

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2010.12.22**

(30) Prioridade(s): **2013.04.18 PT 1000029644J**

(43) Data de publicação do pedido: **2012.11.19**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.11.05**
214/2013

(73) Titular(es):

INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA
RUA DE PEDRO SOARES, CAMPUS DO
INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA 7800-295
BEJA

PT

(72) Inventor(es):

MARIA DE FÁTIMA NUNES DE CARVALHO
ANA RITA DA SILVA PRAZERES
FRANCISCO JAVIER RIVAS TOLEDO

PT

PT

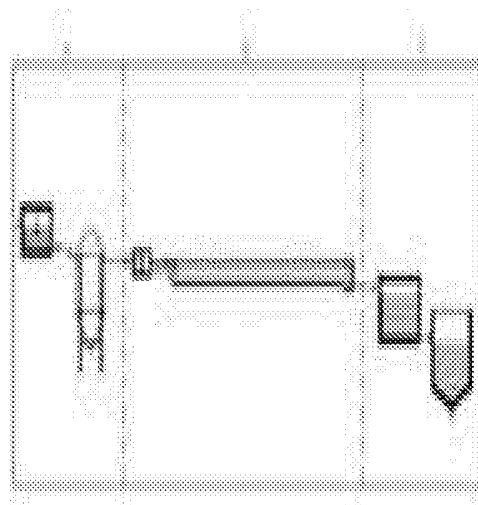
(74) Mandatário:

(54) Epígrafe: **TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE QUEIJO MEDIANTE PROCESSOS EM SÉRIE DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA, NEUTRALIZAÇÃO NATURAL E BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA**

(57) Resumo:

A APLICAÇÃO DE PROCESSOS EM SÉRIE DE CLARIFICAÇÃO (PRECIPITAÇÃO QUÍMICA (PQ) SEGUIDO DE SEDIMENTAÇÃO POR CAMADAS), ESTABILIZAÇÃO NATURAL DE PH, POR CARBONATAÇÃO A PARTIR DO CO₂ DO AR E BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA (BA) CONSTITUEM UMA ALTERNATIVA EFICIENTE, ECONÓMICA E DE FÁCIL APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE QUEIJO (ARIQ), QUER FRESCAS QUER ARMAZENADAS. A ETAPA DE PRECIPITAÇÃO OCORRE PELA ADIÇÃO DE CAL HIDRATADA ATÉ À

OBTENÇÃO DE UM PRECIPITADO ABUNDANTE QUE APRESENTA SEDIMENTAÇÃO POR CAMADAS. A ETAPA DE CLARIFICAÇÃO PERMITE A OBTENÇÃO DE UM EFLUENTE CLARIFICADO E TRANSPARENTE, BIODEGRADÁVEL, COM REDUZIDO TEOR DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO, TURVAÇÃO, FÓSFORO, AZOTO, PROTEÍNAS, ÓLEOS E GORDURAS. O EFLUENTE CLARIFICADO SE COLOCADO AO ABRIGO DO AR É ESTÁVEL E MANTÉM AS SUAS PROPRIEDADES AO LONGO DO TEMPO. QUANDO EXPOSTO AO AR O PH DESCE ATÉ PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE POR REAÇÃO COM O CO₂ DO AR E PRECIPITAÇÃO DE CaCO₃. A ETAPA DE CLARIFICAÇÃO PERMITE A APLICAÇÃO DO PROCESSO DE BA COM REDUÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO (31-74%) E DA CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA (≈100%) BEM COMO SE VERIFICA A SEDIMENTAÇÃO DAS LAMAS POR CAMADAS.



Resumo

Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo Mediante Processos em Série de Precipitação Química, Neutralização Natural e Biodegradação Aeróbia

A aplicação de processos em série de clarificação (Precipitação Química (PQ) seguido de sedimentação por camadas), estabilização natural de pH, por carbonatação a partir do CO_2 do ar e Biodegradação Aeróbia (BA) constituem uma alternativa eficiente, económica e de fácil aplicação no tratamento de águas residuais da indústria de queijo (ARIQ), quer frescas quer armazenadas. A etapa de precipitação ocorre pela adição de cal hidratada até à obtenção de um precipitado abundante que apresenta sedimentação por camadas. A etapa de clarificação permite a obtenção de um efluente clarificado e transparente, biodegradável, com reduzido teor de sólidos em suspensão, turvação, fósforo, azoto, proteínas, óleos e gorduras. O efluente clarificado se colocado ao abrigo do ar é estável e mantém as suas propriedades ao longo do tempo. Quando exposto ao ar o pH desce até próximo da neutralidade por reacção com o CO_2 do ar e precipitação de CaCO_3 . A etapa de clarificação permite a aplicação do processo de BA com redução do tempo de retenção (31-74%) e da contaminação orgânica ($\approx 100\%$) bem como se verifica a sedimentação das lamelas por camadas.

Descrição

Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo Mediante Processos em Série de Precipitação Química, Neutralização Natural e Biodegradação Aeróbia

1. Domínio Técnico da Invenção

O presente invento diz respeito ao desenvolvimento de uma sequência de tratamento para as águas residuais da indústria do queijo (ARIQ), sem necessidade de recurso a prévia diluição do efluente. Este invento é válido quer o efluente seja tratado no dia da sua produção, fresco, ou se encontre armazenado durante meses, figura 1 e 2. Estas águas são caracterizadas por apresentarem pH ácido, valor médio $4,23 \pm 0,11$, elevada carga orgânica de difícil biodegradabilidade, bem como elevada salinidade. A sequência de tratamento inicia-se com uma etapa de pré-tratamento por precipitação química básica na qual é adicionada uma solução de cal hidratada, até atingir um pH entre 10,5 e 13, seguida de sedimentação por camadas, figura 1. Esta etapa de pré-tratamento permite a redução da carga orgânica, turvação, sólidos suspensos totais, óleos e gorduras, azoto kjeldhal, fósforo, proteínas e lactose, bem como a obtenção de sobrenadantes mais propensos à biodegradação aeróbia (lamas activadas), por redução considerável do tempo de retenção hidráulico e pela homogeneização da amostra.

Seguidamente o sobrenadante alcalino, obtido em resultado do pré-tratamento anterior, é exposto à atmosfera onde, ao fim de aproximadamente 4 dias, atinge um pH próximo da neutralidade em virtude das reacções de carbonatação que ocorrem com o CO_2 do ar.

