

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Pedro Victor Guerra da Silva Sansoldo

Biovalorização de resíduos da indústria de sorvetes

Rio de Janeiro
2019

Pedro Victor Guerra da Silva Sansoldo

**Biovalorização de resíduos
da indústria de sorvetes**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadoras: Denise Maria Guimarães Freire (IQ-UFRJ) e Magali Christe Cammarota (EQ-UFRJ)

Rio de Janeiro

2019

RESUMO

Sansoldo, Pedro Victor Guerra da Silva Sansoldo. **Biovalorização de resíduos da indústria de sorvetes**. Rio de Janeiro, 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

O resíduo de sorvete é composto integralmente pela mistura descongelada de sorvete *in natura*. Ele apresenta consistência viscosa, elevada concentração de gordura e elevado teor energético, características que o tornam um forte candidato à biovalorização. Por outro lado, a biodigestão anaeróbia é um método consolidado e economicamente vantajoso para o tratamento de efluentes e resíduos de alta carga orgânica por gerar como subproduto o biogás, porém é fortemente inibida pela presença de lipídeos. Tendo em vista viabilizar a digestão anaeróbia da matéria orgânica do resíduo de sorvete, neste trabalho foi realizada a separação de seu conteúdo de gordura por meio de sua diluição com efluente aquoso não-tratado e acidificação a $\text{pH} = 1,0$ com HNO_3 . A fase aquosa dele resultante foi utilizada como substrato em ensaios de biodigestão anaeróbia a 30°C com razão Inóculo/Substrato = 2 e $\text{pH} = 7$. A metodologia proposta foi capaz de extrair 70,6% da DQO_s do resíduo para a fase aquosa, porém o conteúdo de óleos e graxas nela restante (4735 mg/L, equivalente a 9,4% do total) foi ainda muito acima do limite a partir do qual a metanogênese é inibida (500 mg/L). A produção de biogás da digestão anaeróbia se estabilizou em cerca de 10 dias e apresentou elevada remoção de demanda química de oxigênio solúvel (DQO_s) (97,8%), indicando que a matéria orgânica extraída no processo é altamente biodegradável. Por outro lado, a produção específica de metano e a eficiência de conversão de DQO a metano (78,7 mL de CH_4/g DQO removida e 23,8%, respectivamente) foram muito baixas devido à inibição competitiva pela presença de nitrato no meio. Conclui-se que, apesar da metodologia de separação proposta necessitar de aprimoramento, estima-se que esse resíduo apresenta elevado potencial para a cogeração de energia elétrica (25,48 kWh/semana) por meio da produção de metano.

RECONHECIMENTO

Dedico este trabalho a todas as almas encarnadas e desencarnadas que me auxiliaram, instruíram e guiaram com paciência, compreensão e compaixão durante a longa, atribulada e luminosa jornada rumo à graduação. Se essa vitória é minha, reconheço que é tanto mais sua.

Agradeço ao Pai, ao Filho e ao Espírito Santo por absolutamente tudo.

Aos meus pais Maria Elizabeth Guerra Moreira da Silva e Leandro Sansoldo e ao meu irmão João Rafael Guerra da Silva Sansoldo pelo amor e suporte incondicionais frente às (por vezes curiosas, por vezes tenebrosas) adversidades que enfrentei pelo caminho, e por serem exemplos de coragem e superação a serem seguidos.

A ambas às minhas famílias Guerra e Sansoldo por terem me oferecido todo o vasto apoio, incentivo e suporte dos quais precisei para chegar até aqui (com alguns arranhões).

Às minhas orientadoras Denise Maria Guimarães Freire e Magali Christe Cammarota pelo aconselhamento, dedicação e paciência excepcionais das quais tive de dispor a fim de que este trabalho fosse realizado.

À pseudo-confraria do LTA por ter me recebido de forma tão (hilária) acolhedora, por ter me ajudado operacional e tecnicamente em tantas etapas desse trabalho e por todos os litros de café dos quais pude desfrutar em sua amável companhia.

A todos os meus amigos do IQ e de outros cantos pelas incríveis aventuras, e momentos felizes que vivi na Universidade Federal do Rio de Janeiro. Vocês fizeram valer a pena. Muitíssimo obrigado!

*Quem pratica a verdade aproxima-se da luz,
a fim de que suas obras sejam manifestas,
porque feitas em Deus.*

*Jesus Cristo
(João 3:21)*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
1.1 INTRODUÇÃO	11
1.2 OBJETIVOS	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. MATÉRIAS-PRIMAS E COMPOSIÇÃO DO SORVETE	15
2.2 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE SORVETE	18
2.3 RESÍDUOS, EFLUENTES E CONSUMO DE ÁGUA NA PRODUÇÃO DE SORVETES	21
2.4 SOLUÇÕES COMUNS PARA O TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS E EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE SORVETES	24
2.4.1 Métodos físicos	25
2.4.2 Métodos Físico-químicos	26
2.4.3 Tratamento biológico	27
2.5 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	30
2.5.1. Microbiologia e bioquímica da biodigestão anaeróbia	30
2.5.2 Composição do biogás e eficiência da biodigestão anaeróbia	33
2.5.3 Fatores de influência na biodigestão anaeróbia	35
2.5.3.1 Macro e micronutrientes	35
2.5.3.2 Temperatura	36
2.5.3.3 pH	37
2.5.3.4 Inibidores e tóxicos	37
2.5.3.5 Ácidos graxos de cadeia (AGCL)	39
2.6 SEPARAÇÃO DE EMULSÕES	41
2.6.1 Flotação e sedimentação	42
2.6.2 Coagulação e floculação	43
2.6.3 Coalescência	48
2.6.4 Estratégias de separação	49
3 METODOLOGIA	52
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	53
3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	53
3.3 AMOSTRAGEM DO RESÍDUO E DO EFLUENTE	54

3.4 TESTES DE SEPARAÇÃO	55
3.4.1 Testes de 1 a 12	57
3.4.2 Testes de 13 a 24	58
3.5 ENSAIOS DE SEPARAÇÃO	59
3.6 SEPARAÇÃO, FRACIONAMENTO E ARMAZENAGEM	60
3.7 ENSAIOS DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA FASE AQUOSA	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E DO RESÍDUO DE SORVETE	64
4.2 TESTES DE SEPARAÇÃO DA GORDURA DO RESÍDUO	65
4.3 ENSAIOS DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA FASE AQUOSA	71
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
5.1 CONCLUSÕES	78
5.2. SUGESTÕES	78
7 APÊNDICE	80
8 REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da produção de sorvetes, pontos de inserção dos componentes e variações na temperatura da mistura ao longo do processo. Retirado e adaptado de (CLARKE, 2004).	18
Figura 2: Conversão biológica de massa em sistemas aeróbios e anaeróbios. Retirado e adaptado de (CHERNICHARO, 2007).	27
Figura 3: Esquema geral do processo de digestão anaeróbia com e sem a presença de sulfato e nitrato. Retirado e adaptado de CHERNICHARO, 2007.	31
Figura 4: a) Esquema da dupla camada elétrica difusa. b) Perfil da energia total de aproximação de duas gotículas (adaptado de MCCLEMENTES, 2005).	45
Figura 5: Fluxograma da metodologia experimental.	52
Figura 6: Resíduo da produção de sorvete.	55
Figura 7: Efluente aquoso não-tratado.	56
Figura 8: Ensaio de biodigestão anaeróbia.	62
Figura 9: Exemplificação das categorias dos resultados de separação para 25 mL (a, b e c) e para 1000 mL (d, e, f).	66
Figura 10: Volume de biogás acumulado por tempo de digestão anaeróbia (30°C) da fração aquosa diluída para DQO _s inicial em 2656 mg/L.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentuais mássicos de cada componente de uma formulação típica de sorvete. Adaptado de (CLARKE, 2004).	15
Tabela 2: Características do efluente aquoso e do resíduo oriundos da produção de sorvetes.	22
Tabela 3: Codigestão anaeróbia de resíduo de sorvete diluído com efluente aquoso. Retirado e adaptado de (DEMIREL et al., 2013).	40
Tabela 4: Reagente químicos utilizados, seus fabricantes e grau de pureza.	53
Tabela 5: Equipamentos utilizados, seus fabricantes e modelos.	53
Tabela 6: Métodos analíticos empregados.	53
Tabela 7: Valores de pH e D_{res} dos Testes de Separação 1 a 12.	58
Tabela 8: Valores de D_{res} e $[C]_{floc}$ dos testes de separação 13 a 18.	58
Tabela 9: Valores de D_{res} e $[C]_{floc}$ dos testes de separação 19 a 24.	59
Tabela 10: Condições dos Ensaio de Separação 1 a 5.	60
Tabela 11: Características do resíduo e do efluente aquoso não-tratado gerado na produção de sorvete. na = não analisado	64
Tabela 12: Resultados dos testes de separação 1 a 12: efeito da variação de pH e da diluição do resíduo (D_{res}) em água destilada sobre a separação, sem adição de floculante ($[C]_{floc} = 0.0$ mg/L), após 12 h de repouso.	66
Tabela 13: Resultados dos testes de separação 13 a 24: efeito da variação da concentração de floculante ($[C]_{floc}$) e da diluição do resíduo (D_{res}) em água sobre a separação em pH = 1,5 e 2,0, após tempo de repouso de 12 h.	67
Tabela 14: Resultados dos ensaios de separação em maior escala (1000 mL): efeito da diluição do resíduo (D_{res}) em água e EANT sobre a separação, em pH = 1,5 e 1,0.	69
Tabela 15: Resultados das caracterizações do efluente aquoso não-tratado, do resíduo de sorvete e das fases aquosa e oleosa obtidas pela separação utilizando as condições do Ensaio 2.	70
Tabela 16: Resultados dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia da fase aquosa diluída.	72
Tabela 17: Balanço de massa de O&G após a separação.	79
Tabela 18: Balanço de DQO_s antes e após a separação.	79
Tabela 19: Cálculo da estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir do resíduo por semana.	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

- A/O** - Emulsão água-óleo
- A/O/A** - Emulsão água-óleo-água
- AGCL** - Ácidos Graxos de Cadeia Longa
- AGV** - Ácidos Graxos Voláteis
- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CCC** - Concentração Crítica de Coagulação
- CFC** - Concentração de Flocculação Crítica
- CG** - Cromatografia em fase gasosa
- CONAMA** - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DLVO** - Derjaguin, Landau, Verwey e Overweek
- DQO** - Demanda Química de Oxigênio
- EA** - Efluente Aquoso
- EANT** - Efluente Aquoso Não-Tratado
- EQ** - Escola de Química
- ETE** - Estação de tratamento de efluentes
- FA** - Fase aquosa
- FEEMA** - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, atual INEA
- FO** - Fase oleosa
- LTA** - Laboratório de Tecnologia Ambiental
- O/A** - Emulsão óleo-água
- O&G** - Óleos e graxas
- PAC** - Policloreto de alumínio
- PEM** - Produção Específica de Metano
- PP** - Polipropileno
- PSL** - Proteína do soro de leite
- RS** - Resíduo de sorvete
- S/I** - Substrato/Inóculo
- SSV** - Sólidos Suspensos Voláteis
- ST** - Sólidos totais

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A indústria de sorvetes, como muitas outras indústrias alimentícias, gera grandes volumes de efluentes aquosos com alta carga orgânica e grande concentração de gordura (BORJA e BANKS, 1995; BRITZ et al., 2011), que podem causar diversos problemas no processo de tratamento (FLYNN, 2009). Um resíduo em particular, exclusivo desse nicho produtivo, demanda tratamento e atenção especiais por conta de sua consistência altamente viscosa e por apresentar um teor de lipídeos especialmente elevado, o chamado resíduo de retrabalho (ou de sorvete). Ele é composto integralmente pela mistura descongelada de sorvete *in natura* e é inerente ao processo produção por ser gerado necessariamente a cada parada ou partida de uma linha de produção (DEMIREL et al., 2013). Apesar de apresentar composição igual a do sorvete comum, tal mistura não tem valor comercial por não atender aos requisitos de qualidade mínimos necessários para o envase, devendo ser, portanto, descartada ou reprocessada (GOFF e HARTEL, 2013).

O tratamento, tanto dos efluentes quanto do resíduo de retrabalho, é imprescindível pelo risco ambiental em potencial que eles representam para os ecossistemas aquáticos, caso sejam neles descartados de forma direta (SLAVOV, 2017). Por outro lado, ambos são gerados em grandes volumes e apresentam elevado teor energético e nutritivo de modo que são candidatos ideais para prática da recircularização produtiva (DEMIREL et al., 2013).

A tecnologia de biodigestão anaeróbia, atualmente, é uma via consolidada de biovalorização dos efluentes aquosos provenientes da indústria de sorvetes já em muitos países (SKIADAS et al., 2003). Ela é uma opção de tratamento duplamente vantajosa porque, além de apresentar um baixo custo operacional, permite que se recupere parte da energia presente na carga orgânica do material digerido sob a forma de biogás (RAHMAN et al., 2018). O biogás, apesar de ser composto majoritariamente por metano e gás carbônico, é uma fonte renovável de energia

(RAHMAN et al., 2018) e pode ser empregado de várias formas, como na cogeração de energia elétrica, como biocombustível veicular e até mesmo pode ser reinserido na rede comum de gás natural dependendo de sua composição (ANGELIDAKI et al., 2003). O potencial brasileiro para a produção de biogás ainda é marginalmente explorado (LINO e ISMAIL, 2011; MATHIAS e MATHIAS, 2015), apesar que sua expansão num futuro próximo seja esperada por conta de avanços recentes na estrutura legal que regula o setor (SILVA DOS SANTOS, et al., 2018).

Apesar da eficiência da biodigestão anaeróbia na produção de metano depender de uma série de parâmetros operacionais (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010), ela é particularmente sensível à presença de compostos tóxicos em sua alimentação (CHEN et al., 2008), visto que o equilíbrio ecológico existente entre as diferentes populações de bactérias e arqueas que participam do processo de degradação da matéria orgânica é delicado, porém imprescindível para a estabilidade do processo (CHERNICHARO, 2007). A produtividade pode ser fortemente prejudicada, por exemplo, pela presença, até em pequenas quantidades, de lipídeos e ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), os quais inibem fortemente a atividade metanogênica (DUCOSTE et al., 2012).

Apesar de se apresentar como um substrato de grande potencial energético para a biometanação, a alta concentração de gordura e a consistência pastosa do resíduo de sorvete tornam sua digestão anaeróbia direta inviável. Demirel e seus colaboradores (2013), entretanto, demonstraram que é possível obter uma razoável produção de metano pela diluição desse resíduo com o próprio efluente aquoso da indústria em questão. Pelas conclusões de seu estudo, fica claro que a redução da concentração de gordura e da viscosidade do resíduo, ocasionadas pela diluição, foram as responsáveis por viabilizar sua digestão. Cogita-se, desse modo, se a remoção completa do teor de gordura do sistema por meio da quebra da emulsão de óleo em água que caracteriza o resíduo possibilitaria tanto reduzir o volume de diluição necessário para sua digestão quanto aumentar a eficiência na produção de metano do processo.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a separação de gordura do resíduo de sorvete e a produção de metano na biodigestão anaeróbia da fase aquosa resultante desse processo.

Para isto, foram definidos como objetivos específicos:

I) Caracterizar o efluente aquoso não tratado (**EANT**) e o resíduo provenientes da indústria de sorvetes.

II) Definir um conjunto de condições eficientes para a separação do conteúdo de gordura do resíduo de sorvete utilizando a mínima diluição possível.

III) Avaliar a produção de biogás na biodigestão anaeróbia da fase aquosa proveniente da separação nas condições obtidas no item II).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria de sorvetes é caracteristicamente progressiva, formulando e ofertando milhares de novos produtos por ano, de acordo com as fortes variações regionais no perfil de consumo. Tendências recentes no lançamento de novos produtos incluem o uso de ingredientes funcionais, orgânicos e naturais na formulação, criação de produtos com percentuais de gordura e açúcares reduzidos e formulações voltadas para público com restrições alimentares (sem lactose, amendoim ou componentes de origem animal) (ALLIED MARKET RESEARCH, 2017; GOFF e HARTEL, 2013).

No ano de 2016, o mercado global atingiu o valor de US\$ 68 bilhões anuais em vendas, com projeção de alcançar US\$ 97 bilhões até 2023 (ALLIED MARKET RESEARCH, 2017). As taxas de crescimento para o segmento variam fortemente de acordo com a região em estudo. No entanto, as áreas de maior crescimento correspondem a mercados ainda em expansão, como a América Latina, o Leste Europeu, a África e o Oriente Médio, para os quais se observam taxas de crescimento acima de 10% ao ano. Mercados mais consolidados, como o Oeste Europeu e a América do Norte, mostram crescimento sensivelmente menor, geralmente abaixo de 5% ao ano (EUROMONITOR 2011 apud GOFF e HARTEL, 2013).

Em 2010, foram produzidos globalmente 16,3 bilhões de litros de sorvete. O maior produtor mundial foram os Estados Unidos (4400 milhões de litros), seguidos da China (2900 milhões de litros), Japão (900 milhões de litros), Itália e Alemanha (ambos com 600 milhões de litros). Nesse mesmo ano, a produção brasileira atingiu 379 milhões de litros, representando aproximadamente 2,3% da produção mundial e com um crescimento médio de 6% ao ano durante o período de 2006 a 2010 (GOFF e HARTEL, 2013 apud EUROMONITOR 2011).

Nos itens a seguir serão apresentados tópicos relacionados à composição e tratamento dos resíduos gerados na produção de sorvete.

