfica do pH da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração, da água entrada/consumo e da lagoa contendo cloro.....	36
Figura 3. 5 - Representação gráfica dos SST da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração, da água entrada/consumo e da lagoa contendo cloro.....	37
Figura 3. 6 - Representação gráfica da turvação da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro.....	38
Figura 3. 7 - Representação gráfica dos nitratos da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro.....	39
Figura 3. 8 - Representação gráfica da CQO da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro.....	40
Figura 3. 9 - Representação gráfica da CQO da 2ª lavagem depois de passar por um sistema de microfiltração, ultrafiltração e de uma adsorção batch.....	41
Figura 3. 10 - Representação gráfica da CQO da 3ª lavagem depois de passar por um sistema de microfiltração, ultrafiltração e de uma adsorção batch.....	42
Figura 3. 11 - Representação gráfica do fósforo reactivo relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração.....	44
Figura 3. 12 - Representação gráfica do azoto Kjeldalh relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração.....	45
Figura 3. 13 - Representação gráfica da cor relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração.....	46
Figura 3. 14 - Representação gráfica dos cloretos relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração.....	47
Figura 3. 15 - Representação gráfica do pH para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e efluente da ETARI.....	48
Figura 3. 16 - Representação gráfica dos SST para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI em diferentes dias.....	49
Figura 3. 17 - Representação gráfica da turvação para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI.....	50

Figura 3. 18 - Representação gráfica dos nitratos para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e efluente da ETARI em diferentes dias.	51
Figura 3. 19 - Representação gráfica da CQO para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI em diferentes dias	52
Figura 3. 20 - Representação gráfica da CBO ₅ para o afluente, entrada do digestor anaeróbio e para o efluente.....	53
Figura 3. 21 - Representação gráfica do Fósforo Total para o afluente e efluente da ETARI no dia 16 de Março	54
Figura 3. 22 - Representação gráfica do Azoto Amoniacal para o afluente e efluente da ETARI no dia 16 de Março	55
Figura 3. 23 - Representação gráfica do Azoto Kjeldalh para o afluente e efluente da ETARI em diferentes dias.....	56
Figura 3. 24 - Representação gráfica da cor para o afluente e efluente da ETARI em diferentes dias.....	57
Figura 3. 25 - Representação gráfica dos cloretos para o afluente e efluente da ETARI	58
Figura 4. 1 – Distribuição dos componentes do leite no coalho e no soro. (adaptado de Rodrigues, 2001).....	63
Figura 4. 2 – Constituição do soro doce e do soro ácido. (Adaptado de Trindade, 2002)	64
Figura 4. 3 – Valorização do soro de queijo (Domingues et al).....	69
Figura 4. 4 – Instalação Experimental Figura 4. 5 – Sistema de ultrafiltração	71
Figura 4. 6 – Soro de queijo Figura 4. 7 – Concentrado do soro de queijo.....	71
Figura 4. 8 – Permeado do soro de queijo.....	71
Figura 4. 9 - Equipamento de cromatografia gasosa	73
Figura 4. 10 – Centrífuga de eppendorf	73
Figura 4. 11 – Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 20 de Junho de 2011	76
Figura 4. 12 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 29 de Junho de 2011	77
Figura 4. 13 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011	78
Figura 4. 14 - Representação gráfica do crescimento da biomassa na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011	78
Figura 4. 15 - Representação gráfica do pH ao longo do tempo na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011	79

Figura 4. 16 - Representação gráfica da concentração da lactose ao longo do tempo na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011	80
Figura 4. 17 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011	81
Figura 4. 18 - Representação gráfica do crescimento da biomassa ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011	81
Figura 4. 19 - Representação gráfica do pH ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011	82
Figura 4. 20 - Representação gráfica da concentração da lactose ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011	83
Figura B. 1 – Cromatograma obtido para amostra 3H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011.....	112
Figura B. 2 - Cromatograma obtido para amostra 3H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011.....	113
Figura B. 3 - Cromatograma obtido para amostra 21H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011	114
Figura B. 4 - Cromatograma obtido para amostra 48H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	115
Figura C. 1 – Representação gráfica da curva de calibração do etanol.....	116
Figura C. 2 – Representação gráfica da curva de calibração da lactose	116

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 - Evolução da produção de queijo em Portugal. (Costa, 2011)	10
Tabela 2. 2 - Valores médios de alguns parâmetros do efluente líquido das indústrias de laticínios (Adaptado de INETI, 2001)	11
Tabela 4. 1 - Caracterização do soro de queijo	74
Tabela 4. 2 - Caracterização das amostras após passagem por um sistema de membranas com diferentes porosidades	75
Tabela B 1 - Resultados obtidos para o pH, SST, Turvação, Cor e Nitratos, relativos ao afluente, efluente, entrada e saída do Digestor Anaeróbio da ETARI, em diferentes dias	97
Tabela B 2 - Resultados obtidos para a CQO, Fósforo Total, azoto Kjeldalh, cloretos e CBO ₅ relativos ao efluente da ETARI entre o dia 16 de Fevereiro e 24 de Maio.....	98
Tabela B 3 - Resultados obtidos para o pH, Turvação, cor, nitratos e SST, relativos às águas de lavagem da ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração.....	99
Tabela B 4 - Resultados obtidos para os cloretos, azoto Kjeldalh e fósforo total, relativos às águas de lavagem da ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração	100
Tabela B 5 - Resultados obtidos para a CQO, relativos às águas de lavagem do processo de queijo fresco de longa duração	101
Tabela B 6 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011.....	102
Tabela B 7 . Resultados obtidos para a produção de etanol, relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011.....	103
Tabela B 8 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011.....	104
Tabela B 9 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011.....	105
Tabela B 10 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011	106
Tabela B 11 - Resultados obtidos para o crescimento da biomassa relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011	107
Tabela B 12 - Resultados obtidos para o pH relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011.....	107

Tabela B 13 - Resultados obtidos para a concentração de lactose relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011	108
Tabela B 14 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011	108
Tabela B 15 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	109
Tabela B 16 - Resultados obtidos para o crescimento da biomassa relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	110
Tabela B 17 - Resultados obtidos para o pH relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	110
Tabela B 18 - Resultados obtidos para a concentração de lactose relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	111
Tabela B 19 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011	111
Tabela D. 1 - Valores Limite de Emissão para os diferentes parâmetros impostos pela Câmara Municipal de Lamego	117
Tabela E. 1 - Valores limites de emissão impostos pelo Decreto-Lei 236/98	118

Abreviaturas

A	Massa da membrana filtrante com resíduo seco	(mg)
ARH	Administração da Região Hidrográfica	
B	Massa da membrana filtrante	(mg)
CBO5	Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias	(mgO ₂ /L)
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional	
CQO	Carência química de oxigénio	(mg O ₂ /L)
D	Volume de H ₂ SO ₄ utilizado na titulação	(mL)
DL 236/98	Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto de 1998	
DNS	Ácido 3,5 – dinitrossalicílico	
ESAC	Escola Superior Agrária De Coimbra	
ETA	Estação de Tratamento de Águas	
ETARI	Estação Tratamento de Águas Residuais Industriais	
f	Factor de diluição	
FAO	Food and Agricultural Organization	
INAG	Instituto da Água	
INE	Instituto Nacional de Estatística	
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação	
M	Molaridade da Solução de AgNO ₃	(M)
m _{amostra}	Massa inicial de amostra	(g)
m _{amostra (após 105°)}	Massa de amostra após passar na estufa a 105°C	(g)
m _{amostra (após 505°)}	Massa de amostra após passar na mufla a 505°C	(g)
mtoma	Massa da toma	(g)
m1	Massa do balão vazio	(g)
m2	Massa do balão mais gordura	(g)
N	Normalidade de HCl	(N)
PME	Pequena Média Empresa	
Q	Caudal	(L/s)
SST	Concentração de sólidos suspensos totais	(mg/L)
T	Tempo	(s)
V	Volume	(L)
VA	Volume de HCl gasto na titulação da amostra	(mL)
VB	Volume de HCl gasto na titulação do branco	(mL)

V_{FelhingA}	Volume de Licor de Felhing A	(mL)
VLE	Valor Limite de Emissão	
V_{tit}	Volume de titulante	(mL)
V_1	Volume de AgNO_3 gasto com amostra	(mL)
V_2	Volume de AgNO_3 gasto com o branco	(mL)

Capítulo 1. Enquadramento do trabalho

1.1. Introdução

Desde a antiguidade os problemas ambientais são de grande importância para o Homem. Hoje em dia, pode-se salientar o facto de o homem se encontrar totalmente dependente dos recursos naturais para o seu bem-estar e para a sua sobrevivência. Desta forma é imprescindível gerir de forma racional estes recursos para garantir a preservação do meio ambiente. Este deve ser conservado, não só pela carência dos recursos naturais existentes mas também pela produção contínua de resíduos resultantes das actividades diárias das indústrias e do Homem. (Martinho et al, 2000)

Os resíduos produzidos pelo Homem podem ser classificados de acordo com diversas nomenclaturas, não existindo ainda uma classificação aceite internacionalmente. Contudo, a maioria dos resíduos produzidos é de origem urbana. (Martinho et al, 2000)

As indústrias, em geral, geram grandes quantidades de resíduos sólidos e também elevados volumes de água que, depois de tratados, são descarregados no domínio público hídrico. (Martinho et al, 2000)

1.1.1. Apresentação sumária da empresa e suas principais áreas de actividade

Este trabalho foi realizado na empresa Lacticínios do Paiva S.A., com instalações na cidade de Lamego.

A empresa surge em 1933 pela união da Lacticínios de Lamego Lda com a Lacticínios da Beira Lda, situadas em Lamego e Castro Daire, respectivamente. Assim, desta união surge a Lacticínios do Paiva, Lda, com as suas instalações iniciais no centro da cidade Lamego, junto ao início do escadório da Nossa Sra. Dos Remédios.

Toda a sua matéria-prima era exclusiva dos agricultores da região e a produção era artesanal, sendo a sua principal actividade comercializar leite e manteiga para os habitantes de Lamego. Com o decorrer do tempo a fabricação de queijo começou a dominar a produção.

Em 1989, a empresa passou a ser uma sociedade anónima com a designação de Lacticínios do Paiva S.A.. Em 1992, a empresa foi comprada pela Sequeira & Sequeira S.A., com grande experiência no sector de distribuição e comercialização de produtos alimentares. Após esta alteração, a empresa apostou no aumento da produção e na dinamização de um laboratório com equipamentos especializados e capazes de garantir um controlo de qualidade de toda a matéria-prima e do produto final para, assim, obter uma maior uniformidade nos seus produtos.

Em 1997, a empresa criou uma nova unidade fabril devido ao aumento de produção, à falta de espaço e às necessidades ambientais, sendo as novas instalações nos arredores da cidade de Lamego, ou seja, na Vila de Cambres. Com esta nova instalação, a fábrica foi equipada de raiz com os melhores equipamentos tecnológicos de forma a cumprir todas as normas na área da higiene e qualidade ambiental, um sistema de osmose inversa para a concentração do soro de queijo e uma ETAR.

Pode-se mesmo dizer que a Lacticínios do Paiva, S.A. é a principal PME do sector dos queijos curados em Portugal Continental. Em 2007 e 2008 alguns dos produtos mereceram a distinção de “Melhor Produto do Ano”.

A empresa coloca à disposição dos consumidores uma vasta gama de produtos, nomeadamente os queijos tradicionais, frescos de longa duração (Meio gordo, Light, Cabra e Mistura), curados (Prato Gordo, Prato Serra, Flamengo Bola, Prato Light, Prato Meio Gordo, Prato Mistura, Prato Cabra, Prato Ovelha, Barra Gordo, Barra Light, Bola Meio Gordo, Barra Meio Gordo, Barra Mistura, Barra Cabra e Barra Ovelha), rolhas (Mistura, Cabra, Vaca e Ovelha) e ainda o requeijão.

1.1.2. Principais actividades desenvolvidas ao longo do estágio

Ao longo do primeiro mês e meio (1 de Fevereiro até 15 de Março) realizou-se a caracterização do processo de fabrico e o respectivo diagnóstico ambiental.

Com a caracterização do processo de fabrico pretendeu-se tomar conhecimento de cada fase do processo de forma a poder avaliar o seu impacto ambiental.

Conhecido o processo passou-se a avaliar o seu impacto através dos levantamentos que se consideraram necessários. Durante o diagnóstico ambiental, procurou-se identificar eventuais problemas com necessidade de optimização.

No decorrer do trabalho, surgiu a necessidade de efectuar análises dos efluentes de algumas etapas da ETARI, o que foi realizado no ISEP.

Após avaliar o impacte ambiental provocado pela empresa de lacticínios, decidiu-se trabalhar na optimização dos seguintes problemas: a reutilização das águas de lavagem do processo de fabrico de queijo fresco e a valorização do soro de queijo, sendo que, paralelamente se foi avaliando o funcionamento da ETARI.

1.1.3. Estrutura

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos ao longo dos quais são abordados os diferentes temas apresentados.

O **Capítulo 1** está reservado para a Introdução do tema da Dissertação, a apresentação da empresa e a descrição das principais actividades efectuadas ao longo do estágio.

No **Capítulo 2** é apresentada a pesquisa bibliográfica que serve de fundamentação teórica relativamente ao diagnóstico ambiental da empresa, são apresentados os diagramas do processo de fabrico relativamente ao queijo fresco de longa duração e ao queijo curado, e ainda um diagrama geral dos resíduos produzidos em ambos os processos. Descrevem-se os problemas com necessidade de optimização, apresentam-se conclusões e as referências bibliográficas utilizadas.

O **Capítulo 3** é dedicado à apresentação de fundamentos teóricos relativamente à Estação de Tratamento de Águas Residuais e à reciclagem das águas de lavagem, à descrição da parte experimental relativa a todos os ensaios de caracterização efectuados, à apresentação do processo de remoção da CQO. Ainda são apresentados os resultados experimentais, a respectiva discussão, a conclusão e as referências bibliográficas utilizadas.

No **Capítulo 4**, é apresentada a pesquisa bibliográfica que serve de fundamentação teórica relativamente à valorização do soro de queijo, a parte experimental onde são referidos todos os ensaios de fermentação e a caracterização do soro de queijo e do fermentado. Ainda são apresentados os resultados experimentais, a respectiva discussão, conclusão e as referências bibliográficas utilizadas.

O **Capítulo 5** é dedicado às conclusões gerais do estudo realizado, assim como às limitações observadas durante o mesmo e ainda sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2. Diagnóstico Ambiental

2.1. Introdução

A nível mundial, as indústrias de lacticínios têm como principal missão a produção de alimentos, sendo muito importante tanto a nível económico como a nível social. (Ferreira, 2008)

De acordo com Denise Ferreira as indústrias de lacticínios têm uma contribuição importante a nível da poluição ambiental, uma vez que utilizam elevadas quantidades de água, gerando um grande volume de efluente. O efluente tem que ser tratado antes de ser lançado no domínio hídrico público, devido à elevada carga orgânica e à alta concentração de sólidos suspensos, provenientes das etapas do processamento tecnológico do leite.

Além do consumo elevado de água, ainda existe o consumo de energia eléctrica e uma quantidade de resíduos sólidos e líquidos que são produzidos diariamente. (Castanheira et al)

2.1.1. Produção de Leite

Desde os primórdios da civilização até aos dias de hoje, o leite é um alimento que foi introduzido na alimentação humana. (Ferreira, 2008)

De acordo com o Banco de Dados da *Food and Agricultural Organization* (FAO), a produção mundial de leite está acima dos 420 biliões de litros por ano, podendo-se dizer que a sua evolução é considerada lenta, uma vez que não acompanha o crescimento dos produtos agro-pecuários produzidos mundialmente.

De uma maneira geral, a taxa de crescimento da produção de leite é baixa, 1 a 2% por ano. Em 2000, a produção mundial de leite nos principais países produtores só atingiu $4,83 \times 10^8$ toneladas/ano, ou seja, teve um crescimento inferior a 2% relativamente a 1999. A razão essencial para este crescimento deve-se ao facto de 65% da produção desta matéria-prima se encontrar em países desenvolvidos, que operam no limite das restrições produtivas das empresas e do crescimento do mercado. (Trindade, 2002)

O leite é um produto resultante da secreção das glândulas mamárias, obtido por ordenha de vacas, cabras e ovelhas. Este produto apresenta um elevado valor

nutritivo, uma vez que contêm quantidades consideráveis de proteínas, cálcio, ferro e fósforo. (Franco, 2006 e Barbosa)

O leite é um líquido branco, opaco, tem um sabor levemente adocicado, odor pouco acentuado e é duas vezes mais viscoso que a água. (Valsechi, 2001)

Pode-se ainda dizer que o leite é formado por 7/8 de água e 1/8 de substâncias sólidas que se denominam por extracto seco total e representa a parte nutritiva do leite. O leite apresenta a seguinte constituição: (Valsechi, 2001)

Água – 87%
Extracto Seco Total:
Gordura – 4%
Extracto seco Desengordurado:
Lactose – 4,8%
Proteínas – 3,5%
Sais minerais – 0,7%.

Devido ao seu alto valor nutritivo tem que existir um cuidado especial na sua produção, manuseamento e armazenamento, pois deverá chegar ao consumidor com a mais alta qualidade. (Franco, 2006 e Ferreira, 2008)

2.1.2. Produção de queijo

A elaboração de queijo está associada à cultura popular de costumes culinários dos pastores, podendo-se dizer que a produção de queijo derivou de um acidente no tempo das tribos nómadas. Certo dia, um nómada transportava um recipiente feito a partir do estômago de uma ovelha que continha leite, quando o ia beber verificou que este tinha solidificado, a partir deste dia conseguiram transformar o leite em queijo. (Figueiredo, 2001)

De acordo com Paulo Figueiredo (2001) os romanos foram os responsáveis pelas inovações efectuadas na indústria de lacticínios, prevalecendo até aos dias de hoje muitas dessas técnicas. A partir desta década utilizou-se a mistura de leites (cabra e ovelha), a adição de ervas aromáticas e ainda a utilização de outros agentes de coagulação para além do coalho extraído do estômago de cabras ou ovelhas desmamadas.

Hoje em dia, o queijo ocupa um lugar de destaque na alimentação humana devido ao seu elevado valor nutritivo. Tem um sabor agradável, boa digestibilidade e é

um produto de conservação simples, sendo considerado um alimento completo. A sua composição varia, uma vez que depende da matéria-prima utilizada, sendo os seus principais componentes a água, gordura do leite, proteínas, vitaminas e minerais. (Franco, 2006 e Ferreira, 2008)

O fabrico de queijo baseia-se na coagulação da caseína do leite, ou então das proteínas do soro de leite. (INETI, 2001) A produção de diversos tipos de queijo envolve geralmente um protocolo semelhante desde a recepção até ao produto final, a matéria-prima passa por uma série de etapas, como se pode ver na Figura 2.1.

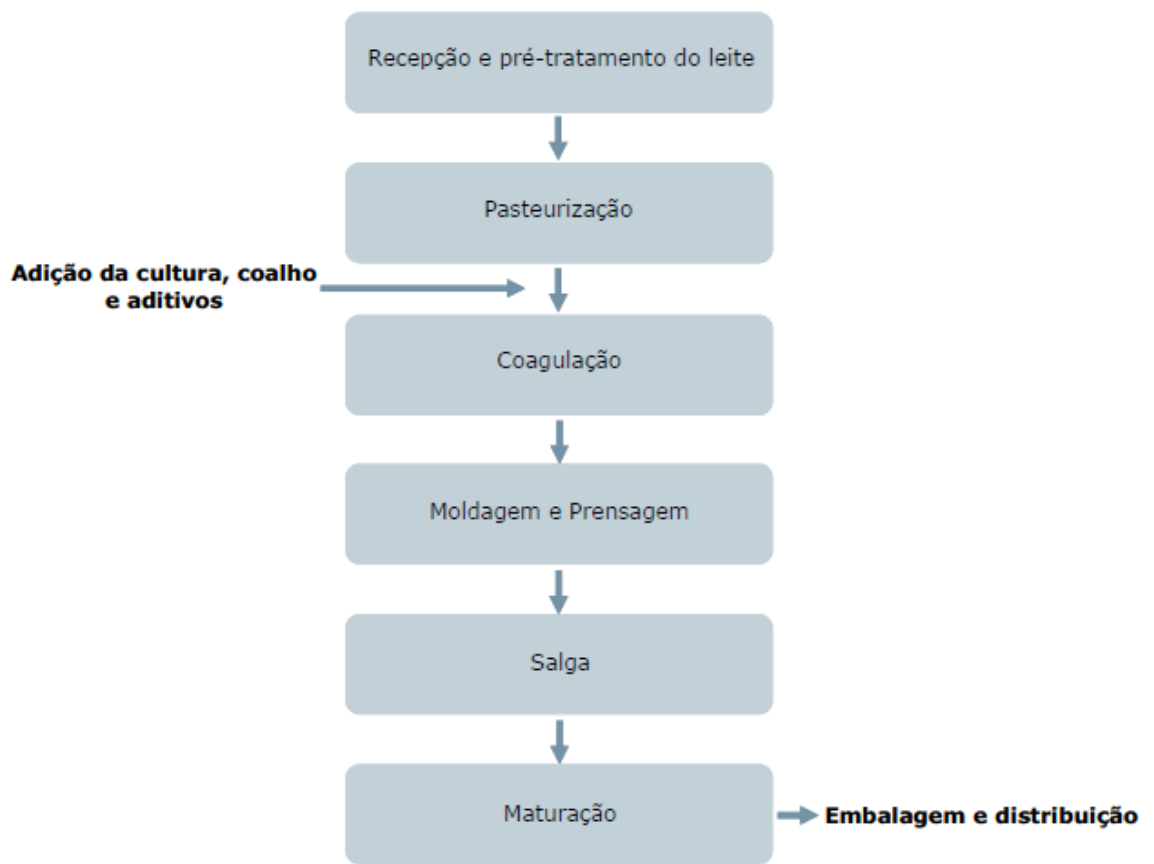


Figura 2. 1 - Diagrama genérico da produção de queijo. (Costa, 2011)

Antes de se proceder ao fabrico de queijo, existe uma etapa muito importante que é a *recepção do leite*. Após a recepção de leite e antes de qualquer tipo de tratamento são retiradas amostras de leite, para realizar testes laboratoriais, onde é analisada a qualidade e o estado de preservação do leite. (Costa, 2011)

Após os testes, o leite é armazenado e sofre uma série de pré-tratamentos: a termização, a clarificação, o desnate e de seguida o arrefecimento. (ESAC)

Após a recepção de leite dos produtores, é feita uma *termização*, onde o leite é arrefecido para temperaturas inferiores a 4°C, sendo de seguida submetido a um tratamento térmico, durante alguns segundos, onde é aquecido por um permutador de placas até 65° C, para destruição térmica da maior parte da carga microbiana. (ESAC)

A próxima etapa é a *clarificação*, onde é removida a sujidade devido à maior densidade dos sedimentos relativamente ao leite, o que provoca a sua separação, existindo desta forma uma diminuição da carga de esporos presentes no leite. (ESAC).

De seguida é o *desnate*, onde são removidas as impurezas do leite; numa centrifugação (5000 – 7000 rpm), a menor densidade da gordura em relação ao leite desnatado permite a separação em nata e leite. (ESAC)

Após o desnate, o leite segue para o *arrefecimento* até temperaturas baixas em permutadores de placas, usando-se a água como líquido de refrigeração. Após esta etapa não podem existir mais contaminações. (ESAC)

Segue-se então para a etapa de *pasteurização*, um tratamento térmico, onde são eliminadas os microrganismos patogénicos existentes no leite, e promovida a redução da população das bactérias deteriorantes. Esta etapa tem a duração de 15 segundos a uma temperatura de 71,7°C (Portaria N°1068/95 de 30 de Agosto). Existem muitas vantagens apresentadas neste processo, uma vez que reduz a carga bacteriana, evita a transmissão de doenças, prolonga o tempo de vida na prateleira dos derivados de leite e ainda beneficia a tecnologia e qualidade dos lacticínios. (Quinta da Aveleda, ESAC e Costa 2011)

Após ter sofrido diversos pré-tratamentos, o leite passa para cubas, onde se dá a conversão em coalhada, através da coagulação da caseína do leite, ou seja, a *coagulação do leite*. Nesta etapa o leite passa do estado líquido ao estado sólido. Os agentes que proporcionam a coagulação do leite podem ser enzimas proteolíticas, factores físico-químicos tais como o abaixamento do pH e o aumento da temperatura que podem ser utilizados individualmente ou em conjunto. Assim sendo, a velocidade de coagulação não depende unicamente da quantidade de coagulante e de leite, podendo também estar condicionada pela temperatura e pela percentagem de cálcio que o leite contém. (Quinta da Aveleda e Costa, 2011)

Após esta etapa segue-se o *corte e agitação* que tem como objectivo o dessoramento da coalhada, ou seja, é retirado ao coágulo a parte da água de constituição do leite, o chamado soro de queijo, que arrasta consigo proteínas, sais minerais e vitaminas. (Quinta da Aveleda)

Segue-se o *dessoramento* onde é efectuada a desidratação parcial e espontânea do gel, ou seja, a separação do soro de queijo. Caso o corte seja

efectuado muito tarde, o dessoramento pode ser um pouco diminuído. O dessoramento por sua vez é determinante na qualidade e conservação do queijo. Os principais factores que determinam esta etapa são o tempo de agitação, a temperatura de aquecimento e a acidez. (Quinta da Aveleda)

Após o dessoramento segue-se a *moldagem ou enchimento*, fase em que se faz o enchimento de moldes, em inox ou plástico. É uma fase muito delicada, uma vez que a massa tem que ficar o mais uniforme e agregada possível, sendo necessário muito cuidado no seu manuseamento e deve ser efectuada no momento certo de plasticidade da massa. (ESAC)

A seguir à moldagem, é efectuada a *prensagem* onde se corrige a forma e a humidade do queijo, para completar o dessoramento. Os principais objectivos da prensagem são dar o formato desejado ao queijo, finalizar a textura da massa e expulsar o soro retido nos espaços intersticiais da massa. No final desta etapa o queijo está pronto para ir à salga. (ESAC e Quinta da Aveleda)

A *salga* tem várias funções, pois intensifica o sabor do queijo, acelera o processo de secagem, ajuda a formar a casca e diminui a proliferação de microrganismos. Nesta etapa existe a eliminação da água e é induzido um abaixamento na actividade da água que controla a multiplicação e distribuição dos microrganismos no queijo. Os queijos, após passarem pela salga, apresentam um peso inferior ao inicial. Dá-se o fenómeno de osmose no interior do queijo e continua na fase de cura até conseguir o equilíbrio completo. (Quinta da Aveleda)

Seguidamente à salga dá-se a fase de *maturação* que consiste no desdobramento da proteína láctica (caseína) e dos lípidos em compostos mais simples e voláteis. Os microrganismos instalados casualmente ou intencionalmente no queijo são os principais responsáveis pelo metabolismo proteico ou lipídico, do qual resultam ácidos voláteis e prótidos mais simples. Os factores ambientais são decisivos para a evolução normal e cada tipo de queijo tem que ter o seu próprio local de cura, onde a temperatura, humidade, ventilação e grau de acidez são constantemente avaliados. (Quinta da Aveleda)

No final de todas estas etapas passa para a *embalagem* e seguidamente para a *expedição* do produto final.

2.1.3. Caracterização das Industrias de Lacticínios em Portugal em termos de produção de queijo

A produção de produtos lácteos utiliza como matéria-prima principal o leite de vaca (cru ou pasteurizado) em cerca de 96%, sendo que 1% diz respeito ao leite de ovelha e cabra. (ENEAPAI, 2007)

Nos últimos anos a produção destas matérias-primas tem vindo a decrescer, embora houvesse um aumento da produção de leite de vaca de 2007 para 2008, como se pode verificar na Tabela 2.1. (Costa, 2011)

Tabela 2. 1 - Evolução da produção de queijo em Portugal. (Costa, 2011)

Anos	Produção anual (t)		
	2006	2007	2008
Queijo	77767	79517	77102
Vaca	55431	58431	55760
de Ovelha	16026	15387	14752
de Cabra	1715	1629	1649
de Mistura	4595	4070	4941

De acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE), em 2008, a produção de leite de vaca foi de 1962 milhões de litros, o que significa um decréscimo de 2,7%, relativamente ao ano anterior. Já a produção de leite de ovelha e cabra foram de 89 e 27 milhões de litros respectivamente, comparando com o ano de 2007, houve uma quebra de 4% para o leite de ovelha e de 1% para o leite de cabra.

2.1.4. Resíduos da indústria de Lacticínios

Actualmente as indústrias de Lacticínios geram efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas.

Os efluentes líquidos são considerados como o principal problema em termos ambientais. Estes são provenientes das actividades desenvolvidas nas indústrias, tais como: lavagens dos equipamentos e das instalações fabris que contêm leite e produtos derivados do leite. (Silva, 2006)

Além dos efluentes líquidos ainda existem os resíduos sólidos, como o plástico e o cartão. (Silva, 2006)

2.1.5. Efluentes Líquidos

Os efluentes líquidos das indústrias de laticínios abrangem todos os efluentes industriais, sendo considerados um dos grandes poluidores a nível ambiental.

A utilização de água tem uma grande importância, uma vez que é utilizada em diversas operações e em grandes quantidades. Podendo-se dizer que em cada litro de leite se utiliza 15 litros de água, gerando um elevado volume de efluente. (INETI, 2001)

Os efluentes líquidos possuem uma elevada carga orgânica, proveniente das matérias-primas que são arrastadas com a água de lavagem. (INETI, 2001)

Os valores médios dos efluentes das indústrias de laticínios encontram-se descritos na Tabela 2.2. (INETI, 2001)

Tabela 2. 2 - Valores médios de alguns parâmetros do efluente líquido das indústrias de laticínios (Adaptado de INETI, 2001)

Parâmetros	Efluentes Líquidos
SST (mg/L)	1100
CQO (mg/L)	12000
CBO ₅ (mg/L)	5400
Óleos e Gorduras (mg/L)	380
Azoto Total (mg/L)	160
Fósforo Total (mg/L)	110

Além das águas de lavagem ainda existe o soro de queijo que é considerado por algumas empresas um efluente líquido, e é lançado juntamente com as águas de lavagem nas ETAR's. Na maioria das indústrias de laticínios, o soro já não é descarregado na ETAR devido à sua elevada carga orgânica, uma vez que apresenta uma Carência Química de Oxigénio (CQO) que varia entre os 30.000 a 60.000 mg/L. (Gomes, 2006)

Em jeito de curiosidade poder-se-á dizer que uma produção média diária de 300.000 litros de soro de queijo polui tanto como uma cidade de 150.000 habitantes.

2.1.6. Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos gerados nas industriais de lacticínios são provenientes das diferentes etapas do processo de fabrico, principalmente da etapa de embalagem, onde muitas vezes é desperdiçado cartão.

2.2. Diagrama do processo de fabrico

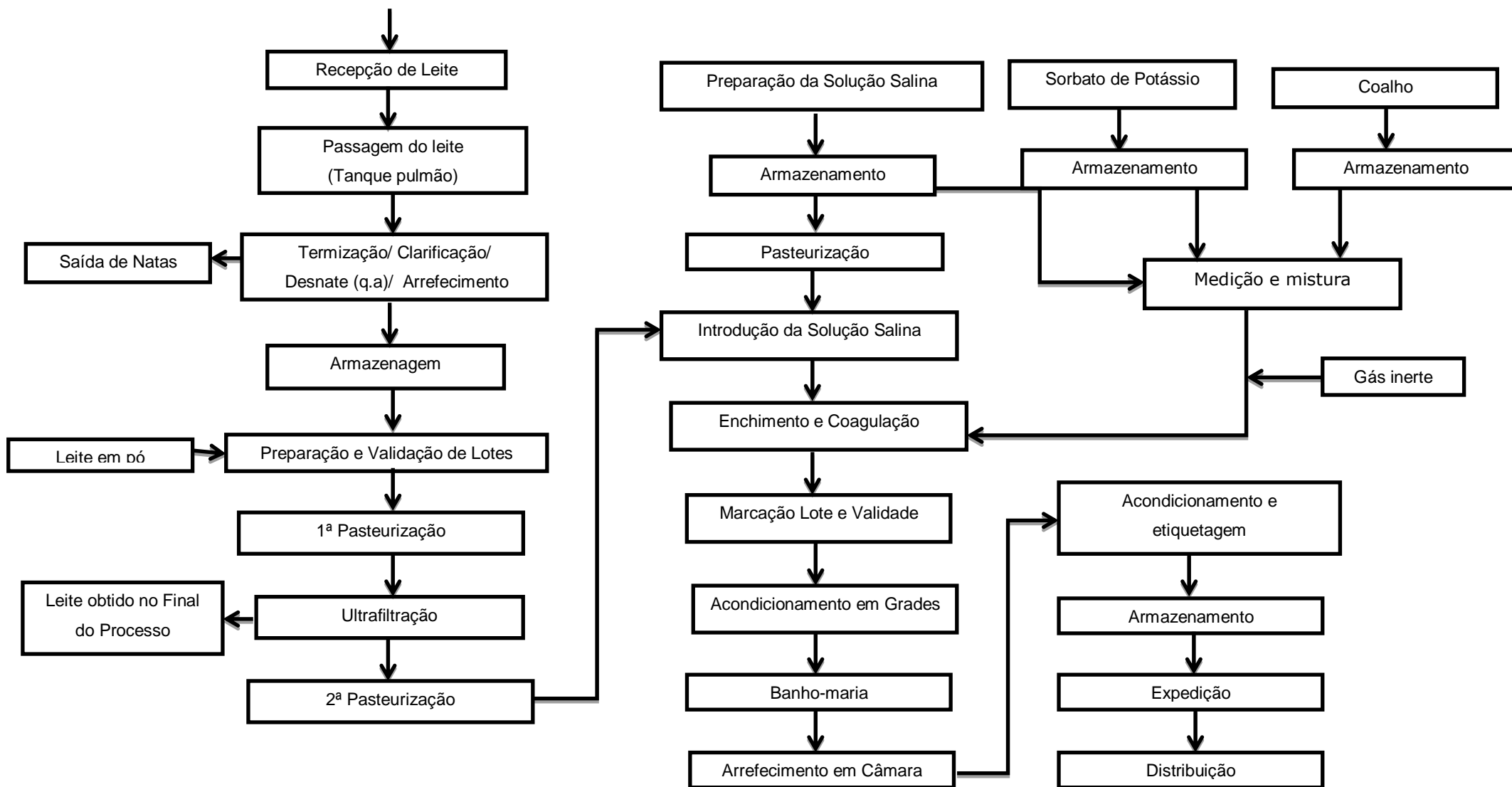
Na empresa Lacticínios do Paiva S.A., as unidades de produção de queijo mais importantes são a unidade de fabrico de queijo fresco de longa duração e a unidade de fabrico de queijo curado tipo prato. Nestas duas unidades de produção, são produzidos diferentes tipos de queijo: queijo gordo, meio gordo, magro, light, ovelha, cabra e vaca.