Após neutralização natural do pH, o sobrenadante é sujeito a biodegradação aeróbia, por lamas activadas, num tempo de retenção hidráulico de aproximadamente 1,9 dias.

2. Técnica anterior

Os tratamentos convencionais, utilizados no tratamento de ARIQ, baseiam-se em processos biológicos aeróbios e anaeróbios. Os tratamentos por processos aeróbios são apenas possíveis após diluição do efluente e para tempos de retenção hidráulica (TRH) elevados, maiores do que 8 dias.

A variação da composição do caudal ou da concentração em lactose da ARIQ, tem como consequência a não obtenção de condições de operação estáveis e por isso dissuade as

pequenas e medias empresas de optarem por tratamentos aeróbios.

Adicionalmente, os processos anaeróbios apresentam problemas de flotação de lamas, devido à presença de gorduras, com potencial perda da biomassa microbiana activa.

Por outro lado, o principal hidrato de carbono presente, lactose, é um dos responsáveis pelos elevados valores de matéria orgânica destes efluentes e não pode ser utilizado directamente como fonte de carbono pela maioria dos microrganismos. Assim, torna-se necessário a administração de nutrientes, como sais de amónio.

A principal proteína existente, caseína, é muito resistente à degradação biológica, necessitando de microrganismos específicos.

A patente US005562829A "Process for clarifying milkhouse wastewater" refere-se a remoção de fósforo e sólidos através da adição de cálcio, sob a forma de cal, até pH no intervalo de 9-10. Este processo funciona apenas para relações de SST: fósforo de 1 a 2:1. Relações diferentes exigem a diluição do efluente, com remoção prévia de gorduras. Esta patente reporta-se a uma matriz diferente pois a sua aplicação reside em água residuais resultantes da lavagem de tubagens da indústria de leite, que apresenta pH neutro e com um objectivo muito mais restrito, o da remoção de fósforo.

A patente US 4956093 "Wastewater Treatment Process" utiliza a cal no ajustamento do pH (9 ou preferencialmente a 11-12) para a aplicação de sulfato de alumínio ou cloreto férrico no pré - tratamento da água residual da indústria de lacticínios. A patente refere que a cal é menos eficiente que os dois coagulantes quando usada em efluentes de lacticínios pois tem a tendência a formar floculos de cal não sedimentáveis. O tratamento seguinte é um tratamento que utiliza carvão activado biologicamente activo ou outro material biologicamente activo como pós-tratamento da água residual pré-tratada em condições aeróbias.

A patente US 4400315 "Method to removing phosphate materials from deproteinized cheese whey" usa como material de partida o soro de queijo desproteínizado e correcção do pH a pH 6,5- a 7, com hidróxido de potássio. A adição de hidróxido de cálcio ocorre à temperatura de 150 a 180 °F e tem por objectivo a remoção de fósforo do soro desproteínizado, na forma de fosfato de cálcio.

O artigo " Ayoub, G.M., Merhebi, F., Acra, A., El-Fadel, M. and Koopman, B. "Sewater Bittern for the Treatment of Alkalinized Industrial Effluents". 2000. *Wat. Res.*, 34 (2), pp. 640-656 estuda o tratamento de efluentes de laticínios com recurso à cal, mas com o objectivo de aumentar o pH de 9,06 para 11,4 para permitir a precipitação de floculos de $Mg(OH)_2$, resultantes da adição de 35 mg/l de Mg^{2+} . Refere ainda que a floculação dos efluentes de laticínios alcalinizados apresentava remoção insignificante de Turvação, CQO e SST.

O artigo "Kushwaha, J.P., Sribastava, V.C., Mall, I.D., "Treatment of Dairy Wastewater by Inorganic Coagulants: Parametric and Disposal Studies". 2010. *Wat. Res.*, 44 pp. 5867-5874, usa coagulantes no tratamento de uma solução de leite em pó e refere que o $Ca(OH)_2$ é eficaz na remoção de fósforo total e SST, mas refere que na bibliografia não há registo de estudos que prevejam a remoção de CQO com a cal, por variação de pH.

Os artigos "Hamdani, A., Shennaoui, M., Assobhei, O., Mountadar, M., "Caractérisation et Traitement par coagulation-Décantation d'un effluent de laiterie". 2004. *Lait*, 84 pp. 317-328, e O artigo "Hamdani, A., Mountadar, M., Assobhei, O., "Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water". 2005. *International Journal of Dairy Technology*, 58(29), referem-se a águas residuais de uma indústria de laticínios que apresenta pH 7. A esta água é aplicada coagulação com $Ca(OH)_2$ a pH óptimo de 11. Apesar disto estes autores não estudaram a sedimentação nem se sabe se adicionaram $Ca(OH)_2$ em concentração suficiente para obter uma sedimentação por camadas. Não estudaram a carbonatação natural da água para a obtenção de um sobrenadante neutro nem a afinação final por degradação aeróbia ou o efeito da aplicação da cal na biodegradabilidade do sobrenadante para a posterior aplicação de uma etapa biológica.

A patente 96-1-06-p0045 FSTA "Treatment of dairy effluents with chitosan" refere-se a processos de coagulação aplicados a soro de queijo e leite diluído com água, utilizando o coagulante natural, *chitosan*.

A presente proposta de patente difere na matriz e na combinação de processos, pois aplica-se a água residual da indústria de queijo que se apresenta a um pH médio de $4,23 \pm 0,11$, sem diluição prévia. Esta água pode conter juntamente com as águas de lavagem das instalações e equipamentos de fabrico, soro e soroelho misturados em percentagens diversas, por não haver modo de os valorizar.

Pode ainda conter apenas as águas de lavagem das instalações e equipamentos de fabrico do queijo, pois o soro e o soroelho foram valorizados, por exemplo, como alimento animal. Esta Proposta pretende o tratamento da água residual com vista à sua descarga no meio hídrico ou à sua reutilização, quer no final do tratamento biológico quer após neutralização.

3. Descrição das figuras

Figura 1. Sedimentabilidade das lamas obtidas no processo de PQ.

Figura 2. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água fresca.

Figura 3. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água armazenada.

Figura 4. Biodegradação aeróbia da ARIQ bruta. Condições experimentais a partir do topo: Ensaio 1,2,3 e 4. Símbolos: o CQO; ● CBO; Δ remoção de turvação ($1-T/T_0$); + SSV-SSV_{existente}.