2.1. MATÉRIAS-PRIMAS E COMPOSIÇÃO DO SORVETE

O sorvete é um sistema coloidal estruturalmente complexo que consiste de bolhas de ar, cristais de gelo e gotículas de gordura dispersos em uma fase aquosa contínua que contém açúcares, polissacarídeos, proteínas e minerais, denominada matriz (GOFF e HARTEL, 2013).

É uma consequência da natureza coloidal complexa do sorvete que cada ingrediente na formulação apresente uma função específica para obtenção das propriedades estruturais desejadas (CLARKE, 2004). Oito componentes básicos são essenciais para a formação da estrutura que caracteriza o sorvete, sendo divididos em três categorias de acordo com seu teor na formulação (GOFF e HARTEL, 2013):

- Majoritários (>1% m/m): Água, gordura, proteínas e açúcares.
- Minoritários (<1% m/m): Estabilizantes, emulsificantes, corantes e flavorizantes.
- Agregados (% variável): Pedaçoes de chocolate, frutas, castanhas, biscoitos, entre outros, que variam com o produto.

Os teores de cada um desses componentes para uma formulação genérica de sorvete são apresentados nas Tabela 1.

Ingrediente	Teor (% m/m)
Água	60 - 72
Lactose	5 - 7
Outros açúcares	12 - 16
Gordura	7 - 15
Proteínas	4 - 5
Estabilizantes e emulsificantes	0,1 - 0,5
Sólidos totais	28 - 40

Tabela 1: Percentuais mássicos de cada componente de uma formulação típica de sorvete. Adaptado de (CLARKE, 2004).

Como componente de maior presença (60-72% m/m) no sorvete, a água utilizada na fabricação deve ser de alta qualidade, potável e livre de contaminações. É comum também que parte da água necessária para o balanceamento final do produto seja provida pela adição de leite desnatado ou integral, os quais também fornecem parte das proteínas e gordura requeridas (GOFF e HARTEL, 2013).

Os açúcares totalizam entre 17-23% (m/m) do produto final. Uma variedade de açúcares pode ser usada na fabricação, porém a mistura geralmente empregada é uma combinação de lactose (5-7% m/m), sacarose (10-12% m/m) e xarope de milho (3-5% m/m) (GOFF e HARTEL, 2013). Os açúcares têm como função tanto fazer o sorvete doce, quanto reduzir crioscopicamente o ponto de congelamento da matriz. A formação de cristais de gelo durante a etapa produtiva de congelamento aumenta a concentração das moléculas em solução verdadeira na matriz, elevando sua viscosidade, como também estabilizando o sistema (CLARKE, 2004).

A gordura compõe entre 7 e 15% (m/m) do sorvete e estabiliza a espuma formada pelas bolhas de ar na matriz, oferece uma textura cremosa ao produto e solubiliza moléculas flavorizantes hidrofóbicas. Os principais ingredientes utilizados como fonte de gordura na fabricação de sorvetes são a própria gordura do leite integral, a nata e gorduras vegetais de palma. A gordura de leite atende aos requisitos necessários e também contribui significativamente para o sabor do produto por apresentar em sua composição uma variedade de triglicerídeos muito maior do que a observada nas gorduras vegetais (CLARKE, 2004). Por outro lado, as gorduras vegetais são muito mais baratas e disponíveis do que a do leite, o que as torna ingredientes substitutos competitivos. Dentre as gorduras vegetais, as de palma são as mais apropriadas para substituir a gordura do leite, visto que apresentam perfil de fusão similar a esta, porém com um custo significativamente menor. O que se ganha em custo, entretanto, perde-se em qualidade, visto que a variedade de triglicerídeos que compõem as gorduras de palma é muito menos rica do que a do leite (GOFF e HARTEL, 2013).

As proteínas representam entre 4 e 5% (m/m) da massa do sorvete e são providas quase exclusivamente por ingredientes derivados do leite. Por esse motivo, são constituídas majoritariamente por caseína (75-80% m/m) e pela proteína do soro do leite (PSL, 20-25% m/m), também conhecida como *whey*. Como o teor de

proteínas no leite *in natura* (de aproximadamente 3,2% m/m) é menor do que o encontrado no sorvete (entre 4-5% m/m), é necessária a suplementação proteica da mistura do sorvete com ingredientes laticínios concentrados. São comumente utilizados para esse propósito produtos concentrados de leites integral e/ou desnatado, como leite em pó ou condensado, ou PSL isolada e/ou hidrolisada (GOFF e HARTEL, 2013).

Estabilizantes são um grupo de ingredientes constituídos geralmente de polissacarídeos ramificados ou lineares de alta massa molar, também conhecidos por hidrocolóides. No sorvete, eles são responsáveis por prevenir a separação de fases, aumentar a viscosidade do mix e promover a uniformidade e suavidade da textura durante o consumo. Apesar da similaridade funcional, os estabilizantes apresentam estrutura e composição química únicas derivadas de sua origem. Variações na identidade de seus monossacarídeos constituintes, no tamanho e na disposição de suas cadeias e ramificações conferem a cada um deles efeitos reológicos particulares, de modo que raramente se obtém o efeito macroscópico desejado para o produto por meio de uma escolha única. Desse modo, é comum que mais de um seja aplicado, visando obter um efeito sinérgico (CLARKE, 2004). A carragena, em particular, tem a importante função de tornar compatível a interação entre os outros hidrocolóides e as proteínas do leite (especialmente micelas de caseína), que de outro modo se separariam (GOFF e HARTEL, 2013).

Emulsificantes são substâncias que têm como efeito estabilizar uma emulsão entre dois líquidos antes imiscíveis. Historicamente, a lecitina contida na gema do ovo era a proteína responsável pela função emulsificante no sorvete. Atualmente, por razões de custo e funcionalidade, vêm sendo utilizados principalmente mono/diglicerídeos e ésteres de sorbitol, assim como misturas de ambos (CLARKE, 2004). Na formulação do sorvete, entretanto, sua função principal é desestabilizar parcialmente a emulsão formada entre as gotículas de gordura e a matriz. Eles também são responsáveis por promover a nucleação da gordura durante a etapa de maturação e por estabilizar a espuma formada entre as bolhas de ar e a matriz líquida (GOFF e HARTEL, 2013).

2.2 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE SORVETE

A produção de sorvete passa pelas seguintes etapas: preparação do mix, homogeneização, pasteurização, maturação, congelamento, endurecimento, armazenamento e distribuição. O fluxograma do processo, os pontos de inserção dos componentes e as mudanças concomitantes de temperatura são apresentadas na Figura 1.

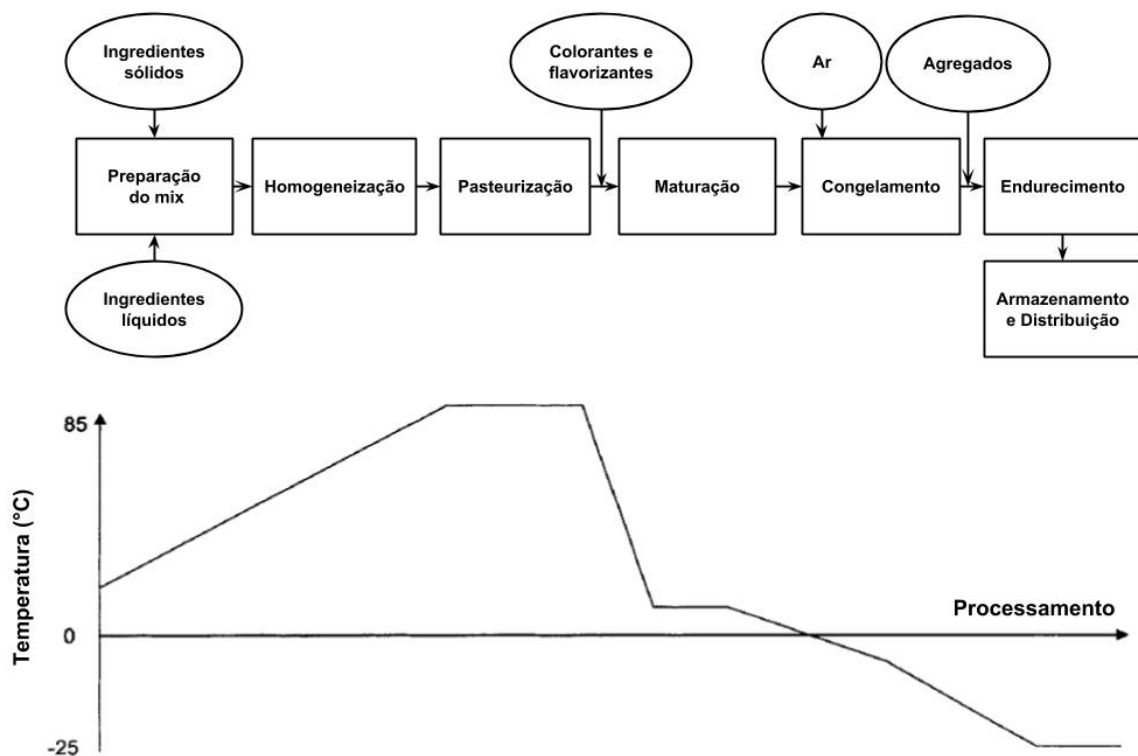


Figura 1: Fluxograma da produção de sorvetes, pontos de inserção dos componentes e variações na temperatura da mistura ao longo do processo. Retirado e adaptado de (CLARKE, 2004).

A maior parte dos ingredientes é misturada durante a primeira etapa do processo, formando uma massa denominada mix que, após o processamento ocorrido nas etapas subsequentes, dará origem ao sorvete. A mistura é feita em uma sequência específica em um tanque sob agitação e aquecimento brandos (abaixo de 50°C), de modo a garantir dispersão e dissolução adequadas dos ingredientes

(GOFF e HARTEL, 2013). Os ingredientes líquidos (água, leite, creme, gordura, xaropes, etc.) são adicionados primeiro, geralmente de modo automático, iniciando na sequência o aquecimento e a agitação. Ingredientes secos ou em pó (açúcares, estabilizantes, leite em pó, etc.) são adicionados lentamente em seguida. Estabilizantes e derivados proteicos do leite são previamente misturados a seco a outros componentes de dissolução mais fácil, como açúcar, para evitar superconcentração e/ou a formação de pelotas (GOFF e HARTEL, 2013). Ao final da adição deve ser obtida uma emulsão grosseira de gotículas de gordura com diâmetro médio próximo de $10\mu\text{m}$, visivelmente homogênea, a uma temperatura mínima de 65°C ou superior (CLARKE, 2004).

A pasteurização é um processo térmico de redução e eliminação da carga microbiana e patogênica do produto antes da manufatura. De acordo com a legislação brasileira, em processos contínuos de produção de sorvetes a pasteurização deve ser feita com a rápida elevação da temperatura do mix a 80°C por 25 segundos, seguida do rápido resfriamento abaixo de 4°C . Já em processos em batelada, a mistura deve ser aquecida a 70°C por 30 minutos, sendo também resfriada rapidamente em seguida (ANVISA Resolução N°267, 2003). Além de garantir que o produto final esteja livre de microrganismos indesejáveis, a pasteurização também auxilia na mistura final do mix antes da etapa de maturação, aumentando sua uniformidade e solubilizando quaisquer sólidos suspensos remanescentes (GOFF e HARTEL, 2013).

A homogeneização tem como propósito reduzir o diâmetro dos glóbulos de gordura dispersos na matriz, tornando a emulsão estável e dificultando sua separação espontânea (GOFF e HARTEL, 2013). Ela é realizada forçando o mix através de pequenas válvulas sob alta pressão (próxima de 150 atm) e temperatura ($>70^{\circ}\text{C}$). A homogeneização pode acontecer antes ou depois da pasteurização (ANVISA Resolução N°267, 2003), porém a temperatura em ambas não pode exceder 85°C , sob risco de que ocorra a precipitação da PSL (CLARKE, 2004). A homogeneização reduz em até 10 vezes o diâmetro médio das gotículas, que passam de 10 a $1\mu\text{m}$. Isso equivale a um aumento de 100 vezes em sua área superficial e um aumento equivalente no número de moléculas surfactantes

necessárias para sua estabilização, que é atingida pela suplementação proteica oriunda dos derivados concentrados do leite.

Após os tratamentos de homogeneização e pasteurização, o mix é bombeado para tanques de maturação onde é agitado lentamente e mantido a temperaturas entre 0 e 4°C por um período entre 4 e 24 horas (CLARKE, 2004). Ao longo da etapa de maturação, importantes processos físico-químicos de superfície e passagem de fase acontecem. Ingredientes sensíveis ao calor como flavorizantes, corantes e aromatizantes também são adicionados durante essa etapa.

O congelamento é a etapa central do processo produtivo, onde o sorvete adquire os últimos elementos de sua microestrutura característica. Durante o congelamento, o mix é simultaneamente aerado, congelado e batido, gerando concomitantemente bolhas de ar, cristais de gelo e desestabilizando parcialmente as gotículas de gordura em emulsão (CLARKE, 2004). Os ingredientes agregados, como pedaços de chocolate, castanhas, frutas, etc. são adicionados direto no *freezer* em meio ao congelamento. O sorvete congelado é imediatamente envasado e tampado na saída do *freezer*, seguindo para a etapa de endurecimento.

A complexa microestrutura formada durante a etapa de congelamento é termodinamicamente instável. A tendência natural é que o sistema se desloque espontaneamente para estados energeticamente mais favoráveis, nos quais as fases encontram-se menos dispersas. Caso o sorvete fosse armazenado e comercializado diretamente na temperatura de saída do *freezer* (-5 a -6°C), as bolhas de ar, gotículas de gordura e cristais de gelo rapidamente cresceriam e se aglutinariam, tornando a dispersão grosseira. A solução para a conservação da estrutura é aprisionar o sistema cineticamente no estado de maior dispersão por meio de uma rápida e drástica redução de temperatura, que ocorre na chamada etapa de endurecimento (CLARKE, 2004), que acontece com a passagem do sorvete por um túnel de resfriamento no qual o ar circulante encontra-se entre -30 e -45 °C, por um intervalo de 2 a 3 horas. As temperaturas aplicadas são sensivelmente baixas para reduzir o mais rápido possível a taxa de crescimento e aglutinação dos cristais de gelo e das bolhas de ar. Isto porque os processos de nucleação dos cristais e da dispersão das bolhas de ar acontece unicamente durante a etapa de congelamento. A partir daquele ponto, a tendência é a redução do

número em favor do tamanho das partículas dispersas, processo que ocorre por meio de diferentes mecanismos de aglutinação, tais como propagação, recristalização, desproporcionamento e coalescência (CLARKE, 2004).

Após o endurecimento, o sorvete é levado imediatamente para uma sala climatizada com temperatura entre -25 e -28°C , denominada quarto frio (SEBRAE, ano). O transporte entre a fábrica e o comércio varejista deve ser feito de modo que o produto enfrente o mínimo possível de flutuação na temperatura, evitando dessa forma o recrudescimento da emulsão (CLARKE, 2004). O armazenamento do produto no local de revenda deve ser feito por lei a temperaturas menores ou iguais a -18°C , enquanto a temperatura mínima requerida legalmente para o transporte e exposição em balcões é de -12°C (ANVISA Resolução N°267, 2003).

2.3 RESÍDUOS, EFLUENTES E CONSUMO DE ÁGUA NA PRODUÇÃO DE SORVETES

A indústria de laticínios em geral e, em particular, a de sorvetes, produz grandes volumes de efluentes (PERLE et al., 1995), estimados entre $2,5\text{ m}^3$ por m^3 de produto produzido (SLAVOV, 2017). Apesar de variar significativamente com a indústria, o produto e o método de produção, as águas residuárias dessas indústrias apresentam elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) e alto conteúdo de gordura, proteínas e carboidratos, como também de nitrogênio e fósforo (BRITZ, 2008; TOMMASO et al., 2011). A introdução de boas práticas de fabricação e limpeza, entretanto, pode reduzir esse consumo a $0,5 - 2,0\text{ m}^3$ por m^3 de produto (SLAVOV, 2017; BRITZ et al., 2013).

A fabricação de sorvetes gera dois tipos de resíduos que podem ser diferenciados por sua composição e concentração. O primeiro é resíduo puro de sorvete, conhecido por “retrabalho” no jargão da indústria, e apresenta a mesma composição do mix utilizado na fabricação, sendo essencialmente sorvete descongelado. O segundo é um efluente aquoso constituído pelas águas de lavagem, limpeza e manutenção recolhidas pelo sistema de drenagem interno da

fábrica. As características gerais de ambos são apresentadas de forma comparativa na Tabela 2.

Parâmetro	Efluente			Resíduo
	DEMIREL et al., 2013	BORJA e BANKS, 1995	HAWKES et al., 1994	DEMIREL et al., 2013
pH	4,22 - 9,79	5,2	6,96	3,47 - 4,28
DQO (mg/L)	7312 - 10148	5200	4900	249.960 - 303.097
DBO ⁵ (mg/L)	na	2500	na	na
Sólidos totais (ST) (%)	0,6 - 1,21	0,39	na	16 - 25
Sólidos Voláteis (%)	0,53 - 1,07	0,26	0,990	14,24 - 23,25
Óleos e graxas (O&G) (mg/L)	2424 - 2815	630 ^a	na	7028 - 47365

Tabela 2: Características do efluente aquoso e do resíduo oriundos da produção de sorvetes. ⁵ em 5 dias; ^a Considerando densidade 1,0 g/ml; na = não analisado.