Os dois processos de fabrico acima referidos produzem diversos resíduos: resíduos plásticos, de cartão, soro de queijo e também efluente proveniente das lavagens dos equipamentos e dos pisos. De seguida, o efluente vai para a ETARI onde é tratado para posteriormente ser lançado no Colector Municipal de Cambres, onde é obrigado a cumprir todos os Valores Limites de Emissão (VLE) impostos pela Câmara Municipal de Lamego.

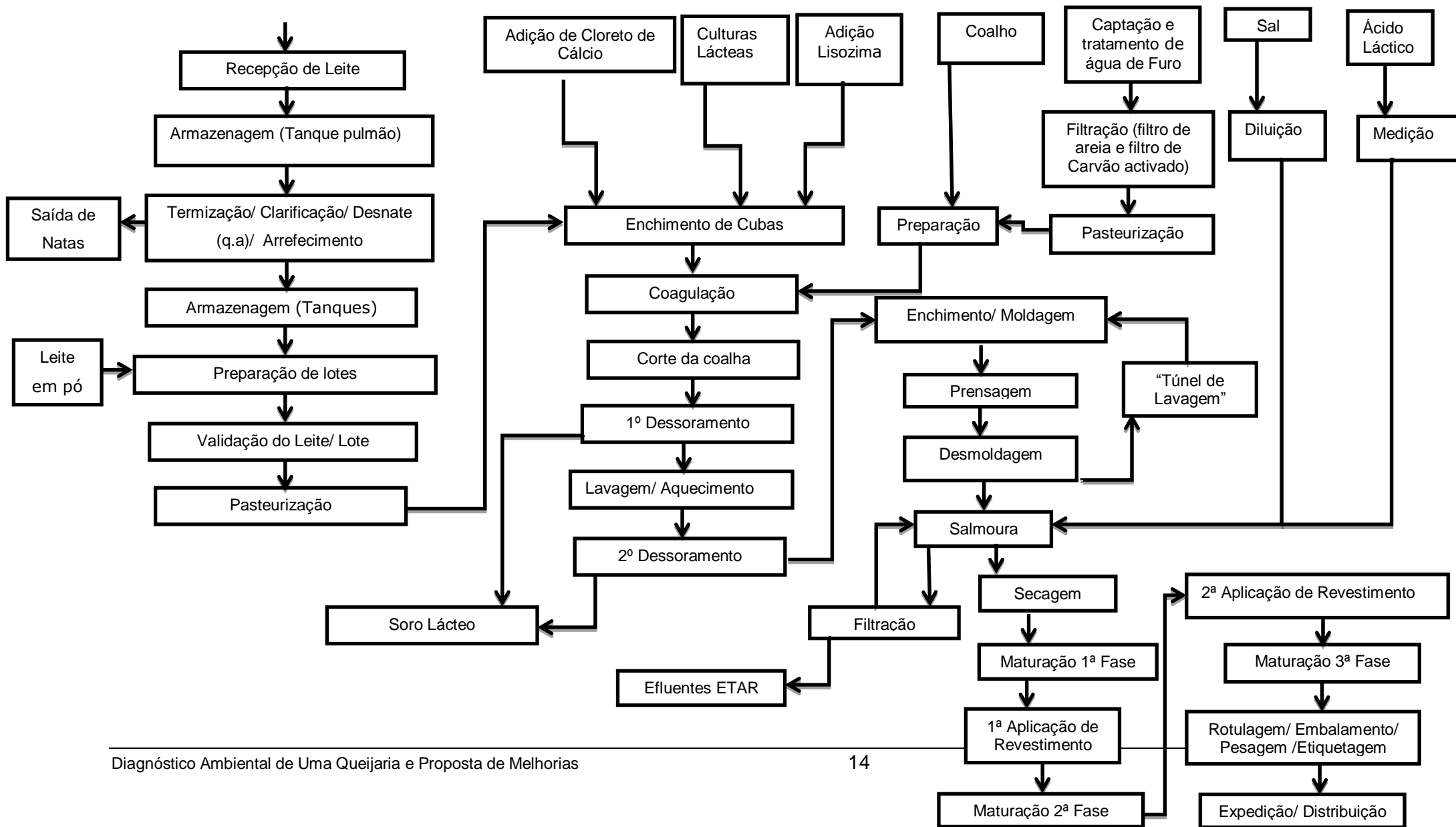
As outras duas unidades de produção, a de queijo fresco e a de requeijão, não produzem resíduos cartão e plástico, uma vez que o produto sai directamente da empresa para casa do cliente.

De seguida, apresentam-se os diagramas de fabrico do queijo fresco de longa duração, o de queijo curado tipo prato e um diagrama que engloba as entradas e saída de ambos os processos existentes na empresa.

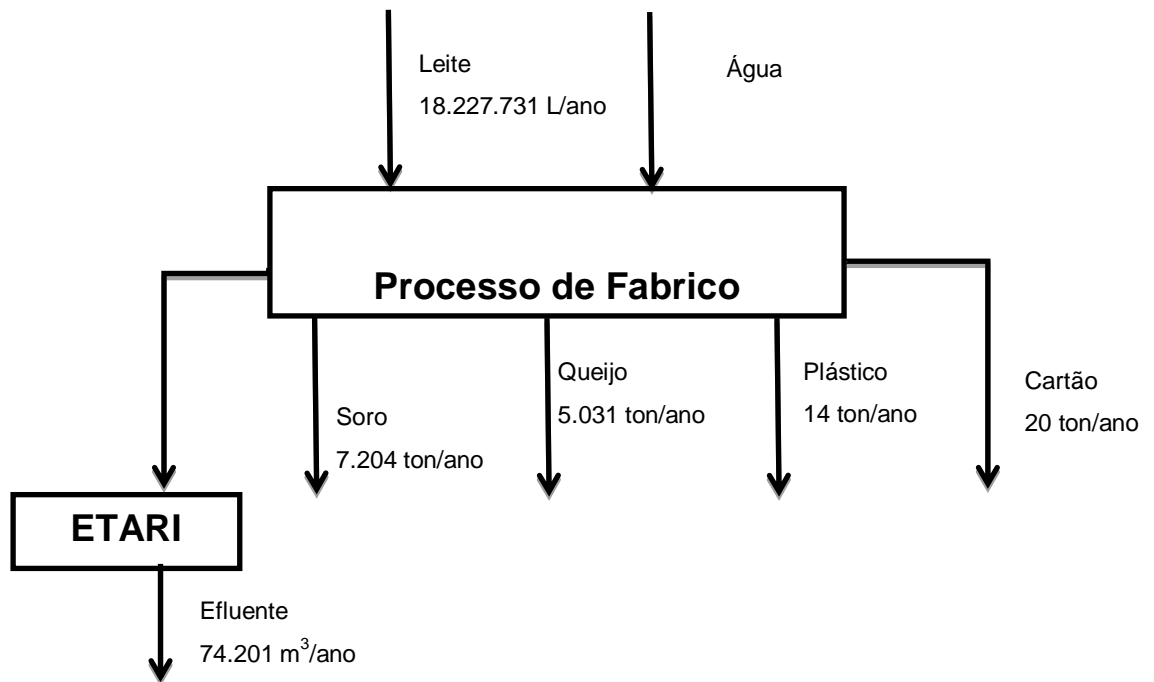
2.2.1. Queijo fresco de longa duração



2.2.2. Queijo Curado Tipo Prato



2.2.3. Diagrama de resíduos gerados em ambas as produções



A empresa produz para os dois tipos de queijo 538.0981 unidades ao longo de um ano, ou seja, 5.031 ton/ano. Nesta produção é utilizado leite de cabra, ovelha e vaca, num total de 18.227.731 L de leite e um volume de água desconhecido.

Estes dois processos geram resíduos líquidos e sólidos. Como resíduos líquidos tem-se o soro de queijo e o efluente proveniente das lavagens e, como resíduos sólidos, o plástico e o cartão.

Estima-se que o caudal de efluente que sai do processo de fabrico seja aproximadamente igual ao que sai da ETARI, cerca de 74.201 m³/ano, proveniente das lavagens de todos os equipamentos existentes na unidade fabril contendo restos de leite, soro de queijo, além das águas de lavagem dos equipamentos e dos pisos da empresa que também vão para a ETARI. O efluente proveniente das casas de banho não vai para a ETARI.

A ETARI tem quatro estágios, ou seja, é constituída pelo tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e pelo tratamento químico.

O tratamento preliminar é constituído por um desarenador gravítico e por um tamisador. O tratamento primário é constituído por uma estação elevatória (decantador primário ou clarificador). O tratamento secundário é constituído por um digestor anaeróbio e um sistema de lamas activadas com dois arejadores em série, com um decantador

biológico. Por último, existe o tratamento químico ou tratamento terciário que é constituído por um decantador químico. Medidas efectuadas permitiram concluir que a ETARI lança para o Colector Municipal de Cambres cerca de 74.201m³. Como nota refere-se que a empresa não dispõe de medidores de caudal, quer à entrada quer à saída da ETARI.

Além do efluente que vai para a ETARI, ainda existe outro resíduo líquido que é o soro do queijo. Ao longo do ano são gerados 7.204 ton/ano; este resíduo é considerado um subproduto, uma vez que é vendido para outra empresa e é reaproveitado para fazer novos produtos.

Os resíduos sólidos gerados em ambas as produções são o plástico e o cartão.

Os resíduos plásticos da unidade fabril do queijo fresco de longa duração são os copos de plástico, as embalagens que contêm as tampas para a selagem dos copos, as películas e as cuvetes com deformação. Os copos plásticos são rejeitados quando existe má selagem das tampas ou então quando estão furados.

Já no processo de fabrico do queijo curado tipo prato são rejeitadas as embalagens, as películas separadoras do filme superior e inferior dos fatiados e também as cuvetes. Pode-se dizer que os resíduos plásticos gerados nos Lacticínios do Paiva S.A. representam 14 ton/ano.

Os resíduos de cartão são provenientes de ambos os processos de fabrico. Os resíduos de cartão são os seguintes: cartão separador, rolos de cartão, paletes onde estão as caixas e as próprias caixas que transportam os copos, os *packs*, as cuvetes, as tampas e também as formas do requeijão. Ao longo de um ano são gerados 20 ton/ano.

2.3. Problemas com necessidade de optimização

Durante o levantamento do impacte ambiental dos processos de produção teve-se o cuidado de identificar eventuais problemas com necessidade de resolução ou optimização. Identificaram-se os seguintes: possibilidade de reciclar a água das lavagens, desconhecimento do grau de produção de biogás no digestor anaeróbio, carência de um diagnóstico energético, necessidade de avaliar a possibilidade de recuperar leite desperdiçado no processo, valorizar as natas e o soro de queijo.

Relativamente à água das lavagens, seria importante recuperar a mesma para voltar a fazer lavagens; sugerem-se as seguintes soluções para esse efeito:

1. A água das lavagens faria o percurso até aqui efectuado, ou seja, iria para a ETARI; o efluente da ETARI teria uma etapa posterior de refinação (filtração

por membranas e pasteurização) no sentido de o tornar adequado à reutilização nas lavagens.

2. Seleccionar-se-ia a água das lavagens menos carregada que não seria encaminhada para a ETARI, mas desviada no sentido de ser tratada especificamente para a reciclagem.

Quanto à produção de biogás no digestor anaeróbio, não tem controlo actualmente. Tendo em conta que a empresa vai adquirir uma nova caldeira a gás natural, seria interessante avaliar a produção actual de biogás ou a possibilidade de produzir biogás que poderia ser aproveitado como combustível para a caldeira. Para estudar este assunto apontam-se dois caminhos:

1. No digestor anaeróbio, controlar a entrada e saída de efluente, monitorizar a temperatura, pH e caracterizar os gases saídos de forma a tentar avaliar a produção de biogás.
2. Fazer a simulação de funcionamento do digestor anaeróbio no ISEP, para obtenção de biogás.

Um outro problema da empresa é o volume de leite que é desperdiçado (200L) no processo de fabrico do queijo fresco de longa duração. Nos dias de fabrico de segunda, terça, quarta e quinta, o leite que fica no sistema final da ultrafiltração é reaproveitado para o processo de fabrico de queijo curado, mas nos dias em que o fabrico é feito à sexta, o leite não é reaproveitado e vai directamente para a ETARI quando fazem a lavagem da cuba.

Uma solução para este problema é retirar o no sistema final da ultrafiltração e armazená-lo a temperaturas baixas para usar novamente.

A eficiência da utilização da energia eléctrica é outro problema com necessidade de optimização, uma vez que os processos de fabrico consomem bastante energia. Seria conveniente fazer um diagnóstico energético do processo de forma a avaliar eventuais possibilidades de melhorar a eficiência da utilização da energia eléctrica. O recurso à utilização de energias alternativas seria uma possibilidade além de eventuais possibilidades identificadas no diagnóstico.

As natas e o soro do queijo são considerados subprodutos. Actualmente, as natas são reaproveitadas e reintroduzidas no processo embora se pondere vendê-las no futuro. Uma

possibilidade de valorizar as natas seria desenvolver um produto inovador na área alimentar (natas com aroma, entre outros) ou a produção de manteiga.

O soro do queijo também é reutilizado numa outra linha de produção, para fazer requeijão, sendo o restante vendido. No entanto, a possibilidade de valorizar o soro de queijo acrescentando mais-valias aceitáveis pelo mercado, seria uma alternativa. Entre as várias possibilidades de valorização do soro de queijo apontam-se as seguintes:

1. Recuperar a proteína por adsorção da gordura em resíduos de cortiça que, posteriormente seriam secos e utilizados como combustível enriquecido dado o poder calorífico da gordura.
2. Recuperar a proteína e, com a parte restante, produzir bioetanol, biogás ou biodiesel.
3. Obtenção de produtos para a cosmética ou indústria farmacêutica.

2.4. Conclusões

Do diagnóstico ambiental verificou-se que a empresa produz 5.031 ton/ ano de queijo a partir de 18.227.731 litros/ano de leite, gerando 7.204 ton/ano de soro de queijo, 14 ton/ano de plástico, 20 ton/ano de cartão e um caudal de efluente tratado 74.201 m³/ano.

Identificaram-se os seguintes problemas com necessidade de estudo: possibilidade de reciclar a água das lavagens, desconhecimento do grau de produção de biogás no digestor anaeróbio, carência de um diagnóstico energético, necessidade de avaliar a possibilidade de recuperar leite desperdiçado no processo, valorizar as natas e o soro de queijo. Sugerem-se algumas possibilidades de abordar soluções para os problemas identificados.

2.5. Referências Bibliográficas

Barbosa, M. R., Araújo, E. H., “Estudo da produção da enzima Lactase utilizando o soro de queijo e fungo filamentosos *Aspergillus niger*”, Brasil;

Castanheira, E. G., Dias, A. C., Ferreira, A. J. D., Pereira, C. J. D., Arronja, L., “Avaliação do Impacto ambiental do sector dos Lacticínios em Portugal”, Portugal

Costa, D. C., 2011, “Caracterização e Tratamento de efluentes resultantes da actividade de produção de queijo”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal;

Ferreira, D, 2008, “Influência da aplicação das boas práticas de fabricação sobre a quantidade e qualidade do efluente bruto de uma indústria de lacticínios em Caldazinha – GO”, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil;

Figueiredo, P., 2001, “ Industrias Agro-Alimentares”, Lisboa;

Franco, R., 2006 “Recuperação e concentração de proteínas do soro de leite das queijarias do Município de Nossa Senhora de Lourdes/ Sergipe, visando o desenvolvimento sustentável da região”, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe, Brasil;

Gomes, A, 2006, “Análise Técnica e económica de filtro anaeróbio para o tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de lacticínios – estudo de caso”, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil;

Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 2001, “Guia Técnico Industria de Lacticínios”, Lisboa;

Martinho, M., & Gonçalves, M. 2000. Gestão de resíduos. Universidade Aberta;

Trindade, M.C., 2002, “Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfatantes”, Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil,

Valsechi, O. A., 2001, “Leite e seus derivados”, Universidade Federal de São Carlos de Ciências Agrárias, Araras, São Paulo, Brasil;

Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial e Instituto Nacional de Resíduos, 2001, Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais, Lisboa, Portugal;

www.aveleda.pt, acedido a 15 de Fevereiro de 2011;

www.fao.org, acedido a 20 de Fevereiro de 2011;

www.drapalg.min-agricultura.pt, acedido a 15 de Fevereiro de 2011;

www.esac.pt, acedido a 20 de Fevereiro de 2011.

Capítulo 3. Avaliação da água do processo das e da ETARI

3.1. Introdução

A água é um dos recursos mais importantes para a existência e manutenção da vida, estando presente no meio ambiente em qualidade e quantidade adequadas. (Granjeiro, 2009)

Actualmente, é evidente a preocupação com problemas ambientais, em particular os relacionados com a escassez da água e com a sua qualidade, sendo relevante a implementação de programas de monitorização de recursos hídricos. (Medeiros, 2004)

Em muitos países, devido ao crescimento da população e às actividades económicas, percebe-se a carência de água e o limite da mesma para o desenvolvimento económico. A água doce é um dos recursos finitos e vulneráveis à integração de planos e programas hídricos sectoriais, aos planos económicos e também sociais, sendo umas das medidas de extrema importância. (Granjeiro, 2009)

3.1.1. Água e o Meio Ambiente

Hoje em dia, a preocupação com a água, adquire grande complexidade, quando se fala de aspectos sócio-económicos, políticos e ambientais. A degradação ambiental afecta essencialmente a qualidade da água nos lagos e nos rios, devido ao grande desenvolvimento industrial. (Granjeiro, 2009)

Além dos aspectos qualitativos, a problemática da água também envolve factores quantitativos. Analisando a quantidade de água disponível no planeta Terra, verifica-se que, 2/3 da superfície da terra está coberta por água, sendo, 97,5% água salgada e apenas 2,5% água doce. Destes 2,5% de água doce, 1,76% corresponde aos glaciares, 0,76% aos aquíferos subterrâneos e 0,007% aos rios e lagos. (Granjeiro, 2009)

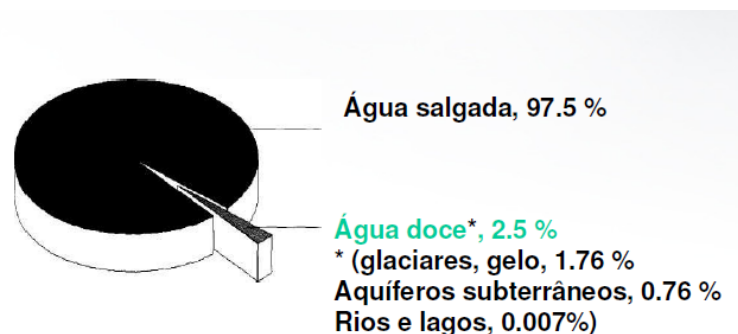


Figura 3. 1 – Distribuição da água no planeta Terra (Apontamentos de QUIAM)

A água é um bem indispensável às actividades humanas, como por exemplo na produção de alimentos, nos processos industriais e também no abastecimento ao público. (Granjeiro, 2009)

Actualmente, cada país tem políticas de gestão e administrativas, baseadas em estudos de riscos químicos à saúde pública e ambiental, para poderem aperfeiçoar a legislação e a prática de monitorização da qualidade da água. (Granjeiro, 2009)

A ARH e a INAG estabelecem normas para o lançamento de efluentes no domínio público hídrico, de forma a preservar o meio receptor. Mas mesmo assim, ainda existem graves problemas que afectam a qualidade da água, essencialmente dos rios e lagos, devido a um tratamento das águas residuais que não é o mais adequado.

3.1.2. Águas de processo na indústria de lacticínios

Nas indústrias de lacticínios, qualquer das etapas de fabrico gera elevados volumes de água, devido essencialmente ao processo de limpeza. (Brum, et al)

A água que sai do processo de limpeza, contém diluições de produtos lácteos, contribuindo para as perdas não acidentais de leite e para a produção total de efluente. (Ballanec et al, 2002)

De acordo com Brião (2000), o volume de efluente gerado, varia de acordo com cada etapa e com os produtos produzidos. Contudo, cada litro de efluente gerado por litro de leite produzido, representa uma emissão de 24 biliões de litros de água residual.

A etapa de higienização neste tipo de indústrias tem como finalidade a remoção de resíduos orgânicos e minerais que ficam agarrados à superfície dos equipamentos, sendo essencialmente proteínas, gorduras, hidratos de carbono e minerais.

O fluxograma representado na Figura 3.2, representa o sistema de limpeza normalmente utilizado neste tipo de indústria.

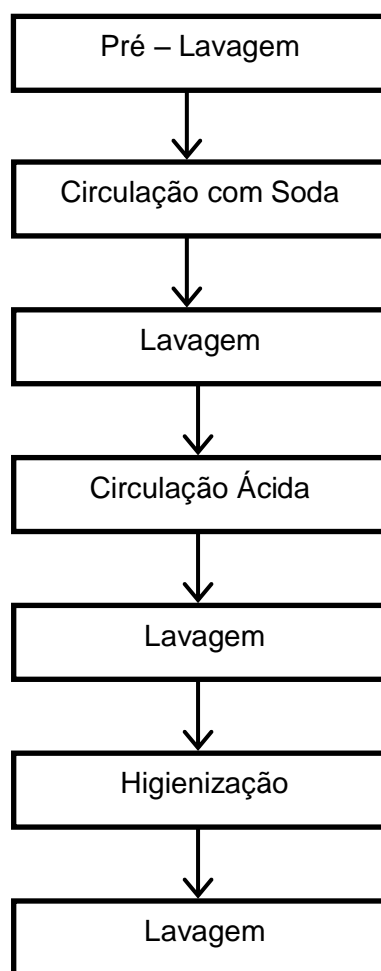


Figura 3. 2 – Processo de limpeza do sistema de ultrafiltração (adaptado de Costa, 2011)

A recuperação das águas de lavagem tem sido uma prática comum ao longo dos últimos anos, de modo a poderem minimizar os efluentes.

3.1.3. Reutilização das águas de limpeza

Actualmente, existe uma preocupação crescente com a elevada quantidade de água utilizada nas indústrias de lacticínios, motivo pelo qual se verifica a existência de muito trabalho de investigação no sentido de permitir a sua reutilização no processo. (Costa, 2011)

A qualidade da água para reutilização depende do fim previsto, ou seja, se é reutilizada para lavagens de equipamentos, lavagem de pisos, circuitos de refrigeração, lavagem de exteriores e lavagem de exteriores de camiões. (Costa, 2011)

Em geral, a água proveniente da indústria de lacticínios não contém os elementos tóxicos convencionais como os listados no Inventário de Substâncias Tóxicas, publicado pelo Environmental Protection Agency. (Sarkar et al, 2006)

Entre as soluções mais viáveis para a reutilização das águas no processo, o recurso à tecnologia das membranas é uma das mais sugeridas. (Koyunco et al, 2000)

A aplicação de membranas na reutilização das águas implica um cuidado especial, uma vez que podem existir problemas associados à colmatação, mas mesmo assim os resultados são positivos pois apontam para a possibilidade de reutilizar cerca de 90% da água. (Koyunco et al, 2000)

Outra das aplicações que se mostrou eficaz, foi a osmose inversa, a água teria que passar duas vezes por este sistema, conseguindo uma remoção da CQO praticamente completa. (Koyunco et al, 2000)

Sarkar et al em 2006 investigou a hipótese de reutilizar a água depois de ser submetida ao seguinte tratamento:

- Optimizar o pH para um valor de 4,0 na escala de Sorensen;
- Utilizar um coagulante/floculante quando necessário;
- Adsorção em carvão activado;
- Passagem por microfiltração e por osmose inversa.

Após o tratamento que Sarkar investigou em 2006 verifica-se que a água proveniente da indústria de lacticínios, apresenta uma remoção completa de SST e uma remoção quase completa de CQO e CBO5. (Brum, et al)

3.1.4. Características das águas residuais de lacticínios

A indústria de lacticínios gera, uma grande quantidade de efluente líquido, proveniente das várias etapas do processo. Este efluente tem que ser devidamente tratado antes de ser lançado no domínio público hídrico. (Brião, 2005)

O volume de água residual gerado nas diferentes etapas de fabrico pode variar de 1 a 5 vezes o volume de leite processado, dependendo do produto final produzido e do nível tecnológico da indústria. (Abrahão, 2006)

As águas residuais das indústrias de lacticínios correspondem, em maioria, ao efluente líquido do processo industrial. Este efluente é constituído maioritariamente por restos de leite, restos de subprodutos, detergentes, desinfectantes e outros condimentos que são diluídos nas águas de lavagem dos equipamentos e de lavagem dos pavimentos. Os outros

efluentes líquidos, ou seja, os provenientes da cantina e das casas de banho, são conduzidos por tubagens independentes. (Machado, 2002)

As águas de refrigeração e as águas de caldeira não são consideradas águas residuais, uma vez que são recirculadas. (Abrahão, 2006)

Pode dizer-se que o efluente líquido produzido é resultante das várias etapas do processo e tem uma natureza geralmente similar, reflectindo o efeito das perdas de leite, sendo a sua composição influenciada pelos processos industriais, pelo volume de leite processado, pelas condições e equipamentos utilizados, pelas práticas de redução da carga poluidora e o volume de efluente gerado e pela quantidade de água utilizada nas operações de limpeza. (Abrahão, 2006)

Na Tabela 3.1 apresentam-se os principais parâmetros de caracterização das águas residuais geradas numa indústria de lacticínios. (Costa, 2011)

Tabela 3. 1 - Principais parâmetros de caracterização de águas residuais geradas em indústrias de lacticínios

Parâmetro	Gama (mg/L) ⁽¹⁾	Média Indústria Lacticínios (mg/L) ⁽¹⁾	Média Indústria Queijos (mg/L) ⁽²⁾
Sólidos Suspensos Totais	24 – 5700	-	1100
CQO	-	-	12000
CBO ₅	450 – 4790	1885	5400
Óleos e Gorduras	-	-	380
Azoto	15 -180	76	160
Fósforo	11 -160	50	110
Sódio	60 -807	-	-
Cloreto	48 – 469	276	-
Cálcio	57 -112	-	-
Magnésio	25 – 49	-	-
Potássio	11 -160	67	-
pH	4 -12	7,1	-

(1) EPA, 1997

(2) INETI 2001

Comparando as águas residuais provenientes dos lacticínios com as águas residuais urbanas verifica-se que as águas residuais industriais apresentam valores superiores em todos os parâmetros como se pode verificar na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 - Comparação das concentrações dos principais parâmetros das águas residuais industriais e urbanas. Adaptado de Costa 2011

Parâmetro	Média Indústria Queijos (mg/L) ⁽²⁾	Águas residuais urbanas medianamente carregadas (mg/L) ⁽³⁾	Águas residuais urbanas muito carregadas (mg/L) ⁽³⁾
Sólidos Suspensos Totais	1100	720	1200
CQO	12000	500	1000
CBO5	5400	220	400
Óleos e Gorduras	380	100	150
Azoto	160	40	85
Fósforo	110	8	15

(2) INETI 2001

(3) Metcalf & Eddy 2003

O principal problema do efluente industrial dos lacticínios é a elevada carga orgânica, devido à presença de soro de queijo. (Costa, 2011)

Além da elevada carga orgânica, ainda existem altos teores de fósforo e de azoto devido à elevada quantidade de nutrientes existentes no soro de queijo e também aos detergentes utilizados para a limpeza dos equipamentos. (Costa, 2011)

Este efluente líquido também apresenta elevados teores de óleos e gorduras, devendo-se à gordura do leite e em especial ao efluente resultante da operação de desnate. Os elevados teores de cloretos devem-se ao sal que é adicionado ao produto durante a operação de salga, e em parte vai para o efluente líquido juntamente com o soro e com as águas de lavagem dos equipamentos. (Costa, 2011)

Além de todos os problemas anteriormente mencionados ainda podem existir variações de pH, elevada condutividade, variações na temperatura, coloração branca e odor desagradável. (Costa, 2011)

3.1.5. Destino Final do efluente líquido

Em Portugal, existe informação sobre a rejeição de águas residuais, sendo que 50% das indústrias de lacticínios, identificadas pela Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) e pelo Instituto da Água. (ENEAPAI, 2007)

De acordo com a CCDR é possível dizer que das indústrias de lacticínios presentes no país:

- 42% têm licença de descarga para a rejeição de águas residuais;
- 13% têm indicação que a descarga é efectuada no solo;
- 62% têm indicação de que a descarga é realizada no domínio público hídrico;
- 6% têm indicação de que a descarga é realizada no colector municipal.

As condições de descarga das águas residuais, por norma, são estabelecidas por um regulamento apresentado pela entidade gestora. Assim sendo, a nível nacional, o regulamento varia de entidade para entidade, assegurando sempre que as águas residuais industriais não afectam negativamente as pessoas, os sistemas de drenagem, as estações de tratamento, a durabilidade, as condições hidráulicas de escoamento dos colectores municipais, a qualidade dos efluentes e a ecologia do meio receptor. (Costa, 2011)

3.1.6. Tecnologias de tratamento de efluentes líquidos provenientes das indústrias de lacticínios

De acordo com as directrizes para a prevenção e redução da poluição para o sector dos lacticínios, publicadas pelo World Bank Group em 1998, o pré-tratamento destes efluentes consiste na gradagem, equalização de caudal, neutralização, flotação e por tratamento biológicos.

O efluente líquido tem uma natureza altamente variável devido aos volumes, ao caudal de fluxo, aos sólidos suspensos totais e ao pH, tornando assim difícil o tratamento das águas residuais produzidas. (Wang et al, 2006)

Analisando os diversos casos e dependendo dos objectivos de tratamento (descarregadas no colector municipal ou no domínio público hídrico), podem ser adoptadas linhas de tratamento que integram mais do que uma tecnologia.

Alguns dos factores a considerar na escolha de tecnologias para o tratamento de águas residuais são o volume de leite usado, o tipo de produção, a taxa de recuperação do soro de queijo e a proporção da poluição de origem industrial relativamente à poluição total. (Torrijos et al, 2001)

De seguida são apresentadas algumas tecnologias de tratamento mais utilizadas em pré-tratamento, tratamento químico e tratamento biológico.

3.1.6.1. Pré- Tratamento

Todas as ETAR's das indústrias de lacticínios têm grandes variações de volume, caudal, carga orgânica, pH, nutrientes e teor de gorduras; daí ser necessário um pré-tratamento antes de se proceder ao tratamento químico e biológico. (Costa, 2011)

Os pré-tratamentos mais utilizados nas empresas de lacticínios são a gradagem, a sedimentação, a flotação, a precipitação química e a estabilização de águas residuais. (Costa, 2011)

3.1.6.2. Gradagem

A gradagem remove os sólidos mais grosseiros, como por exemplo, pedaços de queijo que foram arrastados com as lavagens de equipamentos, e tecidos utilizados na moldagem dos queijos. Este processo tem que ser realizado rapidamente e tem como objectivo reduzir a quantidade de CQO. (Britz et al, 2008)

3.1.6.3. Equalização e homogeneização

A equalização/homogeneização é a etapa que permite a regularização do caudal e da carga orgânica, reduzindo o impacte das pontas de funcionamento. A equalização tem como objectivo minimizar os picos de caudal, permite a alimentação contínua dos sistemas biológicos, controla o caudal de descarga nos sistemas municipais, previne as elevadas concentrações de produtos tóxicos e ainda amortece as oscilações de carga orgânica. (ECKENFELDER, 2000)

Os tanques de equalização e homogeneização a utilizar nas indústrias de lacticínios, têm que possuir agitadores de forma a haver uma mistura adequada e a evitar a sedimentação dos sólidos. Por vezes poderá ser necessário efectuar o arejamento do tanque para prevenir condições de anaerobiose e a ocorrência de fermentação láctea e consequentemente a libertação de maus odores. (Costa, 2011)

3.1.6.4. Neutralização

As águas residuais das indústrias de lacticínios devem ter um pH o mais neutro possível, de forma a evitar as corrosões das tubagens e perturbações nos tratamentos seguintes.