Figura 5. Biodegradação aeróbia do sobrenadante de PQ. Condições experimentais a partir do topo: Ensaio 5,6,7,8 e 9. Símbolos: o CQO; ● CBO; Δ remoção de turvação ($1-T/T_0$); + SSV-SSV_{existente}.

Figura 6. Esquema do processo em série de Precipitação Química Neutralização natural e Biodegradação Aeróbia

4. Descrição pormenorizada da invenção

O presente evento diz respeito à aplicação em série das etapas de precipitação química básica, carbonatação natural e de biodegradação aeróbia no tratamento de águas residuais da indústria de queijo. As vantagens destes processos, em relação aos já existentes são os seguintes:

a) Efeitos benéficos

- A etapa de precipitação química permite remover, com recurso a uma substância de baixo custo e de fácil aplicação, simultaneamente matéria orgânica (50% de CQO e CBO₅- carência química e bioquímica de oxigénio), sólidos suspensos totais-SST (80%), turvação (99,5%), óleos e gorduras (90%), azoto Kjeldahl (55%); fósforo total (97%),

proteínas totais (94%), lactose (76%) num tempo de operação relativamente curto (60 minutos de sedimentação e um minuto de precipitação) sem recurso a etapa de floculação.

- A etapa de precipitação permite ainda a obtenção de um sobrenadante com elevada biodegradabilidade, como demonstra o rácio $DBO_5/DQO = 0,75$;

- A sedimentação do precipitado é uma sedimentação por camadas e ocorre em tempos muito curtos;

- O sobrenadante obtido por precipitação básica é físico-quimicamente estável se armazenado ao abrigo do ar. Quando colocado em contacto com a atmosfera ocorre de imediato a carbonatação natural por reacção com o CO_2 do ar e simultaneamente dá-se a precipitação de $CaCO_3$;

- A etapa de biodegradação aeróbia apresenta resultados de remoção de matéria orgânica muito elevados ($CQO=94\%$ e $CBO_5=96\%$) obtendo-se um efluente com carga orgânica de CQO inferior a 500 mg/l e para um tempo de retenção hidráulico reduzido, comparativamente a aplicação directa de biodegradação aeróbia ao efluente bruto;

- O sobrenadante da biodegradação aeróbia representa um volume de 90% relativamente ao volume inicial de água, num tempo de sedimentação curto, ocorrendo a sedimentação por camadas;

- Os processos em série permitem ainda a eliminação dos odores fortes a ácido butírico característico deste efluente, resultante da precipitação da principal proteína presente (caseína).

- A funcionalidade da sequência de tratamento para as águas frescas permite o seu tratamento diário, impedindo assim a armazenagem e o desenvolvimento de maus cheiros.

b) Aplicação Industrial

O tratamento proposto permite a utilização de processos biológicos em pequenas e médias empresas da indústria do queijo, pela aplicação de um pré-tratamento de fácil manuseamento e baixo custo, 3,8- 5,0 g de cal/litro de água a tratar - dependendo do pH inicial da água. Após a sequência de tratamentos a água poderá ser descarregada num colector municipal, sofrer processos de afinação para posterior descarga no meio hídrico ou reutilizar-se. A redução do tempo de retenção hidráulica e a neutralização natural da água, por carbonatação natural, minimiza os custos de exploração do processo de biodegradação aeróbia.

- As características físico-químicas do sobrenadante da precipitação química após neutralização permitem a sua reutilização na agricultura.

5. Produção da água residual da Indústria de queijo (ARIQ).

O processo de fabricação de queijo implica procedimentos gerais que são comuns à maioria dos queijos e que se resumem nas seguintes etapas básicas: O leite destinado à fabricação do queijo é armazenado a baixa temperatura em cubas de aço inoxidável. Este leite é enviado para coagulação por adição de coalho microbiano ou vegetal. Depois de um determinado tempo, o leite fermentado forma a coalhada que é cortada e exprimida resultando o produto comercial-queijo e o subproduto-soro, que apresenta elevado valor nutricional. Este soro é submetido à produção de requeijão, onde resulta o sorelho, que juntamente com a água de lavagem das instalações, das cubas de armazenagem e produção, forma a ARIQ. A produção de ARIQ depende da quantidade de leite processado diariamente, sendo produzida em média 5 L de água residual por cada litro de leite processado.

A ARIQ constitui um contaminante orgânico com impacto ambiental negativo, devido ao elevado valor de carência química e bioquímica de oxigénio. Adicionalmente, produzem-se grandes volumes deste efluente em todo o mundo e cerca de metade do volume produzido é descarregado incontavelmente em rios, lagos e solos. Os requisitos legais não permitem a sua descarga em colector municipal, nem no meio hídrico sem um tratamento adequado.

A ARIQ é normalmente armazenada em lagoas impermeabilizadas ou fossas sépticas, com formação de espumas e crostas superficiais devido ao elevado conteúdo de óleos e gorduras, impossibilitando as trocas gasosas. A ausência de oxigénio leva à conversão da lactose a ácido láctico. Consequentemente, o baixo pH resultante conduz à precipitação da caseína, com libertação de fortes odores a ácido butírico durante a decomposição da caseína.

Estes odores fortes constituem um problema de saúde pública, uma vez que atraem insectos que constituem veículos transmissores de doenças.

Além disso, apresenta um elevado teor de sólidos em suspensão e biogénicos. De acrescentar ainda os níveis de fósforo e azoto responsáveis pela eutrofização dos meios receptores, em particular lagos e rios lentos.

O tratamento das ARIQ converteu-se num problema cada vez mais importante devido aos estritos requisitos legais. A existência de elevado número de pequenas e médias empresas em localidades serranas desprovidas de saneamento básico e de meios hídricos de descarga, fazem do tratamento deste efluente um desafio ao desenvolvimento de tecnologias eficazes de fácil aplicação e de baixo custo e capazes de obter um efluente com características compatíveis com a sua reutilização, principalmente na agricultura, dado o seu teor em compostos de P e N.

a. Caracterização da água residual

A tabela 1 mostra a caracterização físico-química da ARIQ. A água residual em estudo apresenta características ácidas e elevado conteúdo salino, em consequência do tipo de soro produzido (soro ácido) e da adição de cloreto de sódio durante a fabricação de queijo (cerca de 1,25 g por cada litro de leite processado).