A maior parte do retrabalho é gerada durante a partida ou a paralisação das linhas de produção (DEMIREL et al., 2013). Ao iniciar a atividade em uma linha, todo o mix que atravessa o *freezer* antes que as condições de temperatura, viscosidade e/ou *overrun* adequadas para o envase sejam obtidas perde seu potencial comercial e é rejeitado. O mesmo acontece com o mix presente na tubulação entre os tanques de maturação e o *freezer* quando a produção em uma das linhas é paralisada. O mix descartado de ambas as formas pode ser reprocessado e reutilizado na etapa de preparação da mistura, desde que tenha uma formulação compatível com a do produto ainda em fase de preparo (CLARKE, 2004). Apesar da perda do conteúdo de ar e do derretimento dos cristais de gelo, não ocorre uma separação espontânea entre a gordura e a matriz aquosa no resíduo de retrabalho, que se mantém altamente viscoso e homogêneo mesmo à temperatura ambiente.

Paralelamente, a cada interrupção do ciclo produtivo é necessária a lavagem abundante de todo o maquinário com água para manter boas condições de higiene na fabricação, evitando a proliferação de microrganismos e possíveis contaminações cruzadas. Pelas mesmas razões, uma limpeza abrangente das instalações internas

da planta é realizada diariamente, fazendo parte das boas práticas de fabricação. O vasto volume de água gasto na fabricação de sorvetes gera, conseqüentemente, um volume igualmente grande de efluente aquoso, que apresenta concentração consideravelmente variável devido a sua origem diversa (DEMIREL et al., 2013).

No Brasil, a legislação aplicada aos efluentes e resíduos gerados por atividades industriais depende de sua origem, composição, estado físico e das condições do local de disposição. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (**CONAMA**), órgão responsável pela criação de normas ambientais a nível federal, estabelece, por meio da Resolução 430/2011, que os efluentes provenientes de quaisquer fontes poluidoras somente podem ser lançados direta ou indiretamente em corpos d'água caso obedeçam às seguintes condições (CONAMA Resolução N°430, 2011):

- pH: entre 5 e 9;
- Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- Materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- Óleos e graxas;
 - Minerais: concentração até 20 mg/L.
 - Vegetais e animais: concentração até 50 mg/L.
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

A legislação do Estado do Rio de Janeiro é mais restrita e interdita o lançamento de efluentes com concentração de óleos de origem vegetal ou animal acima de 30 mg/L (ESTADO DO RIO DE JANEIRO, Norma Técnica NT.202.R-10, 1986). A disposição de efluentes líquidos de origem industrial no Estado, entretanto, segue um conjunto de diretrizes e normas técnicas próprias que também dispõe sobre a eficiência de remoção de matéria orgânica exigida pelas tecnologias empregadas na remoção de matéria orgânica biodegradável.

Os níveis mínimos de remoção requisitados por lei variam de acordo com a carga e a vazão diária de efluente na indústria em questão. Quanto maior a carga de DBO do efluente bruto maior o nível de remoção de DBO a ser atingido no sistema de tratamento, chegando a 90% para cargas ≥ 100 kg DBO/dia, o que implica a instalação de sistemas biológicos de alta eficiência como lodos ativados ou reatores anaeróbios com pós-tratamento (ESTADO DO RIO DE JANEIRO, Diretriz DZ-205.R-6, 2007).

Já os valores máximos de DQO do efluente permitidos para o lançamento são definidos para cada atividade industrial separadamente. Para indústrias alimentícias, como a do sorvete, os efluentes para disposição devem apresentar uma DQO menor do que 400 mg/L e/ou uma carga de 8,0 kg/dia (ESTADO DO RIO DE JANEIRO, Diretriz DZ-205.R-6, 2007).

2.4 SOLUÇÕES COMUNS PARA O TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS E EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE SORVETES

Por conta do tipo de processamento e dos ingredientes utilizados na fabricação, as estratégias para o tratamento e disposição de efluentes e resíduos da indústria de sorvetes são similares aos de outras indústrias de laticínios. As três vias mais empregadas são (BRITZ et al., 2008):

- Direcionamento para estação de tratamento de efluentes (ETE) externa à planta;

- Remoção de resíduos semissólidos e especiais por firmas de disposição contratadas;
- Tratamento em ETE própria da planta.

Como geralmente a carga orgânica e concentração de O&G do efluente torna ilegal o despejo direto na rede pública de esgoto e a contratação de firmas externas para remoção é economicamente inviável por conta do grande volume gerado, é comum que o efluente aquoso seja tratado na própria ETE do local.

O resíduo de retrabalho, por outro lado, apresenta concentração e viscosidade elevadas demais para a aplicação direta das tecnologias correntemente empregadas no tratamento. Entretanto, como o volume desse tipo de resíduo é relativamente pequeno, é comum que a segunda opção seja empregada em sua destinação.

O efluente aquoso oriundo da produção de sorvetes apresenta elevada carga orgânica e elevada concentração de O&G (DEMIREL et al., 2013). Para que seja neutralizado e, portanto, passível de descarte, adota-se uma sequência de métodos físicos, físico-químicos e biológicos de tratamento.

A primeira etapa, entretanto, é a de equalização do efluente. A alta variabilidade em volume e concentração das águas residuárias da produção de sorvetes pode trazer instabilidade aos processos subsequentes. É necessária que seja realizada a equalização do efluente antes de qualquer outra operação para que características como pH, carga orgânica, temperatura e vazão do efluente sejam balanceadas, de modo a evitar picos de concentração ou a sobrecarga do sistema de tratamento (BRITZ et al., 2013; TOMMASO et al., 2011). Para um fluxo de efluente de 24 h com carga orgânica máxima, recomenda-se um tempo de equalização de 6 a 12 h em uma bacia receptora com capacidade entre 25 e 50% do volume total de efluente durante o período (SLAVOV, 2017).

2.4.1 Métodos físicos

Os métodos físicos são os primeiros a serem aplicados e têm como objetivo a separação de sólidos de grandes e pequenas dimensões em emulsão ou suspensão (SLAVOV, 2017). Para esse fim, são utilizadas grades, peneiras, caixas de areia e decantadores. Grades e peneiras retêm sólidos de tamanho relativamente grande, que poderiam provocar entupimento em tubulações e bombas. Caixas de areia e filtros são empregadas na remoção de partículas inertes suspensas com potencial risco abrasivo para os equipamentos. O decantador utiliza a gravidade, possivelmente com o auxílio de produtos químicos, para separar partículas sedimentáveis (WEF, 2008).

Após a separação física de partículas suspensas, segue-se a remoção de gorduras. Essa etapa recebe especial atenção no tratamento de efluentes da produção de sorvetes por conta das altas concentrações encontradas em suas águas residuárias (DEMIREL et al. 2013). A presença de lipídeos no efluente pode levar ao acúmulo e conseqüente entupimento de tubulações, além de inibir o crescimento de microrganismos durante a etapa de tratamento biológico (BRITZ et al., 2008) Sua remoção é feita com o auxílio de equipamento de remoção física especialmente projetados para esse fim, como caixas de gordura, centrífugas, hidrociclones e flotadores. Nessa etapa do tratamento, o pH e a temperatura não devem exceder 8,5 e 35°C, respectivamente, para evitar reações de saponificação indesejadas e maiores dificuldades na separação (BRITZ et al. 2013; DE CASTRO et al., 2005).

2.4.2 Métodos Físico-químicos

Métodos físico-químicos auxiliam na quebra de emulsões formadas por partículas dispersas de gorduras e sólidos de difícil remoção da fase aquosa por métodos físicos. Para isso são empregadas substâncias coagulantes, como $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ e $FeSO_4$, que desestabilizam emulsões, e floculantes (polímeros orgânicos) que favorecem a aglomeração das partículas (SLAVOV, 2017). É comum que sejam utilizados flotadores em conjunto com floculantes e coagulantes para facilitar a separação dos sólidos coagulados (FLYNN, 2009).

2.4.3 Tratamento biológico

No tratamento biológico, a remoção da carga orgânica bruta do efluente acontece pela degradação promovida por microrganismos. A temperatura é uma variável crucial para seu bom funcionamento, pois dita a velocidade com a qual acontecem as reações microbianas. As principais vantagens do tratamento biológico são a capacidade de assimilação dos componentes orgânicos biodegradáveis presentes na alimentação, a adaptabilidade a variações de carga e composição do efluente e o potencial de geração de subprodutos reaproveitáveis (SLAVOV, 2017).

No tratamento biológico, a energia liberada pela oxidação da matéria orgânica pode ser direcionada para a manutenção metabólica ou para a síntese celular. A quantidade de energia liberada e a fração destinada a cada um desses fins está intimamente ligada ao uso do oxigênio molecular (O_2) como acceptor final de elétrons do metabolismo. Por esse motivo, as tecnologias de tratamento biológico existentes são geralmente divididas entre aeróbias e anaeróbias (WEF, 2008). O balanço de massa apresentado por cada uma dessas vias é apresentado na Figura 2.

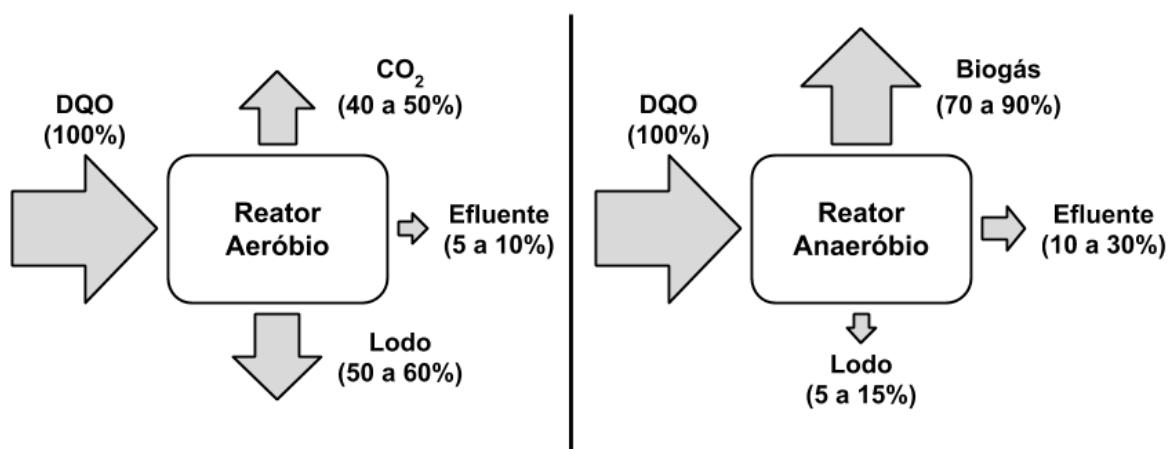


Figura 2: Conversão biológica de massa em sistemas aeróbios e anaeróbios.

Retirado e adaptado de (CHERNICHARO, 2007).

Atualmente, a maioria dos processos utilizados para o tratamento de efluentes das indústrias de laticínios é aeróbia. Nesse tipo de tratamento, a degradação de

compostos orgânicos ocorre pela ação de microrganismos aeróbios obrigatórios ou facultativos. Esse tipo de processo oferece uma remoção relativamente rápida da carga orgânica e de nutrientes (N e P) (BRITZ et al., 2008). Problemas operacionais recorrentes nessa abordagem incluem a formação de espuma, a dificuldade na separação sólido-líquido e a rápida geração e acúmulo de lodo (SLAVOV, 2017). Para que o ambiente seja mantido em condições aeróbias, também é necessário que seja feita a aeração e mistura do tanque, que representam custos extras para o processo (TOMMASO et al. 2011). Tecnologias aeróbias comumente utilizadas para o tratamento de efluentes lácteos são sistemas de lodo ativado, filtros biológicos, lagoas de estabilização, entre outros (WEF, 2008).

Nos tratamentos anaeróbios, a degradação de matéria orgânica é realizada na ausência de oxigênio por bactérias anaeróbias obrigatórias e facultativas. Os produtos finais do processo são CH_4 e compostos inorgânicos, como CO_2 , H_2S e NH_3 . O sucesso do processo depende do equilíbrio ecológico existente entre os microrganismos presentes em cada nicho e etapa da degradação (CHERNICHARO, 2007). Apesar da remoção de carga orgânica promovida pelos tratamentos anaeróbios ser comparativamente mais lenta do que nos aeróbios, seu custo de operação é reduzido por não haver gasto de energia com aeração (SLAVOV, 2017). Além disso, o tratamento anaeróbio também apresenta uma produção de biomassa muito menor do que a observada para processos aeróbios, visto que até 85% da matéria orgânica presente no efluente pode ser convertida em biogás, enquanto o resto é destinado à produção de biomassa e manutenção metabólica. O metano presente no biogás oriundo da digestão anaeróbia tem alto poder calorífico e pode ser usado como combustível (TOMMASO, et al., 2011; BRITZ et al., 2008).

Como a produção de biomassa é mais lenta para processos anaeróbios, as necessidades nutritivas (N e P) também são menores (TOMMASO, et al., 2011). Por outro lado, seu custo de implantação é maior, com tempos de partida mais longos (CHERNICHARO, 2007). Sistemas anaeróbios também apresentam uma maior sensibilidade a variações de carga orgânica e composição da alimentação, o que torna necessário um controle mais estrito das condições de operação (CHERNICHARO, 2007; SLAVOV, 2017). Tecnologias anaeróbias comumente utilizadas para o tratamento de efluentes lácteos são lagoas anaeróbias, reatores de

leito agitado, expandido, fluidificado e de fluxo ascendente (*upflow anaerobic sludge blanket*, **UASB**) (TOMMASO et al., 2011).

A escolha entre tratamentos aeróbios ou anaeróbios depende fortemente das características da água residuária a ser tratada. Apesar dos métodos aeróbios serem mais facilmente controlados, processos anaeróbios requerem menor aporte de energia e produção de lodo (BRITZ et al., 2008). É raro, entretanto, que o tratamento anaeróbio por si só consiga gerar um efluente dentro dos parâmetros de DBO ou DQO permitidos por lei para disposição, assim como também não apresenta grande capacidade de remoção de nutrientes (N e P) ou microrganismos patogênicos. Esse problema geralmente é resolvido pelo pós-tratamento complementar do efluente por sistemas aeróbios (CHERNICHARO, 2007; TOMMASO et al., 2011).

Tanto o efluente aquoso quanto o resíduo produtivo gerados pela indústria de sorvetes contém alta carga orgânica biodegradável, fazendo com que a aplicação de sistemas anaeróbios em seu tratamento seja vantajosa, especialmente pela possibilidade de geração de metano como subproduto (DEMIREL et al., 2013; SLAVOV, 2017). Desde que o sistema esteja balanceado e o biogás oriundo da digestão anaeróbia seja pré-tratado para o fracionamento de seu conteúdo de gás metano, este pode ser usado para queima em caldeiras e para cogeração de energia elétrica. Essa solução em particular vem atraindo crescente interesse das indústrias, tanto por ser economicamente vantajosa quanto por tornar a produção mais sustentável e circular (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). Atualmente, fábricas europeias de sorvete, leite e queijo já operam com energia proveniente da digestão anaeróbia de seus próprios resíduos (EBA, 2018). Na Holanda, um sistema inovador de biodigestão tem permitido que o resíduo de sorvete e o efluente aquoso sejam codigeridos sem necessidade de separação prévia da fase oleosa, gerando metano o bastante para suprir parcialmente as necessidades energéticas da fábrica (BLOCKER, 2014). Uma estratégia similar é aplicada em uma fábrica de sorvetes localizada na Inglaterra, onde os resíduos da produção são encaminhados a uma planta de biodigestão próxima, que retroalimenta a rede pública de gás com o metano gerado no processo de tratamento (CORNALL, 2016).

2.5 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

2.5.1. Microbiologia e bioquímica da biodigestão anaeróbia

A biodigestão anaeróbia é um processo de degradação da matéria orgânica realizado por grupos específicos de microrganismos procarióticos em ambientes com baixa concentração de oxigênio (CHERNICHARO, 2007), ocorrendo naturalmente em pântanos, alagadiços, repositórios de sedimentos e no rúmen de bovinos (AHRING, 2003). A natureza da cadeia metabólica anaeróbia é tal que a estabilidade do processo depende do equilíbrio ecológico existente entre esses grupos (WID e HORAN, 2018), que são geralmente divididos em três: bactérias acidogênicas (ou hidrolítico-fermentativas), bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas (CHERNICHARO, 2007). Em conjunto, esses microrganismos são responsáveis pelas quatro etapas que constituem a biodigestão anaeróbia: hidrólise, acidogênese (ou fermentação), acetogênese e metanogênese (CHERNICHARO, 2007; ANGELIDAKI et al., 2003). Um esquema geral do processo de digestão anaeróbia é apresentado na Figura 3.

As duas primeiras etapas são realizadas por bactérias acidogênicas, que podem ser anaeróbias estritas ou facultativas (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007). Na hidrólise, materiais complexos (proteínas, carboidratos e lipídios) são decompostos por enzimas extracelulares (proteases e lipases) em moléculas simples (aminoácidos, oligossacarídeos e ácidos graxos/glicerina) capazes de atravessar a membrana celular (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). A complexidade e a identidade do substrato determinam a velocidade com que a hidrólise acontece, o que pode torná-la a etapa limitante do processo dependendo da composição da alimentação (CHERNICHARO, 2007; WID e HORAN, 2018).

Na acidogênese, produtos solúveis da hidrólise são oxidados a moléculas orgânicas mais simples, formando majoritariamente ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácidos graxos voláteis, **AGV**) como os ácidos acético, propiônico e butírico, e também álcoois, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007). Como a acidogênese é a etapa mais rápida da digestão, é possível que ocorra a falha do processo caso o

acúmulo de seus produtos leve a uma queda brusca no pH do meio, inibindo dessa forma o metabolismo dos grupos microbianos subsequentes (WID e HORAN, 2018).