No tratamento biológico o pH deve estar compreendido entre 6,5 e 8,5 de forma a garantir uma óptima actividade biológica. (ECKENFELDER, 2000)

Nas indústrias de lacticínios o pH do afluente varia devido ao uso de detergentes ácidos e alcalinos e à eventual formação de ácido láctico que, por sua vez, deve ser colectado num tanque de neutralização com dimensão suficiente para poder equilibrar as variações de pH ao longo do dia. (Costa, 2011)

3.1.6.5. Remoção de óleos e gorduras

A remoção de óleos e gorduras é efectuada por separadores gravíticos, constituindo um sistema eficaz, uma vez que a água flui graviticamente através de uma série de células, sendo a massa que normalmente flutua à superfície removida por retenção no interior das células. A principal desvantagem deste método é a limpeza e monitorização frequente para prevenir a acumulação de óleos e gorduras. (Costa, 2011)

3.1.6.6. Tratamento biológico

Um dos tratamentos com melhores resultados nas ETARI's das empresas de lacticínios é o tratamento biológico por processos aeróbios, sendo os principais problemas apresentados de seguida. (Costa, 2011)

Lamas Activadas: tratamento com lamas activadas é o mais utilizado nas empresas de fabrico de queijo.

O sistema convencional de lamas activadas consiste num processo dependente do crescimento de microrganismos suspensos na água residual do tanque de arejamento de forma a oxidarem a matéria orgânica em dióxido de carbono. (Costa, 2011)

Os flocos das lamas activadas são fragmentos orgânicos não digeridos, por uma fracção inorgânica, por células mortas e pela grande variedade de bactérias existentes. Estes flocos são mantidos em suspensão através da difusão do ar na base do tanque de arejamento ou através de agitadores mecânicos, sendo o teor de oxigénio no tanque é um factor crítico. (Cordi et al, 2007)

Lagunagem: hoje em dia, além do tratamento biológico com lamas activadas também é utilizado o sistema de lagunagem nas indústrias de lacticínios, uma vez que apresenta algumas vantagens, como uma construção simples e reduzidos custos de operação, sendo algumas das lagoas arejadas mecanicamente e o escoamento ocorre por gravidade. (Costa, 2011)

As desvantagens deste sistema, são os elevados tempos de retenção que consequentemente provocam maus odores e aparecimento de insectos. (Costa, 2011)

Digestão Anaeróbia: a digestão anaeróbia é um dos sistemas que apresenta resultados satisfatórios para o tratamento de águas residuais provenientes da produção de queijo.

Este tratamento tem como objectivo a oxidação da matéria orgânica biodegradável, a redução da massa e volume e a redução dos microrganismos patogénicos. (Salsabil, 2008)

O princípio de funcionamento da digestão anaeróbia é semelhante ao sistema convencional de lamas activadas, ou seja, à medida que o substrato se esgota tem lugar a respiração endógena, em que os microrganismos consomem o seu próprio protoplasma e o tecido celular é oxidado aerobiamente em dióxido de carbono, água e amónia. (Metcalf&Eddy, 2003).

3.2. Descrição da ETARI dos Lacticínios do Paiva

A ETARI dos Lacticínios Paiva, foi projectada para tratar efluentes resultantes do processamento diário de 120000 Litros de leite.

De seguida apresenta-se o diagrama do processo de tratamento.

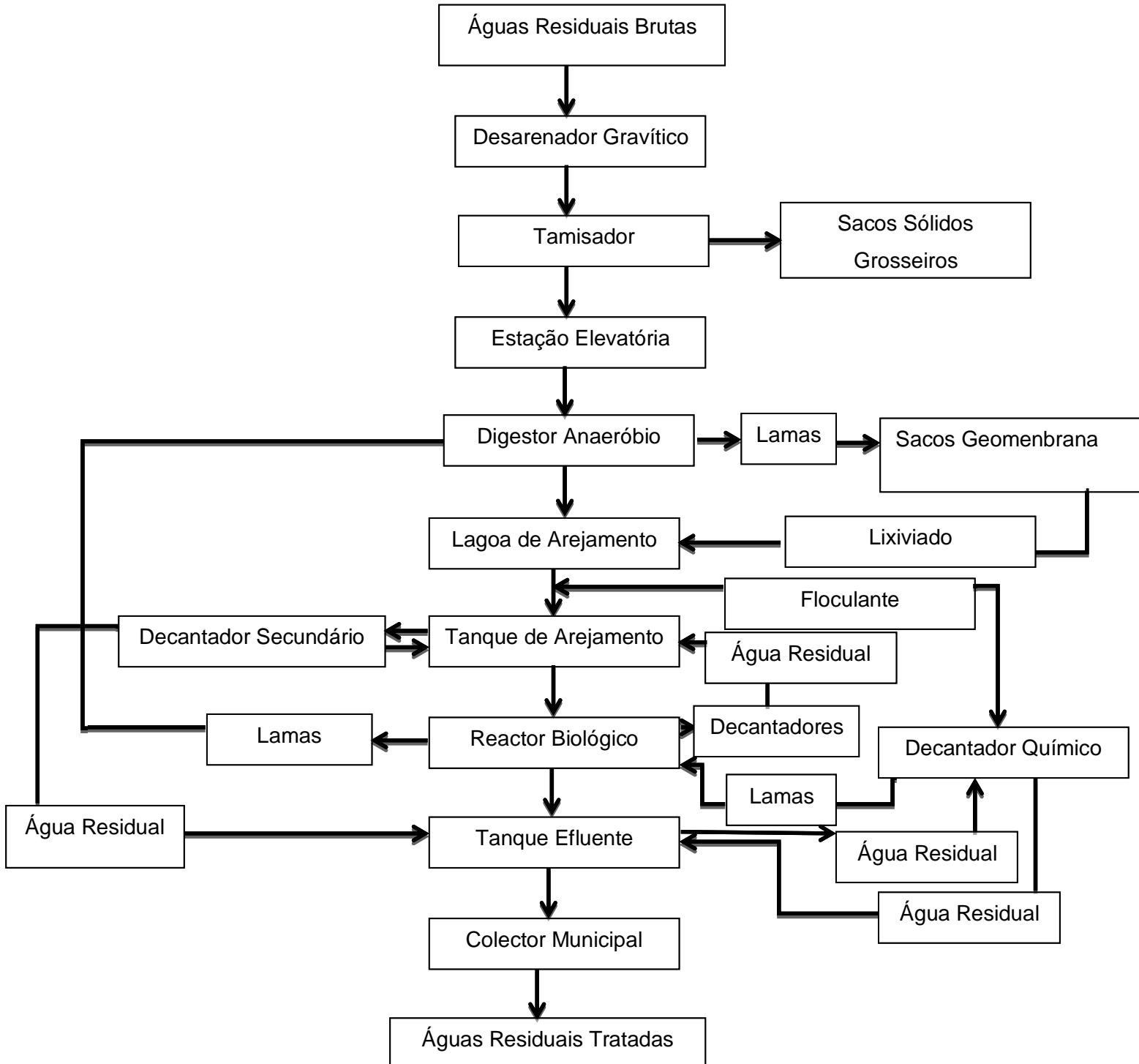


Figura 3.1.6.6 - Diagrama do processo de tratamento

O afluente flui graviticamente da unidade fabril para a entrada da ETARI (vide Figura 3.5). Na entrada da ETARI existe uma caixa de retenção de areias, ou seja, o desarenador gravítico. De seguida o efluente passa para um Tamisador rotativo que funciona em contínuo, onde são retirados os sólidos com um diâmetro superior a 1mm, que são descarregados automaticamente para um contentor.

Após ter passado pelo Tamisador, o efluente flui graviticamente para a estação elevatória, na qual o efluente vai ser clarificado e são removidos os óleos e gorduras existentes. O efluente é então bombeado para o Digestor Anaeróbio, a uma cota superior.

O digestor Anaeróbio funciona a um nível muito variável e opera em fase de hidrólise. A partir desta etapa é feita a regularização do caudal, manualmente e através de bombagem a caudal constante através de electrobombas submersíveis. Existe um sistema automático de controlo de pH, onde é assegurada as condições óptimas de pH através da adição de alcali no sistema reactor de Lamas Activadas. Após a passagem no Digestor Anaeróbio o efluente é bombeado para o Reactor de Lamas Activadas que funciona em série.

O processo aeróbio é constituído por uma Lagoa de arejamento e por um tanque de arejamento. A Lagoa de arejamento tem uma capacidade de 4 000 000 L e é constituída por 5 arejadores de superfície que têm como função agitar todo o efluente de forma a homogeneizar a biomassa em suspensão com o efluente e promover o metabolismo celular.

Já o tanque de arejamento tem uma capacidade de 458 m³ e é constituído por um sistema de injeção de ar comprimido *air-lift* e 3 bombas injectoras de ar submersíveis. Além destes sistemas, ainda se encontra instalado um arejador de superfície que promove o arejamento de forma a misturar a biomassa em suspensão com o efluente e promove o metabolismo celular.

De seguida, o efluente passa para o Decantador Biológico, onde as lamas biológicas são separadas e parcialmente recirculadas, sendo as restantes lamas descarregadas num digestor biológico, através de um sistema de *air-lift*. A regulação destas duas correntes de lamas é efectuada por uma simples manobra de válvulas instaladas nos respectivos circuitos de recirculação.

As lamas são enviadas para o Digestor aeróbio e recirculadas após pré digestão, e as lamas em excesso são enviadas e desidratadas com a aspiração e transporte da cota superior num veículo de carga própria para os sacos de Geomenbrana filtrantes e o lixiviado é enviado por gravidade para a lagoa de arejamento.

Para melhor sedimentação das lamas ainda há um decantador químico que, durante estes últimos meses, se encontra inactivo.

O efluente decantado no Decantador Biológico, ou seja, o efluente tratado flui graviticamente para uma caixa, onde se encontra instalada uma conduta com ligação directa ao Colector Municipal de Cambres.

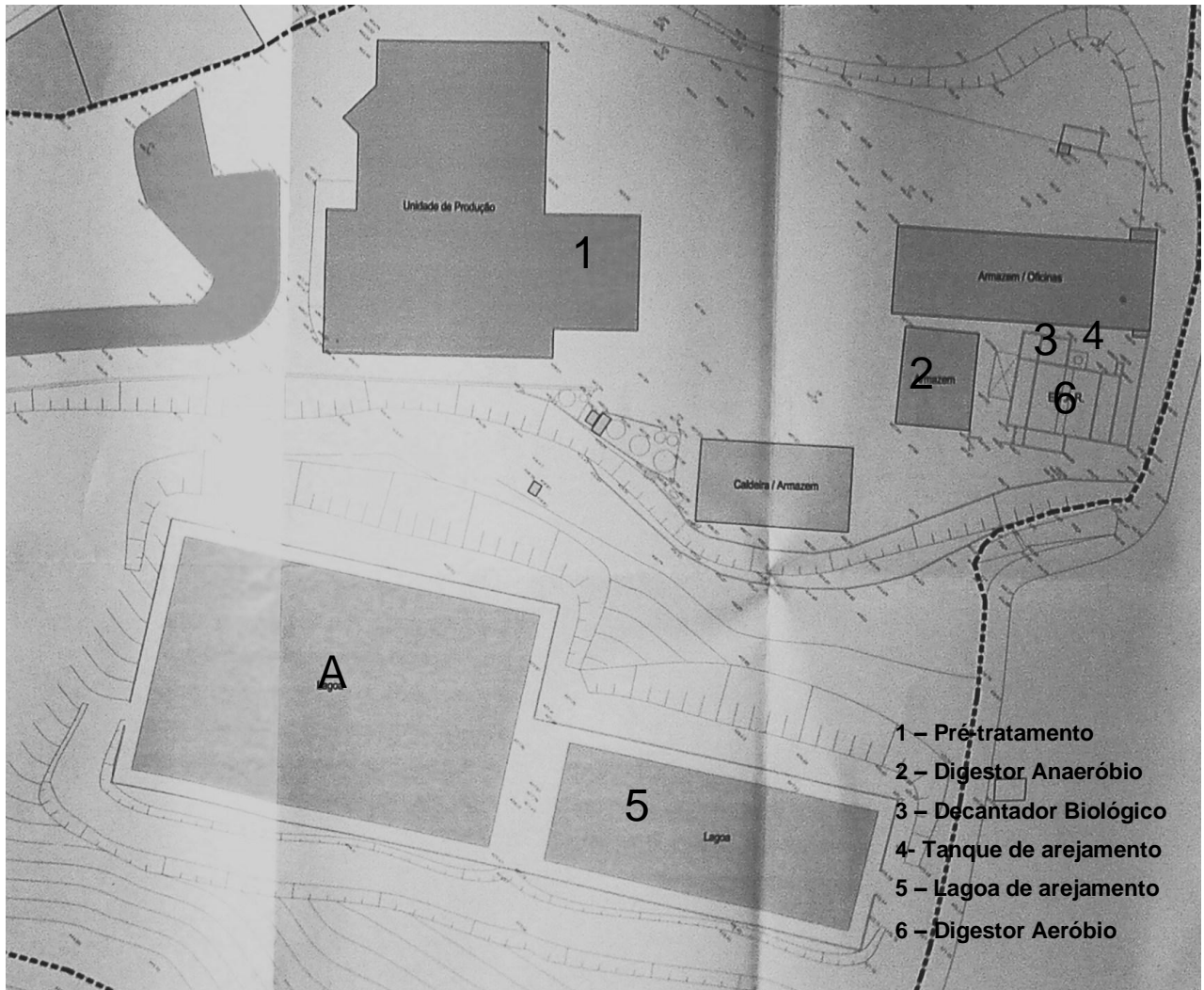


Figura 3. 3 - Planta da ETARI

3.3. Parte Experimental

O trabalho experimental consistiu na avaliação da possibilidade de reciclar a água das lavagens e também na caracterização e avaliação do funcionamento da ETARI.

3.3.1. Reciclagem da água das lavagens do sistema de ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração

Descreve-se de seguida o material e equipamento utilizado no estudo da reciclagem da água das lavagens.

- ✓ **Material:** Matraz, pipetas, bureta, tubos de ensaio, gobelé.
- ✓ **Equipamento:** Sistema de ultrafiltração, fotómetro de absorção molecular, digestor de Kjeldalh, destilador de Kjeldalh, banho termoestizado, balança analítica, hotte.
- ✓ **Reagentes:** Carvão activado, molibdato, aminoácido, dicromato de potássio, ácido sulfúrico, nitrato de prata e octanol.

Para poder avaliar os diferentes parâmetros das 3 águas de lavagem do equipamento de ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração, foram retiradas amostras semanais e foram transportadas numa mala térmica de forma a não perder as características da água.

Para cada amostra foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, Turvação, Cor, SST, Cloretos, Azoto Orgânico, Fósforo total e CQO.

Após a avaliação dos parâmetros anteriormente mencionados, as diferentes águas de lavagem foram passadas por um equipamento de ultrafiltração, à pressão de 1bar, temperatura ambiente, utilizando uma membrana (marca: Pleiade Ray Flow X 100) com uma porosidade de 40Kda.

Da ultrafiltração resultou um permeado e um concentrado. Foi avaliada a CQO do permeado que, de seguida, passou a um tratamento por adsorção descontínua (batch) em carvão activado. Para cada um dos ensaios, utilizou-se 100,00 ml do permeado e uma massa de carvão activado compreendida entre 0,15g a 0,50g. O processo de adsorção

decorreu durante 4 horas com agitação constante (100rpm) e à temperatura ambiente. No fim das 4 horas foram retiradas amostras para avaliar novamente a CQO

3.3.2. Avaliação da ETARI

Com o intuito de caracterizar o funcionamento da ETARI, foram avaliadas as águas em vários pontos. Efectuaram-se análises ao afluente da ETARI, ao efluente de entrada e saída do Digestor Anaeróbio e ao efluente que vai para o Colector Municipal de Cambres.

Os parâmetros avaliados foram as seguintes:

- pH;
- Cor
- Sólidos Suspensos Totais;
- Turvação;
- Nitratos;
- Carência Química de Oxigénio;
- Carência Bioquímica de Oxigénio;
- Fósforo Total;
- Azoto Amoniacal;
- Cloretos;

Os métodos utilizados para efectuar a avaliação dos diferentes parâmetros da ETARI tiveram por base o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 19th Edition, 1995.

3.4. Resultados e discussão

Neste ponto apresentam-se os resultados obtidos na avaliação da possibilidade de reciclagem da água das lavagens e na caracterização da ETARI.

3.4.1. Reciclagem da água das lavagens do equipamento de ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração

Os resultados obtidos na avaliação das diferentes águas de lavagens apresentam-se nos gráficos seguintes para os vários parâmetros avaliados.

As representações gráficas representadas da Figura 3.4 à 3.14, têm múltipla informação, ou seja, apresentam os resultados relativamente a 3 dias das águas de

lavagem, águas de consumo/entrada e à água da lagoa. A água da lagoa foi analisada antes de esta ser submetida a um tratamento de filtros de carvão activado e filtros de areia.

Ambas as águas foram analisadas com o objectivo de comparar as águas de lavagem com a água de consumo/entrada, de forma a se poder reutilizar as águas de lavagem.

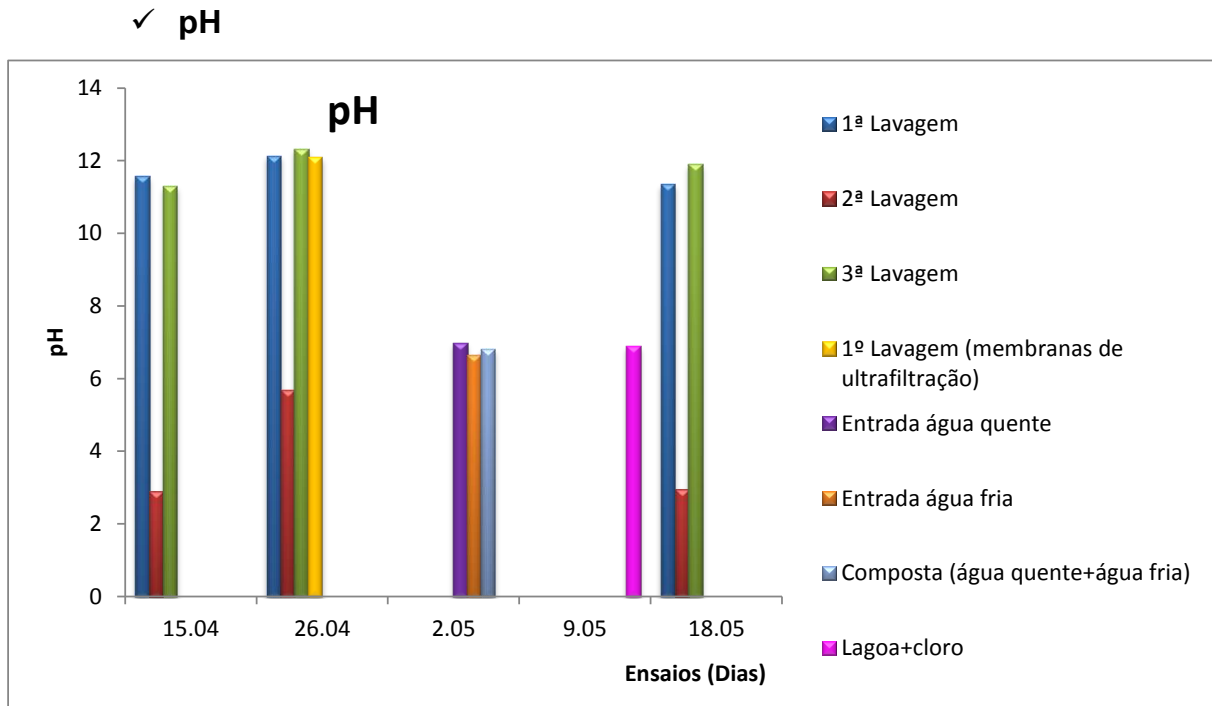


Figura 3. 4 - Representação gráfica do pH da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração, da água entrada/consumo e da lagoa contendo cloro

Analisando a Figura 3.4 verifica-se alguma variabilidade do pH, visto que a recolha das amostras, variou no que respeita ao momento de enxaguamento, sendo notório o pH da água de lavagem do dia 26 de Abril.

✓ **Sólidos Suspensos Totais**

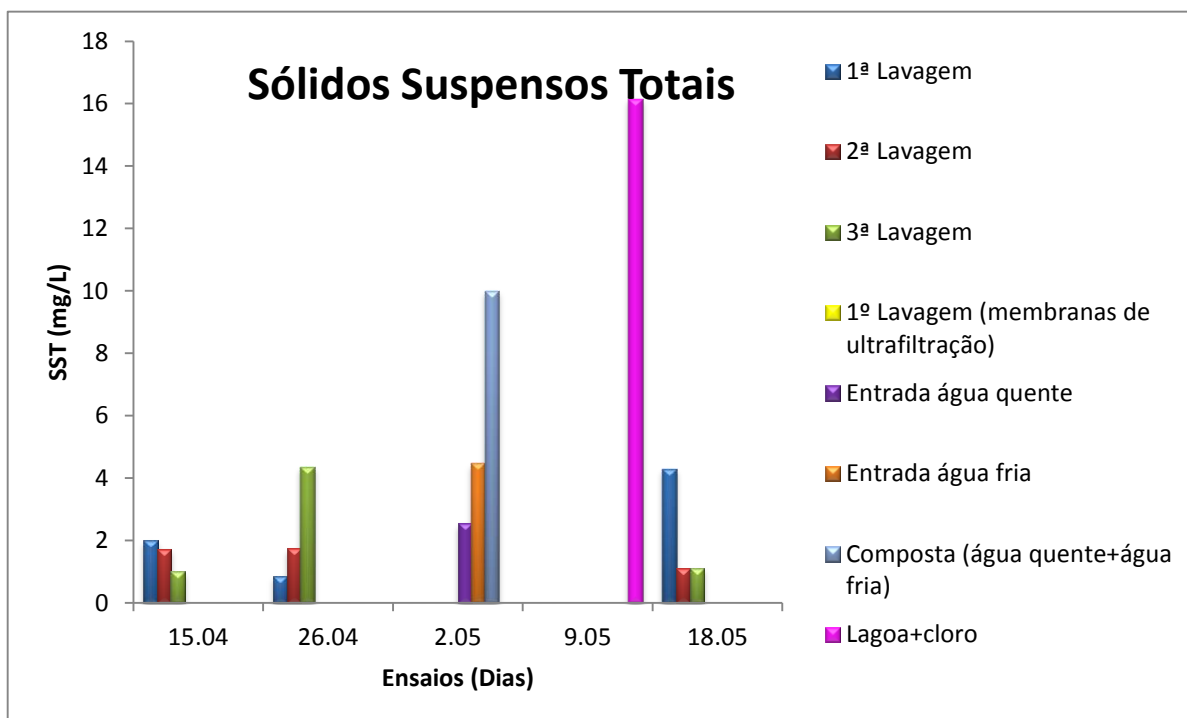


Figura 3. 5 - Representação gráfica dos SST da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração, da água entrada/consumo e da lagoa contendo cloro

Analisando a representação gráfica apresentada na Figura 3.5 verifica-se que no dia 26 de Abril existe uma maior quantidade de sólidos na 3ª lavagem, o que se deve ao estado da própria água de entrada/consumo, que por falta de adição de desinfectante desenvolveu algas. Depois de avaliada esta situação constatou-se que se tratou de uma situação pontual, pelo que houve uma necessidade de efectuar nova lavagem no dia seguinte.

Comparando as 3 águas de lavagem com a água de entrada/consumo para a lavagem no dia 2 de Maio pode verificar-se que as águas de lavagem podem ser novamente utilizadas no que respeita ao baixo teor de sólidos suspensos totais.

✓ Turvação

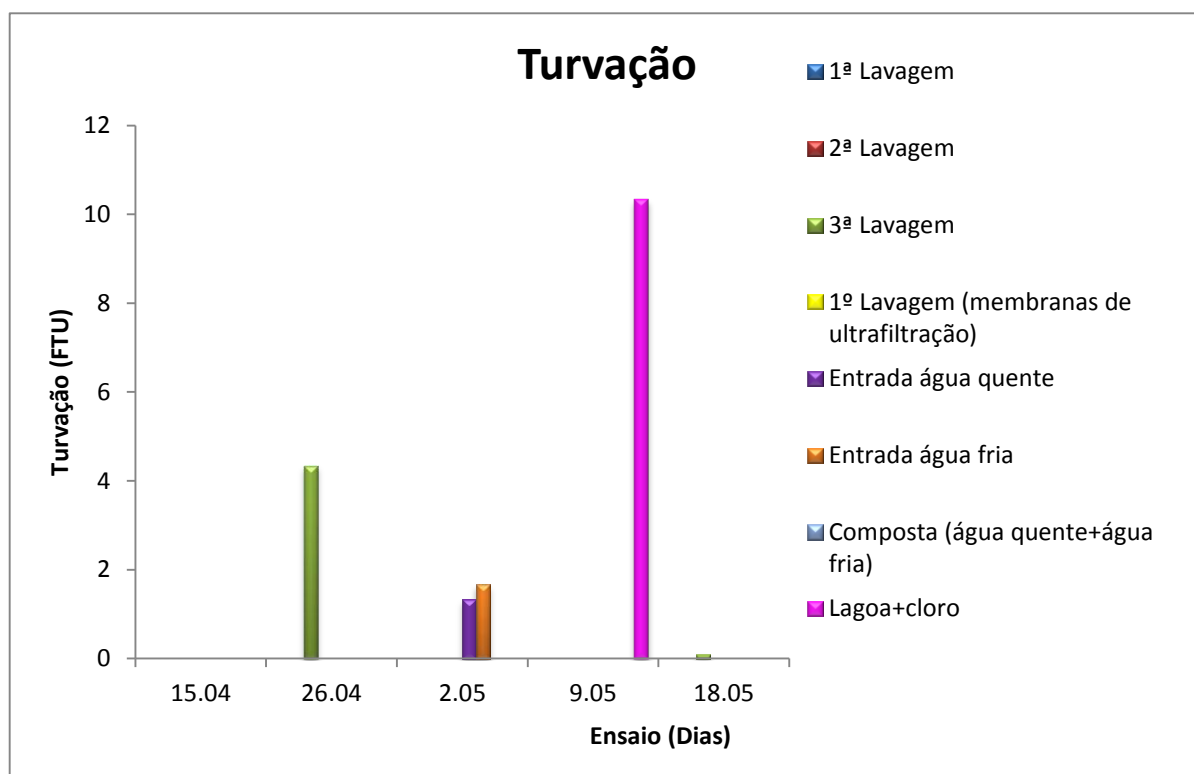


Figura 3. 6 - Representação gráfica da turvação da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro

Analisando a Figura 3.6, verifica-se que a turvação é menor, após as lavagens comparativamente à água de consumo/entrada, com excepção do dia 26 de Abril, como já foi referido na análise dos Sólidos Suspensos Totais, devido à má lavagem das membranas do sistema de ultrafiltração.

No dia 2 de Maio, constatou-se que o valor da turvação da junção das duas águas era zero. Esta situação aconteceu aquando da preparação desta mistura pois, em vez de verter as águas de amostra directamente dos recipientes agitados, a mistura foi feita a partir da água contida nos gobelés em repouso, ou seja, apenas se verteu o sobrenadante e os eventuais sólidos foram depositados.

Verificou-se também no dia 15 de Abril que as 3 águas de lavagem não apresentavam turvação, no dia 26 de Abril e no dia 18 de Maio as 1ª e 2ª águas de lavagem também não apresentavam turvação.

Assim, pode dizer-se que, relativamente a este parâmetro, a água das lavagens pode voltar a ser utilizada na lavagem do equipamento e das instalações.

✓ **Nitratos**

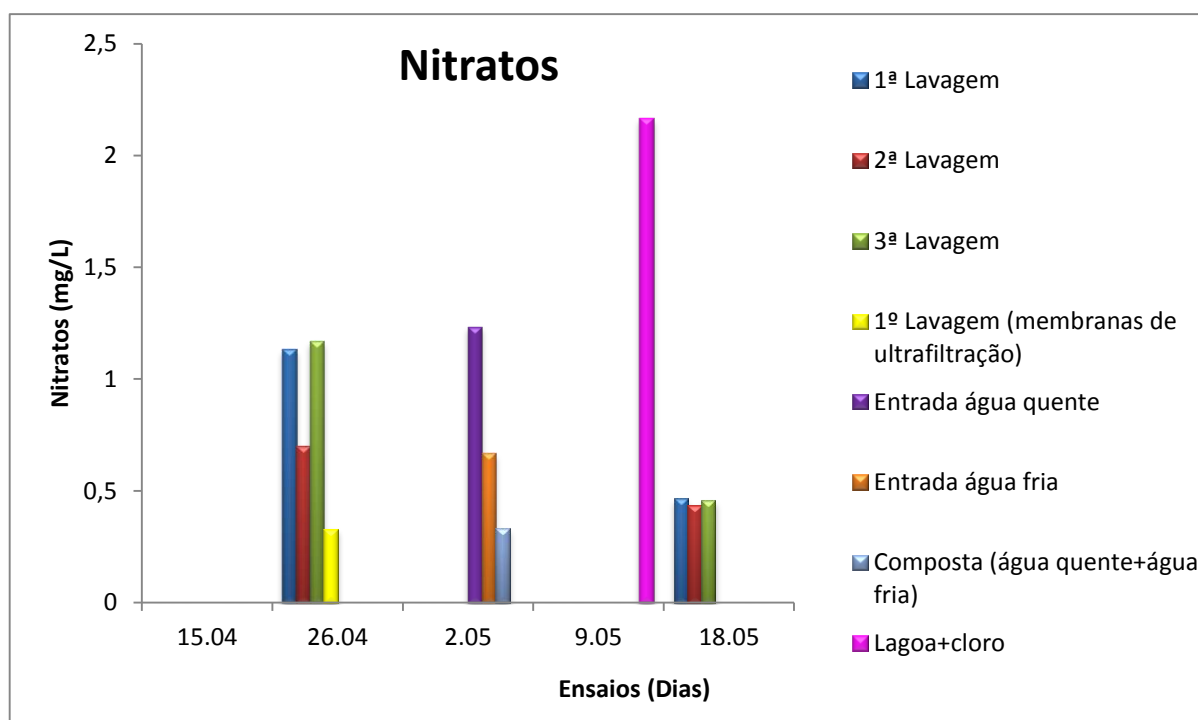


Figura 3. 7 - Representação gráfica dos nitratos da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro

Analisando a Figura 3.7 verifica-se que, após as lavagens, a concentração de nitratos é superior ao valor apresentado pela água entrada/consumo que passa pela ETA.

Verifica-se também no dia 15 de Abril que as 3 águas de lavagem não apresentam nitratos, não se tendo encontrado explicação para este facto.

Face a estes resultados, considera-se viável a possibilidade de reciclagem desde que se preveja o controle da água a reciclar no sentido de evitar um valor de concentração de nitratos muito elevado, o que também se pode conseguir com uma reciclagem parcial da água.

✓ **Carência Química de Oxigénio**

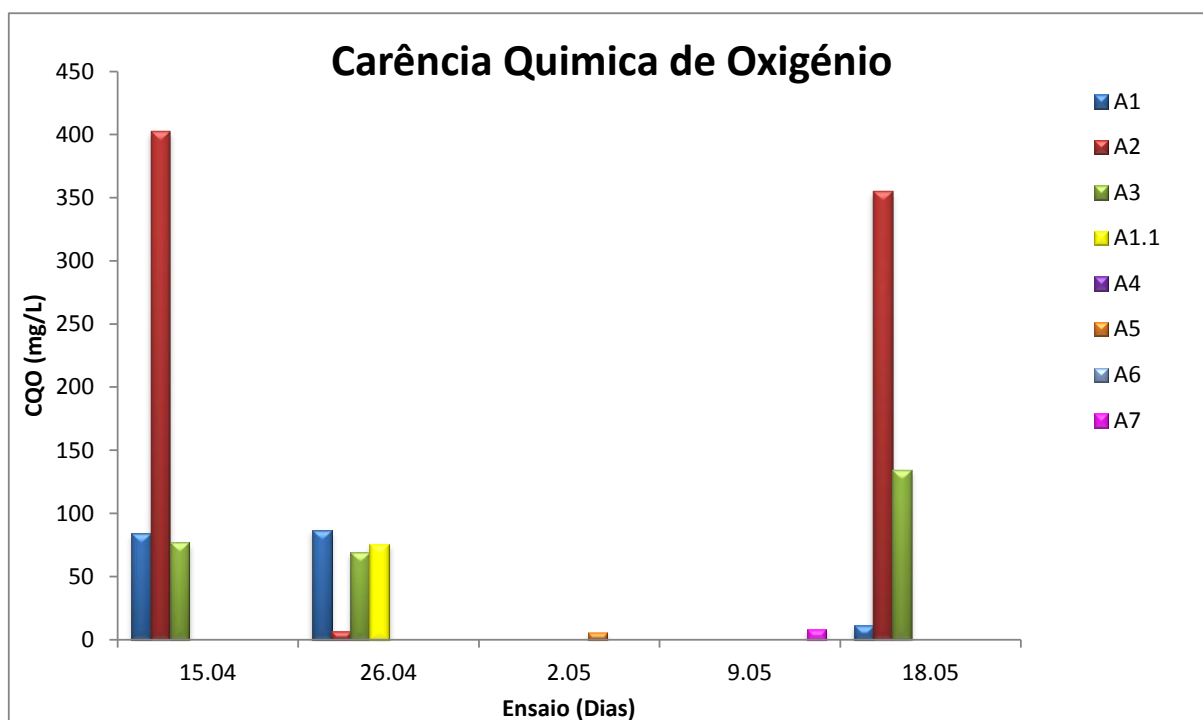


Figura 3. 8 - Representação gráfica da CQO da água utilizada nas lavagens do equipamento de ultrafiltração e da lagoa contendo cloro

Relativamente à legenda da Figura 3.8, A1 corresponde à 1ª lavagem, A2 à 2ª lavagem, A3 à 3ª lavagem, A1.1 corresponde à 1ª lavagem depois de ter passado num sistema de ultrafiltração, A4 corresponde à água de processo utilizada para lavagem do sistema de ultrafiltração entrando como água quente, A5 corresponde à água utilizada para o equipamento de ultrafiltração entrando como água fria, A6 é uma mistura das águas anteriormente referidas e A7 corresponde à água da lagoa já contendo cloro, antes de passar pela ETA.