As condições anóxicas (valores de potencial redox negativos) devem-se ao elevado teor de óleos e gorduras, responsáveis pela formação de crostas superficiais nas lagoas de armazenamento. Este efeito é responsável pelos reduzidos teores de lactose e proteínas totais presentes.

A elevada biodegradabilidade, monitorizada pela relação CBO_5/CQO é compatível com a aplicação de processos biológicos.

Como se pode constatar as ARIQ apresentam-se altamente contaminadas e necessitam de tecnologias capazes de eficácias de eliminação de matéria orgânica superiores a 99% para descarga no meio receptor. A água residual apresenta valores superiores aos limites de descarga constantes na normativa portuguesa, *Decreto-Lei n° 236/98*, em todos parâmetros determinados, com excepção do fósforo total.

Tabela 1. Caracterização da ARIQ.

Parâmetro	Expressão de resultados	Intervalo	Valor médio
pH	Escala Sorensen	4,01-4,55	4,23±0,11
Potencial redox	mV	-436,5-148,6	5,8±169,1
Temperatura	° C	10-15	12±1
Condutividade	mS/cm	11,25-13,47	12,39±1,11
CQO	mg O ₂ /L	8838-25583	13494±4270
CBO ₅ pH=7,0	mg O ₂ /L	10000-12500	11686±962
CBO ₅ pH=natural	mg O ₂ /L	2350-8400	6342±2351
CBO ₂₀ pH=natural	mg O ₂ /L	1200-12400	9520±4692
CBO ₅ /CQO pH=7,0	-	0,79-1,17	1,05±0,16
DBO ₅ /DQO pH=natural	-	0,31-0,41	0,38±0,05
Turvação	NTU	1331,0-2003,7	1556,9±219,2
ST (Sólidos totais)	mg/L	7016-8348	7910±613
SST	mg/L	1628-4780	3317±1269
SDT (Sólidos dissolvidos totais)	mg/L	4256-4850	4729±264
Cloretos	mg/L	2119-2838	2501±248
Óleos e gorduras	mg/L de solúveis em éter	1830-3758	2489±711
Azoto Kjeldahl	mg/L N-Kj	309,9-355,5	323,7±18,4
Azoto amoniacal	mg/L N-NH ₃	51,9-70,5	62,9±7,3
Fósforo total	mg P/L	6,6-7,2	6,9±0,3
Proteínas totais	µg/L	938-947	943±6,36
Lactose	mg/L	178-182	180±2,83
Odor	Diluição	-	1/5000

6.1. Processos em série de Precipitação Química básica (PQ) e Biodegradação Aeróbia (BA)

6.1.1. Processos de Precipitação química básica

Os ensaios de PQ foram realizados em copos de *jar-test* de 1 L de capacidade e um volume de amostra de 800 mL com agitação constante a 200 rpm durante 1 minuto. A adição de uma solução de cal hidratada de concentração 200 g/L, ocorreu até à obtenção de pH no intervalo compreendido entre 10,5-13,0.

A subida de pH por adição de cal hidratada à ARIQ leva à formação de espécies insolúveis (carbonato de cálcio, carbonato e hidróxido de magnésio e fosfatos), que aprisionam e arrastam as partículas em suspensão e coloidais, aumentando a sua densidade e a consequente sedimentação por camadas e por acção da gravidade, decorrido um intervalo de tempo curto, ver figura 1. Além disso, visualmente observa-se a obtenção de um sobrenadante clarificado e transparente, contrariamente a cor branca esverdeada apresentada por este tipo de efluente.

A selecção das condições óptimas foi determinada por monitorização dos seguintes parâmetros: carga orgânica, avaliada por CQO e CBO₅, pH, potencial redox, turvação e sólidos suspensos totais.

A aplicação do processo de precipitação no intervalo de pH estudado permitiu remoção de carga orgânica, para o parâmetro de CQO entre 13-46% e CBO₅ entre 50-95%. Em relação à clarificação, obteve-se remoção de turvação entre 99-100% e para os sólidos suspensos totais valores no intervalo de 76-87%. O pH próximo de 11,50 maximiza a eliminação dos parâmetros estudados e a obtenção de sedimentação por camadas como mostra o gráfico da figura 3. As quantidades de cal necessárias para a obtenção do pH óptimo variam de 3,8 a 5,0 g/L, dependendo do pH inicial da água.

Figura 1. Sedimentabilidade das lamas obtidas no processo de PQ.

6.1.1.1. Caracterização do sobrenadante obtido no processo de PQ

Para a caracterização do sobrenadante do processo de precipitação conduziu-se uma série de ensaios nas condições de operação óptimas encontrados no ponto 3.2.1. e procedeu-se à avaliação dos valores médios de remoção de matéria

orgânica (50% de CQO e CBO₅), sólidos suspensos totais (80%), turvação (99,5%), óleos e gorduras (90%), azoto Kjeldahl (55%); fósforo total (97%), proteínas totais (94%), lactose (76%) num tempo de operação relativamente curto (60 minutos de sedimentação e um minuto de precipitação). Na tabela 2 apresenta-se a caracterização do sobrenadante obtido.

Tabela 2. Caracterização do sobrenadante obtido no processo de PQ.

Parâmetro	Expressão de resultados	Intervalo	Media	%remoção média
pH	Escala Sorensen	11,68-11,69	12,51±0,01	-
Potencial redox	mV	-250,7-(-145,1)	-197,9±74,7	55
Condutividade	mS/cm	13,48-13,49	13,49±0,01	-9
CQO	mg O ₂ /L	8667-9250	9025±314	51
CBO ₅ pH=7,0	mg O ₂ /L	6400-6900	6650±354	43
CBO/CQO pH=7,0	-	0,74-0,75	0,75±0,01	29
Turvação	NTU	4,1-10,3	6,6±3,2	99,5
ST	mg/L	11136-11244	11190±76	-59
SST	mg/L	310-336	323±18	80
SDT	mg/L	8940-9228	9084±204	-113
Cloretos	mg/L	2395-2395	2395±0	0,5
Óleos e gorduras	mg/L de solúveis em éter	108-510	309±284	90
Azoto Kjeldahl	mg/L N-Kj	150,8-153,5	152,2±2,0	55
Azoto amoniacal	mg/L N-NH ₃	57,4-58,8	58,1±1,0	-3
Fósforo total	mg P/L	0,2-0,2	0,2±0,0	97
Proteínas totais	µg/L	56-65	61±6	94
Lactose	mg/L	40-45	43±3	76

6.1.1.2. Recarbonatação natural da água pré-tratada

O sobrenadante obtido por precipitação química se armazenado ao abrigo do ar mantém-se físico-quimicamente estável ao longo do tempo. No entanto, se exposto à atmosfera ocorre de imediato a carbonatação natural, observando-se o abaixamento gradual do pH e a simultânea precipitação de CaCO₃ até se estabelecer o equilíbrio entre

o precipitado e a solução. Durante este processo a concentração de matéria orgânica permanece praticamente inalterada. A carbonatação natural permite também obter um efluente com menor condutividade que o efluente inicial, principalmente devido ao abaixamento da concentração de cálcio na solução. Os resultados obtidos encontram-se resumidos nos gráficos seguintes:

Figura 2. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água fresca.