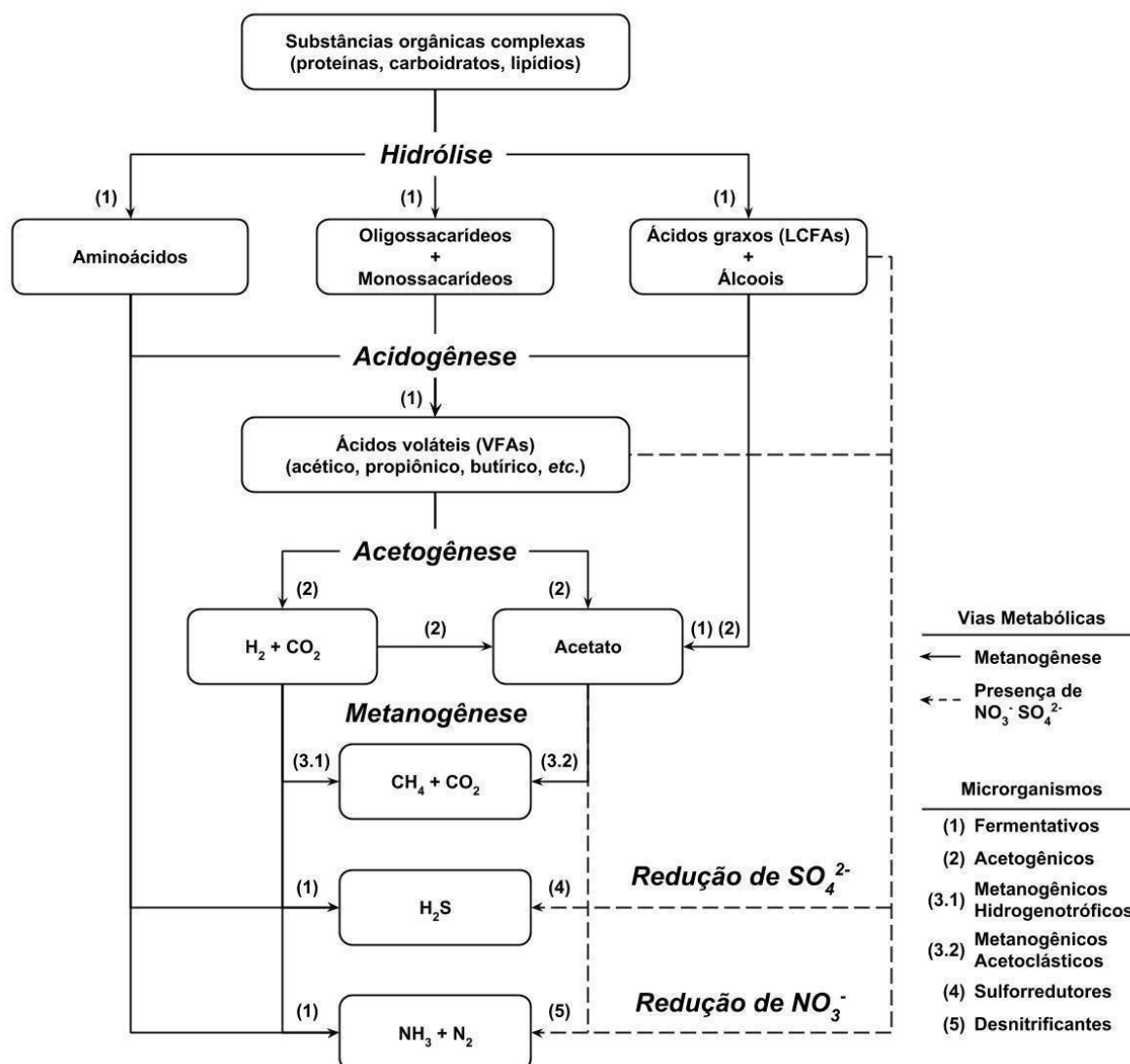


Figura 3: Esquema geral do processo de digestão anaeróbia com e sem a presença de sulfato e nitrato. Retirado e adaptado de CHERNICHARO, 2007.

Durante a acetogênese, ácidos orgânicos provenientes da etapa anterior continuam a ser oxidados por bactérias acetogênicas, gerando ácido acético, hidrogênio e gás carbônico (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). Paralelamente, o acetato é também sintetizado nessa etapa a partir de moléculas mais simples, como metanol, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono (WID e HORAN, 2018). As reações acetogênicas são endergônicas ($\Delta G \geq 0$) e são energeticamente favoráveis

somente em ambientes com baixas pressões parciais de hidrogênio (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010).

A etapa final da digestão anaeróbia é a formação de metano e gás carbônico por arqueias metanogênicas. Estas pertencem ao domínio *Archaea* e utilizam um número limitado de substratos (AHRING, 2003; CHERNICHARO, 2007). A maior parte do metano, entretanto, é formado por duas vias, que dividem as arqueias metanogênicas em dois subgrupos principais (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). As arqueias metanogênicas acetoclásticas geram metano e gás carbônico a partir da quebra do ácido acético (Reação 1) e são responsáveis por aproximadamente 70-75% da produção total de metano. As arqueias metanogênicas hidrogenotróficas produzem metano pela redução de gás carbônico com hidrogênio molecular (Reação 2), produzindo entre 20-25% do volume total de metano (CHERNICHARO, 2007).

Reação	ΔG° (kJ/mol) ^a
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0 (1)
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6 (2)

^a(STAMS et al., 2003)

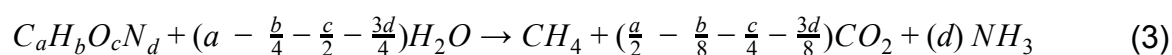
A atividade metabólica das arqueias metanogênicas atende a duas necessidades primordiais do ecossistema anaeróbio: removem carbono orgânico do ambiente ao convertê-lo em um gás insolúvel (metano) e mantém a pressão parcial de hidrogênio baixa o bastante para que a oxidação de material orgânico promovida pelas bactérias acetogênicas seja termodinamicamente favorável (CHERNICHARO, 2007). A metanogênese é também considerada a etapa mais sensível do processo, já que ambos seus subgrupos são altamente sensíveis a flutuações de pH, temperatura e de carga orgânica, assim como a uma variedade de compostos inibidores (ANGELIDAKI et al., 2003; WID e HORAN, 2018). Sua alta sensibilidade, associada à baixa taxa de crescimento das arqueias metanogênicas e ao fato de que estas se apresentam como último elo na cadeia metabólica da digestão anaeróbia

faz com que a metanogênese normalmente seja a etapa limitante do processo (WID e HORAN, 2018).

2.5.2 Composição do biogás e eficiência da biodigestão anaeróbia

A composição do biogás na saída do processo depende da alimentação e das condições ambientais dentro do reator (CHERNICHARO, 2007) e muda rapidamente durante momentos como de *start-up* do processo, adaptação da biomassa, ou desestabilização metabólica causada por choques de carga ou inibição (WID e HORAN, 2018). Em processos estáveis, entretanto, a composição tende a ser mantida, geralmente apresentando entre 70-80% de metano e 20-30% de gás carbônico (CHERNICHARO, 2007). Outros componentes, como H₂S, NH₃ e N₂ também podem estar presentes, dependendo da composição da água residuária com a qual o processo é alimentado (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010).

A composição do biogás produzido a partir de um determinado efluente pode ser estimada conhecendo-se sua composição a partir da Reação de Buswell (Reação 3) (BUSWELL, 1930 *apud* CHERNICHARO, 2007):



onde $C_aH_bO_cN_d$ representa uma fórmula geral dos componentes orgânicos a serem degradados.

Determinar a capacidade real de produção de metano de um processo de digestão anaeróbia, entretanto, depende essencialmente da concentração de DQO/DBO do efluente, assim como de sua disponibilidade e estado físico de agregação (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). Desse modo, a DQO é classificada como biodegradável ou recalcitrante (i.e. não-biodegradável), solúvel ou insolúvel, particulada ou coloidal dependendo de seu estado físico e composição (CHERNICHARO, 2007). Para águas residuárias provenientes da produção de sorvetes em particular, a fração de DQO biodegradável é particularmente próxima da DQO total (TOMMASO, et al., 2011), sendo degradada rapidamente em razão dos

ingredientes utilizados na produção (BRITZ et al., 2011; SLAVOV, 2017). Uma parte significativa do total, contudo, está presente na fração lipídica do efluente, o que dificulta significativamente sua digestão anaeróbia direta (DEMIREL et al., 2013).

A produção de metano, levando em conta a eficiência de sua conversão a partir da DQO removida no sistema nas condições de operação pode ser estimada por meio da equação 1:

$$V_{CH_4} = \frac{R \cdot T}{(64 \text{ g/mol}) \cdot P} \cdot DQO_r \cdot \eta_c \quad (1)$$

na qual:

V_{CH_4} = Volume de CH₄ produzido (L).

DQO_r = Carga de DQO removida do reator (g).

η_c = DQO direcionada para a biometanação (DQO_{CH_4})/ DQO_r

T = Temperatura do processo (K).

P = Pressão do processo (atm).

R = Constante dos gases (= 0,08026 (atm·L)/(mol·K))

A eficiência da produção real de metano, entretanto, é avaliada pela produção específica de metano (PEM) (equação 2), assim como pela eficiência da biometanação ($E_{\%}$) (equação 3):

$$PEM = \frac{V_{CH_4}}{DQO_r} \quad (2)$$

$$E_{\%} = 100 \cdot \frac{V_{CH_4}}{V_{CH_4}^{Max}} \quad (3)$$

onde:

V_{CH_4} = Volume real de CH₄ produzido (L).

DQO_r = DQO removida pela digestão anaeróbia (g)

O potencial de remoção de carga orgânica e produção de biogás depende intimamente da configuração dos sistemas de tratamento anaeróbios, que são classificados de modo abrangente entre sistemas convencionais e de alta taxa (CHERNICHARO, 2007; TOMMASO, et al., 2011). Sistemas convencionais, como digestores anaeróbios, tanques sépticos e lagoas anaeróbias, necessitam de grandes volumes e tempos de detenção para alcançar níveis modestos de remoção (CHERNICHARO, 2007). Sistemas de alta taxa são capazes de alcançar níveis mais elevados, com tempo de detenção hidráulica e carga volumétrica menores por apresentarem mecanismos de retenção física de biomassa, já que seu crescimento é lento em ambientes anaeróbios (CHERNICHARO, 2007). Por produzirem efluentes de alta carga, as indústrias de sorvetes e laticínios dão preferência ao uso de sistemas de alta taxa para o tratamento anaeróbio, como os reatores UASB, expandido e fluidificado, filtros anaeróbios, reatores de membrana e em duas etapas (BRITZ et al., 2011; SLAVOV, 2017).

2.5.3 Fatores de influência na biodigestão anaeróbia

2.5.3.1 Macro e micronutrientes

Para que o tratamento biológico tenha sucesso, nutrientes inorgânicos necessários para o crescimento dos microrganismos devem ser supridos em proporções adequadas, que são estabelecidas com base na composição química média das células (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007). Essas quantidades servem de base para dividi-los entre aqueles que devem ser fornecidos em grandes e pequenas quantidades, sendo respectivamente denominados macro e micronutrientes (CHERNICHARO, 2007). Caso o próprio efluente não os forneça em quantidades adequadas, eles podem ser supridos em formas que possam ser assimiladas pelos microrganismos, como por exemplo pela adição de sais inorgânicos.

Os macronutrientes são constituídos por nitrogênio, fósforo e enxofre e recomenda-se que estejam presentes na proporção DQO:N:P:S = 350:5:1:1 (m/m)

para o tratamento de efluentes com alta taxa de crescimento microbiótico, como, por exemplo, aqueles ricos em carboidratos e açúcares (LETTINGA et al., 1996 apud CHERNICHARO, 2007). Os micronutrientes representam aproximadamente 4% do peso seco das células e são constituídos por uma grande variedade de elementos e substâncias auxiliares necessárias para o processo de digestão, sendo os principais ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12 (CHERNICHARO, 2007).

2.5.3.2 Temperatura

A temperatura do sistema influi em uma série de fatores de importância, como na taxa metabólica dos microrganismos, no equilíbrio químico, na viscosidade, na tensão superficial e na difusividade das substâncias presentes no meio, fazendo com que seu controle e estabilização sejam fundamentais para o bom funcionamento do processo (ANGELIDAKI et al., 2003; CHERNICHARO, 2007).

Três faixas de temperatura são associadas aos processos de crescimento microbiótico: psicrófila (4-15°C), mesofílica (20-40°C) e termofílica (45-70°C) (BATSTONE et al., 2002 apud CHERNICHARO, 2007). Para cada uma delas, a taxa de crescimento tende a aumentar com a temperatura até um valor máximo, além do qual cai abruptamente (ANGELIDAKI et al., 2003). Apesar de ser observada boa produção de metano para ambas as faixas mesofílica e termofílica, por questões de operabilidade, controle e estabilidade, a maioria dos reatores é desenhado para operação na faixa mesofílica (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007).

2.5.3.3 pH

O processo de digestão anaeróbia é limitado a um intervalo relativamente restrito de pH, entre 6,0 e 8,0 (CHERNICHARO, 2007), fora do qual pode se tornar instável (ANGELIDAKI et al., 2003, DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). Cada grupo microbiano envolvido no processo, entretanto, apresenta um intervalo próprio e

adequado para atividade e crescimento (CHERNICHARO, 2007). Enquanto o pH ótimo para bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas é próximo de 7, para bactérias acidogênicas esse encontra-se próximo de 6 (ANGELIDAKI et al. 2003).

Instabilidades no processo geralmente causam o acúmulo de AGV, com consequente decréscimo no pH, que pode levar à falha do processo por inibição das arqueias metanogênicas (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; ANGELIDAKI et al., 2003). Apesar de uma variedade de fatores afetarem o pH do ambiente de digestão anaeróbia, o sistema de tamponamento de gás carbônico/bicarbonato (alcalinidade) e a concentração de AGVs são os mais influentes nas condições adequadas de operação do processo (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; ANGELIDAKI et al., 2003). A alcalinidade (concentração total de carbonato/bicarbonato) normalmente contribui para a produção de metano e eventuais episódios de acidificação do reator podem ser sanados pela adição de produtos químicos como carbonatos/bicarbonatos de sódio ou cal viva/extinta (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007).

2.5.3.4 Inibidores e tóxicos

Uma variedade de compostos pode reduzir temporária ou permanentemente a produção de metano dependendo de sua concentração no ambiente (ANGELIDAKI et al., 2003). O decréscimo pode ocorrer por conta de relações ecológicas competitivas por substrato entre os microrganismos, assim como pelo efeito tóxico de determinados compostos e/ou intermediários metabólicos sobre o consórcio metanogênico (STAM et al., 2003; ANDALIB et al., 2011).

Perdas causadas por competição acontecem quando a matéria orgânica é degradada paralelamente por grupos de microrganismos que utilizam aceptores de elétrons alternativos (como SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , etc) que também estejam presentes no efluente (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; STAM et al., 2003). Como o metabolismo das arqueias metanogênicas é energeticamente menos eficiente que o de grupos que utilizam outras vias oxidativas (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010, ANDALIB et al., 2011), sua taxa de crescimento é também menor e elas tendem a

sofrer supressão competitiva em ambientes com alto potencial de oxidação-redução (ANDALIB et al., 2011; STAM et al., 2003). A inibição competitiva, entretanto, é geralmente reversível e cessa quando a concentração do aceptor de elétrons alternativo em questão é reduzida (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010).

A inibição por toxicidade pode ser causada por substâncias introduzidas diretamente na alimentação do reator, como também por intermediários metabólicos nocivos produzidos durante a digestão (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010). As arqueias metanogênicas são consideradas as mais sensíveis dentre os grupos presentes no consórcio metanogênico (ANGELIDAKI et al., 2003). A toxicidade pode ser reversível ou permanente, maléfica ou benéfica, dependendo da concentração da substância e da capacidade adaptativa dos microrganismos à mesma (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; ANGELIDAKI et al., 2003; CHERNICHARO, 2007).

O inibidor mais comum em processos anaeróbios é a amônia, que é formada em grandes quantidades no tratamento de efluentes ricos em proteína (ANGELIDAKI et al., 2003; CHERNICHARO, 2007), como também por meio de redução dissimilatória em efluentes contendo nitrato (ANDALIB et al., 2011; STAM et al., 2003). A amônia (NH_3) se mostra benéfica à produção de metano em pequenas concentrações, porém tóxica em doses mais altas, especialmente na forma indissociada ($\text{NH}_3_{(aq)}$) encontrada em pH alcalino (ANGELIDAKI et al., 2003; STAM et al., 2003, CHERNICHARO, 2007).

A presença do sulfeto de hidrogênio (H_2S), gerado pela redução metabólica de sulfato e que emerge naturalmente do tratamento de efluentes com alto teor proteico (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010; CHERNICHARO, 2007), exibe comportamento inibitório similar ao da amônia, porém apresenta maior toxicidade em pH ácido, no qual predomina sua forma indissociada ($\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$) e mais nociva (DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010).

Metais alcalinos e alcalino-terrosos, como sódio, potássio, cálcio e magnésio apresentam toxicidade branda e reversível e unicamente associada a seus cátions em concentrações acima de 0,32 M (KUGELMAN e MCCARTY, 1965 apud CHERNICHARO, 2007). Elementos e ânions como cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianetos, entre outros, são classificados como altamente tóxicos quando presentes em formas solúveis (CHERNICHARO, 2007). Seu efeito nocivo,

entretanto, é abrandado ao reagirem com sulfeto por formarem com ele sais insolúveis inócuos (CHERNICHARO, 2007; DUBLEIN e STEINHAUSER, 2010).