Analisando a Figura 3.8, verifica-se que as águas de lavagem não poderiam voltar a ser utilizadas, uma vez que contêm uma elevada carga orgânica, sendo que a 2ª lavagem apresenta uma carga orgânica na ordem dos 402,5 mg/L.

Como no dia 18 de Maio as 2ª e 3ª lavagens apresentavam uma elevada quantidade de carga orgânica, decidiu-se passar as águas num sistema de ultrafiltração seguido de uma adsorção em carvão activado por um processo batch. No caso da 1ª lavagem não se procedeu a nenhum processo de remoção da CQO uma vez que apresentava uma reduzida

carga orgânica, comparativamente à água que se utiliza para a lavagem do equipamento, verificando-se assim que a água pode ser reutilizada.

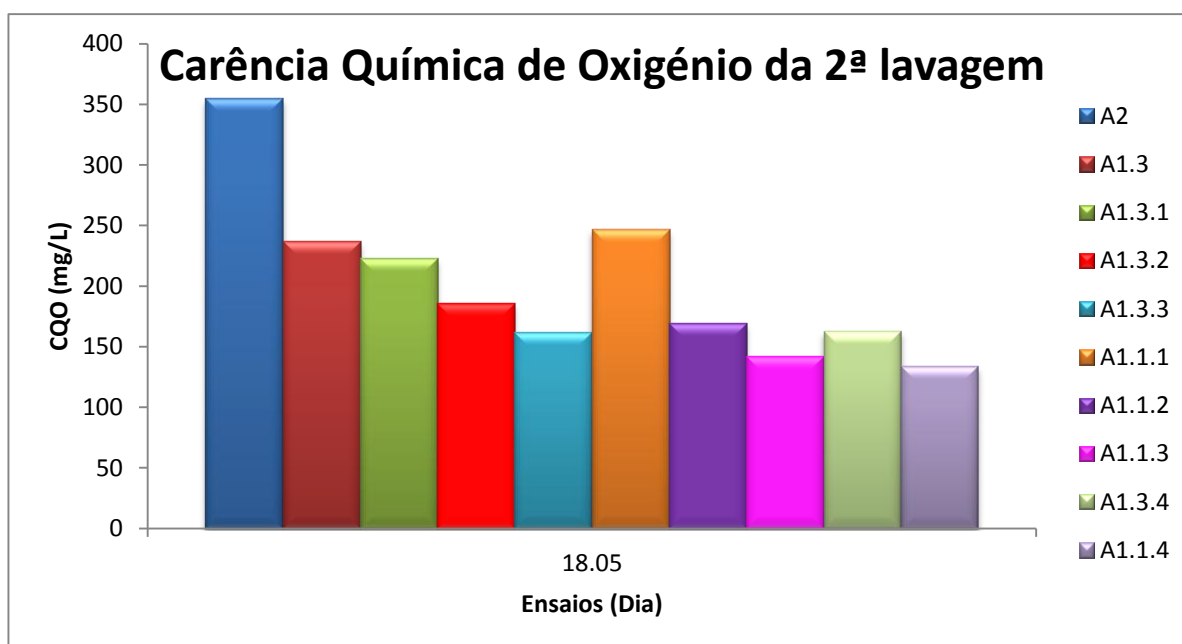


Figura 3. 9 - Representação gráfica da CQO da 2ª lavagem depois de passar por um sistema de microfiltração, ultrafiltração e de uma adsorção batch

A Figura 3.9 diz respeito à 2ª lavagem e às diferentes fases do tratamento de remoção da CQO. Assim sendo A2 corresponde à 2ª lavagem, A1.3 à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração, A1.3.1 corresponde à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.15g de carvão activado, A1.3.2 diz respeito à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.30g de carvão activado, A1.3.3 diz respeito à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado, A1.5 corresponde à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração, A1.1.1 corresponde à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.15g de carvão activado, A1.1.2 corresponde à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.30g de carvão activado, A1.1.3 diz respeito à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado, A1.3.4 corresponde à 2ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um processo de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado granulometrado e A1.1.4 corresponde à 2ª lavagem depois de

ter passado por um sistema de ultrafiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado granulometrado.

Analisando a Figura 3.9 verifica-se que, após os diferentes tratamentos, a CQO dimiui em todos eles, à excepção do ensaio A1.1.1 no qual aumenta ligeiramente, podendo-se dizer que o tratamento não é eficiente, precisando de mais massa de carvão activado. Verificou-se uma maior descida no ensaio A.1.1.3 devido à quantidade de carvão activado, podendo-se mesmo dizer que, quanto maior a quantidade de carvão activado maior é a remoção da carga orgânica, mas mesmo assim a carga orgânica (142 mg/L) é superior à da entrada, ou seja à agua que foi analisada no dia 2 de Maio. Uma das soluções seria estar mais tempo em contacto com o carvão activado ou adicionar uma massa maior de carvão activado, de forma a retirar toda a carga orgânica e garantir que as condições de lavagem são sempre as mesmas.

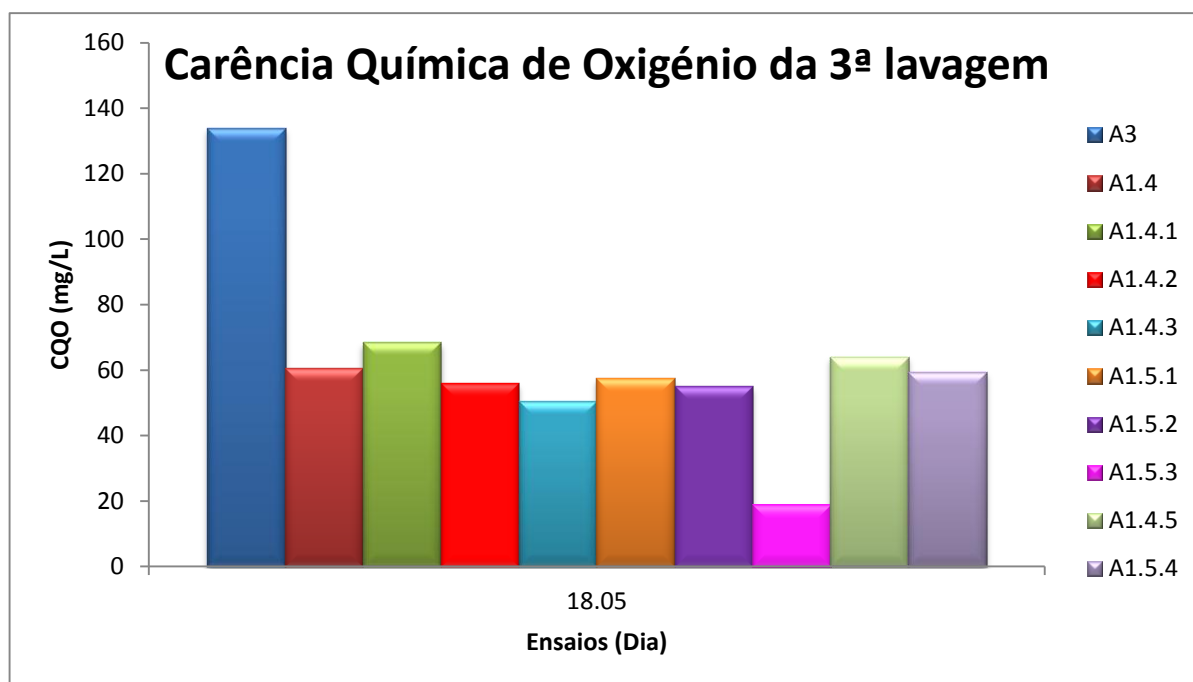


Figura 3. 10 - Representação gráfica da CQO da 3ª lavagem depois de passar por um sistema de microfiltração, ultrafiltração e de uma adsorção batch

Relativamente à Figura 3.10 pode-se dizer que corresponde à 3ª lavagem e às diferentes fases de tratamento para a remoção da carga orgânica. Assim sendo A3 corresponde à 3ª lavagem sem tratamento, A1.4 à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração, A1.4.1 corresponde à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.15g de carvão activado, A1.4.2 diz respeito à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de

microfiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.30g de carvão activado, A1.4.3 diz respeito à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado, A1.6 à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração, A1.5.1 corresponde à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.15g de carvão activado, A1.5.2 corresponde à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.30g de carvão activado, A1.5.3 diz respeito à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado, A1.4.5 corresponde à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de microfiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado granulometrado e A1.5.4 corresponde à 3ª lavagem depois de ter passado por um sistema de ultrafiltração e um proceso de adsorção batch com adição de 0.50g de carvão activado granulometrado.

Analisando a Figura 3.10 verifica-se que após a água ter passado por este tratamento a CQO diminiu em todos eles, à excepção do ensaio A.1.5.1 que aumenta ligeiramente depois de passar no sistema de ultrafiltração, isto poderá dever-se ao pouco tempo de contacto com o carvão activado. Observa-se uma maior descida no ensaio A.1.5.3 devido à quantidade de carvão activado, podendo mesmo dizer que quanto maior a quantidade de carvão activado maior é a remoção da carga orgânica. Comparando este ensaio com o ensaio realizado no 2 de Maio, esta água de lavagem após o tratamento de remoção da carga orgânica pode voltar a ser reutilizada no processo de limpeza dos equipamentos de fabrico, uma vez que tem uma pequena quantidade de carga organica.

Da análise das 3 Figuras anteriores pode-se salientar que a 1ª água de lavagem pode voltar a ser reutilizada após ter passado pelo sistema de microfiltração, uma vez que remove toda a carga orgânica existente, além desta água de lavagem também é possível utilizar a 3ª água de lavagem correspondente ao ensaio A.1.5.3 uma vez que é parcialmete removida a carga orgânica existente, todos os outros ensaios teriam que estar mais horas em contacto com o carvão activado.

✓ **Fósforo Reactivo**

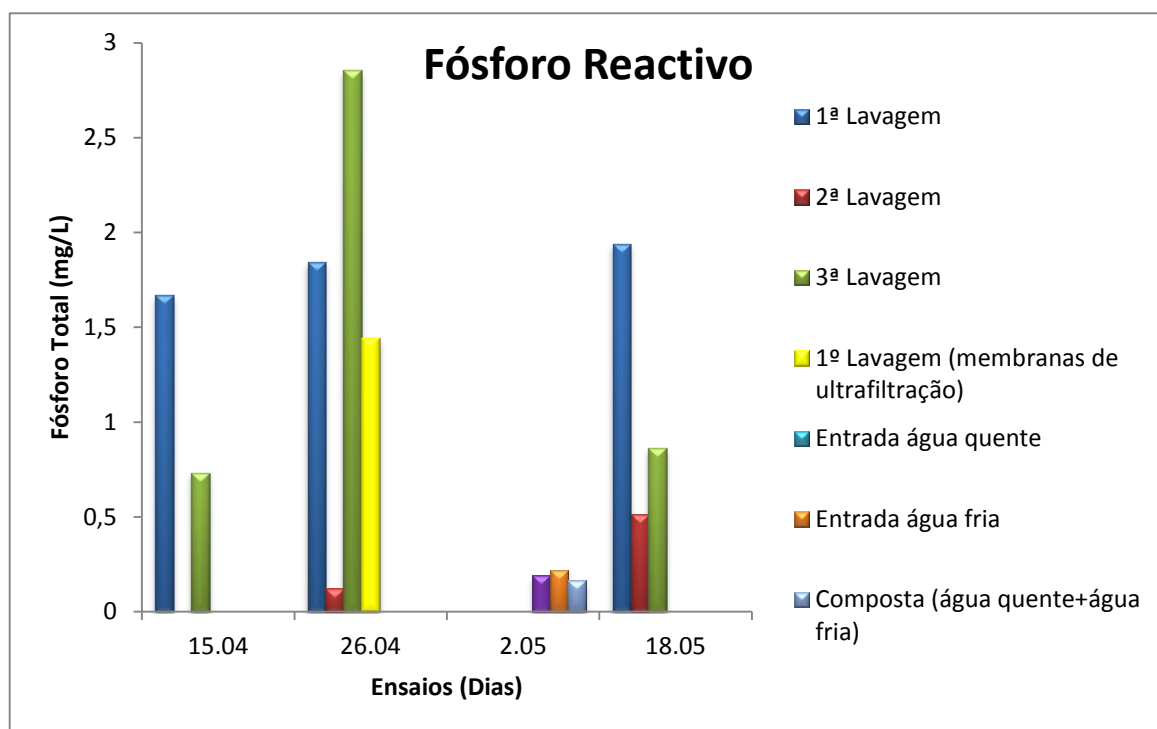


Figura 3. 11 - Representação gráfica do fósforo reactivo relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração

Comparando os ensaios de todas as lavagens com a água que entra para o processo de limpeza verifica-se que a água pode voltar a ser reutilizada no processo de limpeza do equipamento de ultrafiltração, uma vez que apresenta uma quantidade reduzida de Fósforo Total.

Verifica-se também no dia 15 de Abril que a 2ª água de lavagem não apresentava fósforo.

✓ **Azoto Kjeldalh**

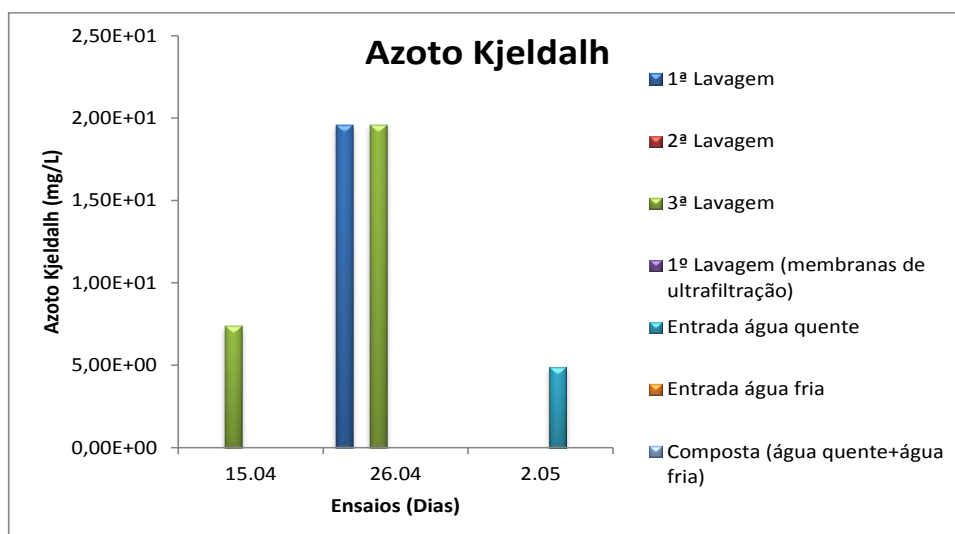


Figura 3. 12 - Representação gráfica do azoto Kjeldalh relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração

Analisando a Figura 3.12, verifica-se que azoto Kjeldalh no dia 26 de Abril é um pouco mais elevado na 1ª e na 3ª lavagem do que a análise da água utilizada para a limpeza no dia 2 de Maio. Como já foi referido anteriormente no dia 26 de Abril, a análise do Azoto Kjeldalh tem valores mais elevados do que nos outros dias devido à má lavagem das membranas do sistema de ultrafiltração.

Verifica-se também que no dia 15 de Abril, a 1ª e 2ª lavagem não apresentam valor de azoto Kjeldalh, no dia 26 de abril a 2ª lavagem também não apresenta valor de azoto Kjeldalh. Observando o dia 2 de Maio, verifica-se que a água de entrada/consumo não apresenta valor de azoto Kjeldalh para a entrada de água fria e para a amostra composta.

Daí poder-se dizer que, relativamente a este parâmetro, a água depois das lavagens pode voltar a ser utilizada nas lavagens das instalações, desta forma reduz-se o caudal de entrada na ETARI.

✓ **Cor**

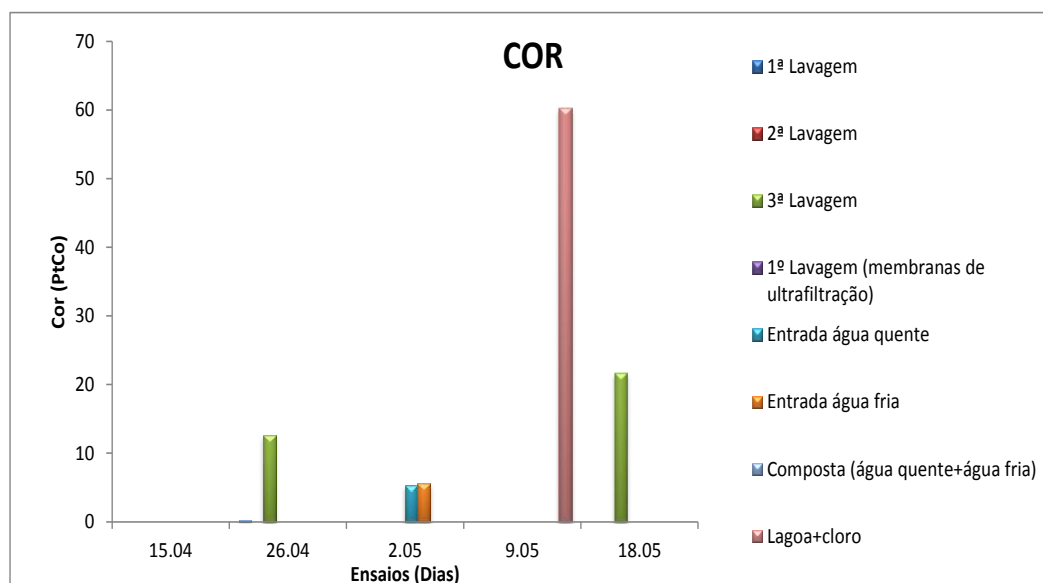


Figura 3. 13 - Representação gráfica da cor relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração

Analisando a Figura 3.13, verifica-se que as águas de lavagem apresentam menos cor do que a água que utilizam normalmente para as lavagens, à excepção da 3ª lavagem no dia 26 de Abril e 18 de Maio, nestes dias apresentam a cor mais elevada devido ao detergente utilizado. Para efectuar a 3ª lavagem do equipamento é necessário utilizar 2 detergentes diferentes, que são o Iberlact Adiplus e o B-24 Plus. O Iberlact Adiplus é um liquido transparente e apresenta uma cor amalerada-esverdeada e o B-24 Plus é um liquido opaco e amarelo, ambos são utilizados para limpezas das membranas orgânicas de ultra filtragem do leite. Daí apresentarem um valor mais elevado relativamente à cor.

Verifica-se também que no dia 15 de Abril, ambas as águas de lavagem não apresentam cor, no dia 26 de Abril e no dia 18 de Maio a 1ª e 2ª lavagem também não apresentam cor. Observando o dia 2 de Maio, verifica-se que a água de entrada/consumo composta não apresenta cor.

✓ **Cloretos**

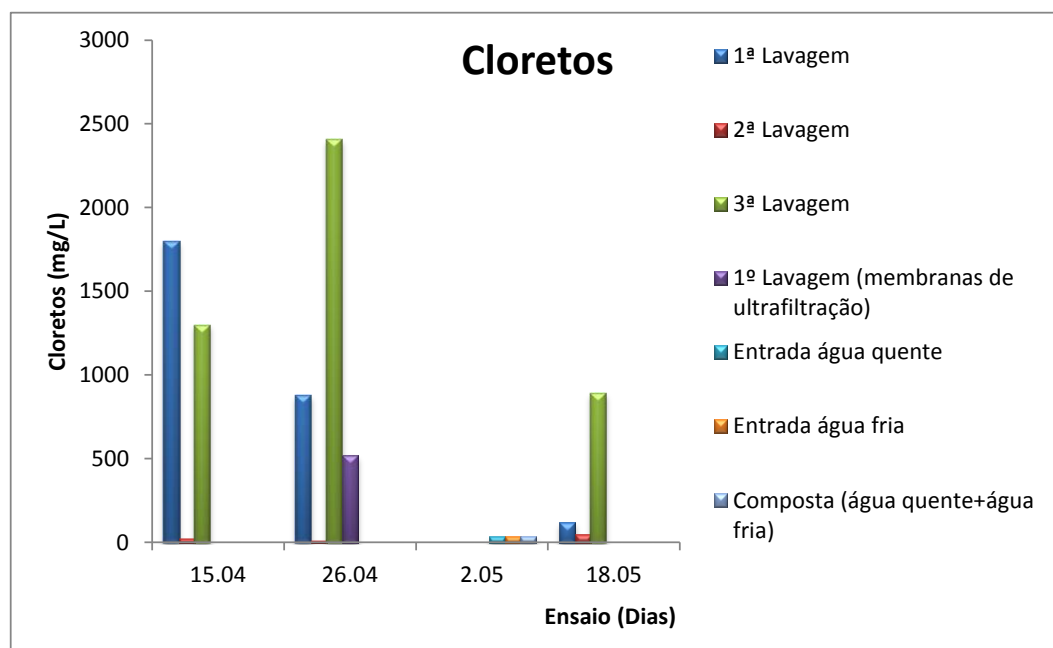


Figura 3. 14 - Representação gráfica dos cloretos relativo à lavagem do equipamento de ultrafiltração

Analisando a Figura 3.14 observa-se que a concentração de cloretos é superior na 1ª e na 3ª lavagem, poderá dizer-se que o valor da concentração aumenta devido aos detergentes utilizados no sistema de ultrafiltração, uma vez que estes contêm cloro, outro dos problemas associados é o soro de queijo presente na lavagem do equipamento.

Relativamente à 2ª lavagem esta pode ser novamente utilizada, uma vez que apresenta uma concentração demasiado pequena de cloretos comparando com o ensaio do dia 2 de Maio.

Face a estes resultados, considera-se viável a possibilidade de reciclagem desde que se preveja o controle da água a reciclar no sentido de evitar a sua saturação em cloretos, o que também se pode conseguir com uma reciclagem parcial da água.

3.4.2. Avaliação da ETARI

Os resultados obtidos na avaliação dos vários parâmetros controlados nos diferentes pontos da ETARI (Afluente da ETARI, Efluente de entrada e saída do Digestor Anaeróbio e Efluente que vai para o Colector Municipal de Cambres) apresentam-se nas Figuras 3.15 à 3.25.

✓ pH

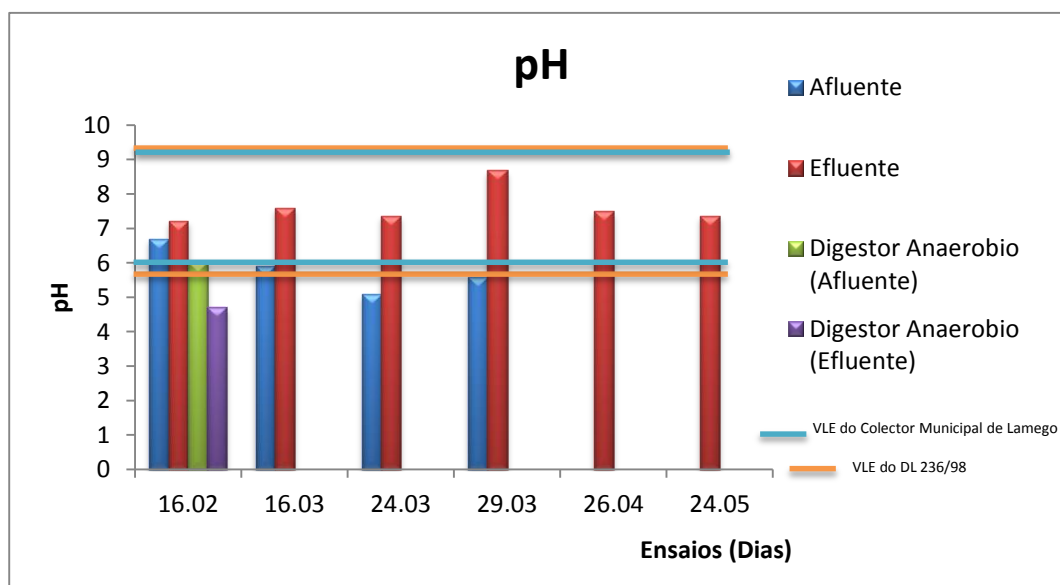


Figura 3. 15 - Representação gráfica do pH para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e efluente da ETARI

Analisando a Figura 3.15, verifica-se que ambos os efluentes se encontram entre os valores óptimos de pH (6 – 9) para o desenvolvimento microbiano.

O aumento do pH do afluente para o efluente nos diferentes dias de análise é justificado pelo consumo de nutrientes existentes nos tanques.

Comparando com os valores do VLE de descarga no colector Municipal (Ver Anexo D) e com o Decreto-Lei 236/98 (Ver Anexo E), verifica-se que o valor de pH é inferior ao estipulado por lei nos vários efluentes, logo, pode ser descarregado no colector Municipal e também poderia ser lançado no domínio público hídrico.

✓ **Sólidos Suspensos Totais**

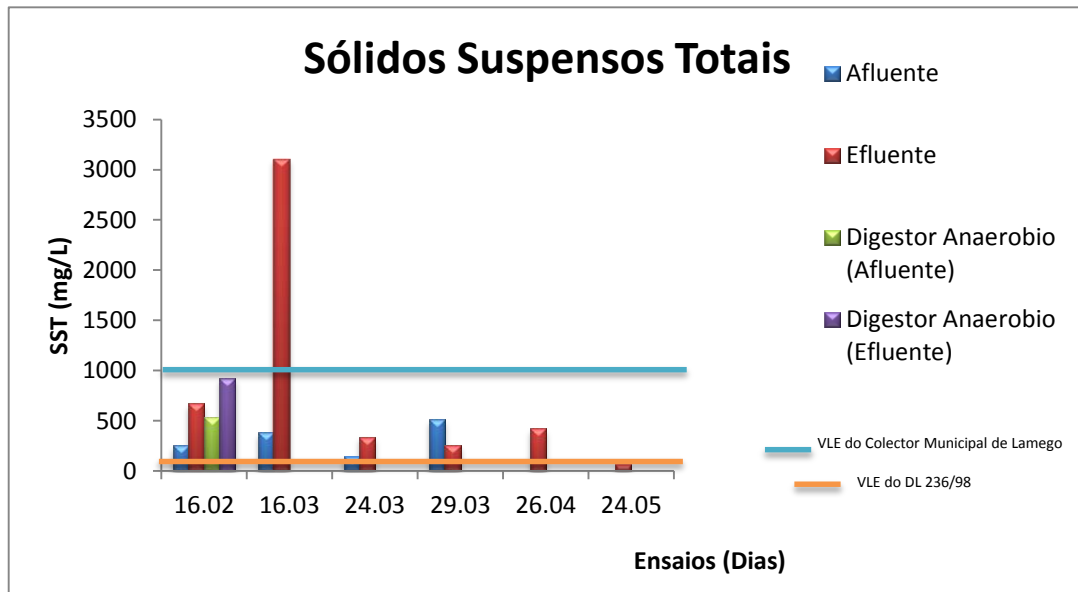


Figura 3. 16 - Representação gráfica dos SST para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI em diferentes dias.

Analisando a Figura 3.16, pode verificar-se que, no dia 16 de Fevereiro e no dia 24 de Março, o valor de SST é superior em todos os outros casos quando comparado com o valor do afluente, resultado este que se pode dever à má sedimentação da matéria em suspensão ou à chuva dos dias anteriores que arrastou sólidos; a elevada concentração de SST na saída do Digestor Anaeróbio pode dever-se à má sedimentação das lamas. Comparando o resultado do efluente com o VLE imposto pela Câmara de Lamego, verifica-se que o efluente poderia ser lançado no Colector Municipal (1000 mg/L) embora não pudesse ser lançado no domínio público hídrico, uma vez que ultrapassa o limite imposto pelo Decreto-Lei 236/98 (60 mg/L).

Analisando os resultados obtidos para o dia 16 de Março, verifica-se que, do afluente para o efluente, o valor de sólidos aumenta significativamente. Este aumento significa que o floculante não está a funcionar correctamente. De acordo com o parâmetro em análise o efluente não pode ser descarregado no colector municipal uma vez que ultrapassa em larga escala o valor imposto pela Câmara Municipal de Lamego.

Fazendo uma análise geral verifica-se que o efluente pode ser descarregado no colector municipal nos diferentes dias, menos no dia 16 de Março como já foi referido anteriormente. De acordo com o Decreto-Lei 236/98 (Anexo E) o efluente gerado na indústria, após tratamento na ETAR, não pode ser descarregado no domínio público hídrico, uma vez que ultrapassa o valor limite de emissão.

✓ **Turvação**

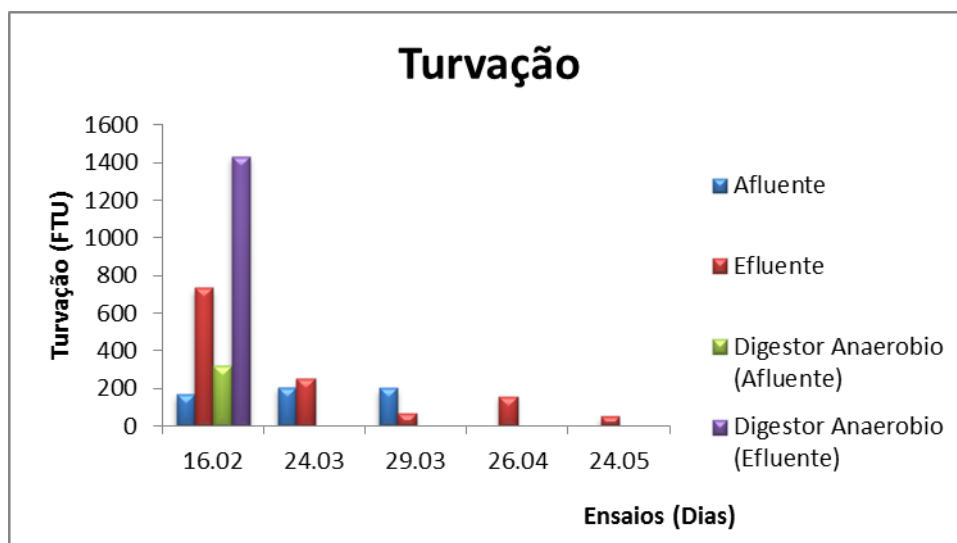


Figura 3. 17 - Representação gráfica da turvação para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI

Em relação à Figura 3.17, pode-se verificar que há um aumento do afluente para o efluente, o que pode justificar-se pela má deposição da matéria em suspensão, ou seja, houve uma má coagulação ou sedimentação.

Tal como na avaliação dos Sólidos Suspensos Totais, os resultados obtidos podem ser traduzidos numa deficiente remoção de sólidos, consequente da má sedimentação das lamas.

✓ **Nitratos**

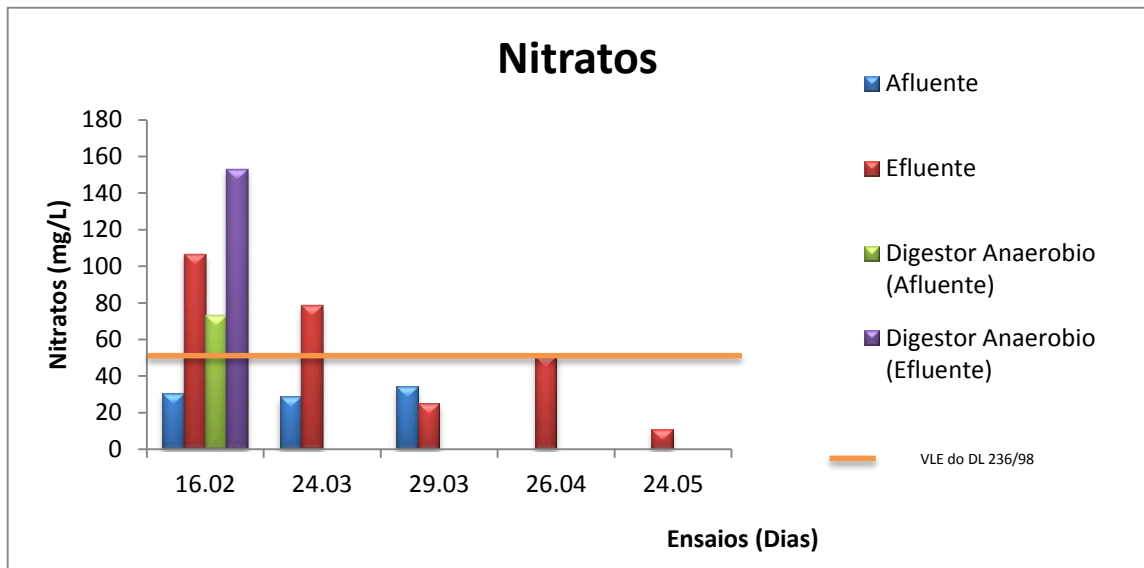


Figura 3. 18 - Representação gráfica dos nitratos para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e efluente da ETARI em diferentes dias.