Figura 3. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água armazenada.

6.1.1.3. Biodegradação Aeróbia

Os ensaios de BA foram conduzidos de modo descontínuo em relação ao circuito de água e de modo contínuo para o fluxo de ar (40 L/h), para um determinado volume (2 L) em agitação contínua. Os microrganismos adicionados foram procedentes de um sistema de lamas activadas de uma estação de tratamento de águas residuais domésticas e submetidos a aclimação durante 4-5 dias. Realizaram-se ensaios de BA com variação da concentração inicial de microrganismos adicionados, avaliada por determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV). A eliminação da contaminação orgânica foi monitorizada pelos principais indicadores: CQO, CBO, relação CBO₅/CQO, turvação, etc. Os ensaios de BA da água residual bruta e pré-tratada por PQ foram conduzidos para diferentes rácios de substrato inicial (CQO): biomassa (SSV).

a) Biodegradação aeróbia da água bruta

A figura 4 mostra os resultados obtidos quando a água residual bruta neutralizada naturalmente é tratada por BA.

Os parâmetros indicadores de contaminação orgânica (CQO e CBO₅) apresentam comportamento similar, indicativo da elevada biodegradabilidade da ARIQ. A matéria orgânica sofre redução entre 93-100%. Nos vários ensaios observa-se a distinção entre duas fases distintas: síntese e respiração endógena.

Na primeira fase os parâmetros indicadores de contaminação orgânica apresentam um decaimento linear para valores no intervalo compreendido 90-95% e tempo de retenção hidráulica aproximadamente de 100-150 horas, dependendo das condições de operação.

No final do processo de BA verifica-se acumulação de material inerte e os valores de matéria orgânica permanecem constantes (fase de respiração endógena) para tempos de retenção hidráulica de 125-200 horas, dependendo das condições de operação. A remoção de turvação aumenta ao longo do processo de BA, verificando eficiências de eliminação de 97-99% no final do processo.

Tabela 4. Caracterização do Sobrenadante da Biodegradação aeróbia da ARIQ^a

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
SSV _{adicionados} =SSV ₀ -SSV _{existente} (mg/L) (T= 0 horas)	1194	1896	6874	3362
SSV _{existente} (mg/L) (T= 0 horas)	2086	1220	1636	3166
Tempo do processo (h) ^b	191	191	181	307
Temperatura (°C)	16,6	18,9	16,7	17,1
pH	9,26 (-26%)	9,23 (-8%)	8,61 (-13%)	9,34 (-23%)
Condutividade (mS/cm)	14,34 (-21%)	12,69 (-12%)	11,01 (4%)	21,5 (-31%)
Potencial redox (mV)	5,4 (91%)	40,0 (107%)	46,3 (-197%)	-33,4 (88%)
CQO (mg/L de O ₂)	772 (93%)	258 (97%)	463 (95%)	1196 (91%)
CBO (mg/L de O ₂)	300 (97%)	0 (100%)	300 (94%)	500 (96%)
Turvação (NTU)	12,4 (98%)	11,0 (99%)	11,1 (97%)	15,6 (97%)
SST (mg/L)	3642 (10%)	486 (89%)	10592 (9%)	11554 (-37%)
SSV (mg/L)	2708 (17%)	212 (93%)	7660 (10%)	7846 (-20%)
Volume de lama formada (mL/L) ^c	290 (-480)	45 (-125%)	965 (-286%)	980 (-444%)
Volume de lama centrifugada (mL/L) ^c	40 (20%)	40 (-100%)	100 (17%)	130 (-160%)
Velocidade de consumo de substrato (h⁻¹)	0,006	0,0087	0,0072	0,003
Velocidade de sedimentação das lamadas^d (cm/min)	1,085	8,604	0,015	0,024

^aValor obtido no tempo de processo considerado como óptimo^b e percentagem de remoção em parêntesis. ^cTempo de sedimentação de 30 minutos. ^d Determinação no final do processo.

A caracterização do sobrenadante obtido na BA encontra-se na tabela 4. O tempo de retenção hidráulico óptimo depende das condições de operação, mantendo-se similar, quando ocorre variação da concentração de biomassa (ensaio 1,2 e 3). Contrariamente, mantendo-se a concentração de biomassa similar e aumentando a concentração de substrato (23%), verifica-se aumento do TRH (38%) (ensaio 4).

Figura 4. Biodegradação aeróbia da ARIQ bruta. Condições experimentais a partir do topo: Ensaio 1,2,3 e 4. Símbolos: o CQO; ● CBO; Δ remoção de turvação (1-T/T₀); + SSV-SSV_{existente}.

De salientar que a velocidade de consumo de substrato é superior para concentrações de biomassa aproximadamente de

2,0 g/L e sofre reduções de 31% e 66% quando a concentração da biomassa é reduzida para cerca de metade e a concentração de substrato é aumentada em 23%, respectivamente.

As lamas resultantes da BA apresentam sedimentação por camadas, sendo a velocidade de sedimentação máxima para concentrações de biomassa de aproximadamente 2,0 g/L e mínima para concentrações 7,0 g/L. Este último efeito deve-se a formação de fenômenos de bulking (75-106 mL/L).

b) Biodegradação aeróbia do sobrenadante do processo de PQ

Na figura 5 apresentam-se os resultados obtidos no processo de BA do sobrenadante de PQ, inferindo-se que a ARIQ pré-tratada com cal hidratada contém matéria orgânica mais propensa à biodegradação que o efluente bruto. A fase de síntese e de respiração endógena é reduzida para valores de TRH de 30-90 horas e 30-120 horas, respectivamente. O tempo ótimo de retenção hidráulico sofre reduções entre 31-74%, dependendo das condições de operação.