2.5.3.5 Ácidos graxos de cadeia longa (**AGCL**)

A presença de ácidos graxos de cadeia longa (AGCLs) no efluente apresenta efeito tóxico sobre o consórcio metanogênico (ANGELIDAKI et al., 2003; CHEN et al., 2008). Esses compostos podem ser introduzidos diretamente ou liberados pela hidrólise de lipídios no sistema e são degradados por bactérias acidogênicas e acetogênicas por meio de β -oxidação, gerando acetato e hidrogênio (ALVES et al., 2009). A inibição causada por AGCLs é proporcional à sua concentração no meio (RINZEMA et al., 1994) e pode ter efeito bactericida em populações de bactérias acetogênicas e arqueias metanogênicas, caso estejam presentes em quantidade elevada (RINZEMA et al. 1994; HANAKI et al., 1981). Perle e seus colaboradores (1995) constataram que, em concentrações de até 500 mg/L de gordura láctea, a eficiência de conversão metanogênica foi reduzida em 75%, enquanto Angelidaki e Ahring (1992) concluíram que concentrações acima de 1000 mg/L de oleato ou estearato na alimentação inibem completamente a metanogênese.

Sua toxicidade é causada pela adsorção dos AGCLs nas membranas e paredes celulares das arqueas metanogênicas, o que cria uma barreira física ao transporte e difusão de substratos e produtos adequados ao processo seu metabolismo (PEREIRA et al., 2005). Quanto maior a área superficial e a granulometria do lodo, mais extensa a adsorção e maior a inibição (HWU et al., 1996 apud CHEN et al., 2008), podendo ocorrer sua flotação e consequente perda de massa biológica (ALVES et al., 2009; RINZEMA et al., 1989 apud CHEN et al., 2008). A inibição, entretanto, é reversível (PEREIRA et al., 2005) e a mineralização de AGCLs pode ser realizada desde que seja aplicada uma estratégia de alimentação que permita a adaptação progressiva da biomassa, evitando assim choques de carga nocivos (CHEN et al., 2008; ALVES et al., 2009).

De toda forma, o alto teor de gordura do resíduo de sorvete (entre 7 e 15% m/m) torna seu tratamento anaeróbio direto desvantajoso, como foi demonstrado por

Demirel e colaboradores (DEMIREL et al., 2013). Eles realizaram a codigestão anaeróbia do resíduo de sorvete (**RS**) diluído com o efluente aquoso (**EA**) de uma indústria de sorvetes na Turquia em diferentes proporções por 25 dias. Os resultados principais são apresentados na Tabela 3.

Substrato	Condições iniciais			Resultados			
	Proporção (RS:EA)	Volume total (mL)	DQO inicial (mg/L)	% DQO removida	$V_{biogás}$ (mL)	$\frac{V_{CH_4}}{V_{biogás}}$	$\frac{V_{CH_4}}{DQO\ removida}$ (mL/mg)
Resíduo (RS)	1:0	900	136694	9,7%	5734	6,6%	0,032
Mistura (RS:EA)	1:3	900	47436	21,2%	5334	2,7%	0,016
	1:6	900	38202	37,0%	4505	14,1%	0,050
	1:9	900	32662	47,7%	4802	38,3%	0,131
Efluente (EA)	0:1	850	10501	20,5%	1343	46,0%	0,338

Tabela 3: Codigestão anaeróbia de resíduo de sorvete diluído com efluente aquoso. Retirado e adaptado de (DEMIREL et al., 2013).

Os resultados indicam que a digestão do resíduo de sorvete puro exibe percentual e volume de metano produzido por DQO removida muito baixos, mas que aumentam com a diluição e atingem seu valor máximo para o efluente puro. Por outro lado, o resíduo tem um conteúdo energético ($DQO_{inicial}$) 13 vezes maior do que o do efluente, o que o torna um substrato com alto potencial para produção de metano caso se consiga elevar a eficiência de conversão. Demirel e colaboradores concluíram que os principais fatores inibitórios e prejudiciais para a conversão do resíduo foram as altas concentrações de SO_4^{2-} (um acceptor de elétrons não específico) e de gordura (DEMIREL et al., 2013). Dessa forma, uma metodologia eficaz para a separação da fase oleosa do resíduo poderia reduzir a inibição na produção de metano, elevando a eficiência de conversão.

2.6 SEPARAÇÃO DE EMULSÕES

A formulação de uma estratégia eficiente para a desestabilização de um sistema coloidal com características específicas como as do resíduo de sorvete passa pela compreensão das forças intermoleculares e principais interações interpartícula que regem a estabilidade de emulsões.

Emulsões são um tipo de colóide em que um fluido se encontra disperso na forma de gotículas discretas em um outro, no qual é imiscível (FRIBERG et al., 2004). O conjunto das gotículas do fluido disperso é chamado de fase dispersa (ou descontínua) e apresenta uma camada interfacial com o líquido no qual está imerso, chamado de fase contínua (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Existem três tipos de emulsões, definidas de acordo com as características das fases dispersa e contínua. Um sistema constituído de gotículas de óleo dispersas em uma fase aquosa é classificado como uma emulsão óleo/água (**O/A**) (que inclui o sorvete descongelado), enquanto gotículas de água dispersas em uma fase oleosa caracterizam uma emulsão água/óleo (**A/O**) (DALGLEISH, 2004). O terceiro tipo, emulsões água/óleo/água (**A/O/A**), são emulsões do tipo O/A em que as gotículas de óleo contém um volume interno de fase aquosa (FRIBERG et al., 2004). Na maioria das emulsões alimentícias, as partículas geralmente apresentam diâmetro entre 0,1 e 100 μm (DICKINSON e STANSBY, 1982) e sua concentração é definida pela fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) (MCCLEMENTES, 2005).

O contato entre as fases contínua e dispersa é energeticamente desfavorável, o que torna as emulsões sistemas termodinamicamente instáveis (ISRAELACHVILI, 2011; MCCLEMENTES, 2005). Pode-se formar emulsões cineticamente estáveis (i.e. metaestáveis) pela adição de substâncias conhecidas como estabilizantes, que são divididas entre emulsificantes e espessantes de acordo com seu modo de ação (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Os emulsificantes promovem a estabilidade cinética da emulsão de duas formas: reduzindo a tensão superficial oriunda do contato entre as fases e/ou formando uma camada interfacial coesiva que previne o contato e a agregação entre as partículas dispersas (FRIBERG et al., 2004). A tensão superficial

(γ) é uma propriedade fundamental para o entendimento do comportamento de emulsões (MCCLEMENTS, 2005), sendo definida pela equação 4 a seguir:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad (4)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs necessária para aumentar a área de contato entre os dois fluidos imiscíveis em um fator de ΔA . Em última análise, a tensão superficial é uma medida da magnitude do desbalanço entre as interações intermoleculares ao longo da camada interfacial (ISRAELACHVILI, 2011). Na indústria de alimentos, são comumente utilizados como emulsificantes moléculas anfifílicas surfactantes de baixo peso molecular e proteínas (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Os espessantes promovem a estabilidade cinética da emulsão ao aumentarem sua viscosidade, reduzindo dessa forma a mobilidade das gotículas dispersas (MCCLEMENTS, 2005).

Uma série de mecanismos físico-químicos podem ser responsáveis pela quebra de uma emulsão e a importância relativa de cada um para o processo de separação depende das características do sistema em questão. Para a emulsão presente no sorvete descongelado, os principais são flotação/sedimentação, coagulação/floculação e coalescência (CLARKE, 2004).

2.6.1 Flotação e sedimentação

Flotação e sedimentação são formas de separação gravitacional e têm como base a diferença de densidade entre as fases (ISRAELACHVILI, 2011). Na flotação a fase dispersa apresenta densidade menor do que a contínua e acumula no topo do sistema ao longo do tempo. Na sedimentação, a fase dispersa apresenta densidade maior do que a fase contínua e acumula no fundo do sistema com o passar do tempo. A velocidade de flotação e/ou sedimentação em uma emulsão altamente diluída (v_{Stokes}) pode ser estimada pela lei de Stokes (equação 5):

$$v_{Stokes} = \frac{g(\rho_d - \rho_c)d^2}{18\eta} \quad (5)$$

na qual g é a aceleração da gravidade, ρ_d e ρ_c são, respectivamente as densidades das fases dispersa e contínua, d é o diâmetro médio das gotículas e η é a

viscosidade da fase contínua. A lei de Stokes é derivada de um sistema infinitamente diluído para uma gotícula única (GHOSH e ROUSSEAU, 2010) e deve ser corrigida para incluir o efeito friccional causado pelo deslocamento simultâneo da fase contínua, assim como pelo aumento de viscosidade causado pela presença de outras gotículas (HUNTER, 2001). Ela também desconsidera o movimento browniano, que se opõe à separação gravitacional e tende a distribuir as partículas aleatoriamente ao longo do sistema, de modo a maximizar sua entropia configuracional (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Quanto menor o diâmetro médio das partículas dispersas, mais intensa a oposição do movimento browniano à separação gravitacional, podendo ter papel significativo na separação para diâmetros abaixo de $1 \mu\text{m}$ (MCCLEMENTES, 2005). Para o sorvete homogeneizado, no qual as partículas apresentam diâmetros entre 1 e $10 \mu\text{m}$ (CLARKE, 2004), não é observada separação gravitacional espontânea, indicando que o movimento browniano apresenta efeito significativo sobre a estabilidade do sistema.

2.6.2 Coagulação e floculação

Coagulação e floculação são mecanismos de agregação das partículas da fase dispersa (HUNTER, 2001). A estabilidade cinética é governada pelas interações entre as partículas. O balanço energético da aproximação de duas partículas é descrito pelo potencial interpartícula, que pode ser positivo ou negativo dependendo das propriedades e da distância entre as gotículas, assim como da fase contínua (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Um potencial positivo resulta em repulsão, enquanto um potencial negativo promove a aproximação (HUNTER, 2001).

A força resultante entre as gotículas é produto das interações entre as moléculas presentes nas fases contínua, dispersa e na camada interfacial (HUNTER, 2001). As interações intermoleculares prevalentes em emulsões estabilizadas por proteínas são as de van der Waals, eletrostática, estérica, hidrofóbica e de depleção (MCCLEMENTS, 2004). Outras interações, como as de solvatação, estruturais, de hidratação e de não-equilíbrio também influenciam no

potencial interpartícula, porém, em menor extensão nesse tipo de sistema (ISRAELACHVILI, 2011).

Interações por forças de van der Waals são sempre atrativas e ocorrem entre todas as moléculas do sistema (MCCLEMENTS, 2005). Essas forças têm origem no momento de dipolo finito gerado em uma molécula como resultado do reposicionamento instantâneo dos elétrons com respeito à posição de seus prótons. Esse momento de dipolo, por sua vez, polariza outras moléculas próximas, resultando em uma força instantânea atrativa entre as mesmas (ISRAELACHVILI, 2011).

As interações eletrostáticas entre as gotículas em emulsão são repulsivas e decorrem da carga elétrica líquida presente em sua camada interfacial. A formação da camada interfacial surfactante ocorre simultaneamente à formação da emulsão, onde um ou mais processos físicos são responsáveis pela dispersão entre as fases (homogeneização) (MCCLEMENTS, 2005). A adsorção das moléculas surfactantes acontece imediatamente após formação das gotículas, é competitiva e relativamente reversível, dependendo das condições do sistema e das substâncias presentes (GOFF, 1994). O módulo e o sinal da carga superficial dependem da magnitude da polarização das moléculas surfactantes adsorvidas, da força iônica do meio, da temperatura e do pH (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Como todas as gotículas são estabilizadas pelo mesmo conjunto de moléculas surfactantes, suas superfícies apresentam cargas superficiais de mesmo sinal que atraem contra íons livres presentes no meio (MCCLEMENTS, 2005). Essas interações eletrostáticas dão origem a um arranjo estrutural característico denominado por dupla camada elétrica difusa (HUNTER, 2001).

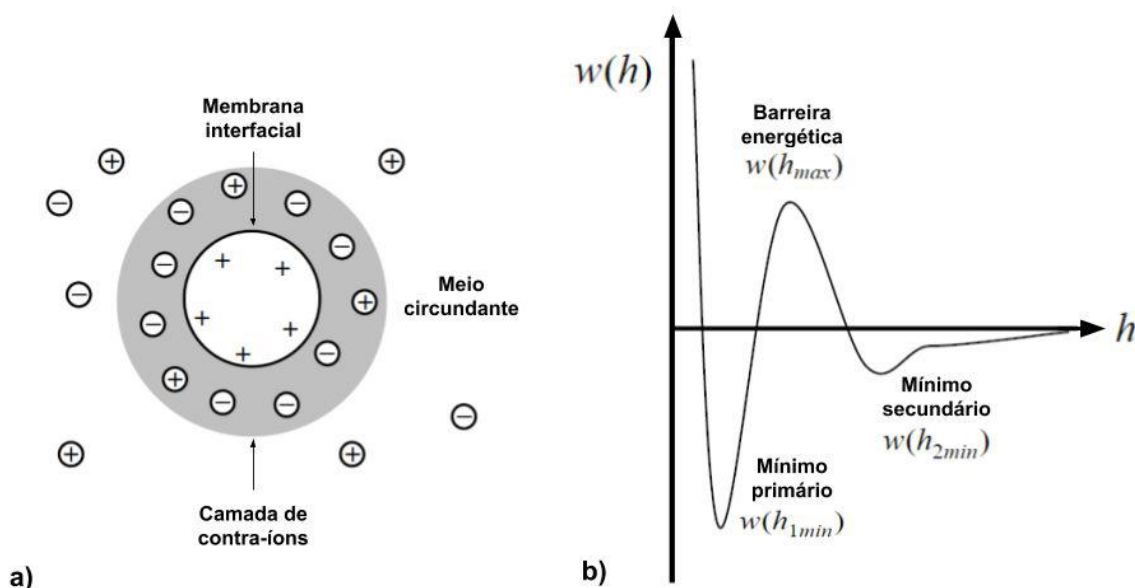


Figura 4: a) Esquema da dupla camada elétrica difusa. b) Perfil da energia total de aproximação de duas gotículas (adaptado de MCCLEMENTES, 2005).

Quando duas gotículas se aproximam, suas nuvens de contra íons se sobrepõem e se repelem mutuamente, dificultando seu contato (Figura 4a) (MCCLEMENTES, 2005). O alcance das interações eletrostáticas é determinado pelo comprimento de Debye (κ^{-1}), segundo a equação 6:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R k T}{e^2 \sum (n_{0i} z_i^2)}} \quad (6)$$

em que ε_0 e ε_R são as constantes dielétricas do vácuo e relativa do meio, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e é a carga do elétron e n_{0i} e z_i são a concentração e a valência do eletrólito i na solução, respectivamente.

As interações hidrofóbicas se manifestam por uma intensa força atrativa entre grupos não polares separados por água. As interações hidrofóbicas, na verdade, têm como origem a capacidade da água em formar fortes ligações de hidrogênio com suas moléculas vizinhas, enquanto moléculas não polares interagem apenas por forças de van der Waals relativamente fracas (ISRAELACHVILI, 2011). Quando a molécula não-polar é inserida no meio, as moléculas de água na sua vizinhança se rearranjam de modo a minimizar o contato com ela. A discrepância na magnitude entre os dois tipos de interação faz com que a introdução de moléculas não-polares

em meio aquoso leve a um aumento tanto entrópico quanto entálpico da energia do sistema. O esforço do sistema para reduzir essas interações termodinamicamente desfavoráveis apresenta-se como uma aparente força de atração entre as moléculas não-polares, sendo majoritariamente responsáveis pela imiscibilidade de água e óleos (MCCLEMENTS, 2005).

A interação por depleção é observada em emulsões O/A onde se encontre biopolímeros dissolvidos na fase aquosa, como no caso do resíduo de sorvete. A exclusão dos biopolímeros dissolvidos da vizinhança das gotículas causa uma diferença local na pressão osmótica do meio (MCCLEMENTS, 2004). Essa diferença manifesta-se como uma força atrativa fraca que aumenta com a concentração dos biopolímeros em solução (ISRAELACHVILI, 2011), até o ponto em que se torna intensa o bastante para sobrepor a repulsão eletrostática entre as gotículas, gerando o fenômeno conhecido como floculação por depleção (WALSTRA, 2003). A concentração mínima necessária para causar esse tipo de floculação é chamada de concentração de floculação crítica (**CFC**) e tende a ser menor quanto maior o tamanho e a fração volumétrica das gotículas (ISRAELACHVILI, 2011; MCCLEMENTS, 2004). A velocidade da floculação aumenta quando a concentração de biopolímeros aumenta, porém chega a um limite após o qual decai por conta do aumento concomitante da viscosidade da solução (MCCLEMENTS, 2004).

A energia total de interação entre as duas gotículas ($w(h)$), de acordo com a teoria **DLVO** (acrônimo de seus criadores Derjaguin, Landau, Verwey e Overweek) é a soma das energias oriundas de todas as interações atrativas e repulsivas presentes no meio (HUNTER, 2001). Seu perfil, de acordo com a distância entre as partículas, é apresentado na Figura 4b. Quando duas gotículas se aproximam a partir de uma grande distância ($h \rightarrow \infty$), sua interação mútua é virtualmente nula. À medida que ficam mais próximas, a intensidade das interações cresce, sendo inicialmente dominadas pelas forças atrativas de van der Waals. Forma-se então um poço energético raso denominado mínimo secundário ($w(h_{2min})$), o qual tende a manter as gotículas fracamente agregadas (floculação) desde que seu módulo seja comparativamente maior do que a energia térmica ($w(h_{2min}) > kT$). Em distâncias ligeiramente menores, a repulsão eletrostática domina e existe uma barreira

energética ($w(h_{max})$) que deve ser atravessada para que as gotículas se aproximem mais. Em separações ainda menores, as forças atrativas de van der Waals voltam a prevalecer e se forma um poço energético relativamente fundo denominado mínimo primário ($w(h_{1min})$), no qual as gotículas se mantêm irreversivelmente agregadas (coagulação) (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Se a barreira energética for suficientemente grande comparada à energia térmica ($|w(h_{max})| > 20kT$), o mínimo primário é dificilmente atingido, de modo que as gotículas se mantêm no mínimo secundário e o processo de agregação torna-se fraco e reversível. Caso as gotículas cheguem próximo o bastante para que suas membranas interfaciais se sobreponham, uma força estérica repulsiva extremamente forte domina todas as outras, impedindo seu contato (MCCLEMENTS, 2005). Quando a carga superficial é baixa ou a concentração de eletrólitos na solução é alta (blindagem eletrostática), a barreira energética torna-se pequena em comparação com a energia térmica e as gotículas tendem a cair no mínimo primário.