Analisando a Figura 3.18, pode-se observar que os valores das concentrações dos nitratos, para o afluente da ETARI, são inferiores aos do efluente, nos dias 16 de Fevereiro e no dia 24 de Março. Este resultado pode ser justificado pela existência de flocos nas amostras analisadas. A presença de microrganismos nos flocos leva a um aumento dos parâmetros, uma vez que estes acumulam os macronutrientes (azoto, fósforo e Carbono) no seu organismo.

A Câmara Municipal de Lamego não impõe nenhum valor limite de emissão para a concentração de Nitratos. Comparando com o VLE imposto pelo Decreto-Lei 236/98 (50 mg/L), o efluente não pode ser lançado no domínio público hídrico nos dias 16 de Fevereiro e no dia 24 de Março, uma vez que ultrapassa o Limite imposto por lei. Já nos restantes dias, o efluente poderia ser descarregado, de acordo com este parâmetro, uma vez que os valores obtidos se encontram inferiores aos valores impostos por lei.

✓ **Carência Química de Oxigénio**

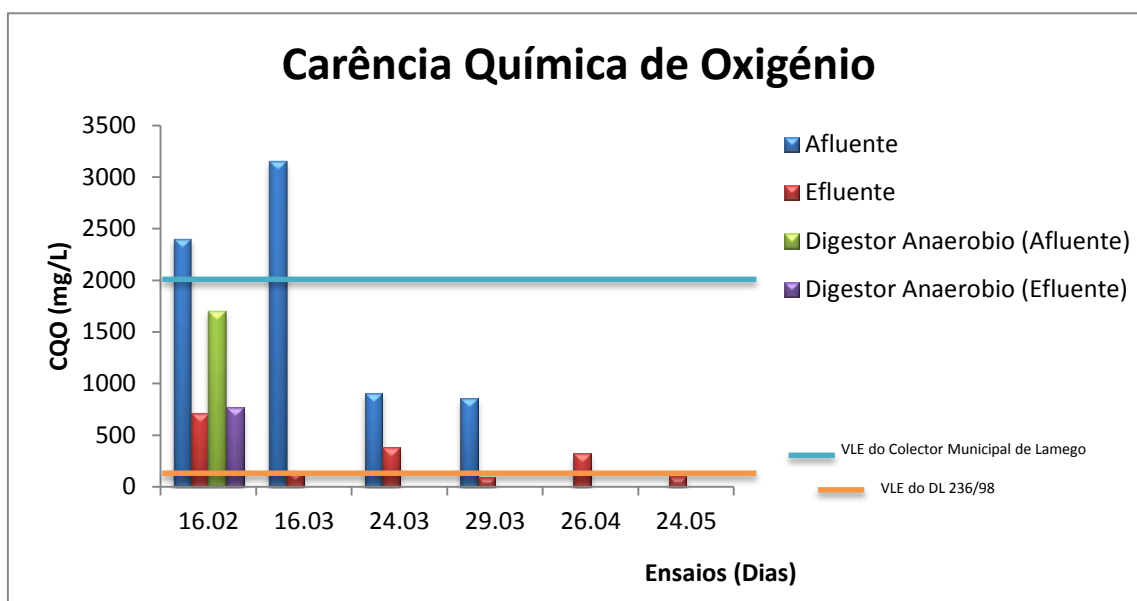


Figura 3. 19 - Representação gráfica da CQO para o afluente, entrada e saída do digestor anaeróbio e para o efluente da ETARI em diferentes dias

Analisando a Figura 3.19 pode-se dizer que, do afluente até ao efluente, o valor da CQO vai diminuindo, o que significa que o tratamento é eficiente no que respeita à CQO.

Em relação aos valores da CQO obtidos para o efluente, pode-se verificar que são inferiores aos valores limite de emissão impostos pela Câmara Municipal de Lamego (1000 mg/L), podendo assim ser lançado no Colector Municipal de Cambres. Comparando os valores das análises dos dias 16 de Fevereiro, 24 de Março e 26 de Abril, com o Decreto-Lei 236/98 (150 mg/L), o efluente não pode ser lançado no domínio público hídrico, o mesmo não acontece nos dias 16 e 29 de Março e no dia 24 de Maio, uma vez que cumpre tanto os parâmetros impostos pelo Colector Municipal de Cambres como pelo Decreto-Lei 236/98, assim sendo poderia ser descarregado no domínio público hídrico.

✓ **Carência Bioquímica de Oxigénio**

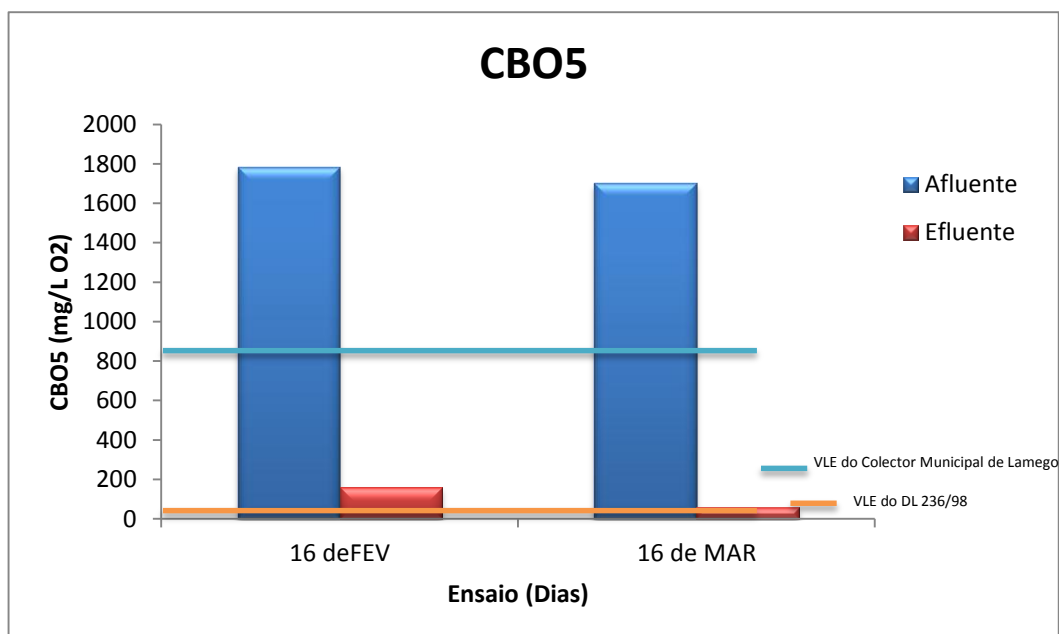


Figura 3. 20 - Representação gráfica da CBO₅ para o afluente, entrada do digestor anaeróbio e para o efluente

Analisando a Figura 3.20, verifica-se que o valor da CBO₅ para o efluente se encontra abaixo do valor limite de emissão imposto pela Câmara Municipal de Lamego (500 mg/L), o que significa que o efluente pode ser descarregado no Colector Municipal de Cambres. Mas comparando ambos os valores com o Decreto-Lei 236/98 (40 mg/L) pode dizer-se que o efluente não deve ser lançado no domínio público hídrico relativamente a este parâmetro.

✓ **Fósforo Total**

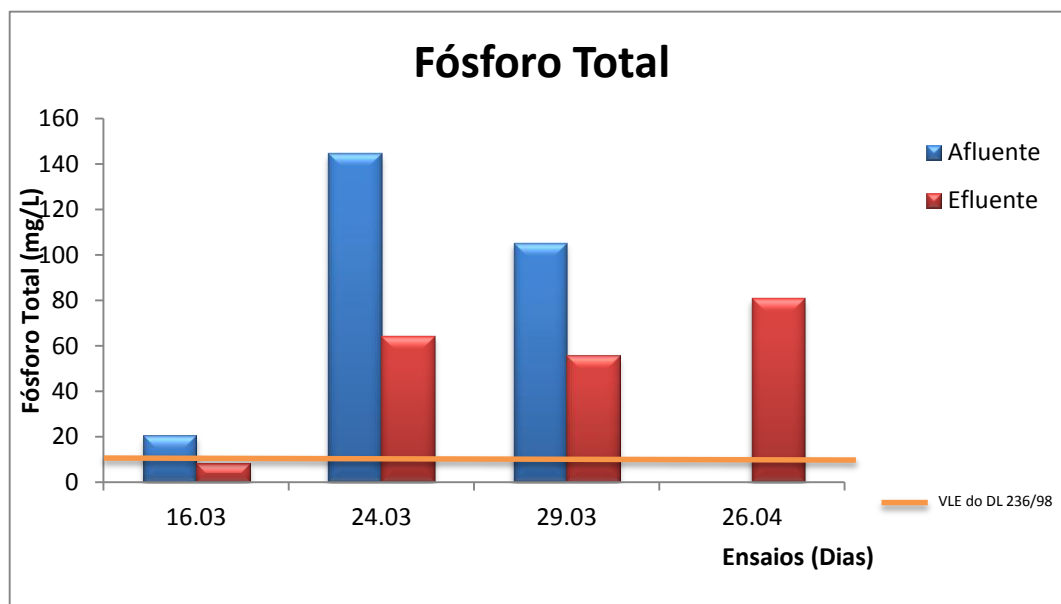


Figura 3.21 - Representação gráfica do Fósforo Total para o afluente e efluente da ETARI no dia 16 de Março

Em relação à Figura 3.21, pode-se verificar uma diminuição dos valores de fósforo, da entrada para a saída, que pode dever-se à sua incorporação por parte da biomassa existente.

Como a Câmara Municipal de Lamego não impõe nenhum valor limite, comparam-se estes resultados com o Decreto-Lei 236/98 (10 mg/L) e verifica-se que os valores obtidos no efluente são superiores aos impostos por lei, o que significa que algum soro de queijo poderá estar a ser descarregado na ETARI. O soro de queijo tem uma elevada quantidade de nutrientes, o que provoca uma elevada quantidade de fósforo no efluente.

✓ **Azoto Amoniacal**

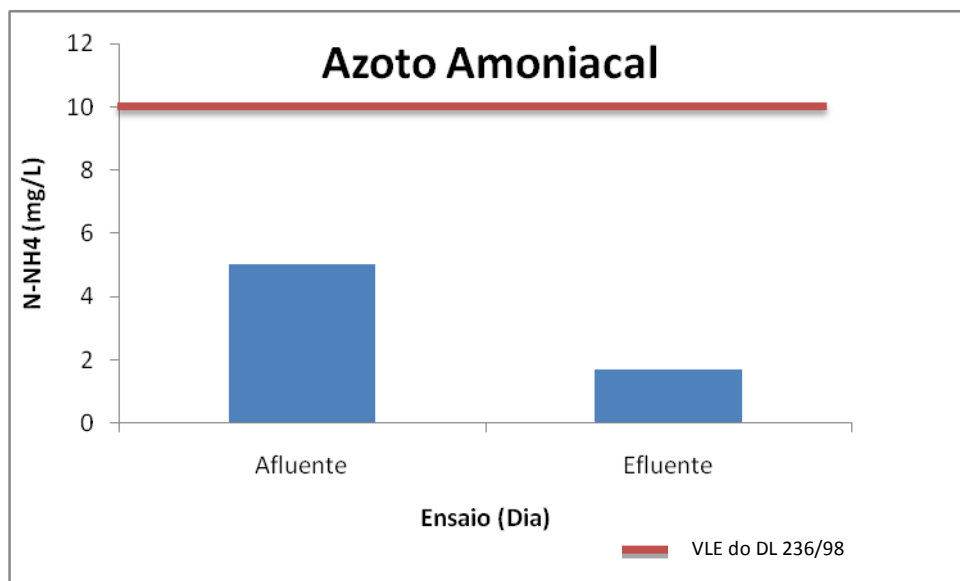


Figura 3. 22 - Representação gráfica do Azoto Amoniacal para o afluente e efluente da ETARI no dia 16 de Março

Analisando os valores do efluente para o Azoto Amoniacal verifica-se que estão dentro da gama de valores impostos pelo decreto-lei 236/98 (10 mg/L) logo, o efluente poderia ser lançado no domínio público hídrico. A Câmara Municipal de Lamego não impõe nenhum valor limite para o Azoto Amoniacal; então, o efluente também pode ser descarregado no Colector Municipal de Cambres.

✓ **Azoto Kjeldalh**

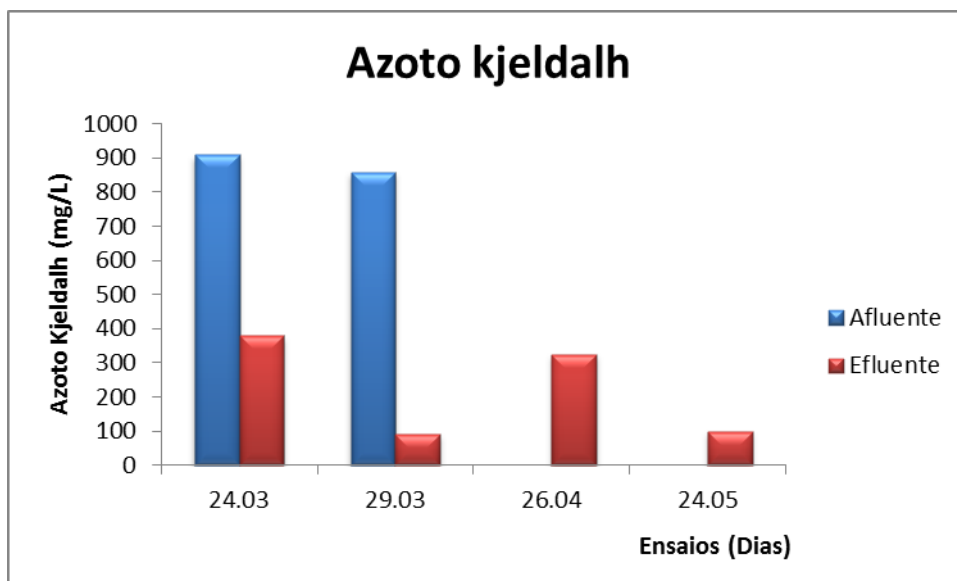


Figura 3. 23 - Representação gráfica do Azoto Kjeldalh para o afluente e efluente da ETARI em diferentes dias.

Em relação à Figura 3.23, pode-se verificar uma diminuição dos valores do azoto Kjeldalh do afluente para o efluente da ETARI, o que significa que o tratamento é eficiente relativamente a este parâmetro.

Tanto a Câmara Municipal de Lamego como o Decreto-Lei 236/98 não impõe nenhum valor limite, o que significa que o efluente pode ser descarregado no Colector Municipal de Cambres como no domínio público hídrico.

✓ Cor

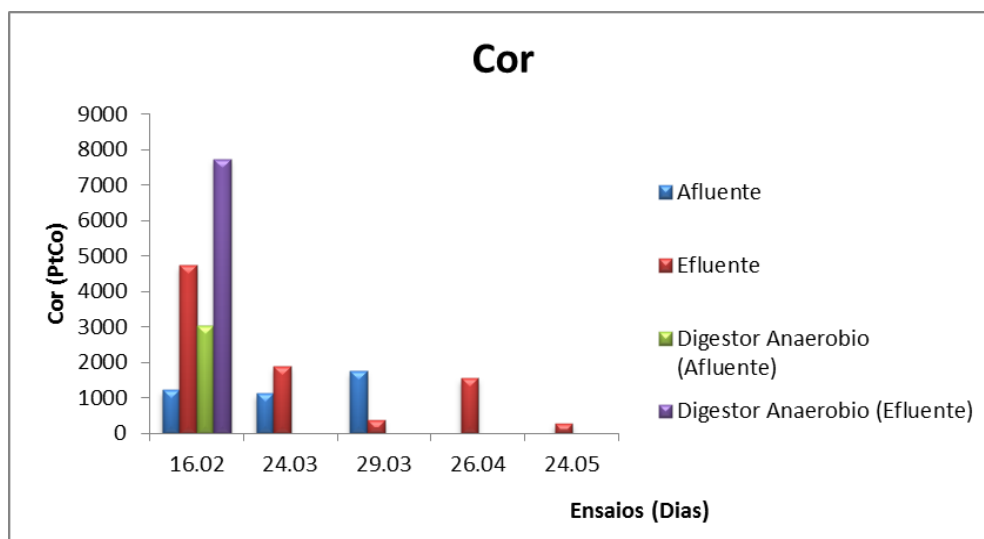


Figura 3. 24 - Representação gráfica da cor para o afluente e efluente da ETARI em diferentes dias.

Este parâmetro foi regularmente determinado, no afluente e no efluente e verifica-se no dia 16 de Fevereiro e no dia 24 de Março que o efluente é superior ao efluente, este facto poderá ser justificado pela sedimentação do efluente no tanque de arejamento.

Tanto a Câmara Municipal de Lamego como o Decreto-Lei 236/98 não impõe nenhum valor limite, o que significa que o efluente pode ser descarregado no Colector Municipal de Cambres como no domínio público hídrico.

✓ **Cloretos**

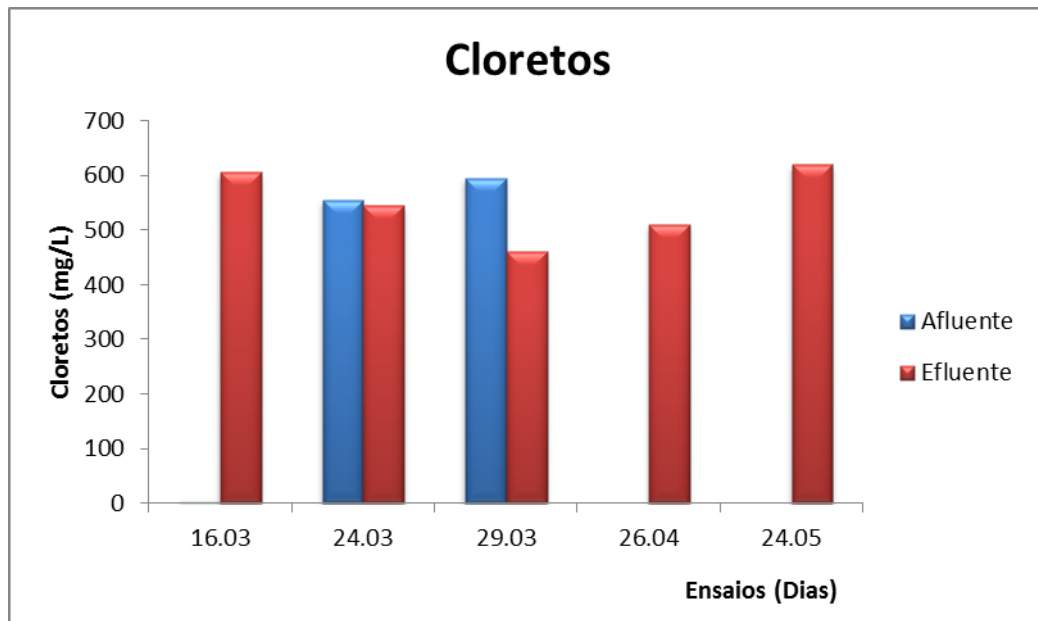


Figura 3. 25 - Representação gráfica dos cloretos para o afluente e efluente da ETARI

Analisando a Figura 3.25 observa-se que os cloretos aumentaram do afluente para o efluente no dia 16 de Março, fenómeno que se poderá dever à utilização excessiva de detergentes na limpeza de equipamentos existentes na unidade de fabrico. No processo de queijo fresco de longa duração, os detergentes utilizados no processo de lavagem da ultrafiltração, o Iberlact Adiplus e o B-24 Adiplus, contêm cloro promovendo um valor de cloretos tão elevado. Além dos problemas anteriormente mencionados, a excessiva quantidade de cloretos também poderá dever-se ao sal utilizado no processo de salga dos queijos e que em parte vai para o afluente da ETARI. A ETARI não está projectada para remover este parâmetro, muito difícil de remover.

3.5. Conclusões

O presente capítulo teve por base a avaliação da possibilidade de reciclagem das águas de lavagem e a avaliação da estação de tratamento de águas residuais.

Relativamente à reciclagem das águas de lavagem verificou-se que em todos os ensaios, e pelos parâmetros de análises dos SST e da turvação as águas de lavagem podem voltar a ser utilizadas sem tratamento, uma vez que os parâmetros em análise são inferiores aos parâmetros analisados para a água de processo, ou seja, para a água de lavagem do equipamento de ultrafiltração, à excepção da análise efectuada no dia 26 de

Abril em que os parâmetros analisados são superiores devido à má limpeza das membranas orgânicas. Quando se analisou a cor verificou-se que a água resultante das 1ª e 2ª lavagens pode ser reutilizada sem tratamento. Quanto aos nitratos, ao fósforo reactivo, ao azoto Kjeldalh e aos cloretos, ambas as águas de lavagem podem ser reutilizadas desde que seja efectuado o controle da água a reciclar no sentido de evitar uma concentração excessiva daqueles parâmetros.

No que respeita à carga orgânica da água das lavagens, impõe-se um tratamento de remoção da CQO consistindo num processo de ultrafiltração seguido de adsorção em batch durante 4h com uma massa de carvão activado de 0,50g, após o qual a água pode ser reutilizada.

Dos resultados obtidos para o efluente da ETARI, em diferentes dias, verificou-se que o efluente poderia ser descarregado tanto no Colector Municipal de Cambres como no domínio público hídrico para os seguintes parâmetros: pH, turvação, azoto amoniacal e kjeldahl, e pela cor.

Relativamente aos sólidos suspensos totais, verificou-se que o efluente pode ser descarregado de acordo com os valores impostos pela Câmara Municipal de Lamego, com excepção do dia 16 de Março, em que este parâmetro apresenta um valor elevado devido à má sedimentação da matéria em suspensão.

Quanto aos nitratos, o seu valor aumenta do afluente para o efluente em algumas caracterizações, devido à existência de flocos, mas como o valor é menor do que o imposto por lei, o efluente pode ser descarregado.

A CQO diminui do afluente para o efluente, o que significa que o tratamento está a ser eficiente mas mesmo assim não pode ser descarregado no domínio público hídrico nos dias 16 de Fevereiro, 24 de Março e no dia 26 de Abril, ao contrário dos restantes dias em que pode ser lançado no domínio público hídrico. Como o valor da CQO não ultrapassa o valor imposto pela Câmara Municipal de Lamego, o efluente pode ser descarregado no Colector Municipal de Cambres. A elevada carga orgânica deve-se às descargas indevidas de soro de queijo.

Os cloretos aumentaram do afluente para o efluente no dia 16 de Março, fenómeno que se poderá dever à utilização excessiva de detergentes na limpeza de equipamentos existentes na unidade de fabrico, e ao facto da ETARI não estar projectada para a remoção deste parâmetro.

Considera-se que a ETARI satisfaz para descarga do efluente no Colector Municipal de Cambres. No entanto, seria conveniente um estudo de optimização do funcionamento da ETARI no sentido de poder descarregar a água residual no domínio público hídrico. Para tal,

sugere-se o seguinte: estudo de optimização da digestão anaeróbia, estudo da purga de lamas, e estudo de optimização do processo de cogulação/floculação.

3.6. Referências Bibliográficas

Abrahão, S.S., 2006, “ Tratamento de águas residuais de lacticínios em sistemas alagados construídos cultivados com forrageiras”, Universidade Federal de Viçosa, Brasil;

Balanec,B., Geneviève, 2002, G., Bernard, C., Murielle, R., Georges, D., “Treatment of dairy process water reuse and milk constituents concentration” Desalination, Rennes: Elsevier Science Publisher;

BRIÃO, V. B. , 2000, “Estudo de prevenção à poluição em uma indústria de lacticínios”, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2000;

Brião, V.B.; Tavares, 2005, C. R. G.; “Geração de efluentes na industria de lacticínios: atitudes preventivas e oportunidades”; IN: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental; Campo Grande, Brasil;

Britz, T., Robinson, R., 2008, “Advanced Dairy Science and Technology”, Blackwell Publishing;

Brum, L., Junior, L., Benedetti, S., “ Reaproveitamento de água de processo e resíduos da indústria de lacticínios”, 2º International workshop advances in cleaner production;

Costa, D.C., 2011, “Caracterização e tratamento de efluentes resultantes da actividade de produção de queijo”, Universidade Nova de Lisboa, Portugal;

Cordi, L., Almeida, E., Assalin, M., e Duran, N., 2007, “Intumescimento filamentososo no processo de lodos activados aplicado ao tratamento de soro de queijo: caracterização e uso de floculantes para melhorar a sedimentabilidade”,. Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, Vol. 4, no 2;

Eckenfelder, Jr. W., 2000, “Industrial Water Pollution Control. McGraw-Hill International Editions, 3 Edição”, USA;

Granjeiro, R. V.T., 2009, “Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel”, Universidade Federal de Paraíba, Brasil;

Koyuncu, I. Turan, M., Topacik, D. Ates. A., 2000, “Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents”, Water Science Technology, Volume 41;

Machado, R. M. G., Freire, V. H., Silva, P. C., Figueiredo, D. V., Ferreira, P., 2002, “Controle ambiental nas pequenas e medias indústrias de laticínios”, Universidade de Belo Horizonte, Belo Horizonte, Brasil;

Medeiros, V.M., 2004, “ O uso de quimiometria em três estudos de dados ambientais multivariado envolvendo a temática qualidade de água”, Universidade Federal de Paraíba, Brasil;

Metcalf & Eddy, 2003, “Wastewater Engineering Treatment and Reuse, McGraw-Hill Companies Inc. 4th Edition”, USA;

Ministério do Ambiente, 2007, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais, Portugal;

Salsabil, M., 2008,” Etude comparative des digestions aérobie et anaérobie de boues biologiques urbaines traitées par procédés physique, chimique et thermique: application pour la réduction de la production de boues”, Universidade de Limoges, França;

Sarkar, B., Chakrabarti, P., Vijaykumar, A., Kale, V., 2006, “ Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse”, Desalination 195;

“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 19 th Edition 1995;

Torrijos, M., Vuitton, V., e Moletta, R. , , 2001 “The SBR process: an efficient and economic solution for the treatment of wastewater at small cheesemaking dairies in the Jura mountains. Water Science and Technology”, Vol 43 No 3;

Wang, L., Hung, Y., Lo, H., e Yapijakis, C., 2006 “ Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment”, Marcel Dekker, Inc., USA;

World Bank Group, 1998, “Pollution Prevention and Abatement Handbook – Dairy Industry”, Washington D.C., US;

.

Capítulo 4. Fermentação do soro de queijo

4.1. Introdução

Nos últimos anos houve um crescimento mundial do consumo de leite, queijo e seus derivados, sendo que a produção de soro também aumentou consideravelmente, uma vez que é o principal subproduto da indústria de laticínios. (Carminatti, 2001)

Devido ao valor nutritivo do soro de queijo e à sua importância comercial, tem sido feito trabalho de investigação no sentido de o valorizar, nomeadamente para a separação de proteínas, hidratos de carbono, vitaminas e sais minerais. (Carminatti, 2001)

O soro pode ter alguns destinos, sendo eles, a produção de iogurtes, gelados, bebidas lácteas, alimentos infantis, para alimentação animal, produção de bioetanol, produção de biogás. (Brandão, 1994)

4.1.1. Soro de queijo

O soro de queijo, também conhecido como soro de leite, é um subproduto da indústria de laticínios e é resultante da produção de queijo. (Trindade, 2002)

É um líquido quase opaco, de cor amarela-esverdeada que permanece em solução após a precipitação da caseína, ou seja, após a formação de coalho. A sua composição varia com o tipo de leite utilizado e com o tipo de queijo produzido. No entanto, os componentes solúveis do leite estão presentes nas mesmas proporções que se encontravam inicialmente, uma vez que os mesmos permeiam juntos como soro durante a separação do mesmo. (Vieira, 2006 e Rodrigues, 2001)

Componente	Leite (%)	Coalho (%)	Soro (%)
Água	87,3	6,5	80,8
Gordura	3,7	3,5	0,2
Lactose	4,7	0,3	4,4
Caseínas	3,0	2,6	0,4
Proteínas	0,4	Vestígios	0,4
Minaerais	0,7	0,1	0,6

Figura 4. 1 – Distribuição dos componentes do leite no coalho e no soro. (adaptado de Rodrigues, 2001)

O soro tem um elevado valor nutritivo, uma vez que conserva a maior parte dos componentes existentes no leite, ou seja, 10 litros de leite dão origem a 1 quilograma de queijo e 9 litros de soro de queijo, e ainda retêm cerca de 6,3 – 12,4% de lípidos, 21,4 – 25,1% de compostos azotados, 88,0 – 99,3% de lactose, 61,8 – 88,5% de sais, 49,0 – 50,0 de sólidos totais e o conteúdo de gordura pode variar entre 0,5 – 1,0%. (Monzón et al, 1977 e Jelen, 1992)

Ao longo do processo de fabrico de queijo, na etapa da coagulação ácida, o pH irá baixar por fermentação microbiana da lactose e por adição directa de ácidos minerais e orgânicos, motivo pelo qual o soro resultante desta etapa é chamado de soro ácido, uma vez que tem um pH aproximadamente de 5. Além do soro ácido ainda existe o soro doce, obtido a partir do coágulo do leite, formado por acção enzimática, e tem um pH maior que 6. Na figura abaixo é demonstrada a composição do soro doce e do soro ácido. (Trindade, 2002)

Constituintes	Tipo de Soro	
	Soro doce (%p/p)	Soro ácido (%p/p)
Água	93-94	94-95
Lipídio	0,3-0,5	0,3-0,6
Proteína	0,8-1,0	0,8-1,0
Lactose	4,5-5,0	3,8-4,2
Sais minerais	0,5-0,7	0,7-0,8
Ácido láctico	0,1	0,1-0,8

Figura 4. 2 – Constituição do soro doce e do soro ácido. (Adaptado de Trindade, 2002)

Dos constituintes da fracção sólida do soro, a lactose encontra-se em maior quantidade no soro doce, enquanto que o soro ácido é mais rico em minerais. Relativamente à composição proteica é semelhante em ambos os soros. (Rodrigues, 2001)

A concentração da lactose é menor no soro ácido devido à fermentação, uma vez que a lactose é transformada em ácido láctico, durante a formação de coalho. Por outro lado, contem mais cálcio e fósforo do que o soro doce, o que se deve à solubilização do complexo Ca – P, existente nos micélios de caseína, a pH ácido. Já no soro doce, a acção da renina não provoca a diminuição do pH e o ião cálcio fica retido no queijo. (Rodrigues, 2001)

As diferenças de acidez e de conteúdo mineral, apresentadas nos dois tipos de soro, são as responsáveis pelas diferentes propriedades físico-químicas. (Jelen, 1992)

O soro pode apresentar uma cor mais amarelada devido à coloração do fabrico de queijo e a sua turvação deve-se essencialmente à presença de pequenas quantidades de caseína. (Jelen, 1992)

4.1.2. Utilização do soro de queijo

Os produtos obtidos a partir do soro de queijo, dependem do processamento a que estão sujeitos, podendo ser designados de soro líquido, soro em pó, soro em pó deslactosado soro em pó parcialmente desmineralizado, soro em pó deslactosado e desmineralizado, soro em pó desmineralizado, isolados proteicos de soro e concentrados proteicos de soro. (Rodrigues, 2001)

As indústrias de lacticínios têm por obrigação decidir qual o melhor destino para o soro de queijo. Existem alguns destinos possíveis para o aproveitamento do soro (Carminatti, 2001):

- Bebidas lácteas;
- Alimentação animal;
- Bebidas carbonatadas e fermentadas;
- Bebidas energéticas;
- Preparados Cosméticos e farmacêuticos;
- Produção de bioetanol
- Produção de lactose
- Fabrico de queijo de soro;
- Fabrico de ácido láctico para a indústria farmacêutica ou alimentícia;
- Meio de fermentação para a produção de antibióticos e combustíveis (metano);
- Biomassa para a produção de alimentos. (Carminatti, 2001)

O soro de queijo é utilizado desde a antiguidade, com mais incidência na 2ª Guerra mundial. (Carminatti, 2001)

De acordo com Ivone Mizubuti em 1994, estima-se que 50% da produção de soro é aproveitada, regressando à alimentação humana ou animal, produção de produtos farmacêuticos, entre outros.