A velocidade de consumo de substrato pela biomassa é aproximadamente 4 vezes superior para concentrações de biomassa no intervalo compreendido entre 2,3-5,8. As lamas apresentam sedimentação por camadas e a velocidade de sedimentação é superior comparativamente as lamas de BA do efluente bruto. Além disso, o volume de lamas é reduzido em cerca de 62% (70 mL/L) para concentrações de biomassa aproximadamente de 2,0 g/L quando a ARIQ é pré-tratada por PQ.

O CQO residual atinge menores valores (<500 mg/L). A caracterização do sobrenadante obtido na biodegradação aeróbia encontra-se na tabela 5. A figura 6 esquematiza a sequência de etapas do Processo.

Tabela 5. Caracterização do Sobrenadante do processo em série PQ e BA^a

Parâmetro	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
SSV _{adicionados} =SSV ₀ -SSV _e (mg/L) (T=0 horas)	1198	2348	2680	5814	2546
SSV _{existente} (mg/L) (T=0 horas)	164	-	34	208	-
Tempo do processo (h)	96	50	46	125	118
Temperatura (°C)	19,6	27,4	14,8	19,5	16,9
pH	8,50 (-20%)	7,93 (-4%)	8,43 (-9%)	8,71 (-12%)	8,43 (-14%)
Condutividade (mS/cm)	10,18 (10%)	11,25 (17%)	10,98 (18%)	9,60 (11%)	14,73 (16%)
Potencial redox (mV)	47,9 (134%)	38,1 (112%)	87,5 (140%)	73,8 (131%)	50,9 (1%)
CQO (mg/L de O ₂)	372 (96%)	331 (94%)	287 (95%)	188 (97%)	496 (95%)
CBO (mg/L de O ₂)	100 (99%)	500 (90%)	500 (94%)	300 (94%)	600 (95%)
Turvação (NTU)	1,7 (89%)	11,4 (67%)	7,1 (74%)	9,6 (70%)	4,7 (95%)
SST (mg/L)	4534 (-148%)	5202 (-51%)	6908 (-76%)	8394 (2%)	6662 (-92%)
SSV (mg/L)	2564 (-88%)	2802 (-19%)	3870 (-43%)	5956 (1%)	3132 (-23%)
Volume de lama formada (mL/L) ^c	200 (-122%)	135 (-59%)	360 (-167%)	950 (-138%)	260 (-33%)
Volume de lama centrifugada (mL/L) ^c	40 (-300%)	55 (-5%)	40 (20%)	100 (-5%)	50 (-43%)
Velocidade de consumo de substrato (h ⁻¹)	0,0124	0,0349	0,0343	0,0101	0,0123
Velocidade de sedimentação das lamas ^d (cm/min)	5,238	10,637	1,692	0,089	2,234

^aValor obtido no tempo de processo considerado como óptimo^b e percentagem de remoção em parêntesis (relativamente ao efluente após PQ). ^cTempo de sedimentação de 30 minutos. ^dDeterminação no final do processo.

Figura 5. Biodegradação aeróbia do sobrenadante de PQ. Condições experimentais a partir do topo: Ensaio 5,6,7,8 e 9. Símbolos: ○ CQO; ● CBO; Δ remoção de turvação (1-T/T₀); + SSV-SSV_{existente}.

Figura 6. Esquema do processo em série de Precipitação Química Neutralização Natural e Biodegradação Aeróbia.

Beja, 07 de Junho de 2013

Reivindicações

1) Processo de tratamento de águas residuais da Indústria de Queijo, caracterizado por:

a) Precipitação química básica imediata através da adição de uma solução concentrada de cal hidratada, 200g/L, para a obtenção de um pH na gama de 10,5 a 13, numa única etapa, à água residual da indústria de queijo, em agitação a 200 rpm;

b) Sedimentação por camadas do precipitado obtido em 1)a) num tempo de uma hora;

c) Exposição do sobrenadante obtido em 1)b) ao ar para a realização da reacção de carbonatação com o CO₂ do ar e precipitação do CaCO₃ formado;

d) Aplicação de lamas activadas ao efluente biodegradável obtido em 1)c);

e) Sedimentação por camadas das lamas obtidas em 1)d).

2. Processo de Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se obter precipitação máxima a pH de 11,5.

3. Processo de Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser aplicado a efluente armazenado ou produzido no próprio dia.

4. Processo de Tratamento de Águas Residuais da Indústria de queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por produzir um sobrenadante com elevado índice de Biodegradabilidade, CBO₅/CQO = 0,74-0,75 e com necessidade de baixo tempo de processo aeróbio, 46-125 horas.

06 de Junho de 2013

Desenhos

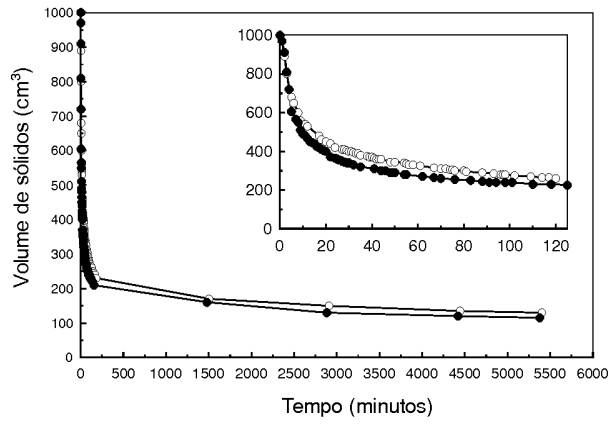


Figura 1.