Caso a concentração total de eletrólitos no meio atinja a concentração crítica de coagulação (**CCC**), a barreira energética torna-se negativa e as gotículas tendem a coagular rapidamente (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). O modelo DLVO, entretanto, não leva em conta interações estéricas, assim como hidrofóbicas e de depleção, motivo pelo qual não representa com veracidade o comportamento de sistemas coloidais complexos (GHOSH e ROUSSEAU, 2010) como o do sorvete (GOFF e HARTEL, 2013).

A floculação e a coagulação somente acontecem se o tempo médio entre as colisões das gotículas for maior do que o tempo necessário para a fragmentação dos pares agregados formados desse modo (MCCLEMENTS, 2005). As colisões podem ocorrer tanto por processos pericinéticos (movimento browniano, difusão) quanto por ortocinéticos (agitação, cisalhamento). A velocidade rápida de coagulação pericinética ($V_{rápida}^{peri}$), apresentada na equação 7, pode ser obtida a partir da teoria de coagulação rápida de Smoluchowski (HUNTER, 2001):

$$V_{rápida}^{peri} = 8\pi D r n_0^2 \quad (7)$$

onde r e n_0 são, respectivamente, o raio médio e a concentração das partículas e D é o coeficiente de difusão, calculado na equação 8 a seguir:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (8)$$

expressão na qual k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η é a viscosidade da fase contínua. Sob a aplicação de cisalhamento (processo ortocinético), a velocidade de coagulação é aumentada de acordo com a seguinte relação (equação 9):

$$\frac{V_{rápida}^{orto}}{V_{rápida}^{peri}} = \frac{d^2(\nabla V)}{2k_b T} \quad (9)$$

onde d é o diâmetro médio das gotículas e ∇V é o gradiente de velocidade na emulsão causado pela aplicação de forças de cisalhamento.

2.6.3 Coalescência

A coalescência é definida como a fusão de duas ou mais gotículas agregadas em uma gotícula de volume maior (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). É o mecanismo principal pelo qual emulsões deslocam-se para estados termodinâmicos de menor energia por envolver a redução da área de contato entre as fases imiscíveis (MCCLEMENTS, 2005).

A coalescência geralmente acontece em uma sequência definida de etapas (VAN AKEN, 2004). À medida que as gotículas se aproximam, interações repulsivas começam a deformar e aplainar suas superfícies, formando entre as duas um filme fino de fase contínua (WALSTRA, 2005). Segue-se então o rompimento desse filme fino, que pode acontecer de duas formas (VAN AKEN, 2004). Na primeira, ocorre a formação espontânea de um buraco na camada de surfactantes adsorvidos como resultado do choque entre as partículas, que serve, então, de ponte para a passagem da fase dispersa de uma gotícula para outra (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). No segundo mecanismo, a ponte forma-se pela colisão entre trechos da superfície em que se encontre uma vacância de moléculas surfactantes adsorvidas (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). A transferência de matéria acontece necessariamente da gotícula menor para a gotícula maior por conta da diferença de pressão existente entre as partículas dispersas e a fase contínua, resultando em uma diferença de pressão interna denominada pressão de Laplace (ΔP_L). Esta é

inversamente proporcional ao raio (r) das partículas dispersas por ser definida pela equação 10:

$$\Delta P_L = \frac{4\gamma}{2r} \quad (10)$$

na qual γ é a tensão superficial.

Esse mecanismo depende fortemente da composição e das características das moléculas surfactantes presentes na interface (MCCLEMENTES, 2005). Emulsões estabilizadas por membranas interfaciais espessas, como as formadas por proteínas e polissacarídeos, são relativamente resistentes ao choque em condições quiescentes (VAN AKEN, 2004). Proteínas, como as do leite, são especialmente eficientes em impedir a coalescência por reduzirem a tensão superficial por meio de fortes interações eletrostáticas e estéricas repulsivas entre as gotículas (CLAESSON et al., 2004). Todavia, a aplicação de estresses mecânicos como cisalhamento, alongamento ou turbulência podem danificar e/ou romper essas membranas, expondo a superfície do óleo e facilitando a coalescência, como no caso da coalescência parcial do sorvete (GOFF, 1997).

2.6.5 Estratégias de separação

As estratégias comumente utilizadas para a quebra de emulsões O/A são baseadas em alterações da composição e/ou de propriedades do sistema que aumentem a velocidade e a eficiência dos processos de separação.

Emulsões estabilizadas por proteínas são particularmente sensíveis a mudanças no pH e aumentos da força iônica (GHOSH e ROUSSEAU, 2010). Elas tendem a flocular em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico das proteínas adsorvidas e quando a força iônica excede um limite em particular porque a repulsão eletrostática entre as gotículas torna-se fraca demais para sobrepujar as forças atrativas (i.e. van der Waals, hidrofóbicas e de depleção) (GHOSH e ROUSSEAU, 2010; MCCLEMENTS, 2004). Contra íons multivalentes são particularmente eficientes em promover a instabilidade da emulsão por serem mais efetivos para blindar eletrostaticamente o comprimento de Debye (equação 6) e por se adsorverem à superfície, reduzindo sua carga líquida (WALSTRA, 2003;

MCCLEMENTS, 2004).

Aumentos de temperatura são responsáveis pela desestabilização de emulsões de três formas distintas. O aquecimento aumenta o movimento termicamente induzido das gotículas em emulsão, elevando dessa forma o número e a eficiência dos choques espontâneos em atravessar a barreira energética de agregação e romper a camada de moléculas adsorvidas na camada interfacial (equações 6 e 7) (WALSTRA, 2003; ISRAELACHVILI, 2011; MCCLEMENTS, 2005). Como a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, o aquecimento acelera os processos de flotação e sedimentação de acordo com a equação 4. A elevação da temperatura pode também levar à desnaturação das proteínas presentes na camada interfacial, interferindo em sua capacidade de reduzir a tensão superficial e a estabilização estérica das gotículas (GOFF e HARTEL, 2013; MCCLEMENTS, 2004).

A aplicação de forças mecânicas sobre a emulsão por meio de agitação, flotação ou centrifugação aumenta o número e a intensidade dos choques entre as gotículas e eleva de modo relativo a taxa de agregação, de acordo com a equação 8 (GHOSH e ROUSSEAU, 2004). Fatores ortocinéticos, como a aplicação de forças de cisalhamento, aceleram a coalescência por romperem a camada adsorvida de moléculas surfactantes nas gotículas (WALSTRA, 2003), como é observado na coalescência parcial do sorvete durante o congelamento (GOFF e HARTEL, 2013; CLARKE, 2004).

As gotículas de gordura emulsionadas no resíduo de sorvete puro são estabilizadas simultaneamente pela alta viscosidade da fase contínua, pela repulsão eletrostática oriunda de suas cargas superficiais negativas e pela estabilização estérica promovida pelas proteínas adsorvidas em sua camada interfacial (GOFF e HARTEL, 2013; CLARKE, 2004). Como a contribuição de cada um desses fatores para a estabilidade da emulsão era desconhecida, decidiu-se por estudar os efeitos da neutralização de cada um deles individualmente e conjunto pela realização de testes em pequena escala (25 mL) e pela confirmação de seus resultados numa escala 40 vezes superior (1000 mL). Optou-se pela diluição do resíduo como forma de reduzir a viscosidade do sistema, permitindo dessa forma que os mecanismos de agregação prevalentes (flotação, sedimentação, coagulação e floculação)

ocorressem a taxas apreciáveis. Como a redução da repulsão eletrostática é indispensável para a agregação das partículas dispersas, a blindagem de seu efeito pelo aumento da força iônica do meio foi testada de duas formas: pela elevação da concentração de íon hidrônio (i.e. redução de pH) e pela adição de um sal com cátion multivalente solúvel (i.e. coagulante/floculante). Levou-se em conta também o fato de que a redução do pH do sistema simultaneamente atenua a estabilização estérica das gotículas por desnaturar as proteínas adsorvidas em sua camada interfacial.

3 METODOLOGIA

Os experimentos apresentados neste trabalho foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) pertencente à Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), no período entre 04/10/2018 e 23/01/19. Na Figura 5 é apresentado um fluxograma da sequência de etapas experimentais realizadas neste trabalho.

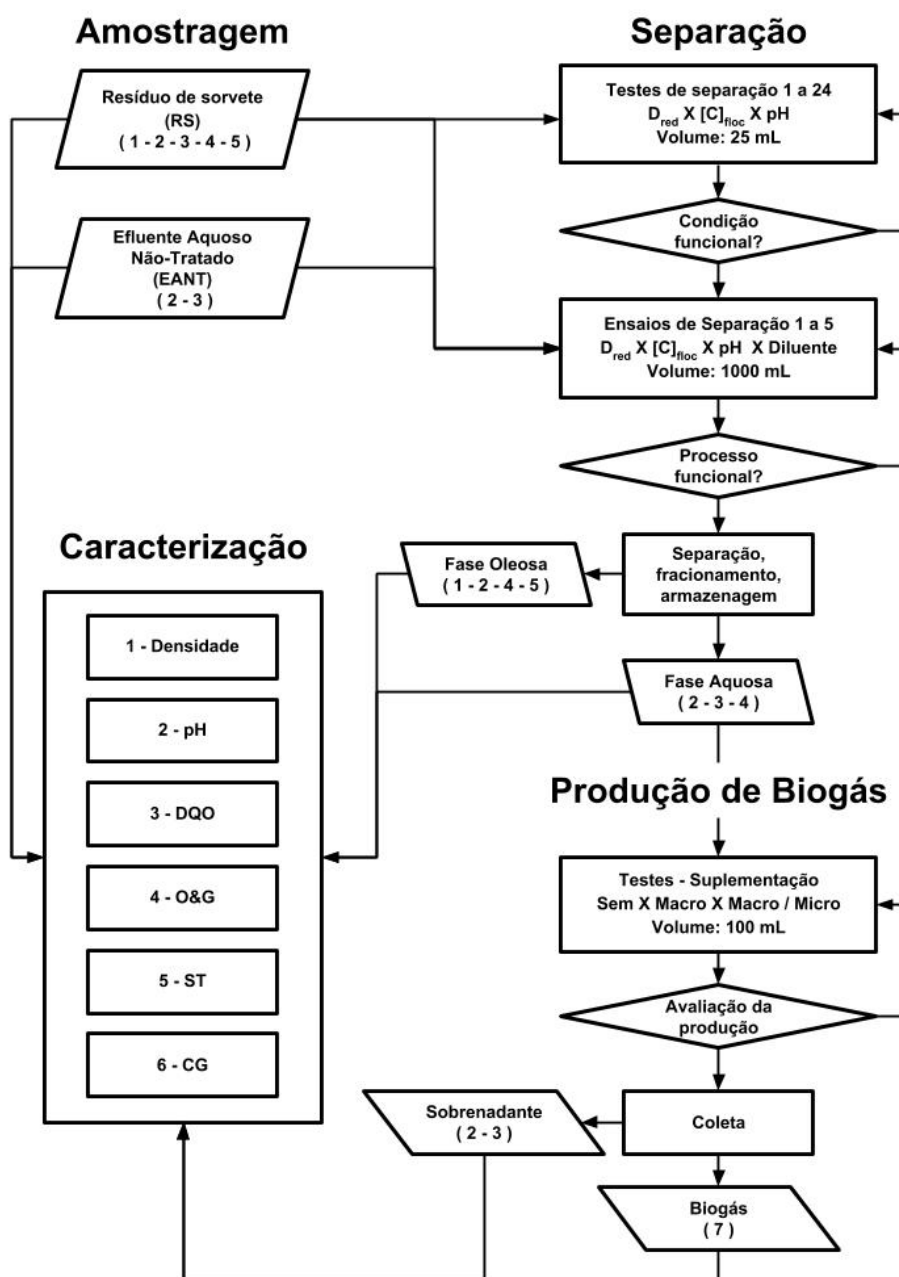


Figura 5: Fluxograma da metodologia experimental. Números abaixo dos componentes são referentes aqueles perdidos.

3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes químicos e os equipamentos utilizados na realização deste trabalho são apresentados nas nos Quadros 3.1 e 3.2 a seguir.

Reagente	Fabricante	Grau de pureza/ Concentração
Ácido Nítrico	Vetec	14.0 mol/L (65% m/m)
Acetato de Etila	Vetec	P.A.
Bicarbonato de Sódio	Vetec	P.A.
Policloreto de Alumínio (PAC)	Hidroall	99%
Terra de Infusórios	Vetec	P.A.

Tabela 4: Reagente químicos utilizados, seus fabricantes e grau de pureza.

Equipamento	Fabricante	Modelo
Placa de aquecimento	Fisatom	752 ^a
Balança analítica	Gehaka	AG 200
Bloco digestor	Hach	DR 2000
Cromatógrafo em fase gasosa (CG)	Shimadzu	GC-17A
Espectrofotômetro UV/Vis	Hach	Hach DR 2000
Medidor de pH	Actron	DL-14

Tabela 5: Equipamentos utilizados, seus fabricantes e modelos.

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos aplicados para a determinação dos parâmetros relevantes aos objetos deste estudo são apresentados no Tabela 6.

Parâmetro	Método	Referência
pH	Potenciométrico	APHA 4500-H+ B (2011)
DQO solúvel (DQO _s)	Colorimétrico	APHA 5220 D (2011)
Percentual de Metano (%CH ₄)	Cromatografia em fase gasosa	Damasceno (2013)
Óleos & Graxas (O&G)	Extração em Soxhlet	APHA 5520 D (2011)
Sólidos totais (ST)	Gravimétrico	APHA 2540 D (2011)
Densidade	Gravimétrico	McLinden (2015)

Tabela 6: Métodos analíticos empregados.

3.3 AMOSTRAGEM DO RESÍDUO E DO EFLUENTE

Amostras do resíduo da produção de sorvete (**RS**) utilizadas no estudo foram fornecidas por uma indústria de sorvetes localizada na cidade do Rio de Janeiro. Frações do mesmo foram retiradas em sacos plásticos de polietileno de alta densidade e preservadas no laboratório por congelamento a -20 °C. O resíduo consiste numa mistura de massas de sorvete *in natura* de diferentes sabores descartadas durante a etapa de envase do processo produtivo. Este resíduo foi caracterizado por análises de DQO_s, O&G, ST, densidade e pH



Figura 6: Resíduo da produção de sorvete.

Amostras do EANT da mesma indústria foram obtidas junto à estação de tratamento de efluentes (ETE) local, armazenadas em galões de polipropileno (PP) de 20L e conservadas em refrigerador a 4°C. O EANT é composto pela junção das correntes de águas de lavagem e operação internas da indústria após filtração bruta e não é misturado com esgoto sanitário comum. Ambos foram caracterizados por análises de DQO₅ e pH.

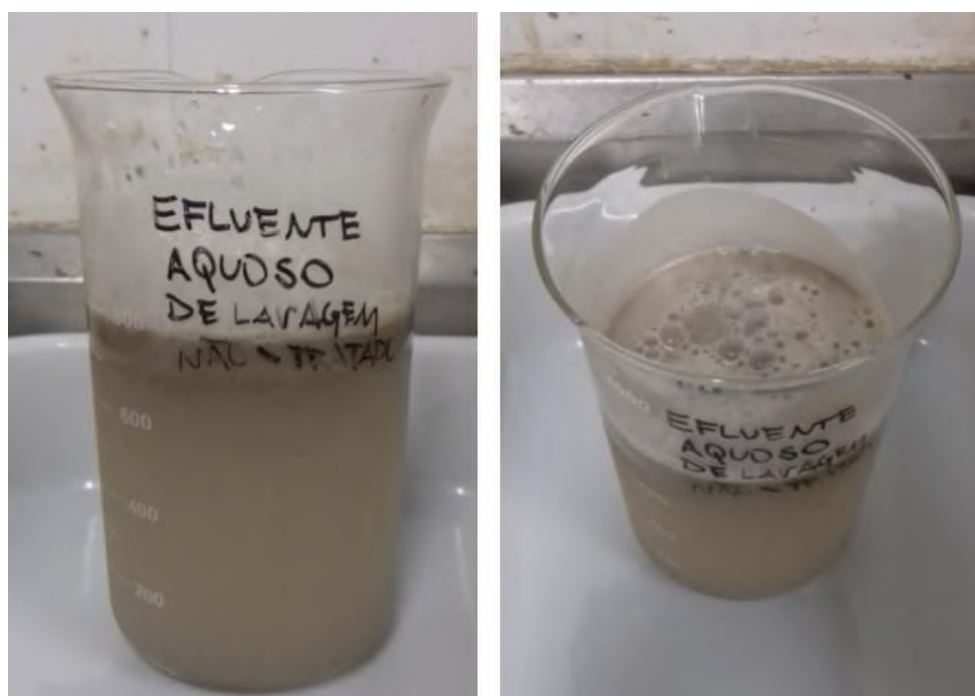


Figura 7: Efluente aquoso não-tratado.