Na alimentação humana o soro pode ser utilizado no estado líquido, condensado ou em pó, de forma a apresentar maior tempo de armazenamento, podendo ser modificado ou misturado com outros produtos. (Mathur et al, 1979)

A separação da lactose e da proteína do soro, representa um expediente que permite a utilização dos constituintes de maior importância a nível comercial presente no soro de queijo. A lactose apresenta muitas propriedades úteis, tornando a sua aplicação desejável em indústrias alimentícias e farmacêuticas. (Carminatti, 2001)

Já as proteínas são utilizadas na ração animal e em diversos produtos como por exemplo, o leite desproteínizado, queijos e bebidas lácteas, uma vez que apresentam propriedades funcionais e nutricionais. As indústrias de laticínios têm desenvolvido tecnologias para a recuperação de proteínas; entre muitas técnicas, podem-se citar a filtração em gel, a adsorção em suporte insolúvel, a precipitação pelo calor, a precipitação por agentes complexantes e a ultrafiltração com membranas. (Mizubuti, 1994, Matthews, 1984 e Mawson, 1984)

4.1.3. Carga poluente do soro de queijo e estudos sobre o aproveitamento

Nas indústrias de laticínios, o soro de queijo apresenta uma grande preocupação ambiental devido à elevada carga de matéria orgânica e ao volume produzido. (Oliveira, 2006)

A descarga do soro em recursos hídricos é considerada uma solução ineficaz, visto que apresenta uma carga orgânica entre 30.000 e 60.000mg/L. (Mosquim, 1996)

Em jeito de curiosidade pode-se dizer que a poluição gerada por 100 toneladas de leite por dia, corresponde aos compostos orgânicos produzidos numa cidade com 55.000 habitantes. (Oliveira, 2006)

Devido ao elevado custo de implantação de instalações para o tratamento biológico de soro, é aconselhável o emprego de todas as alternativas viáveis para o aproveitamento do soro, o que contribui de certa forma para a redução de volume de efluente gerado pela indústria. (Mosquim, 1996)

Uma das muitas alternativas viáveis para a diminuição do efluente e da carga orgânica é utilizar microrganismos, como por exemplo, *Kluyveromyces sp*, para a fermentação do soro dando origem a etanol. (Carminatti, 2001)

Vários estudos já foram efectuados, de forma, a determinar qual o melhor processo para a diminuição da carga orgânica.

Hobman em 1984 descreveu estudos que utilizaram o soro integral ou ultrafiltrado na manufactura de produtos fermentados como álcoois, solventes, ou seja, etanol, cetona e butanol, ácidos e derivados, enzimas, leveduras, vitaminas, aminoácidos e proteínas unicelulares.

Já Barford em 1986 utilizou digestores semicontínuos de forma a promover a digestão anaeróbia do soro de queijo, com a adição de floculantes químicos, obtendo uma redução de CQO na ordem de 99%.

Em 1987 e 1989, Kisaalita estudou a conversão da lactose em ácidos orgânicos num fermentador agitado, determinando todos os parâmetros cinéticos para esta conversão. A fermentação formou essencialmente os ácidos acético e butírico.

Yang em 1988 investigou a formação de metano através da fermentação da lactose proveniente do soro de queijo em pó, utilizando uma cultura mista de bactérias homolácticas, homoacéticas e metanogênicas, com a temperatura mesófila compreendida entre 35 – 37°C e um pH à volta de 7. Assim, obteve-se uma conversão de lactose em metano de cerca de 5,3 mol metano/mol de lactose. O biogás obtido pode ser utilizado no processo como fonte de energia.

4.1.4. Fermentação Alcoólica

A fermentação é um processo de formação de álcool etílico, a partir de alguns açúcares. É um conjunto de reacções bioquímicas realizadas devido a três factores: a presença de açúcares, de microorganismos e a ausência de oxigénio. (Barbosa et al)

A fermentação alcoólica ocorre devido ao facto das células produzirem a energia que lhes é necessária para a sua sobrevivência, pela degradação da matéria orgânica. (Barbosa et al)

As leveduras necessitam de transformar alguma quantidade de açúcar em álcool, para assegurar as suas necessidades energéticas. Nestas condições, a multiplicação de leveduras é pequena ao contrário do rendimento de transformação do açúcar em etanol. O processo fermentativo consiste unicamente no desdobramento do açúcar em etanol, podendo-se obter maior ou menor quantidade de etanol, função de como a transformação é realizada. Geralmente, este processo tem a duração de 24 a 48 horas e a temperatura deve ser mantida a 30°C. (Barbosa et al)

O acompanhamento da fermentação é feito através de medições de alguns parâmetros como o pH, o crescimento da biomassa, a concentração de açúcares redutores e também a concentração de etanol formado. (Yokoya, 1995)

Os microrganismos mais eficientes na fermentação são as leveduras *Saccharomyces Cerevisiae* e a *Kluyveromyces Marxianus*, e a bactéria *Zymomonas mobilis*, destacando-se o género da *Saccharomyces* pela elevada produção e tolerância a altas concentrações de etanol. (Barbosa et al)

A composição do açúcar é determinada pelo método Gay-Lussac, descrevendo a equação da fermentação da seguinte forma:



A levedura *Kluyveromyces* tem tido bastante importância na fermentação contínua para a produção de biomassa e também para a conversão da lactose em etanol. Já a *Saccharomyces Cerevisiae* não consegue degradar a lactose, havendo a necessidade da adição de sacarose. (Barbosa et al)

O açúcar existente no leite é essencialmente lactose, que tem a mesma fórmula molecular da sacarose, da qual difere na configuração molecular, no poder edulcorante, na solubilidade e também na reactividade química. (Barbosa et al)

A lactose não se encontra inteiramente dissolvida no leite, pois mesmo sem nenhum tratamento térmico o açúcar encontra-se ligado às proteínas. Relativamente à solubilidade deste açúcar, é cerca de dez vezes inferior à da sacarose. (Valsechi, 2001).

Para se efectuar a fermentação do soro de queijo, é conveniente separar primeiro as proteínas por ultrafiltração obtendo-se um permeado que será submetido ao processo de fermentação alcoólica, podendo também ser utilizado para a alimentação animal. (Barbosa et al)

Actualmente, o permeado do soro é utilizado como substracto para a fermentação alcoólica, sistema que já se encontra implementado na New Zealand Cooperative Dairy Co, situada na Nova Zelandia, na Barbery Milk Produtos, LDA na Irlanda e em Wisconsin nos E.U.A. O álcool obtido nestes processos é de dois tipos: industrial e potável, sendo que o primeiro é aplicável em combustíveis e o segundo é rectificador de bebidas alcoólicas. (Barbosa et al)

O esquema de valorização do soro de queijo encontra-se na Figura 4.3.

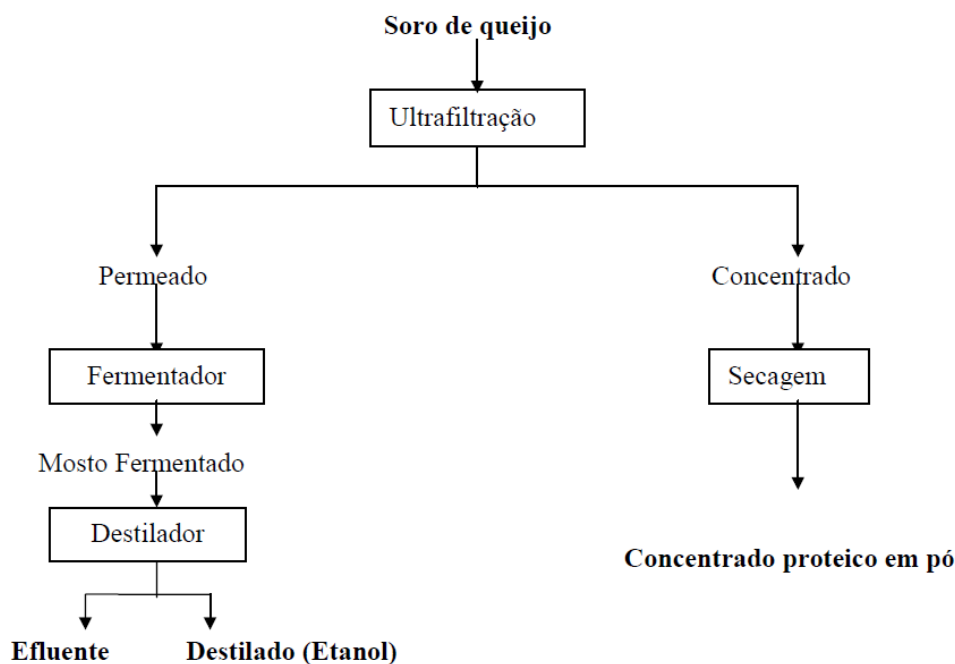


Figura 4. 3 – Valorização do soro de queijo (Domingues et al)

Na fermentação da lactose, um dos aspectos de optimização não se prende ao processo em si, mas sim ao microrganismo utilizado. O microrganismo mais utilizado neste tipo de fermentação é a *Kluyveromyces Marxianus*, que fermenta naturalmente a lactose. (Barbosa et al)

As leveduras do género *Saccharomyces Cerevisiae*, conseguem fermentar uma grande variedade de açúcares, mas não metabolizam a lactose, devido à ausência da enzima β – galactosidase que hidrolisa a glucose em galactose. (Domingues et al)

Nos últimos, anos têm surgido diversas abordagens da fermentação da lactose pela *Saccharomyces Cerevisiae*, sendo uma das primeiras a utilização da técnica de fusão de protoplastos, construindo híbridos de estirpes da *Saccharomyces Cerevisiae*. (Domingues et al)

Neste caso específico é preferível a clonagem e transformação em *Sacharomyces Cerevisiae*, sendo uma abordagem preferível e mais precisa. (Domingues et al)

4.2. Parte Experimental

Inicialmente, caracterizou-se o soro de queijo, tendo depois sido efectuados ensaios de fermentação em diferentes condições e avaliada a formação de etanol.

4.2.1. Caracterização do Soro de queijo

Numa fase inicial do trabalho foi necessário caracterizar a matéria-prima utilizada para a produção de etanol. Caracterizou-se o soro de queijo no que respeita à humidade, matéria mineral, matéria orgânica, proteína, lactose, carência química de oxigénio e açúcares redutores. Os métodos utilizados encontram-se no Anexo A

4.2.2. Processamento do soro de queijo

O soro de queijo foi tratado por ultrafiltração. O concentrado proteico resultante foi caracterizado e o permeado foi submetido a diferentes ensaios de fermentação utilizando as leveduras *Kluyveromyces Marxianus* e *Sachacoryces Cerevisiae*.

4.2.3. Fermentação do permeado do soro de queijo

- ✓ **Material:** Proveta, reactor de 2L, pipetas
- ✓ **Equipamento:** Autoclave, sistema de ultrafiltração, câmara de fluxo laminar, banho termoestabilizado.
- ✓ **Reagentes:** Extracto de levedura, peptona, lactose.

Inicialmente esterilizou-se todo o material a usar, ou seja, proveta, reactor e pipetas, em autoclave durante 15 minutos a uma temperatura de 121°C e a uma pressão de 1,2 bar.

O soro de queijo foi então submetido a uma ultrafiltração, da qual resultou um concentrado e um permeado. No concentrado ficam retidas a maioria das proteínas e o permeado é reaproveitado para a fermentação.

Na fermentação utilizou-se a levedura *Kluyveromyces Marxianus*, inoculada em meio YEPD (10g/L de extracto de levedura, 20g/L de peptona e 20g/L de lactose) durante 48 horas, a uma temperatura de 25°C e com agitação constante.

Depois de incubada, utilizou-se uma câmara de fluxo laminar para garantir a não existência de contaminações microbianas. Juntou-se então 100,0 ml da levedura a 1L do permeado de soro de queijo num reactor com capacidade de 2L.

O reactor foi colocado num banho termoestabilizado a uma temperatura constante, 30°C, durante 48 horas. Ao longo das 48 horas retiraram-se amostras, de forma a poder

avaliar a diminuição da concentração da lactose e dos açúcares redutores, o crescimento da biomassa e a formação de etanol.



Figura 4. 4 – Instalação Experimental

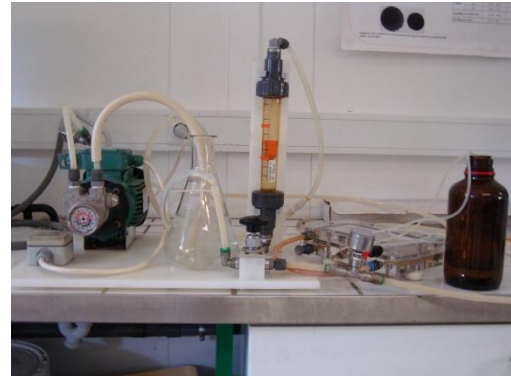


Figura 4. 5 – Sistema de ultrafiltração



Figura 4. 6 – Soro de queijo



Figura 4. 7 – Concentrado do soro de queijo



Figura 4. 8 – Permeado do soro de queijo

4.2.4. Avaliação da biomassa

- ✓ **Material:** Pipetas, cuvetes

- ✓ **Equipamento:** Espectrofotómetro Uv/Vis

Ajusta-se o espectrofotómetro Uv/Vis para um comprimento de onda de 600nm, ajusta-se o zero com água desionizada e avalia-se a biomassa existente na amostra pela leitura da absorvância no espectrofotómetro.

4.2.5. Determinação do etanol através de cromatografia gasosa

- ✓ **Material:** Pipeta, balão volumétrico, seringa de 1µL

- ✓ **Equipamento:** Centrífuga de eppendorf, cromatógrafo gasoso

- ✓ **Reagentes:** Xileno.

Antes de se determinar a quantidade existente de etanol nas amostras, foi necessário fazer a curva de calibração para diferentes concentrações utilizando o xileno como solvente.

Para determinar a quantidade de etanol nas diversas amostras, foi necessário descongelar as amostras e centrifugá-las de forma a separar a biomassa do líquido.

Seguidamente mediu-se 0,50 ml de amostra para um balão de 10,00 ml, e completou-se com xileno, agitou-se vigorosamente para todo o etanol ficar dissolvido no solvente.

Após a preparação da amostra, ligou-se o cromatógrafo nas seguintes condições, ou seja, 2 minutos para atingir os 55°C, de seguida é efectuada uma rampa de 20 em 20°C até atingir os 200°C, e espera-se até o equipamento ficar estável. Depois de estar estável injecta-se 0,2 µL da amostra e espera-se cerca de 19,25 minutos até a corrida do cromatógrafo estar concluída.



Figura 4. 9 - Equipamento de cromatografia gasosa



Figura 4. 10 – Centrífuga de eppendorf

4.3. Resultados e discussão

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos para a caracterização do soro de queijo, antes e depois de passar no sistema de ultrafiltração, e para os diferentes ensaios de fermentação do permeado do soro de queijo com a levedura *Kluyveromyces Marxianus* e com a levedura *Sachacoryces Cerevisiae*.

4.3.1. Caracterização do soro de queijo

Os resultados obtidos na caracterização do soro de queijo apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Caracterização do soro de queijo

Parâmetros a analisar	Valor
CQO (mg/L)	194000
Humidade (%)	80,5
Matéria Orgânica (%)	98,4
Matéria Mineral (%)	1,6
Gordura (%)	2,15
Proteína (g/L)	15,74
Açúcares Redutores (g/L)	105,6
Lactose (g/L)	0,758

Analisando a Tabela 4.1, verifica-se que a amostra em estudo tem uma carga orgânica muito elevada, o que é prejudicial para o meio ambiente, quando descarregada para o domínio público hídrico. Verifica-se também que o soro de queijo é ácido uma vez que apresenta uma pequena quantidade de lactose, cerca de 0,758 g/L.

4.3.2. Processamento do soro de queijo

4.3.2.1 Ultrafiltração do soro de queijo

Numa primeira fase, tendo em conta o teor de proteínas do soro, decidiu-se concentrar as proteínas por tratamento num sistema de filtração por membranas.

A ultrafiltração foi conduzida à pressão de 1bar com duas membranas distintas: uma com uma porosidade de 40KDa e outra com uma porosidade de 0,2 μ m.

O concentrado e o permeado foram analisados quanto ao teor de proteínas e açúcares redutores, apresentando-se os resultados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Caracterização das amostras após passagem por um sistema de membranas com diferentes porosidades

Parâmetro a analisar	Amostra	Membrana (40KDa)	Membrana (0,2µm)
Proteína (g/L)	Concentrado	24,39	21,25
	Permeado	3,15	4,53
Açúcares redutores (g/L)	Permeado	80,13	80,13

Observando a Tabela 4.2 verifica-se que a membrana com porosidade de 40KDa consegue retirar mais as proteínas presentes em solução do que a membrana com porosidade de 0,2µm. O permeado apresenta uma menor concentração de proteínas e continua com uma concentração de açúcares elevada, mantendo condições adequadas para a fermentação no sentido da obtenção de bioetanol.

Relativamente aos açúcares redutores, verifica-se que a concentração do permeado é igual para qualquer das membranas, podendo-se concluir que há campo de manobra para explorar a ultrafiltração no sentido de tentar maximizar este parâmetro no que diz respeito à sua concentração no permeado.

4.3.2.2 Fermentação do dia 20 de Junho

No dia 20 de Junho de 2011, realizou-se a fermentação alcoólica do soro de queijo, utilizando a levedura *Kluyveromyces Marxianus*.

Na fermentação utilizou-se 100,00 ml de inóculo em 1L de permeado de soro de queijo, durante 48h. Na Figura 4.11 apresenta-se o controlo da fermentação.

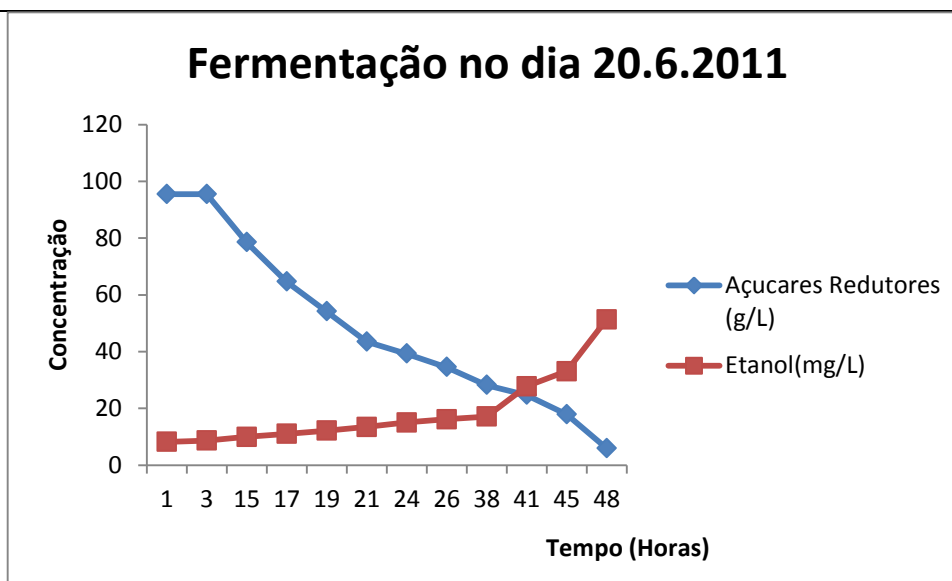


Figura 4. 11 – Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 20 de Junho de 2011

Analisando a Figura 4.11 verifica-se que a concentração de açúcares redutores, vai diminuindo ao longo do tempo, o que significa que a biomassa está em crescimento e que está a transformar os açúcares, ou seja, a concentração de lactose está a diminuir de forma a produzir etanol, obtendo-se uma redução de açúcares da ordem dos 93,9%, ou seja, praticamente todo o açúcar foi convertido em etanol.

4.3.2.3 Fermentação do dia 29 de Junho

Na fermentação alcoólica realizada no dia 29 de Junho de 2011, utilizando-se a levedura *Kluyveromyces Marxianus*.

Nesta fermentação utilizou-se um volume de 75,00 ml de inóculo em 1L de permeado de soro de queijo, durante 48h. Na Figura 4.12 apresenta-se o controlo da fermentação.

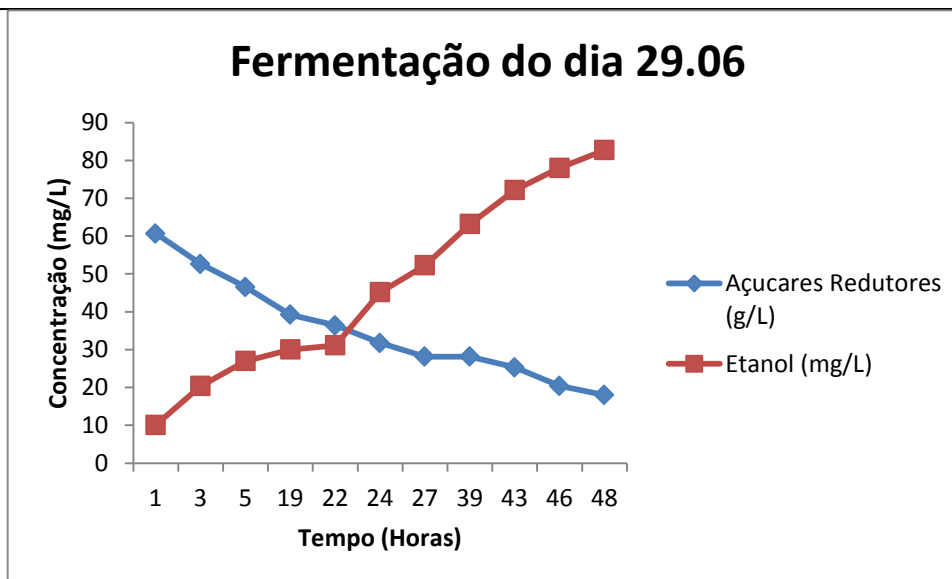


Figura 4. 12 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 29 de Junho de 2011

Analisando a Figura 4.12, verifica-se que a concentração de açúcares redutores, diminui ao longo do tempo como era esperado, podendo-se dizer que o açúcar se está a transformar em etanol.

Com o volume de inóculo utilizado, verificou-se que se obtém uma redução de aproximadamente 70% quanto ao teor de açúcares redutores, o que significa que a fermentação alcoólica não acabou ao fim das 48 horas. Para todo o açúcar se transformar em etanol dever-se-ia deixar fermentar mais algumas horas.

4.3.2.4 Fermentação do dia 13 de Julho

Na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011, utilizando-se a levedura *Kluyveromyces Marxianus*.

Nesta fermentação utilizou-se um volume de 75,00 ml de inóculo em 1L de permeado de soro de queijo, durante 48h. Os parâmetros analisados ao longo do tempo nesta fermentação foram a concentração dos açúcares redutores, a produção de etanol, o crescimento da biomassa, o pH e a concentração de lactose. Na Figura 4.13 apresenta-se o controlo da fermentação.

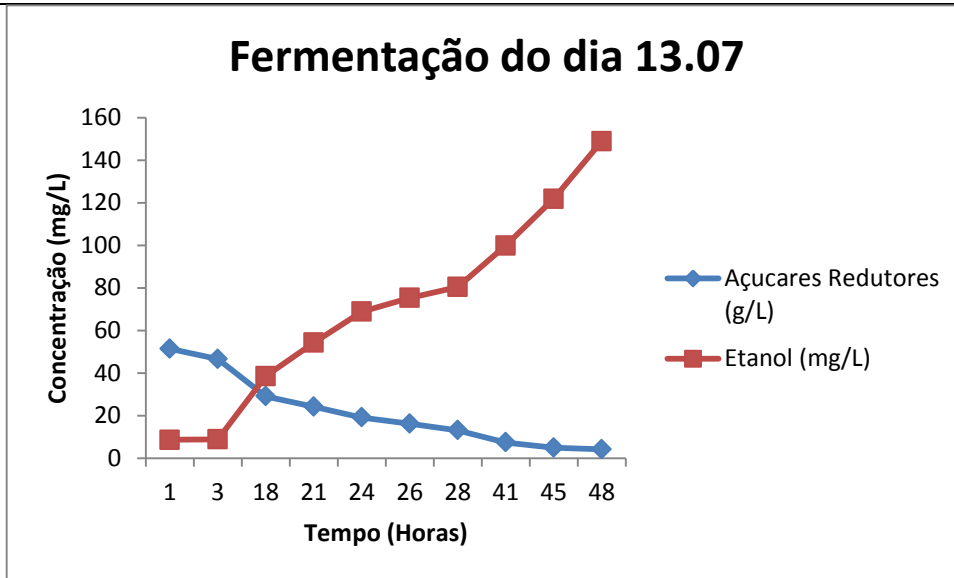


Figura 4. 13 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011

Analisando a figura, observa-se que a concentração de açúcares redutores diminui gradualmente ao longo do tempo como esperado, podendo-se mesmo afirmar que o açúcar se está a transformar em etanol.

Com o volume de inóculo utilizado, verificou-se que se obtêm uma redução de aproximadamente 92% quanto aos açúcares redutores, o que significa que praticamente todo o açúcar se transformou em etanol.

✓ **Crescimento da biomassa**

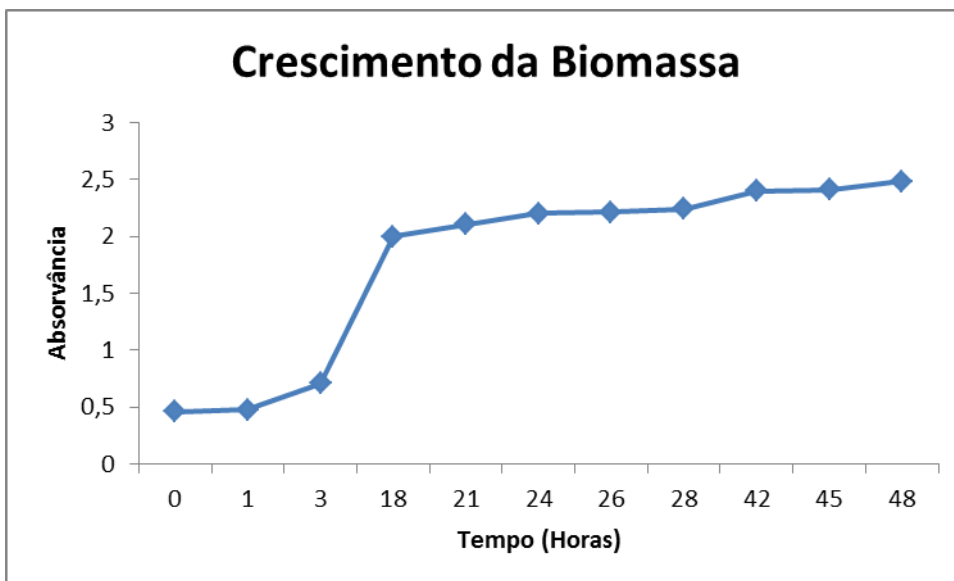


Figura 4. 14 - Representação gráfica do crescimento da biomassa na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011

A Figura 4.14 mostra que se verifica um crescimento da biomassa ao longo do tempo conforme seria de esperar, notando-se uma certa estabilização a partir das 18 horas.

✓ pH

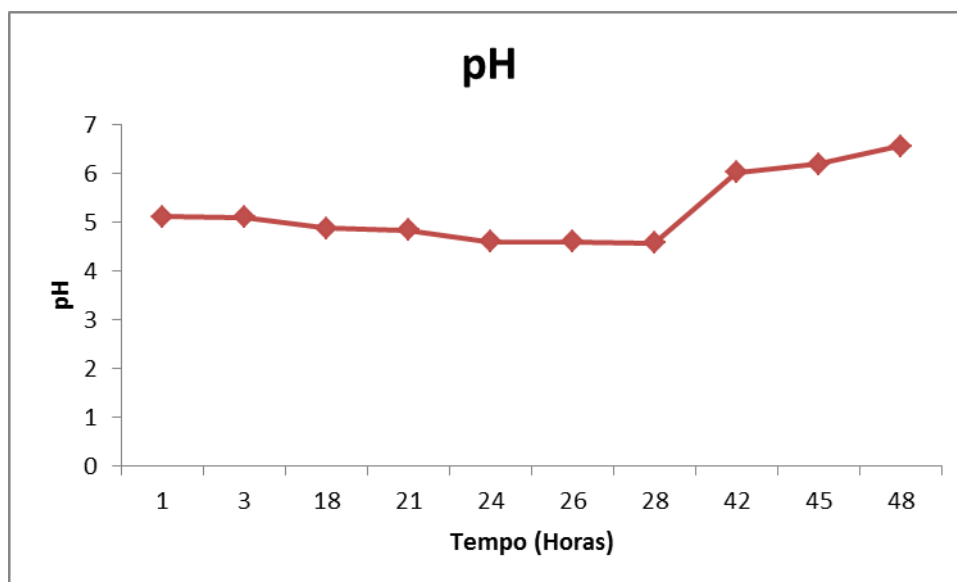


Figura 4. 15 - Representação gráfica do pH ao longo do tempo na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011

Na fermentação alcoólica do soro de queijo, o pH deve estar compreendido entre 4 e 5 para favorecer o crescimento das leveduras.

Analisando a variação do pH ao longo das 48 horas, verifica-se que este oscila muito, saindo da gama óptima a partir das 28 horas o que pode ter tido influência no crescimento da biomassa.

✓ **Concentração da lactose**

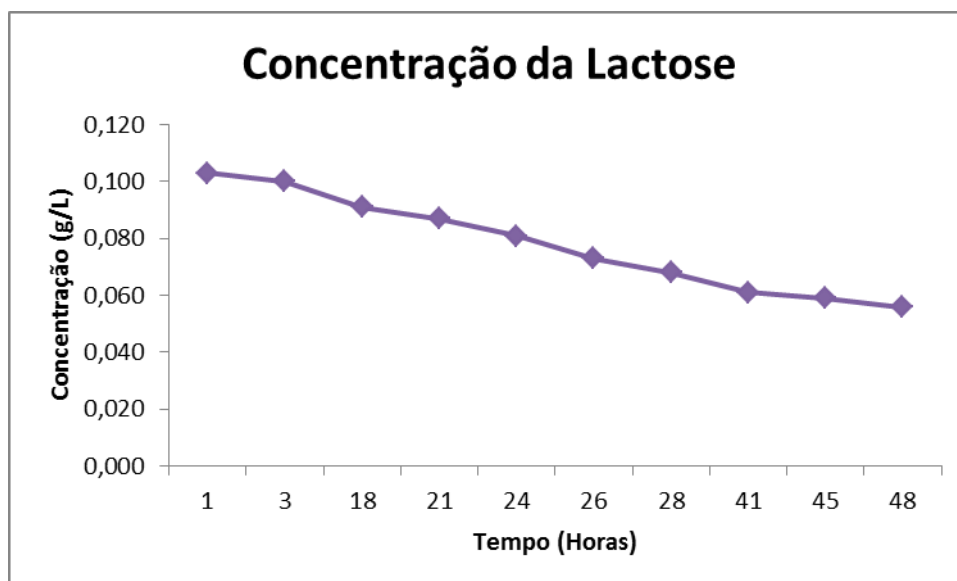


Figura 4. 16 - Representação gráfica da concentração da lactose ao longo do tempo na fermentação alcoólica realizada no dia 13 de Julho de 2011

Observando a concentração da lactose ao longo da fermentação, verifica-se que a levedura utilizada consegue degradar a lactose, como já era esperado. No entanto, ao fim das 48h, verifica-se que a lactose ainda não foi totalmente degradada, pelo que se deveria continuar a fermentação de forma a degradar toda a lactose.

4.3.2.5 Fermentação do dia 26 de Julho

Na fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011, utilizando-se a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*.

Nesta fermentação utilizou-se uma massa de inóculo de 100,0g num 1L de permeado de soro de queijo, durante 48h. Os parâmetros analisados ao longo do tempo nesta fermentação foram a concentração dos açúcares reductoras, a produção de etanol, o crescimento da biomassa, o pH e a concentração de lactose.

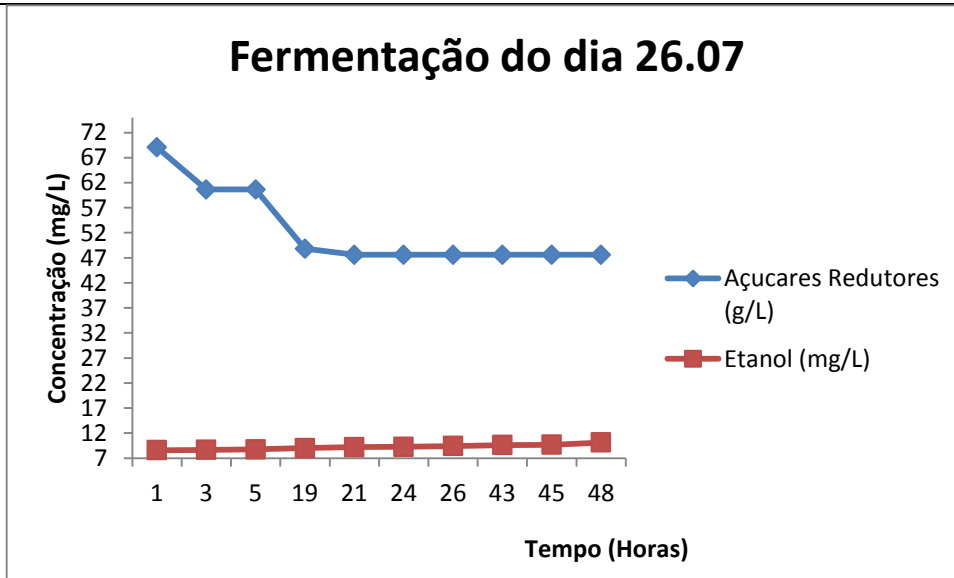


Figura 4. 17 - Representação gráfica dos açúcares redutores e do etanol ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011

Analisando a Figura acima, verifica-se que a levedura utilizada não consegue reduzir significativamente a concentração de açúcares presentes no permeado do soro de queijo, podendo dizer-se que a *Saccharomyces Cerevisiae* não é a mais adequada. Para conseguir fermentar o açúcar presente em solução era necessário adicionar sacarose.