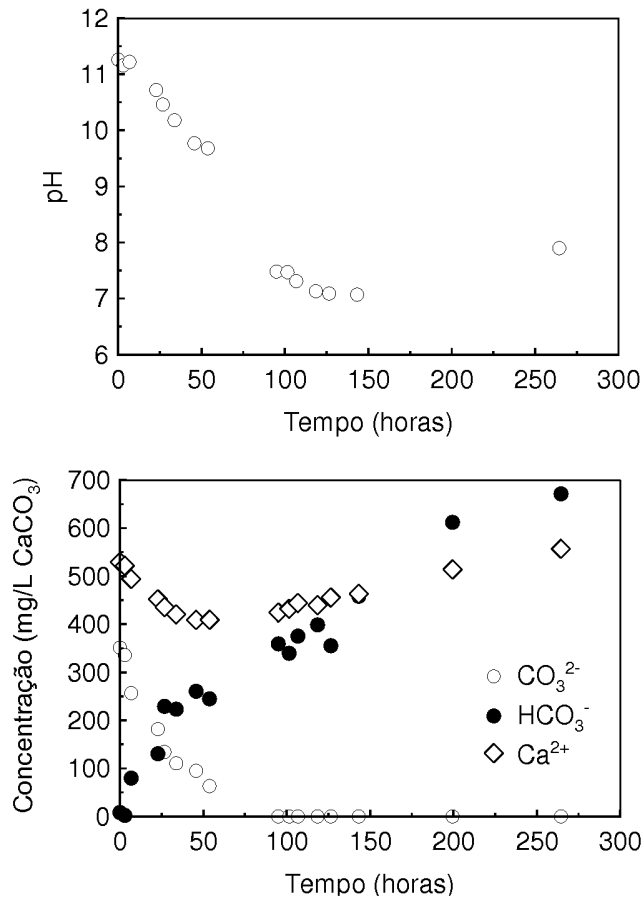


Figura 2.

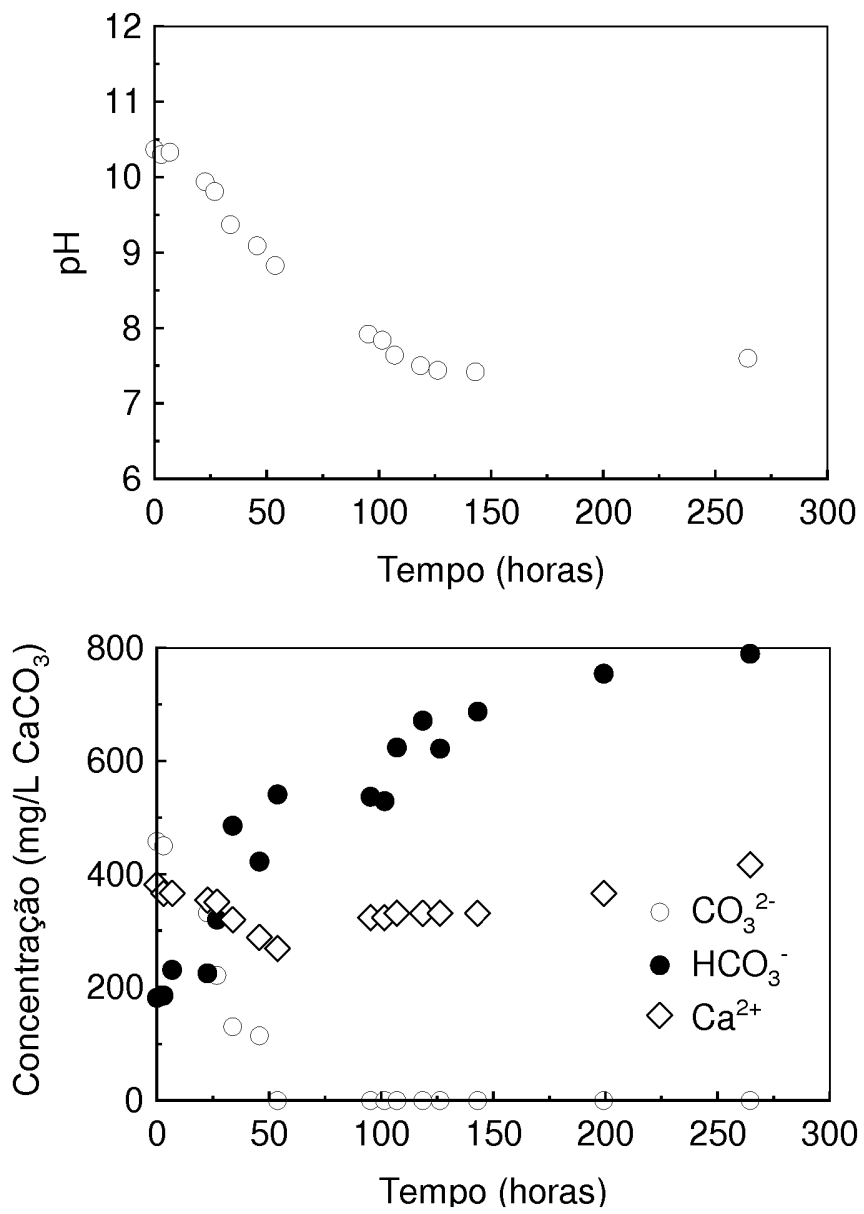


Figura 3.