3.4 TESTES DE SEPARAÇÃO

Visando estabelecer condições funcionais para fracionar o RS em uma fase oleosa (FO, com alta concentração de lipídeos e/ou ácidos graxos), de outra aquosa (FA, com baixa concentração de gordura e/ou ácidos graxos) foram realizados testes em pequena escala (25 mL) com variações sistemáticas da razão de diluição (D_{res}) do resíduo, do pH e da concentração do coagulante/floculante PAC ($[C]_{floc}$) no sistema.

Nos Testes de Separação de 1 a 12, foram estudados os efeitos da variação de pH e da diluição do RS em relação à eficácia da separação, porém sem adição de PAC. Nos Testes de separação de 13 a 24, o efeito da presença de PAC em diferentes concentrações foi avaliada dentro das faixas de pH (1,0 a 2,0) e diluição (1:4 a 1:2) para as quais a separação ocorreu parcial ou incompletamente nos testes anteriores visando alinhar o procedimento o máximo possível aos requisitos acima propostos.

3.4.1 Testes de 1 a 12

As condições iniciais para os Testes de 1 a 12 (Tabela 7) foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento geral. Para cada diluição de RS avaliada, um volume proporcional do resíduo *in natura* foi inserido em uma proveta de 500 mL, avolumado a 500 mL com água destilada e homogeneizado por agitação manual. Alíquotas de 25 mL do resíduo diluído foram inseridas em recipientes plásticos (formato Falcon) de PP individuais, aos quais adicionou-se HNO₃ (65% v/v) até obtenção do pH-teste desejado, o qual foi aferido pelo medidor digital de pH. Os recipientes foram então tampados, homogeneizados e mantidos à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), em repouso, por um período de 12 horas (T_s). Ao final do período de teste, os resultados foram avaliados e registrados fotograficamente.

Testes de separação 1 a 12				
pH	D_{res} (RS:H ₂ O)			
	1:1	1:2	1:4	1:10
5.7	Teste 1	Teste 2	Teste 2	Teste 4
2.0	Teste 5	Teste 6	Teste 7	Teste 8
1.0	Teste 9	Teste 10	Teste 11	Teste 12

Tabela 7: Valores de pH e D_{res} dos Testes de Separação 1 a 12 (sem adição de coagulante/floculante, $T_s = 12$ horas).

3.4.2 Testes de 13 a 24

O procedimento para o preparo das condições iniciais dos Testes 13 a 24 (Tabelas 8 e 9) seguiu inicialmente a mesma sequência descrita para os Testes 1 a 12. Entretanto, após a adição de HNO₃ (65%) e homogeneização do meio, a concentração de floculante PAC foi ajustada individualmente para cada tubo de teste por meio da adição de volumes estequiométricos de uma solução pré-formulada de concentração 13 g/L.

Testes de separação 13 a 18 (pH = 2,0)			
D_{res} (RS:H ₂ O)	$[C]_{floc}$ (mg/L)		
	10	20	40
1:2	Teste 13	Teste 14	Teste 15
1:4	Teste 16	Teste 17	Teste 18

Tabela 8: Valores de D_{res} e $[C]_{floc}$ dos testes de separação 13 a 18 ($T_s = 12$ horas).

Testes de separação 19 a 24 (pH = 1,5)			
D_{res} (RS:H ₂ O)	$[C]_{floc}$ (mg/L)		
	10	20	40
1:2	Teste 19	Teste 20	Teste 21
1:4	Teste 22	Teste 23	Teste 24

Tabela 9: Valores de D_{res} e $[C]_{floc}$ dos testes de separação 19 a 24 ($T_s = 12$ horas).

3.5 ENSAIOS DE SEPARAÇÃO

A partir dos resultados obtidos nos testes 1 a 24, foram definidas condições de diluição do resíduo, pH e concentração de PAC para as quais a separação é efetiva em pequena escala (25 mL). Em seguida, foram realizados ensaios de separação com volume 40 vezes maior (1000 mL) em condições similares às obtidas nos testes anteriores (Tabela 10) durante 12 horas. Os ensaios tiveram os seguintes objetivos:

- Comprovar que os resultados obtidos em pequena escala (25 mL) têm validade em escala superior (1000 mL).
- Obter experimentalmente uma metodologia reprodutível para a separação sistemática do resíduo.
- Comparar a eficiência da separação utilizando EANT em lugar de água destilada como diluente.

Ensaio	D_{res}	Diluente	pH	$[C]_{floc}$ (mg/L)
1	1:4	H ₂ O	1.0	0.00
2	1:4	H ₂ O	1.5	0.00
3	1:4	H ₂ O	1.5	100
4	1:2	H ₂ O	1.0	0.00
5	1:4	EANT	1.0	0.00

Tabela 10: Condições dos Ensaios de Separação 1 a 5 (volume total = 1000 mL, $T_s = 12$ horas).

O preparo das condições iniciais para os ensaios seguiu o seguinte procedimento geral. Em uma proveta ou cone de Imhoff de 1000 mL, 250 mL (Ensaios 1, 2, 3 e 5) ou 500 mL (Ensaio 4) de RS previamente homogeneizado e à temperatura ambiente foram acrescentados de 750 mL (Ensaios 1, 2, 3 e 5) ou 500 mL

(Ensaio 4) de água destilada (Ensaio 1, 2 e 3) ou EANT (Ensaio 5) e homogeneizados por agitação manual. O conteúdo completo da proveta ou cone foi transferido para um erlenmeyer de 3 L e colocado sob agitação magnética. HNO₃ (65%) foi adicionado lentamente, até estabilização do pH no valor desejado. No ensaio 3, após ajuste do pH, uma solução pré-formulada de PAC na concentração de 13 g/L de PAC foi adicionada de modo a atingir a concentração de 100 mg/L de PAC na mistura. Em seguida, o conteúdo do erlenmeyer foi retransferido para um cone de Imhoff de vidro ou plástico e mantido à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), em repouso, por um período de 12 horas.

3.6 SEPARAÇÃO, FRACIONAMENTO E ARMAZENAGEM

A partir dos resultados dos Ensaio de separação 1 a 5, foi fixada uma condição funcional com a qual foram realizadas separações subsequentes. O objetivo destas foi fracionar e coletar a FO e a FA provenientes da desestabilização da emulsão da mistura para análise e uso no ensaio de biodegradação anaeróbia.

O fracionamento e armazenagem das fases seguiu o mesmo procedimento para cada uma das separações realizadas. Após um período de 12 horas, a FA foi coletada pela saída inferior do cone Imhoff com auxílio da gravidade e armazenada em frascos de 500 mL de PP a -20°C. A FO flotada foi recolhida em seguida também pela saída inferior do cone, com auxílio da gravidade, para frascos de 500 mL de PP e congelada a -20°C. Os primeiros 10 mL da fase aquosa recolhidos na saída inferior do cone e o volume ocupado pela interface existente entre a fase aquosa e o flotado foram descartados em todas as separações, tal que as frações recolhidas fossem exclusivamente as fases aquosa e oleosa.

Posteriormente, a fração aquosa foi descongelada e caracterizada por análises de pH, DQO_s e O&G, enquanto a fração oleosa foi caracterizada por análises de pH, O&G e ST.

3.7 ENSAIOS DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA FASE AQUOSA

Em seguida, a FA recolhida das separações foi diluída com água destilada em uma razão de 1:25 (EANT:H₂O) e empregada como substrato em ensaios de biodegradabilidade anaeróbia em frascos de penicilina de 100 mL (volume útil de 90 mL) durante 31 dias (Figura 8). A diluição da FA teve de ser feita para evitar que a produção de biogás excedesse a capacidade de controle do experimento e fosse perdida por vazamento. Os ensaios foram realizados e em triplicata sob 3 condições:

- Condição 1 - Sem suplementação.
- Condição 2 - Com suplementação de macronutrientes.
- Condição 3 - Com suplementação de macro e micronutrientes.



Figura 8: Ensaios de biodigestão anaeróbia.

O preparo das condições iniciais para os ensaios seguiu o seguinte procedimento geral. Aos frascos de penicilina foram adicionados 15 mL de lodo anaeróbio e 65 mL da fração aquosa diluída, a qual apresentava inicialmente DQO_s

= 2890 mg/L. Essa mistura teve seu pH ajustado para $7,0 \pm 0,2$ pela adição de NaHCO_3 (Condição 1). Na condição 2, foram acrescentados $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ e $\text{KH}_2\text{PO}_4_{(s)}$ sob agitação à fase aquosa diluída de modo a atender à proporção DQO:N:P de 350:5:1. Na condição 3, além da adição de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ e $\text{KH}_2\text{PO}_4_{(s)}$ nessas mesmas proporções, foi adicionada uma solução pré-pronta para a suplementação de micronutrientes atendendo à proporção de 1.0 mL/L. O lodo empregado nos ensaios teve como origem o reator anaeróbio em operação em uma indústria cervejeira da cidade do Rio de Janeiro, que apresentava uma concentração de sólidos suspensos voláteis (**SSV**) de 2:1 mg/L.

Os frascos foram fechados com batoques de borracha e lacrados com selos de alumínio de modo a impedir o contato com a atmosfera externa e manter um ambiente anaeróbio no interior dos mesmos. A produção de biogás ao longo do tempo foi verificada por meio do deslocamento do êmbolo de seringas plásticas de 60 mL anteriormente vazias acopladas ao selo de borracha (Figura 7). Após o inóculo e a selagem, os frascos foram mantidos em sala climatizada a 30 ± 2 °C. Observada a estabilização da produção de biogás, a composição do gás presente nas seringas foi analisada por um cromatógrafo de fase gasosa modelo GC-17A da marca Shimadzu empregando-se uma coluna PoraPlot U (27,5 m x 0,53 mm) com temperatura de coluna de 30°C, detector de condutividade térmica (TCD) a 230°C, injetor a temperatura de 230 °C e nitrogênio molecular como gás de arraste.

Ao fim dos ensaios, os frascos foram reabertos e seu sobrenadante foi submetido a análises de pH e DQO_5 para levantamento da eficiência de remoção de carga orgânica e da PEM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E DO RESÍDUO DE SORVETE

Os resultados das análises de caracterização do resíduo e do efluente aquoso da produção de sorvete são apresentados na Tabela 11.

Parâmetro	RS	EANT
pH	5,71	4,49
DQO _s (mg/L)	329.444 ^a	4981 ^b
Óleos & Graxas (mg/L)	123.580	na
Sólidos Totais (% m/m)	42,47	na
Densidade (g/mL)	1,03	na

Tabela 11: Características do resíduo e do efluente aquoso não-tratado gerado na produção de sorvete. na = não analisado; ^a DQO total; ^b DQO solúvel

Observa-se que o resíduo de sorvete apresenta alta concentração de matéria orgânica (DQO), a qual se deve às matérias-primas empregadas em sua produção, como açúcares, gordura, derivados do leite e polissacarídeos (GOFF e HARTEL, 2013). Seu pH apresenta-se ligeiramente ácido por conta da presença de AGCL liberados no resíduo pela hidrólise espontânea dos lipídeos presentes na formulação (MENON, 2008). O resíduo apresenta elevado teor de sólidos totais se comparado àquele comumente encontrado em sorvetes, entre 28 e 40% (CLARKE, 2004; Tabela 1). Calcula-se a partir da densidade do resíduo que seu teor de O&G equivale a 12,0% de sua massa, o que está de acordo com o esperado para o teor de gordura do sorvete *in natura* (entre 7 e 15%, Tabela 1). No entanto, este teor de gordura se encontra muito acima do limite tolerável pelos microrganismos metanogênicos. Segundo alguns autores (ANGELIDAKI e AHRING, 1992; CIRNE et al., 2007; PERLE et al., 1995), concentrações de AGCL acima de 500 mg/L cessam por completo a atividade metanogênica. Esse último fator, em conjunto com a consistência pastosa do resíduo, torna necessária sua diluição para remover parte

da gordura e viabilizar seu uso como substrato na digestão anaeróbia (DEMIREL et al., 2013).

O efluente não-tratado foi caracterizado com o objetivo de avaliar a possibilidade de uso na diluição do resíduo, descartando, desse modo, o emprego de água potável para a separação. O EANT demonstra ser uma opção vantajosa para a diluição do resíduo por apresentar muito menor DQO total, em comparação ao resíduo, e por se mostrar ligeiramente ácido, o que auxiliaria na separação da fase oleosa.

4.2 TESTES DE SEPARAÇÃO DA GORDURA DO RESÍDUO

O objetivo dos testes foi obter uma condição para o processo de separação de fases que atendesse os seguintes requisitos :

- Utilizar a menor quantidade de água/EANT possível para a diluição do RS com o objetivo de reduzir o volume total a ser tratado na etapa de digestão anaeróbia.
- Realizar a separação no maior pH possível visando reduzir a quantidade de produtos químicos necessária para neutralização da fase aquosa antes da etapa de digestão anaeróbia.
- Minimizar o uso de PAC de modo simplificar e reduzir gastos com o processo.

A eficiência da separação de fases foi avaliada visualmente nos testes e a cada resultado foi atribuída uma das seguintes três categorias, que são exemplificadas na Figura 9:

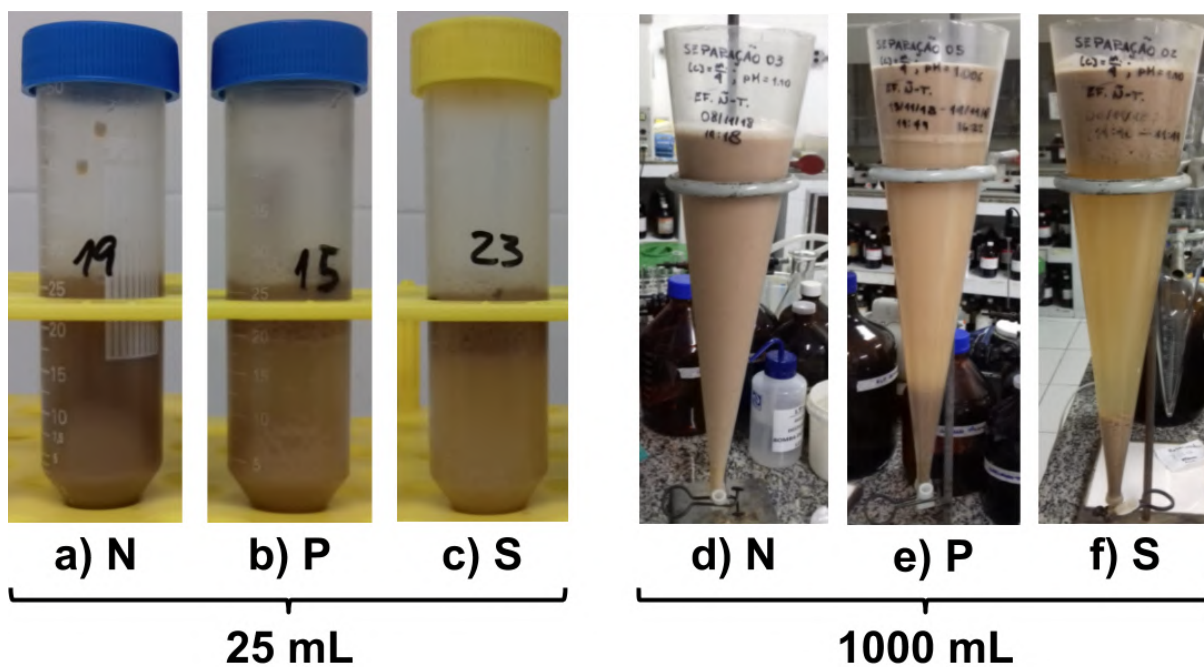


Figura 9: Exemplificação das categorias dos resultados de separação para 25 mL (a, b e c) e para 1000 mL (d, e, f)

Essa classificação é dada de acordo com os seguintes resultados observáveis:

- N - Sistemas onde não foi observada qualquer separação de fases.
- P - Sistemas onde foi observada separação parcial ou incompleta de fases, sem a localização clara de uma superfície interfásica única.
- S - Sistemas onde foi observada separação completa de fases com localização clara de uma superfície interfásica única.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados dos testes de separação em pequena escala (25 mL) ao variar o pH e a diluição do resíduo em água destilada, como também o efeito da adição de flocculante sobre a eficiência da separação.

pH	D_{res} (v/v)			
	1:1	1:2	1:4	1:10
5,7	N	N	N	N
2,0	N	N	N	N

1,0	N	N	S	S
-----	---	---	---	---

Tabela 12: Resultados dos testes de separação 1 a 12: efeito da variação de pH e da diluição do resíduo (D_{res}) em água destilada sobre a separação, sem adição de floculante ($[C]_{floc} = 0.0$ mg/L), após 12 h de repouso.

Constata-se que a separação das fases só ocorre mediante diluições de 4 e 10 vezes do volume do resíduo. A diluição foi necessária para a separação porque a adição de fase aquosa reduz a viscosidade do sistema, levando a um aumento da mobilidade das gotículas dispersas e permitindo que o processo de separação gravitacional aconteça a uma taxa apreciável (GHOSH e ROUSSEAU, 2010).

O pH fortemente ácido (próximo de 1,0) demonstrou ser também fator determinante para a eficácia da separação. Isto se deve à elevação da força iônica do meio, que atenua a repulsão eletrostática entre as partículas da fase dispersa, facilitando sua agregação (MCCLEMENTS, 2005). A forte acidez também contribui para a separação da emulsão por levar à desnaturação das proteínas do leite adsorvidas na camada interfacial, resultando na perda parcial de sua estabilização estérica (MCCLEMENTS, 2005). O ácido nítrico foi escolhido para acidificar o sistema por se mostrar amplamente disponível na indústria que cedeu o resíduo, como também por ser uma forma de testar o uso do ânion nitrato como fonte suplementar de nitrogênio para a digestão anaeróbia.

Definidas condições limite de pH e diluição do resíduo fora das quais a separação não ocorre ($D_{res} \leq 1:4$, $pH \geq 1,0$), o efeito da adição de um floculante catiônico (PAC) foi avaliado em uma segunda etapa (Tabela 13).