✓ **Crescimento da biomassa**

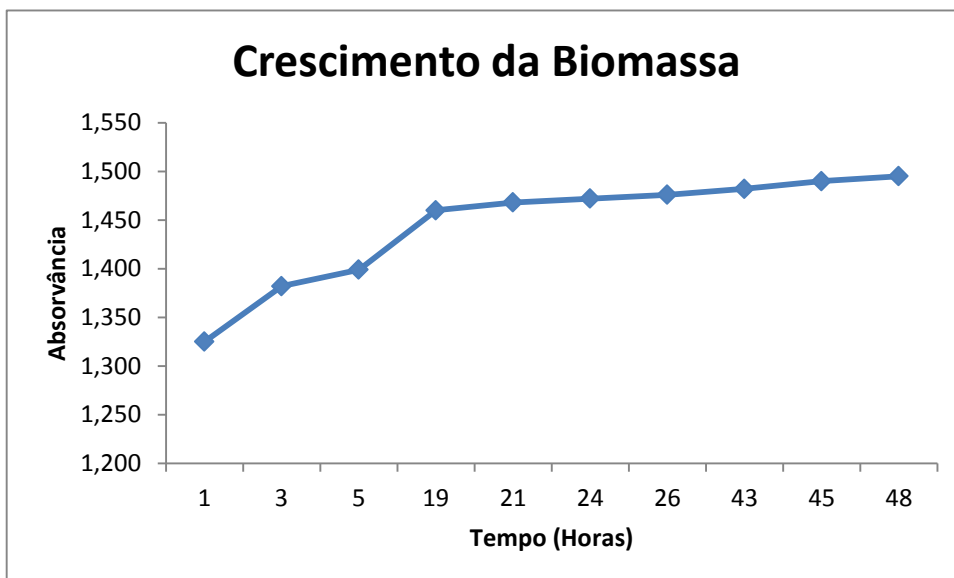


Figura 4. 18 - Representação gráfica do crescimento da biomassa ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011

A Figura 4.18 mostra a existência de um crescimento da biomassa mais acentuado numa fase inicial que é atenuado a partir das 19 horas. Este crescimento, sendo expectável, não se reflecte na produção de etanol face à Figura 4.17 indicando que a levedura utilizada não é a mais adequada.

✓ pH

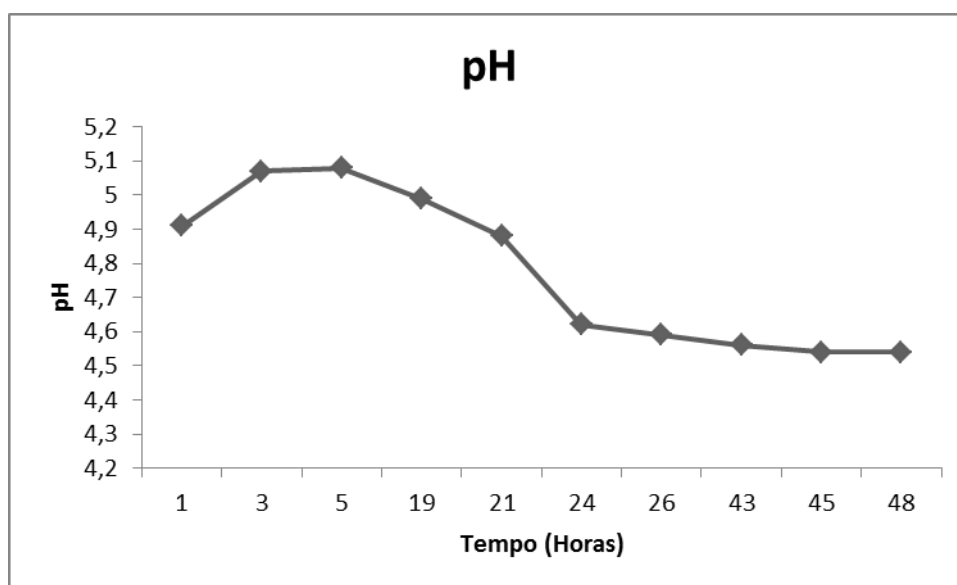


Figura 4. 19 - Representação gráfica do pH ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011

Para existir uma boa fermentação do soro de queijo com a levedura *Saccharomyces Cerevisiae* é necessário que o pH esteja compreendido entre 4 e 4,5.

Analisando a Figura 4.19, verifica-se que ao longo da fermentação o pH tende para o valor óptimo, embora isso não esteja reflectido numa adequada produção de etanol.

✓ **Concentração da lactose**

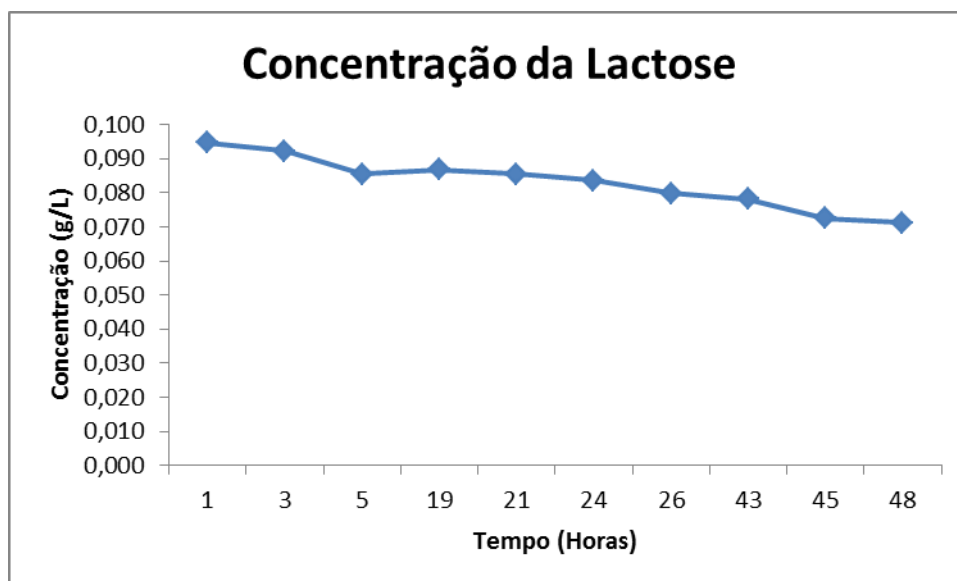


Figura 4. 20 - Representação gráfica da concentração da lactose ao longo do tempo, resultantes da fermentação alcoólica realizada no dia 26 de Julho de 2011

Observando a figura acima, verifica-se que existe pouca concentração de lactose no soro de queijo, visto tratar-se de um soro ácido. Ao longo da fermentação observou-se que a levedura utilizada não estava a produzir etanol, devido à pouca redução de lactose, ficando assim provado que a *Saccharomyces Cerevisiae* não é a levedura apropriada para fermentar o soro de queijo, uma vez que não consegue metabolizar a lactose.

4.4. Conclusão

A valorização do soro de queijo para obtenção de proteínas e de etanol é uma possibilidade a considerar face aos resultados obtidos neste trabalho.

Ficou demonstrado que a ultrafiltração permite concentrar a proteína e obter um permeado rico em açúcares com possibilidade de ser submetido a um processo de fermentação alcoólica.

Verificou-se que a levedura *Kluyveromyces Marxianus* é a mais adequada para a fermentação do soro de queijo, não sendo aconselhável a utilização da *Saccharomyces Cerevisiae*.

Face aos resultados obtidos, estima-se a produção de etanol em 150 mg por litro de soro de queijo, o que está abaixo do que seria de esperar face à quantidade de açúcares presente no soro.

Conclui-se que este trabalho deveria ter continuidade de forma a otimizar as condições de operação no sentido de maximizar a produção de etanol.

4.5. Referencias Bibliográficas

Barbosa, A. S., Araujo, A. S., Florêncio, I.M., Bezerra, R. R. A., Florentino, E. R., “Estudo cinético da fermentação do soro de queijo de coalho para produção de aguardente”, Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável grupo verde de agricultura alternativa, Brasil;

Bardford, J. P., Cail, R. G., Callander, I.J., Floyd, E. J., 1986, “Anaerobic Digestion of High-Strength Cheese Whey Utilizing Semicontinuous Digesters and Chemical Flocculant Addition”, Biotechnology and Bioengineering, vol 28;

Brandão, S.C.C., 1994, “Um desafio para as fábricas de queijos”, Leite e derivados, n.15;

Carminatti, C.A, 2001, “Ensaio de hidrólise enzimática da lactose em reactores de membranas utilizando β – galactosidase *Kluyveromyces lactis*”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis, Brasil;

Domingues, L., Lima, N., Teixeira, J.A., “Novas Metodologias para a fermentação alcoólica do soro de queijo”, Universidade do Minho, Braga, Portugal

Hobman, P. G., 1984, “Review of process and products for utilization of lactose in deproteinated milk serum”, Journal of dairy Science;

Jelen, P., 1992, “Whey cheeses and beverages, whey and lactose processing, zadow eds”. Elsevier Applied Science;

Kisaalita, W.S., Pinder, K.O., Lo, K.V 1987, “Acidogenic Fermentation of Lactose”, Biotechnology and Bioengineering, V.30;

Kisaalita, W.S., Pinder, K.O., Lo, K.V 1989, “Kinetics of Whey-Lactose acidogenesis”, Biotechnology and Bioengineering, V.33;

Monzón, C., Olano, A., 1977, "Produccion de bebidas alcoholicas a partir del suero de queserias", Alimentaria 83, Espanha;

Mosquim, M.C.A.V., 1996, "Propriedades funcionais do soro de queijo" Encontro Divital de Tecnologias de Lacticínios, Viçosa, Brasil;

Oliveira, V.M., 2006, "Formulação de bebida láctea fermentada com diferentes concentrações de soro de queijo, enriquecida com ferro: Caracterização físico-química, análises bacteriológicas e sensoriais", Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil;

Rodrigues, L. R., M., 2001, "Valorização da fracção proteica do soro de queijo", Universidade do Minho, Braga, Portugal;

Trindade, M. C., 2002, "Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas liquidas surfatantes", Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil;

Valsechi, O.A., 2001, " O leite e seus derivados", Universidade Federal de São Paulo, Brasil;

Vieira, A.A.M. T., 2006, "Estudo da hidrólise enzimática do soro de queijo utilizando as Lactases Lactozym e Prozym", Universidade Federal de Uberlândia, Brasil;

Yokoya, F., 1995, "Fabricação de aguardente de cana", Fundação tropical de pesquisas e tecnologias "André Tosello", Brasil;

Capítulo 5. Conclusões

O presente trabalho teve como objectivo o diagnóstico ambiental da empresa Lacticínios do Paiva, S.A, e a proposta de medidas de melhoria.

No diagnóstico ambiental da empresa, registou-se o uso anual de 18.227.731 litros de leite, que geram 5.031 ton/ano de queijo, 704 ton/ano de soro de queijo, 74.201 m³/ano de efluente liquido, 14 ton/ano de plástico e 20 ton/ano de cartão.

Como oportunidade de melhoria, seleccionaram-se as seguintes possibilidades: recuperação de água das lavagens, avaliação da produção de biogás no digestor anaeróbio, optimização do funcionamento da ETARI, recuperação do volume de leite que é desperdiçado na produção de queijo fresco de longa duração, avaliação da eficiência energética da empresa, valorização das natas e do soro de queijo.

Das referidas possibilidades, decidiu-se avaliar a recuperação das águas de lavagem, o funcionamento da ETARI e a valorização do soro de queijo.

Na avaliação das águas de processo para posterior reciclagem, verificou-se que relativamente ao pH e aos SST não existe problema, podendo existir a hipótese de reciclagem directa. No entanto, no que respeita à carga orgânica das águas de lavagem do sistema de ultrafiltração do queijo fresco de longa duração, verifica-se que esta não poderia ser utilizada, uma vez que os seus valores de CQO são muito elevados [\approx 400mg/L]. Para a sua reutilização, foi necessário remover a CQO, hipótese que se estudou com resultados positivos. Verificou-se que, um tratamento por adsorção em carvão activado precedido de microfiltração, reduz a CQO de forma significativa permitindo admitir a hipótese de reciclagem da água, nomeadamente para as 1ª e 3ª águas de lavagem. As outras águas teriam necessidade de mais tempo de contacto com o carvão activado no processo de adsorção.

No sentido de avaliar o funcionamento da ETARI, foram analisadas várias correntes, em particular a do efluente final, no que respeita a parâmetros como: pH, SST, CQO, CBO, Turvação, Nitratos, Fósforo Total, Azoto Kjeldalh, Azoto Amoniacal e Cloretos. Verificou-se que os valores para o efluente da ETARI são os seguintes: pH compreendido entre [7,21 – 8,69], SST entre [65,3 – 3110] mg/L, CQO entre [92,5 – 711,5] mg/L, CBO₅ entre [58 – 161] mg/L, NO₃⁻ entre [10,8 – 106,7] mg/L, fósforo total entre [8,3 – 64,3] mg/L, turvação entre [67,7 – 733,3] FTU e cloretos entre [459,9 – 619,81] mg/L; pode-se dizer que os parâmetros analisados se encontram quase sempre dentro da gama de valores impostos pela Câmara Municipal de Lamego pelo que o efluente poderia ser lançado no Colector Municipal de Cambres.

No que respeita à valorização do soro de queijo, verificou-se que a ultrafiltração permite concentrar a proteína e obter um permeado rico em açúcares com possibilidade de ser submetido a um processo de fermentação alcoólica.

Relativamente à fermentação alcoólica do soro de queijo, verifica-se que a levedura *Kluyveromyces Marxianus* consegue degradar uma parte do açúcar presente no permeado produzindo uma quantidade razoável de etanol. Quando se utilizou a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*, não se conseguiu o mesmo resultado que com a *Kluyveromyces Marxianus*, como já era esperado.

Estima-se em cerca de 150 mg a produção de etanol por litro de soro de queijo tratado, para o processo de fermentação com melhores resultados. Apesar de tudo, este valor está aquém do que seria de esperar face à quantidade de açúcares existente no soro.

Face aos resultados obtidos, pode dizer-se que existe potencial de melhoria, nomeadamente no seguinte:

- Possibilidade de reciclar as águas de lavagem reduzindo a quantidade de água de processo e a quantidade de água a tratar na ETARI;
- Valorizar o soro de queijo para obtenção de concentrado proteico e produção de bioetanol.

Sugerem-se as seguintes acções no sentido de consolidar este potencial e estudar as outras possibilidades aqui apontadas:

- Iniciar experimentalmente a reciclagem das águas de lavagem à escala industrial;
- Estudar a digestão anaeróbia no sentido de avaliar a sua eficiência efectiva;
- Encarar a possibilidade de efectuar uma purga de lamas de forma a reduzir a concentração de alguns parâmetros do efluente tratado tornando mais viável a descarga em meio hídrico público;
- Estudar a recuperação de leite desperdiçado na produção de queijo fresco de longa duração;
- Promover um diagnóstico energético no sentido de avaliar o potencial de eventuais melhorias;
- Estudar a possibilidade de produção de manteiga a partir das natas;
- Fazer um estudo à escala piloto da valorização do soro de queijo de forma a avaliar a viabilidade da solução aqui apontada.

Anexos

A - Métodos utilizadas na determinação dos diversos parâmetros

Para a determinação dos diversos parâmetros das águas residuais foram utilizados os seguintes métodos:

- pH

Para a determinação do pH foi utilizado um eléctrodo portátil.

- Sólidos Suspensos Totais (SST)

Para a determinação dos SST recorreu-se ao método de filtração.

- Cor

Para a determinação da cor foi utilizado o método 8025, no fotómetro de absorção molecular, de marca Hach, modelo DR2000, para um comprimento de onda de 425nm.

- CQO

Para a determinação da CQO foi utilizado o método 8000, no fotómetro de absorção molecular, de marca Hach, modelo DR2000, para um comprimento de onda de 600nm.

- CBO₅

Para a determinação da CBO₅ foi utilizado o Standard Method 5210.

- Nitratos

Para a determinação dos nitratos foi utilizado o método 8039, no fotómetro de absorção molecular, de marca Hach, modelo DR2000, para um comprimento de onda de 500nm.

- Turvação

Para a determinação da turvação, foi utilizado o método 8237, no fotómetro de absorção molecular de marca Hach, modelo DR2000, para um comprimento de onda de 450nm.

- Determinação da humidade, matéria mineral e matéria orgânica do soro de queijo

✓ **Material:** Cadinho de porcelana.

- ✓ **Equipamento:** Balança Analítica, Estufa, Excicador, Mufla.

Para determinar a humidade, pesa-se o cadinho de porcelana seca à temperatura ambiente, de seguida pesa-se rigorosamente 5,0g de amostra, leva-se à estufa a 105°C aproximadamente duas horas, coloca-se num excicador para se voltar a pesar, e assim com a diferença de massa determina-se a humidade da amostra.

Depois de determinada a humidade coloca-se o mesmo cadinho na mufla durante 4 horas e seguidamente coloca-se no excicador, assim se consegue determinar a matéria orgânica da amostra, sendo o restante a matéria mineral.

Cálculos:

$$\% \text{ Humidade} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{amostra (após 105}^\circ)}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

$$\% \text{ matéria orgânica} = \frac{m_{\text{amostra (após 105}^\circ)} - m_{\text{amostra (após 550}^\circ)}}{m_{\text{amostra (após 105}^\circ)}} \times 100$$

$$\% \text{ matéria mineral} = 100 - \% \text{ matéria orgânica}$$

- Determinação das proteínas
- ✓ **Material:** Tubo Kjeldalh, esferas de vidro, pipeta, bureta, proveta, matraz.
- ✓ **Equipamento:** Digestor Kjeldalh, Destilador Kjeldalh.
- ✓ **Reagentes:** octanol, pastilhas de catalisador, Ácido sulfúrico concentrado, Ácido bórico a 4%, Hidróxido de sódio, Ácido clorídrico 0.01M, Indicador Misto

Para se determinar as proteínas existentes na amostra, inicialmente tem que se fazer uma digestão.

Na digestão mede-se rigorosamente 25,00 ml da amostra de soro de queijo para um tubo Kjeldalh, adiciona-se 6 gotas de octanol e duas pastilhas de catalisador. Fazer réplicas da amostra e um ensaio em branco, ou seja, substituir o volume de amostra por água desmineralizada.

Nos tubos Kjeldahl colocam-se algumas esferas de vidro e homogeneiza-se a amostra, adicionar lentamente 12,0 ml de ácido sulfúrico concentrado, coloca-se os tubos no digestor, adaptando o sistema de sucção dos gases e ligar o digestor. Este tem que ser programado para efectuar um patamar de trinta minutos a 180°C, como não houve formação de estumas fez-se um aumento gradual até aos 420°C com um patamar de uma hora e meia. De seguida desliga-se o digestor e deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e adiciona-se 75,0ml de água desionizada.

Após efectuada a digestão tem que se fazer uma destilação seguida de uma titulação.

Para se efectuar a destilação, inicialmente coloca-se um tubo com água desmineralizada no destilador e um matraz com água e efectua-se a lavagem durante 4 minutos.

De seguida coloca-se o tubo Kjeldahl com amostra anteriormente digerida e um matraz com 25,00 ml de ácido bórico a 4%. Ao tubo colocado no destilador adiciona-se duas bombadas de Hidróxido de sódio e abriu-se a válvula de vapor e da água e destilar durante 4 minutos. Titular o NH₃ que foi recolhido pelo matraz com ácido clorídrico a 0,01N, usando o indicador misto, o ponto final é detectado pela passagem da cor verde para cor-de-rosa.

Cálculos:

$$\text{mg Proteínas/L} = \frac{(V_A - V_B) \times N \times 14007}{V} \times \frac{100}{16} \times f.d$$

N – normalidade do HCl (N)

V_A – volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

V_B – volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

V – volume de amostra (mL)

- Determinação da Lactose pelo método do ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS)
- ✓ **Material:** Pipeta, tubo de ensaio, gobelé, cuvete
- ✓ **Equipamento:** Espectrofotómetro Uv/Vis, Balança Analítica, Placa de aquecimento

- ✓ **Reagentes:** Lactose, 3,5 – Dinitrossalicílico.

Antes de se proceder à determinação da lactose faz-se uma curva de calibração com diferentes padrões. Para preparar os diferentes padrões, pesou-se 1,0 g/L de Lactose. Após a preparação foi lida a absorvância no espectrofotómetro Uv/Vis.

Inicialmente descongela-se as amostras e homogeneiza-se a mesma no vortex.

De seguida coloca-se 0,50ml de amostra num tubo de ensaio com rosca e junta-se 0,50ml de ácido 3,5-dinitrossalicílico. Agita-se o tubo vigorosamente no vortex aproximadamente 10 segundos.

Coloca-se a mistura num banho durante 5 minutos a 100°C, de seguida retira-se o tubo de ensaio do banho e arrefece-se rapidamente até à temperatura ambiente. Quando os tubos se encontram à temperatura ambiente, adiciona-se 10,00ml de água destilada, volta-se a agitar os tubos durante 10 segundos no vortex.

Após agitação, determina-se a concentração da lactose presente na amostra num espectrofotómetro a 540nm, usando a curva de calibração efectuada anteriormente.

- Determinação dos açúcares redutores

- ✓ **Material:** Pipeta, tubo de ensaio, matraz, esferas de vidro, bureta

- ✓ **Equipamento:** Placa de aquecimento

- ✓ **Reagentes:** Licor de Felhing A, Licor de Felhing B.

Num matraz de 250ml, inicialmente colocou-se algumas esferas de vidro, de modo a evitar a ebulição turbulenta da solução de Licor de Felhing. De seguida, pipetou-se 10,00 ml de solução A de Licor de Fehling, ou seja, a solução cúprica e 10,00ml de solução B de Licor de Fehling a chamada solução alcalina e coloca-se o matraz numa placa eléctrica de aquecimento até a solução entrar em ebulição.

Após ter entrado em ebulição a solução que se encontra no matraz, começa-se a titular a solução com o permeado do soro de queijo, até a solução ficar com um ton tijolo. Repetir a titulação até se obter dois ensaios concordantes, ou seja, a diferença de volume seja igual ou inferior a 0,1 ml.

$$\text{Açúcar Redutor (g / L)} = \frac{V_{\text{FelhingA}} \times 10}{V_{\text{tit}}}$$

V_{Felhing A} – Volume de Licor de Felhing A (ml)

V_{tit} – Volume de titulante

- Determinação das gorduras
 - ✓ **Material:** Cadinho de porcelana, soxhet, balão
 - ✓ **Equipamento:** Estufa, Manta de aquecimento, Balança analítica
 - ✓ **Reagentes:** Hexano Comercial.

Inicialmente, 250,0ml de amostra vai à estufa a 103°C durante 24 horas num cadinho de porcelana, pesando-se uma determinada massa para um cartuxo.

De seguida realiza-se uma extracção sólido-líquido durante 4 horas num soxhet, utilizando hexano comercial como solvente. Posteriormente a solução hexano-gordura é destilada para recuperar o solvente, após arrefecer pesa-se o conjunto balão mais gordura.

$$\%Gordura = \frac{(m_2 - m_1)}{m_{toma}} \times 100$$

m₁ – massa balão vazio (g)

m₂ – massa balão mais gordura (g)

m_{toma} – massa da amostra (g)

- Determinação da Carência Química de Oxigénio
 - ✓ **Material:** Tudo de ensaio, pipeta
 - ✓ **Equipamento:** Digestor de CQO, fotómetro de absorção molecular
 - ✓ **Reagentes:** Acido sulfúrico, solução digestora de CQO.

Para se determinar a carência química de oxigénio, coloca-se num tubo de ensaio 2,5 ml de amostra e junta-se 1,5ml da solução digestora e 3,5 ml da solução de ácido sulfúrico, de seguida tapa-se os tubos e inverte-se repetidamente para homogeneizar a solução.

Coloca-se os tubos num digestor durante 2 horas à temperatura de 150°C e deixa-se arrefecer à temperatura ambiente.

Após os tubos terem arrefecido, procedeu-se à determinação da absorvância num fotómetro de adsorção molecular a 600nm

B - Resultados Experimentais

Os resultados a seguir apresentados são relativos às análises efectuadas de dia 16 de Fevereiro e 24 de Maio de 2011 ao afluente, entrada e saída do Digestor Anaeróbio e ao efluente relativamente à ETARI.

Tabela B 1 - Resultados obtidos para o pH, SST, Turvação, Cor e Nitratos, relativos ao afluente, efluente, entrada e saída do Digestor Anaeróbio da ETARI, em diferentes dias

Data	Amostra	pH	SST (mg/L)	Turvação (FTU)	Cor (PtCo)	Nitratos (mg/L)
16-Fev	Afluente	6,7	256,7	169	1223,3	30,7
	Efluente	7,21	673	733,3	4733,3	106,7
	IN Digestor Anaeróbio	6,02	532,7	318	3033,3	73,3
	OUT Digestor Anaeróbio	4,71	926,7	1433,3	7733,3	153,3
16-Mar	Afluente	5,9	383,3	*	*	*
	Efluente	7,6	3110	*	*	*
24-Mar	Afluente	5,08	145	204,7	1130	28,7
	Efluente	7,36	340	254,7	1875	78,33
29-Mar	Afluente	5,59	511,76	201	1756,7	34,1
	Efluente	8,69	260	67,7	376,7	24,93
26-Abr	Composta ETARI	7,49	423,8	156,7	1546,7	50,83
	Comp dep Memb		0	2,66	0,33	14,4
24-Mai	Efluente	7,36	65,3	282,7	50,67	10,8

Tabela B 2 - Resultados obtidos para a CQO, Fósforo Total, azoto Kjeldalh, cloretos e CBO₅ relativos ao efluente da ETARI entre o dia 16 de Fevereiro e 24 de Maio

Data	Amostra	CQO (mg/L)	Fósforo Total (mg/L)	Azoto Kjeldalh (mg/L)	Cloretos (mg/LCl)	CBO ₅ (mg/L)
16-Fev	Afluente	2400	*	*	*	1784
	Efluente	711,5	*	*	*	161
	IN Digestor Anaeróbio	1700	*	*	*	1740
	OUT Digestor Anaeróbio	764,5	*	*	*	**
16-Mar	Afluente	3150	20,4	*	2,65	1700
	Efluente	153	8,3	*	605,5	58
24-Mar	Afluente	909	144,7	73,4	554,8	*
	Efluente	378,5	64,3	112,6	544,8	*
29-Mar	Afluente	858,5	105,3	125,9	594,8	*
	Efluente	92,5	55,8	25,2	459,9	*
26-Abr	Composta ETARI	324	80,7	58,76	509,8	*
	Comp dep Memb	36,5	62,4	2,44	519,8	*
24-Mai	Efluente	98,5	*	*	619,81	*

* Não se efectuaram análises.

**Ultrapassou o limite de detecção.

Tabela B 3 - Resultados obtidos para o pH, Turvação, cor, nitratos e SST, relativos às águas de lavagem da ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração

Data	Amostra	pH	Turvação (FTU)	Cor (PtCo)	Nitratos (mg/L)	SST (mg/L)
15.04	1ª Lavagem	11,57	0	0	0	2
	2ª Lavagem	2,9	0	0	0	1,73
	3ª Lavagem	11,3	0	0	0	1
26.04	1ª Lavagem	12,13	0	0,33	1,133	0,86
	2ª Lavagem	5,69	0	0	0,7	1,749
	3ª Lavagem	12,33	4,33	12,67	1,167	4,347
	1º Lavagem (membranas de ultrafiltração)	12,1	0	0	0,33	0
02.05	Entrada água quente	6,98	1,33	5,33	1,233	2,56
	Entrada água fria	6,64	1,667	5,67	0,666	4,477
	Composta (água quente+água fria)	6,82	0	0	0,333	10
09.05	Lagoa+cloro	6,9	10,33	60,33	2,166	16,154
18.05	1ª Lavagem	11,35	0	0	0,467	4,286
	2ª Lavagem	2,96	0	0	0,433	1,1
	3ª Lavagem	11,89	0,1	21,667	0,458	1,122

Tabela B 4 - Resultados obtidos para os cloretos, azoto Kjeldalh e fósforo total, relativos às águas de lavagem da ultrafiltração do processo de queijo fresco de longa duração

Data	Amostra	Cloretos (mg/L)	Azoto kjeldalh (mg/L)	Fósforo Total (mg/L)
15.04	1ª Lavagem	1799,4	1,09E-14	1,67
	2ª Lavagem	24,9	2,72E-13	0
	3ª Lavagem	1299,59	7,34	0,73
26.04	1ª Lavagem	879,73	19,59	1,84
	2ª Lavagem	9,997	0	0,12
	3ª Lavagem	2409,25	19,59	2,853
	1º Lavagem (menbranas de ultrafiltração)	519,839	0	1,44
02.05	Entrada água quente	36,488	4,897	0,193
	Entrada água fria	36,989	2,72E-05	0,22
	Composta (água quente+água fria)	36,989	2,72E-05	0,166
09.05	Lagoa+cloro	*	*	*
18.05	1ª Lavagem	119,96	*	1,94
	2ª Lavagem	49,98	*	0,514
	3ª Lavagem	889,724	*	0,861

Tabela B 5 - Resultados obtidos para a CQO, relativos às águas de lavagem do processo de queijo fresco de longa duração

Data	Amostra	Ensaio	CQO (mg/L)
15.04	1ª Lavagem	A1	84
	2ª Lavagem	A2	402,5
	3ª Lavagem	A3	77
26.04	1ª Lavagem	A1	87
	2ª Lavagem	A2	7
	3ª Lavagem	A3	69,5
	1ª Lavagem (membranas de ultrafiltração)	A1.1	76
02.05	Entrada água quente	A4	0
	Entrada água fria	A5	5,5
	Composta (água quente+água fria)	A6	0
09.05	Lagoa+cloro	A7	8,5
18.05	1ª Lavagem	A1	11,5
	2ª Lavagem	A2	355
	3ª Lavagem	A3	134
	1ª Lavagem (membranas de microfiltração)	A1.2	0
	2ª Lavagem (membranas de microfiltração)	A1.3	237
	3ª Lavagem (membranas de microfiltração)	A1.4	60,5
	1ª Lavagem (membranas de ultrafiltração)	A1.1	0
	2ª Lavagem (membranas de ultrafiltração)	A1.5	242
	3ª Lavagem (membranas de ultrafiltração)	A1.6	55
	2ª Lavagem (microfiltração +0,15g carvão activado)	A1.3.1	223
	3ª Lavagem (microfiltração +0,15g carvão activado)	A1.4.1	68,5
	2ª Lavagem (microfiltração +0,30g carvão activado)	A1.3.2	186
	3ª Lavagem (microfiltração +0,30g carvão activado)	A1.4.2	56
	2ª Lavagem (microfiltração +0,50g carvão activado)	A1.3.3	162
	3ª Lavagem (microfiltração +0,50g carvão activado)	A1.4.3	50,5
	2ª Lavagem (ultrafiltração +0,15g carvão activado)	A1.1.1	246,5
	3ª Lavagem (ultrafiltração +0,15g carvão activado)	A1.5.1	57,5
	2ª Lavagem (ultrafiltração +0,30g carvão activado)	A1.1.2	169
	3ª Lavagem (ultrafiltração +0,30g carvão activado)	A1.5.2	55
	2ª Lavagem (ultrafiltração +0,50g carvão activado)	A1.1.3	142
	3ª Lavagem (ultrafiltração +0,50g carvão activado)	A1.5.3	19
	2ª Lavagem (microfiltração +0,50g carvão activado granulometrado)	A1.3.4	162,5
	3ª Lavagem (microfiltração +0,50g carvão activado granulometrado)	A1.4.5	64
2ª Lavagem (ultrafiltração +0,50g carvão activado granulometrado)	A1.1.4	133,5	
3ª Lavagem (ultrafiltração +0,50g carvão activado granulometrado)	A1.5.4	59,5	

Tabela B 6 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011

Tempo (H)	Amostra	Volume Inicial (ml)	Volume Final (ml)	Volume Gasto (ml)	Açúcares Redutores (g/L)	Açúcares Redutores (g/L)
1	1º Rep	3,3	4,4	1,1	90,91	95,45
	2º Rep	4,4	5,4	1	100,00	
3	1º Rep	0,1	1,2	1,1	90,91	95,45
	2º Rep	1,2	2,2	1	100,00	
15	1º Rep	2,2	3,5	1,3	76,92	78,46
	2º Rep	3,5	4,75	1,25	80,00	
17	1º Rep	0	1,6	1,6	62,50	64,58
	2º Rep	1,6	3,1	1,5	66,67	
19	1º Rep	0	1,8	1,8	55,56	54,09
	2º Rep	1,8	3,7	1,9	52,63	
21	1º Rep	0	2,3	2,3	43,48	43,48
	2º Rep	2,3	4,6	2,3	43,48	
24	1º Rep	0	2,6	2,6	38,46	39,23
	2º Rep	2,6	5,1	2,5	40,00	
26	1º Rep	0	2,9	2,9	34,48	34,48
	2º Rep	2,9	5,8	2,9	34,48	
38	1º Rep	0	3,5	3,5	28,57	28,17
	2º Rep	3,5	7,1	3,6	27,78	
41	1º Rep	8,4	12,4	4	25,00	24,70
	2º Rep	12,4	16,5	4,1	24,39	
45	1º Rep	8,9	14,5	5,6	17,86	17,86
	2º Rep	14,5	20,1	5,6	17,86	
48	1º Rep	0	17	17	5,88	5,87
	2º Rep	0	17,1	17,1	5,85	