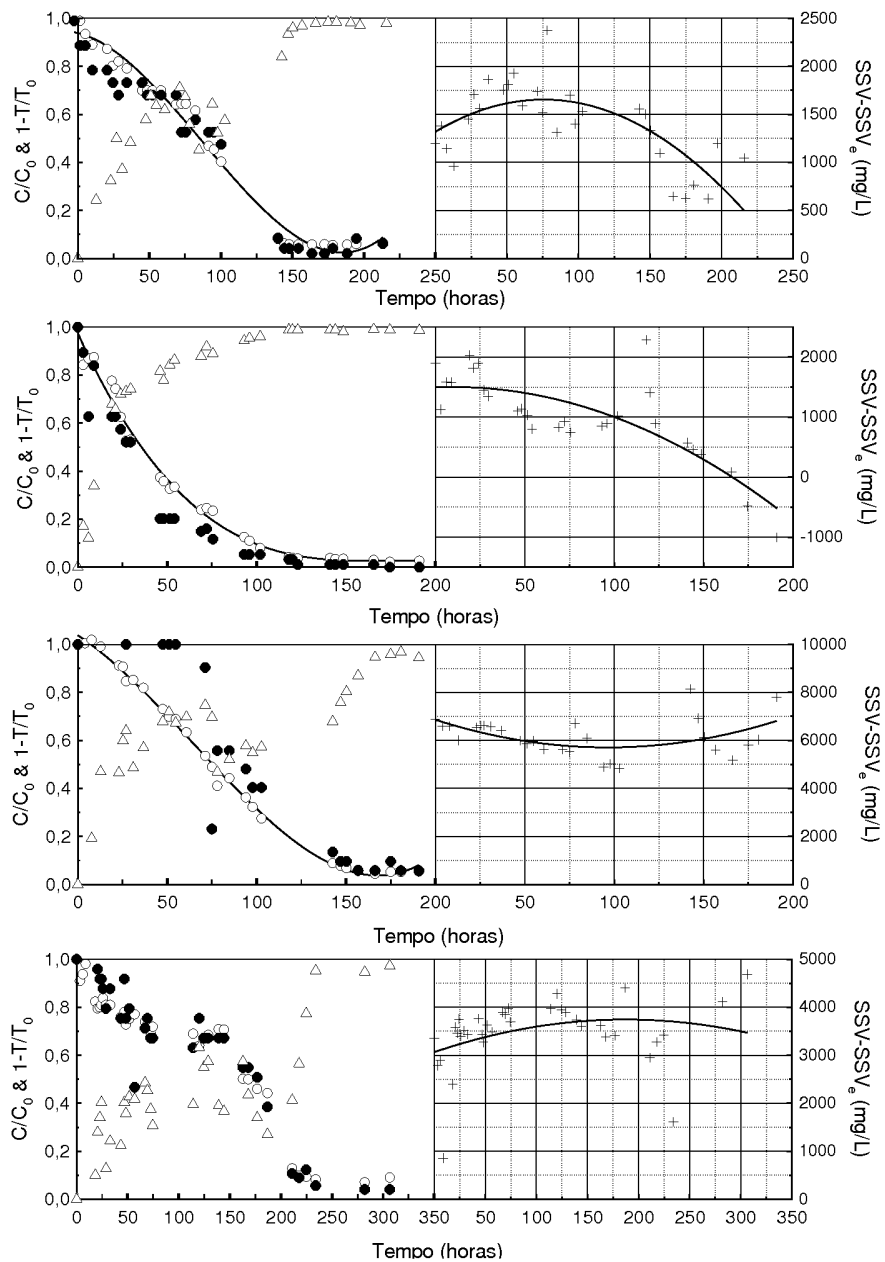


Figura 4.

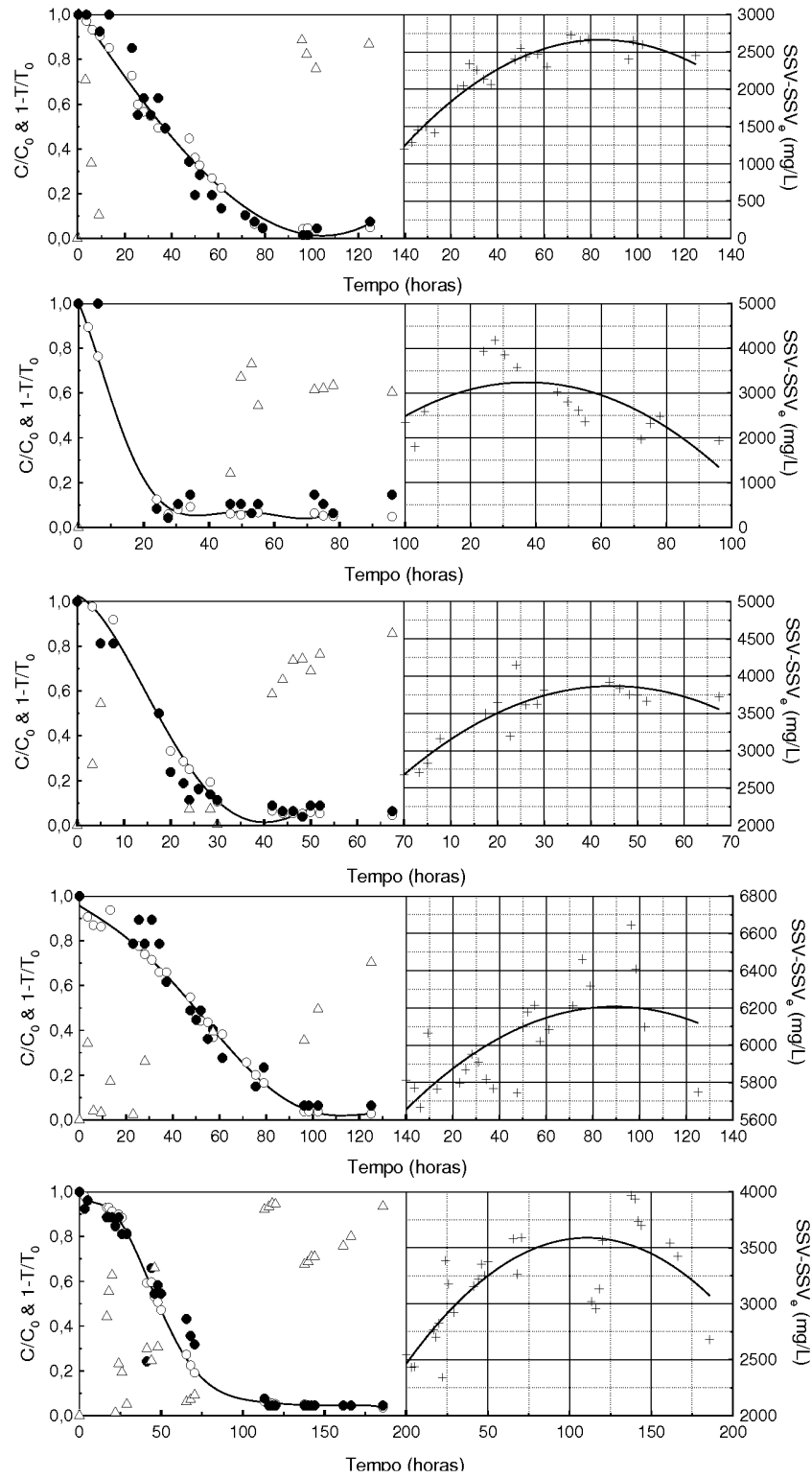


Figura 5.

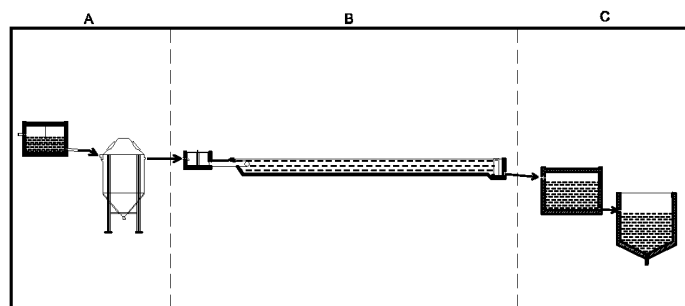


Figura 6.