Tabela B 7 . Resultados obtidos para a produção de etanol, relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011

Amostra	Área	Área Média	Concentração Balão (mg/L)	Concentração etanol (mg/L)
1º H 1º Rep	5,72	5,775	0,410	8,191
1º H 2º Rep	5,83			
3º H 1º Rep	10,94	12,015	0,433	8,655
3º H 2º Rep	13,09			
15º H 1º Rep	20,97	29,88	0,499	9,984
15º H 2º Rep	38,79			
17º H 1º Rep	43,19	44,195	0,552	11,049
17º H 2º Rep	45,2			
19º H 1º Rep	55,35	58,88	0,607	12,142
19º H 2º Rep	62,41			
21º H 1º Rep	74,2	76,615	0,673	13,461
21º H 2º Rep	79,03			
24º H 1º Rep	95,01	97,69	0,751	15,029
24º H 2º Rep	100,37			
26º H 1º Rep	110,52	112,89	0,808	16,160
26º H 2º Rep	115,26			
38º H 1º Rep	122,46	126,05	0,857	17,139
38º H 2º Rep	129,64			
41º H 1º Rep	271,76	268,74	1,388	27,754
41º H 2º Rep	265,72			
45º H 1º Rep	321,9	340,05	1,653	33,059
45º H 2º Rep	358,2			
48º H 1º Rep	535,65	585,93	2,568	51,351
48º H 2º Rep	636,21			

Tabela B 8 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011

Tempo (H)	Amostra	Volume Inicial (ml)	Volume Final (ml)	Volume Gasto (ml)	Açúcares Redutores (g/L)	Açúcares Redutores (g/L)
1	1º Rep	0	1,7	1,7	58,82	60,66
	2º Rep	1,7	3,3	1,6	62,50	
3	1º Rep	0	1,9	1,9	52,63	52,63
	2º Rep	1,9	3,8	1,9	52,63	
5	1º Rep	0	2,2	2,2	45,45	46,54
	2º Rep	2,2	4,3	2,1	47,62	
19	1º Rep	0	2,6	2,6	38,46	39,23
	2º Rep	2,6	5,1	2,5	40,00	
22	1º Rep	0	2,8	2,8	35,71	36,38
	2º Rep	2,8	5,5	2,7	37,04	
24	1º Rep	0	3,2	3,2	31,25	31,75
	2º Rep	3,2	6,3	3,1	32,26	
27	1º Rep	0	3,5	3,5	28,57	28,17
	2º Rep	3,5	7,1	3,6	27,78	
29	1º Rep	0	3,5	3,5	28,57	28,17
	2º Rep	3,5	7,1	3,6	27,78	
43	1º Rep	0	4	4	25,00	25,32
	2º Rep	4	7,9	3,9	25,64	
46	1º Rep	0	4,9	4,9	20,41	20,41
	2º Rep	4,9	9,8	4,9	20,41	
48	1º Rep	0	5,5	5,5	18,18	18,02
	2º Rep	5,5	11,1	5,6	17,86	

Tabela B 9 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011

Amostra	Área	Área Média	Concentração Balão (mg/L)	Concentração etanol (mg/L)
1º H 1º Rep	30,485	31,558	0,505	10,109
1º H 2º Rep	32,631			
3º H 1º Rep	181,617	169,3365	1,018	20,359
3º H 2º Rep	157,056			
5º H 1º Rep	255,54	258,1305	1,348	26,965
5º H 2º Rep	260,721			
19º H 1º Rep	300,752	299,2725	1,501	30,025
19º H 2º Rep	297,793			
22º H 1º Rep	310,572	313,7945	1,555	31,106
22º H 2º Rep	317,017			
24º H 1º Rep	500,07	502,622	2,258	45,153
24º H 2º Rep	505,174			
27º H 1º Rep	595,725	598,136	2,613	52,259
27º H 2º Rep	600,547			
39º H 1º Rep	752,746	744,6545	3,158	63,159
39º H 2º Rep	736,563			
43º H 1º Rep	873,088	865,5895	3,608	72,156
43º H 2º Rep	858,091			
46º H 1º Rep	934,071	944,5765	3,902	78,032
46º H 2º Rep	955,082			
48º H 1º Rep	1005,021	1007,517	4,136	82,714
48º H 2º Rep	1010,013			

Tabela B 10 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

Tempo (H)	Amostra	Volume Inicial (ml)	Volume Final (ml)	Volume Gasto (ml)	Açúcares Redutores (g/L)	Açúcares Redutores (g/L)
1	1º Rep	13,9	15,9	2	50,00	51,32
	2º Rep	15,9	17,8	1,9	52,63	
3	1º Rep	10,9	13,1	2,2	45,45	46,54
	2º Rep	13,1	15,2	2,1	47,62	
18	1º Rep	12	15,4	3,4	29,41	28,99
	2º Rep	15,4	18,9	3,5	28,57	
21	1º Rep	11,3	15,4	4,1	24,39	24,10
	2º Rep	15,4	19,6	4,2	23,81	
24	1º Rep	5,1	10,3	5,2	19,23	19,05
	2º Rep	10,3	15,6	5,3	18,87	
26	1º Rep	4	10,2	6,2	16,13	16,13
	2º Rep	10,2	16,4	6,2	16,13	
28	1º Rep	0,5	8,2	7,7	12,99	13,07
	2º Rep	8,2	15,8	7,6	13,16	
42	1º Rep	0	13,6	13,6	7,35	7,35
	2º Rep	9,4	23	13,6	7,35	
45	1º Rep	0	20,4	20,4	4,90	4,89
	2º Rep	0	20,5	20,5	4,88	
48	1º Rep	0	24,5	24,5	4,08	4,09
	2º Rep	0	24,4	24,4	4,10	

Tabela B 11 - Resultados obtidos para o crescimento da biomassa relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

Tempo (H)	Absorvância
0	0,459
1	0,477
3	0,709
18	2,003
21	2,109
24	2,206
26	2,217
28	2,242
42	2,399
45	2,412
48	2,485

Tabela B 12 - Resultados obtidos para o pH relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

Tempo (H)	pH
1	5,11
3	5,1
18	4,88
21	4,84
24	4,6
26	4,6
28	4,58
42	6,02
45	6,2
48	6,56

Tabela B 13 - Resultados obtidos para a concentração de lactose relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

Tempo (H)	Absorvância	Concentração
1	0,152	0,103
3	0,147	0,100
18	0,132	0,091
21	0,125	0,087
24	0,115	0,081
26	0,102	0,073
28	0,095	0,068
42	0,083	0,061
45	0,08	0,059
48	0,075	0,056

Tabela B 14 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

Amostra	Área	Área Média	Concentração Balão (mg/L)	Concentração etanol (mg/L)
1º H 1º Rep	10,932	11,340	0,430	8,605
1º H 2º Rep	11,747			
3º H 1º Rep	13,489	14,636	0,443	8,850
3º H 2º Rep	15,782			
18º H 1º Rep	405,415	413,321	1,925	38,510
18º H 2º Rep	421,227			
21º H 1º Rep	622,933	624,876	2,712	54,248
21º H 2º Rep	626,819			
24º H 1º Rep	831,742	820,805	3,441	68,824
24º H 2º Rep	809,867			
26º H 1º Rep	901,312	908,187	3,766	75,325
26º H 2º Rep	915,061			
28º H 1º Rep	972,339	976,330	4,020	80,394
28º H 2º Rep	980,321			
41º H 1º Rep	1230,522	1239,002	4,997	99,935
41º H 2º Rep	1247,481			
45º H 1º Rep	1537,891	1533,9085	6,094	121,875
45º H 2º Rep	1529,926			
48º H 1º Rep	1893,214	1897,9515	7,448	148,957
48º H 2º Rep	1902,689			

Tabela B 15 - Resultados obtidos para os açúcares redutores relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

Tempo (H)	Amostra	Volume Inicial (ml)	Volume Final (ml)	Volume Gasto (ml)	Açúcares Redutores (g/L)	Açúcares Redutores (g/L)
1	1º Rep	6,2	7,6	1,4	71,43	69,05
	2º Rep	7,6	9,1	1,5	66,67	
3	1º Rep	11,5	13,1	1,6	62,50	60,66
	2º Rep	13,1	14,8	1,7	58,82	
5	1º Rep	4,9	6,6	1,7	58,82	60,66
	2º Rep	6,6	8,2	1,6	62,50	
19	1º Rep	0,9	3	2,1	47,62	48,81
	2º Rep	3	5	2	50,00	
21	1º Rep	5,7	7,8	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	7,8	9,9	2,1	47,62	
24	1º Rep	4,4	6,5	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	6,5	8,6	2,1	47,62	
26	1º Rep	4	6,1	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	6,1	8,2	2,1	47,62	
43	1º Rep	0,7	2,8	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	2,8	4,9	2,1	47,62	
45	1º Rep	0	2,1	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	2,1	4,2	2,1	47,62	
48	1º Rep	0	2,1	2,1	47,62	47,62
	2º Rep	2,1	4,2	2,1	47,62	

Tabela B 16 - Resultados obtidos para o crescimento da biomassa relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

Tempo (H)	Absorvância
1	1,325
3	1,382
5	1,399
19	1,460
21	1,468
24	1,472
26	1,476
43	1,482
45	1,490
48	1,495

Tabela B 17 - Resultados obtidos para o pH relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

Tempo (H)	pH
1	4,91
3	5,07
5	5,08
19	4,99
21	4,88
24	4,62
26	4,59
43	4,56
45	4,54
48	4,54

Tabela B 18 - Resultados obtidos para a concentração de lactose relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

Tempo (H)	Absorvância	Concentração
1	0,138	0,095
3	0,134	0,092
5	0,123	0,086
19	0,125	0,087
21	0,123	0,086
24	0,12	0,084
26	0,114	0,080
43	0,111	0,078
45	0,102	0,073
48	0,1	0,071

Tabela B 19 - Resultados obtidos para a produção de etanol relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

Amostra	Área	Área Média	Concentração Balão (mg/L)	Concentração etanol (mg/L)
1º H 1º Rep	10,164	10,873	0,429	8,570
1º H 2º Rep	11,582			
3º H 1º Rep	11,692	12,025	0,433	8,656
3º H 2º Rep	12,358			
5º H 1º Rep	13,187	13,358	0,438	8,755
5º H 2º Rep	13,528			
19º H 1º Rep	16,528	16,732	0,450	9,006
19º H 2º Rep	16,936			
21º H 1º Rep	19,025	19,092	0,459	9,182
21º H 2º Rep	19,158			
24º H 1º Rep	20,174	20,216	0,463	9,265
24º H 2º Rep	20,258			
26º H 1º Rep	22,154	22,393	0,471	9,427
26º H 2º Rep	22,632			
43º H 1º Rep	24,932	24,860	0,481	9,611
43º H 2º Rep	24,788			
45º H 1º Rep	25,339	25,618	0,483	9,667
45º H 2º Rep	25,897			
48º H 1º Rep	31,753	31,671	0,506	10,118
48º H 2º Rep	31,589			

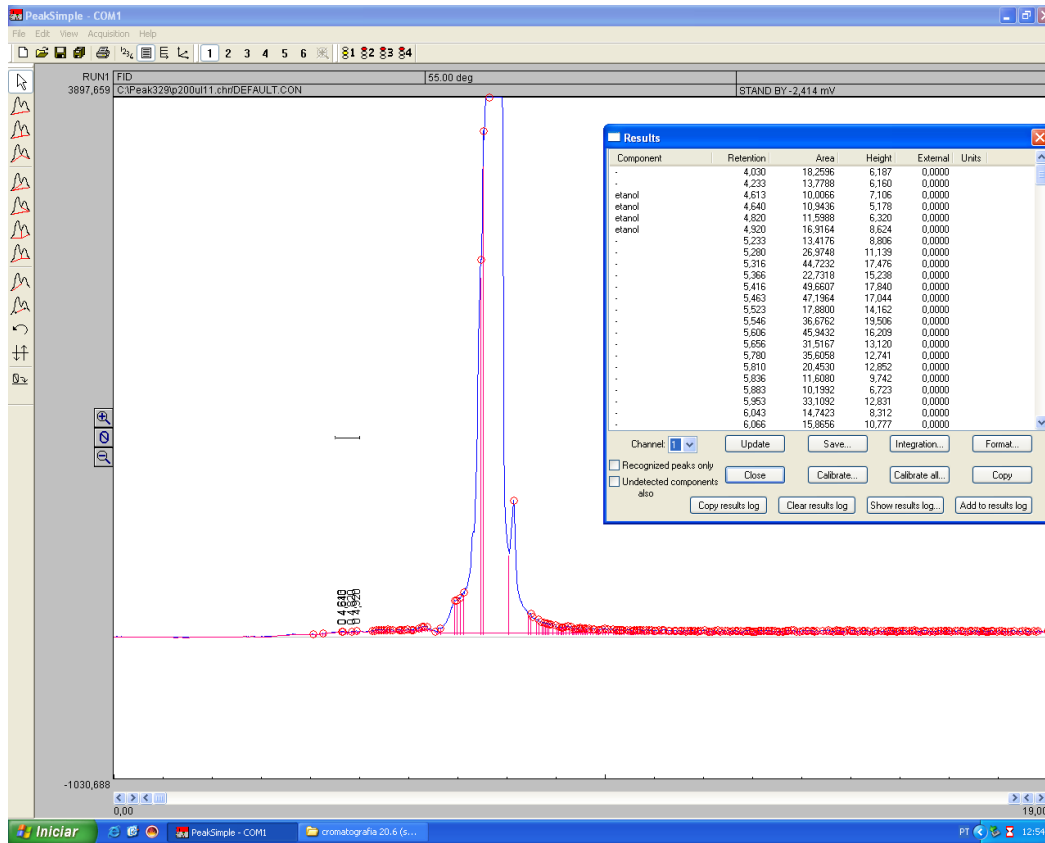


Figura B. 1 – Cromatograma obtido para amostra 3H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 20 de Junho de 2011

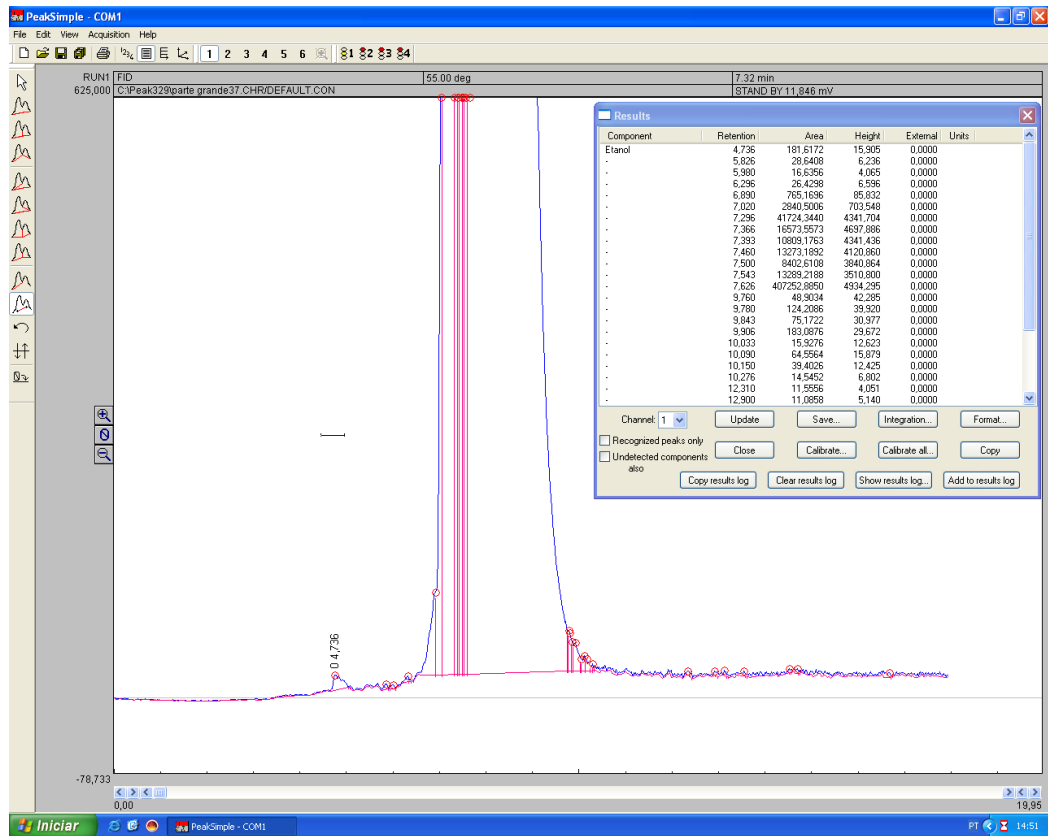


Figura B. 2 - Cromatograma obtido para amostra 3H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 29 de Junho de 2011

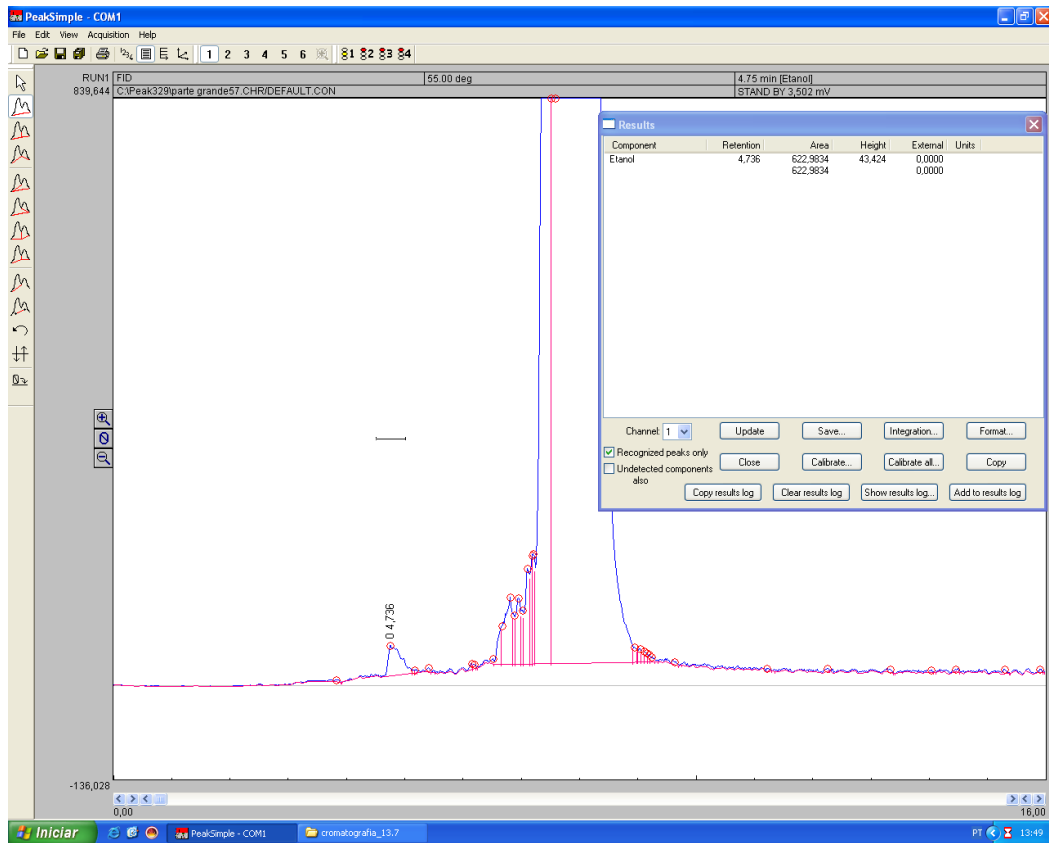


Figura B. 3 - Cromatograma obtido para amostra 21H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 13 de Julho de 2011

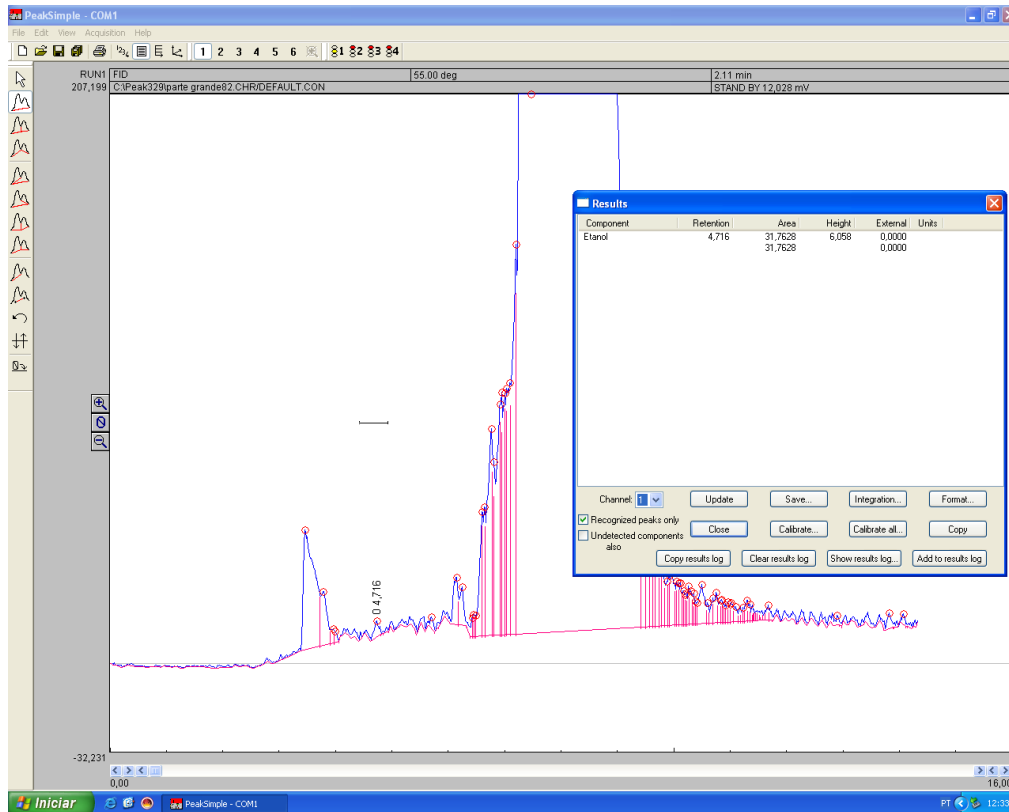


Figura B. 4 - Cromatograma obtido para amostra 48H 1ª réplica relativamente à fermentação do dia 26 de Julho de 2011

C – Curvas de Calibração

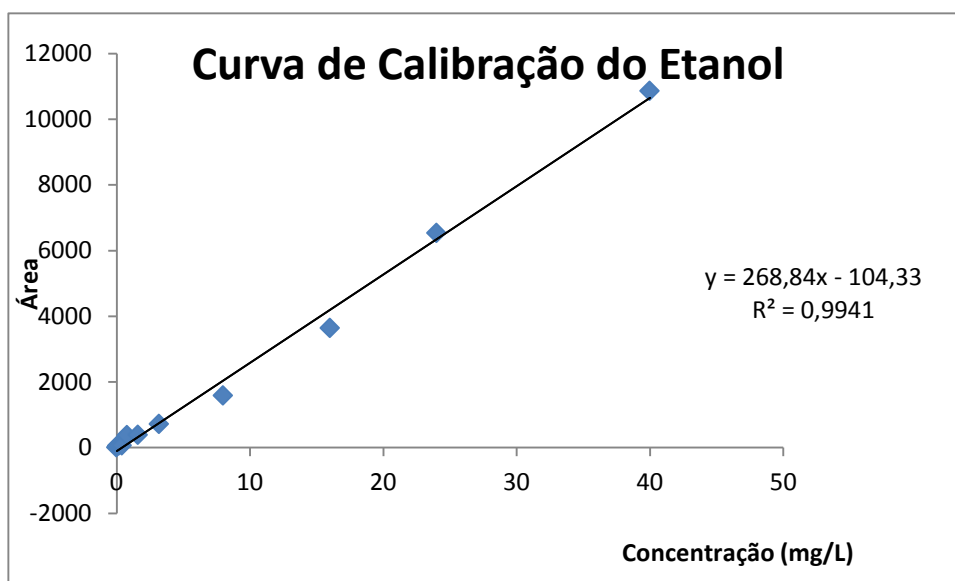


Figura C. 1 – Representação gráfica da curva de calibração do etanol

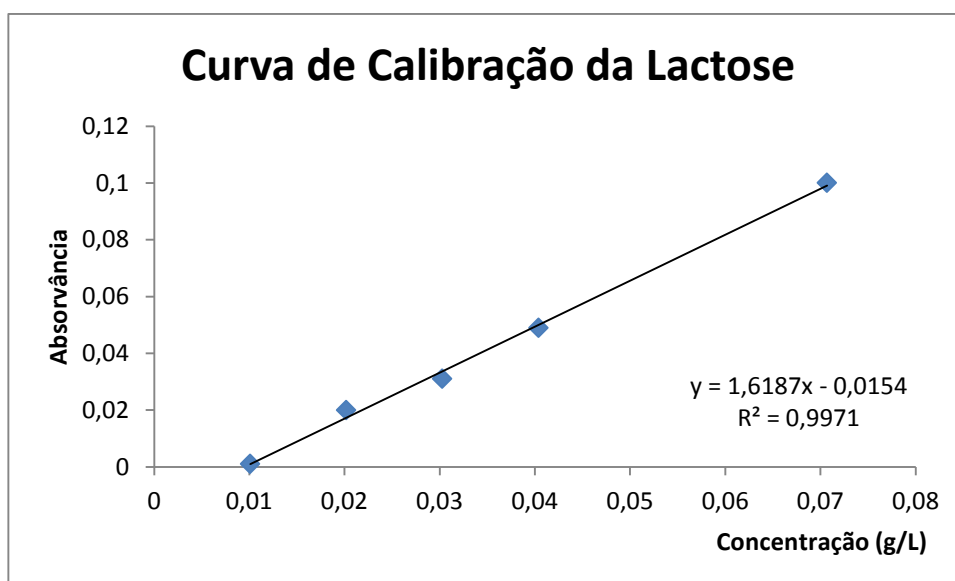


Figura C. 2 – Representação gráfica da curva de calibração da lactose

D - Valores Limite de Emissão do Colector Municipal de Cambres

Os Valores Limite de Emissão de descarga para o Colector Municipal de Cambres são impostos pela Câmara Municipal de Lamego.

Tabela D. 1 - Valores Limite de Emissão para os diferentes parâmetros impostos pela Câmara Municipal de Lamego

Caracterização	Valor Limite de Emissão
pH	5,5 - 9
SST	<1000 mg/L
CQO	≤ 1000 mg O ₂ /L
CBO ₅	≤ 500 mg O ₂ /L

E - Valores Limite de Emissão do Decreto-Lei 236/98

Tabela E. 1 - Valores limites de emissão impostos pelo Decreto-Lei 236/98

ANEXO XVIII
Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (1)
pH (0)	Escala de Sorensen	6,0-9,0 (2)
Temperatura (0)	°C	Aumento de 3°C (3)
CBO ₅ , 20°C (20) (0)	mg/l O ₂	40
CQO (0)	mg/l O ₂	150
SST (0)	mg/l	60
Alumínio	mg/l Al	10
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Manganés total	mg/l Mn	2,0
Cheiro	—	Não detectável na diluição 1:20
Cor (0)	—	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual disponível:		
Livre	mg/l Cl ₂	0,5
Total	mg/l Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fósforo total	mg/l P	10 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Azoto total	mg/l N	15
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Aldeídos	mg/l	1,0
Arsénio total	mg/l As	1,0
Chumbo total	mg/l Pb	1,0
Cádmio total	mg/l Cd	0,2
Crómio total	mg/l Cr	2,0

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE ⁽¹⁾
Crómio hexavalente	mg/l <i>Cr</i> (VI)	0,1
Cobre total	mg/l <i>Cu</i>	1,0
Níquel total	mg/l <i>Ni</i>	2,0
Mercúrio total	mg/l <i>Hg</i>	0,05
Cianetos totais	mg/l <i>CN</i>	0,5
Sulfuretos	mg/l <i>S</i>	1,0
Óleos minerais	mg/l	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/l	2,0 ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

⁽²⁾ O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

⁽³⁾ Temperatura do meio receptor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2.º

⁽⁴⁾ O valor médio diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal.

⁽⁵⁾ Valor relativo à descarga da unidade industrial para a produção de HCH extração de lindano ou, simultaneamente, produção de HCH e extração de lindano.

F - Exemplos de Cálculo

- ✓ Cálculo do caudal do efluente da ETARI

$$Q = \frac{V}{t}$$

$$Q = \frac{40,0}{17} \Leftrightarrow Q = 2,35 \text{ L/s}$$

$$Q = 2,35 \frac{\text{L}}{\text{s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ dia}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ dm}^3} \times \frac{365 \text{ dias}}{1 \text{ ano}} \Leftrightarrow Q = 74.200,85 \text{ m}^3/\text{ano}$$

- ✓ Cálculo dos SST do afluente nas análises efectuadas no dia 16 de Março de 2011

$$SST = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \Leftrightarrow SST = \frac{(39,0563 - 39,0448) \times 1000}{30,0} \Leftrightarrow SST = 0,383 \text{ mg/ml}$$

$$SST = 0,383 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \Leftrightarrow SST = 383 \text{ mg/L}$$

- ✓ Cálculo do Azoto Amoniacal do afluente nas análises efectuadas no dia 16 de Março de 2011

$$N - \text{NH}_3 = \frac{D \times 280}{V} \Leftrightarrow N - \text{NH}_3 = \frac{1,8 \times 280}{100,0} \Leftrightarrow N - \text{NH}_3 = 5,04 \text{ mg/L}$$

- ✓ Cálculo dos Cloretos do efluente nas análises no dia 16 de Março de 2011

$$Cl = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 35450}{100} \times f \Leftrightarrow Cl = \frac{(2,65 - 1,10) \times 0,0141 \times 35450}{100} \times 10 \Leftrightarrow Cl = 77,48 \text{ mg/L}$$

- ✓ Cálculo da concentração dos açúcares redutores na fermentação de soro de queijo no dia 20 de Junho de 2011 na 1ª hora de fermentação, 1ª réplica

$$\text{Açúcar Redutor (g / L)} = \frac{VFelhingA \times 10}{Vtit}$$

$$\text{Açucar Redutor} = \frac{10 \times 10}{1,1} \Leftrightarrow \text{Açucar Redutor} = 90,91 \text{ g / L}$$

- ✓ Cálculo da concentração de etanol na fermentação de soro de queijo no dia 20 de Junho de 2011 na 1ª hora

$$y = 268,84x - 104,33$$

$$\text{Concentração do Balão} = \frac{\text{Area Média} + 104,33}{268,84}$$

$$\text{Concentração do Balão} = \frac{5,775 + 104,33}{268,84} \Leftrightarrow \text{Concentração do Balão} = 0,410$$

$$\text{Concentração de Etanol} = \frac{\text{Concentração do Balão} \times \text{Volume Balão}}{Vtoma}$$

$$\text{Concentração de Etanol} = \frac{0,410 \times 10}{0,5} \Leftrightarrow \text{Concentração de Etanol} = 8,191$$

- ✓ Cálculo da concentração da percentagem de gordura existente no soro de queijo no dia 2 de Junho de 2011

$$\% \text{ Gordura} = \frac{(m2 - m1)}{mtoma} \times 100$$

$$\% \text{ Gordura} = \frac{(104,7925 - 104,7351)}{2,6655} \Leftrightarrow \% \text{ Gordura} = 2,15$$

- ✓ Cálculo da concentração da percentagem de humidade existente no soro de queijo no dia 2 de Junho de 2011

$$\% \text{Humidade} = \frac{m_{\text{amostra}} - m_{\text{amostra(após } 05^{\circ}\text{C)}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

$$\% \text{Humidade} = \frac{4,84 - 0,9448}{4,84} \Leftrightarrow \% \text{Humidade} = 80,5$$

- ✓ Cálculo da concentração da percentagem de matéria orgânica existente no soro de queijo no dia 2 de Junho de 2011

$$\% \text{MateriaOrgânica} = \frac{m_{\text{amostra(após } 05^{\circ}\text{C)}} - m_{\text{amostra(após } 50^{\circ}\text{C)}}}{m_{\text{amostra(após } 05^{\circ}\text{C)}}} \times 100$$

$$\% \text{MatériaOrgânica} = \frac{0,9448 - 0,0155}{0,9448} \Leftrightarrow \% \text{MatériaOrgânica} = 98,4$$

- ✓ Cálculo da concentração da percentagem de matéria mineral existente no soro de queijo no dia 2 de Junho de 2011

$$\% \text{MateriaMineral} = 1 - \% \text{MatériaOrgânica}$$

$$\% \text{MatériaMineral} = 1 - 98,4 \Leftrightarrow \% \text{MatériaMineral} = 1,6$$