	D_{res}	$[C]_{floc}$ (mg/L)		
		10	20	40
pH = 2,0	1:2	N	N	N
	1:4	P	P	P
pH = 1,5	1:2	N	N	N
	1:4	P	P	P

Tabela 13: Resultados dos testes de separação 13 a 24: efeito da variação da concentração de floculante ($[C]_{\text{floc}}$) e da diluição do resíduo (D_{res}) em água sobre a separação em pH = 1,5 e 2,0, após tempo de repouso de 12 h.

A escolha do policloreto de alumínio como floculante se baseou no fato de que as gotículas de gordura presentes na emulsão do sorvete apresentam carga superficial negativa (GOFF, 1994) e que o cátion de alumínio é trivalente, o que aumenta consideravelmente sua eficácia em blindar as forças eletrostáticas na emulsão (HUNTER, 2001; WALSTRA, 2003). Estes testes tiveram como finalidade aprimorar as condições obtidas na série de testes anterior, verificando se seria possível obter uma separação efetiva das fases mesmo ao reduzir a diluição do resíduo e/ou elevar o pH do meio.

O ajuste da concentração de floculante a 10, 20 e 40 mg/L não teve efeito apreciável sobre a eficiência de separação da emulsão para a diluição de 1:2, tanto para pH 2,0 quanto para 1,5. Já para a diluição 1:4, houve separação parcial e/ou insatisfatória nos dois valores de pH para todas as concentrações de floculante testadas. Pelos resultados dos testes, concluiu-se que, mesmo com o auxílio de um floculante, a separação é severamente prejudicada em diluições menores do que 1:4. A adição de floculante nessa diluição indica que o emprego de maiores quantidades do mesmo poderia possivelmente levar a uma separação efetiva em valores de pH maiores do que 1,0, porém testes subsequentes seriam necessários para comprovar essa hipótese.

Levando em conta os resultados dos Testes 1 a 24 e visando atender aos requisitos estabelecidos no item 3.4 da Metodologia, concluiu-se que uma condição funcional de separação foi obtida para uma diluição de 1:4 do volume do resíduo em pH = 1,0, apesar dos resultados para o efeito da adição de floculante (Testes 13 a 24) serem ainda inconclusivos.

Para a fábrica na qual o EANT e o RS são coletados, as vazões médias do resíduo de sorvete e do efluente são, respectivamente, da ordem de 120 e 2500 m³ semanais, ou seja, são produzidos numa razão RS:EANT ligeiramente menor do que 1:20. Desse modo, e como demonstrado pelos resultados apresentados na Tabela

12, utilizar o próprio efluente para a diluição do resíduo é factível até mesmo em diluições superiores a 1:10, caso se mostrasse necessário.

Empregar o efluente não-tratado na diluição do resíduo para sua subsequente digestão anaeróbia beneficia o processo de tratamento de três formas. Em primeiro, viabiliza a conversão de parte da DQO presente no resíduo de sorvete em biogás, já que a biometanação do resíduo *in natura* é inviável (DEMIREL et al., 2013). Em segundo, parte do efluente produzido deslocado para diluição e tratamento anaeróbio reduziria os custos operacionais do processo de tratamento aeróbio (atualmente todo o efluente gerado na planta é direcionado para tratamento aeróbio) (TOMMASO et al., 2011). Por último, com o sistema anaeróbio operando de maneira estável, entre 70 e 90% da matéria orgânica contida no efluente não-tratado poderia ser recuperada na forma de biogás e convertida em energia pela queima do metano nele contido (Figura 2) (CHERNICHARO, 2007).

Nos Ensaio 1 a 5, as condições de separação obtidas por meio dos Testes 1 a 24 foram empregadas para a separação de um volume total de emulsão de 1000 mL. Os resultados, apresentados na Tabela 14, corroboram aqueles obtidos nos testes em pequena escala (25 mL). Tentativas de realizar a separação elevando separadamente o pH e a concentração de resíduo não obtiveram êxito (Ensaio 3) ou resultaram em uma separação incompleta e insuficiente da emulsão (Ensaio 5). A adição de PAC (Ensaio 4), mesmo em concentração 2,5 vezes superior (100 mg/L) à máxima aplicada nos testes precedentes, também não propiciou resultados nitidamente superiores àqueles obtidos nas mesmas condições sem seu uso (Ensaio 3), provavelmente por conta da alta concentração e do tamanho das partículas dispersas no meio. Resultados similares e igualmente positivos foram obtidos utilizando tanto a água (Ensaio 1) como EANT (Ensaio 2) para a diluição do resíduo sob a condição de $D_{res} = 1:4$ e $pH = 1,0$ para a separação.

Ensaio	D _{res}	Diluyente	pH	[C] _{floc} (mg/L)	Resultado
1	1:4	H ₂ O	1,0	0,0	S
2	1:4	EANT	1,0	0,0	S
3	1:4	H ₂ O	1,5	0,0	N
4	1:4	H ₂ O	1,5	100	P
5	1:2	H ₂ O	1,0	0,0	P

Tabela 14: Resultados dos ensaios de separação em maior escala (1000 mL): efeito da diluição do resíduo (D_{res}) em água e EANT sobre a separação, em pH = 1,5 e 1,0.

Considerando os resultados positivos obtidos no Ensaio 2 ao utilizar EANT para a diluição do resíduo, assim como os benefícios dessa opção para o processo global, as separações seguintes foram realizadas empregando as mesmas condições desse ensaio. A FA e a FO obtidas por meio dessas separações foram segregadas e caracterizadas separadamente. Os resultados de suas caracterizações são apresentados na Tabela 15 em conjunto com os da caracterização do efluente aquoso não-tratado e do resíduo de sorvete para fins de comparação.

Parâmetro	EANT	RS	FA	FO
Fração volumétrica (% v/v)	75	25	60	40
pH	4,49	5,71	0,91	0,99
DQO _s (mg/L)	4.981	329.444	101.333	na
O&G (mg/L)	na	123.580	4.735	68.220
Sólidos Totais (% m/m)	na	42,47	na	16,66

Densidade (g/mL)	na	1,03	1,00	1,04
------------------	----	------	------	------

Tabela 15: Resultados das caracterizações do efluente aquoso não-tratado, do resíduo de sorvete e das fases aquosa e oleosa obtidas pela separação utilizando as condições do Ensaio 2.

Por meio das frações volumétricas obtidas para as duas fases, calcula-se que, ao final da separação, a FO reteve 90,6% do conteúdo total de O&G do sistema, restando 9,4% ainda na FA (os cálculos são apresentados no Apêndice 1). A concentração de O&G restante na FA, entretanto, ainda é muitas vezes acima do limite inibitório acima do qual a atividade metanogênica cessa completamente (ANGELIDAKI e AHRING, 1992; PERLE et al., 1995). Comparando o percentual de sólidos totais da FO com o do resíduo, assim como suas respectivas frações volumétricas, percebe-se que grande quantidade de água ficou retida na FO. Essa retenção é um indício de que, apesar da floculação e da coagulação da emulsão terem sido satisfatórias e as gotículas terem permanecido agregadas, o processo de coalescência não aconteceu de forma apreciável. Esse comportamento do sistema se deve ao fato de que, microscopicamente, as partículas dispersas puderam se aproximar de modo a atingir os mínimos primário ou secundário da energia de interação interpartícula, porém os choques espontâneos promovidos pelo movimento termicamente induzido não se mostraram fortes o bastante para sobrepujar sua repulsão estérica, que permitiria a coalescência (Figura 4b) (WALSTRA, 2003). Essa dificuldade em romper o filme fino e camada interfacial entre as gotículas se deve à forte estabilização estérica promovida pelas proteínas surfactantes do leite a ela adsorvidas (VAN AKEN, 2004; MCCLEMENTS, 2004).

Por outro lado, calcula-se que, ao final da separação, a FA reteve 70,6% da DQO₅ inserida inicialmente no sistema (cálculos no Apêndice 1), para a qual o EANT e o RS contribuíram com 4,3 e 95,7%. Esse é um resultado positivo, dado que um dos objetivos da separação era extrair o maior conteúdo orgânico solúvel possível da emulsão para a FA, pois esta seria utilizada na digestão anaeróbia. É possível que uma fração significativa da matéria orgânica extraída encontre-se emulsificada na forma de O&G, porém seriam necessários ensaios subsequentes para confirmação dessa hipótese. Ao final dos processos de separação, observou-se a sedimentação

de um material sólido floculado no fundo do funil. É provável que esse sólido seja majoritariamente constituído de proteínas do leite (i.e. PSL e caseína em forma micelar) que foram desnaturadas pela elevada força iônica e baixo pH do meio, levando à perda de sua solubilidade e subsequente precipitação (MCCLEMENTS, 2004).

4.3 ENSAIOS DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA FASE AQUOSA

Em seguida, a fase aquosa proveniente das separações da emulsão foi diluída e utilizada como substrato para a digestão anaeróbia em três condições de suplementação. A diluição da fase aquosa foi feita por dois motivos. Primeiro, para reduzir a concentração de O&G, que ainda permaneceu elevada para a digestão anaeróbia, mesmo após a separação. E segundo, para reduzir e adequar a concentração inicial de matéria orgânica à quantidade inicial de biomassa nos frascos penicilina, de modo que a razão inóculo/substrato fosse de 2:1 (g SSV/g DQO₅).

Os resultados são apresentados na Figura 10. Na Tabela 16 são apresentadas as médias dos resultados das análises de DQO₅ do sobrenadante, do volume acumulado de biogás e do percentual de metano para as três condições do experimento. Optou-se por realizar a análise do volume de metano, eficiência e PEM somente para a Condição 1, tendo em vista que os resultados da produção de biogás para as três condições foram muito próximos e o emprego dessa condição minimizaria o gasto com aditivos na forma da suplementação de minerais.

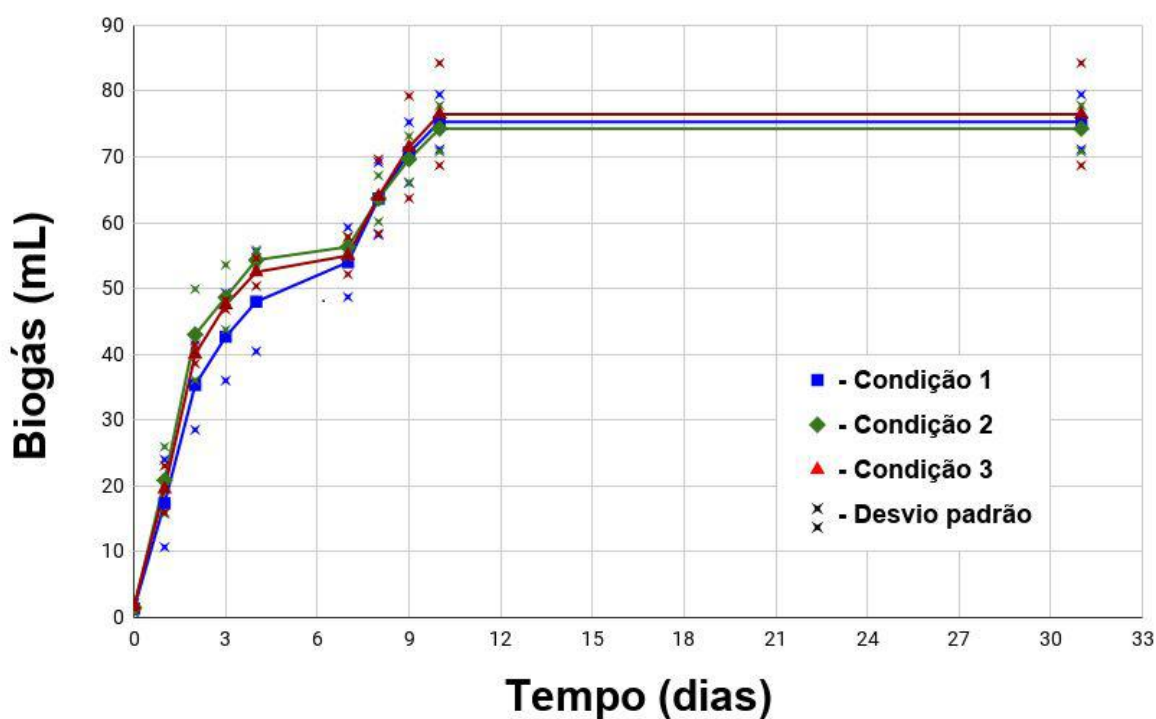


Figura 10: Volume de biogás acumulado por tempo de digestão anaeróbia (30°C) da fração aquosa diluída para DQO_s inicial em 2656 mg/L.

Parâmetros	Valor (Desvio padrão)	
	Inicial	Final
pH	7,00	8,78
DQO _s (mg/L)	2656 (51)	59 (6)
Remoção DQO _s (%)	97,8	
Volume biogás (mL)	75,3 (4,2)	
Percentual de CH ₄ (%)	24,5 (5,3)	
Volume de CH ₄ (mL) ^a	18,4	
Eficiência de biometanação (%) ^{a*}	23,8	
PEM (30°C) ^a (mL CH ₄ /g DQO _r)	78,7	
PEM (0°C) ^a (NmL CH ₄ /g DQO _r)	70,9	

Tabela 16: Resultados dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia da fase aquosa diluída.^a Calculados somente para a Condição 1. * Calculado utilizando a equação 3.

As curvas de produção de biogás da fração aquosa diluída, sem e com suplementação de macro e micronutrientes (Condições 1, 2 e 3, nessa ordem), se mantiveram praticamente sobrepostas durante todo o experimento, indicando que a suplementação não seria necessária para a digestão anaeróbia desse substrato. Isto pode ser explicado pelo fato de que o resíduo de sorvete apresenta grande teor de sais minerais e proteínas, que supririam a necessidade de N e P para o crescimento microbiano (SLAVOV, 2017). Além disso, o nitrogênio provido na forma de nitrato no HNO_3 para os ensaios, tendo em vista a acidificação do meio, alcança uma razão DQO/N- NO_3^- próxima de 90:5, que é muito abaixo daquela recomendada para a suplementação de sistemas anaeróbios de alta taxa (350:5) (CHERNICHARO, 2007).

A baixa produção de biogás, característica da inibição pela presença de AGCL durante a fases iniciais da digestão, denominada fase *lag* (PEREIRA et al., 2005; DUCOSTE et al., 2012), não foi observada em nenhuma das três condições do experimento. Este comportamento é explicado pelo fato de que, como a fase aquosa com a qual foram alimentados os ensaios foi diluída 25 vezes, a concentração de O&G no meio não chegou a níveis inibitórios. Pelo contrário, a taxa de produção de biogás foi relativamente elevada na etapa inicial, com a geração de cerca de 17 mL por dia para todas as curvas entre os dias 1 e 4, e decaindo assintoticamente entre os dias 5 e 7. A produção de biogás durante esse período pode ser atribuída à atividade metabólica de bactérias desnitrificantes por dois motivos. Em primeiro lugar, na presença de nitrato, as bactérias desnitrificantes suprimem competitivamente a atividade metabólica das arqueas metanogênicas até o consumo completo desse íon (STAM et al., 2003, ANDALIB et al., 2011), reduzindo a concentração de íon hidrogênio no meio e gerando gás nitrogênio de acordo com a seguinte reação:

Reação	ΔG° (kJ/mol) ^a
$5\text{H}_2 + 2\text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	-224,0 (4)

^a (ANDALIB et al., 2011)

Em segundo, a inibição pela presença de AGCL afeta especialmente a atividade das arqueas metanogênicas (HANAKI et al. 1981; RINZEMA et al., 1994; PEREIRA et al., 2005), não influenciando de modo proporcional a atividade dos outros grupos de bactérias pertencentes ao consórcio anaeróbio, como também as bactérias desnitrificantes. Desse modo, é possível que a produção de biogás entre os dias 1 e 7 se deva somente à via de desnitrificação (Figura 3).

A partir do dia 7, observa-se um novo aumento significativo na produção de biogás, que é atribuído à retomada da atividade das arqueas metanogênicas, tanto por conta do consumo completo do nitrato no meio, quanto pela adaptação da biomassa à concentração de AGCL (ALVES et al., 2009). Corrobora com essa interpretação o fato de que o volume de 18,4 mL de metano acumulado para a Condição 1 ao longo do experimento representa 86,3% do volume de biogás produzido entre os dias 7 e 10, (21,33 mL), um percentual próximo daquele esperado para um sistema de digestão anaeróbia operando em equilíbrio (CHERNICHARO, 2007). A estabilização na produção de biogás do sistema a partir do dia 10 é atribuída à falta de substrato disponível para digestão, já que, a essa altura, a maior parte da DQO_s biodegradável inserida no sistema já havia sido consumida. O pH alcalino do sistema ao final dos experimentos é explicado pela atividade desnitrificante, que reduz diretamente a concentração de íon hidrogênio no meio ao reduzir o íon nitrato (STAMS et al., 2003).

A elevada taxa de remoção de DQO_s observada para os experimentos (>95%) indica que o substrato fornecido ao sistema é de elevada biodegradabilidade, conclusão essa também sustentada pela estabilização relativamente rápida da produção de biogás (após 10 dias). A PEM (78,7 mL CH₄/g DQO_r), no entanto, apresentou-se significativamente abaixo do valor teórico de 388 mL CH₄/g DQO_r, assim como a eficiência de conversão de DQO_s removida em metano (23,8%). Essa perda de eficiência na biometanação do sistema pode ser atribuída à competição por substrato sofrida pelas arqueas metanogênicas no início do processo, entre os dias 1 e 7, em decorrência da presença de nitrato no meio (CHERNICHARO, 2007).

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se dizer que o processo proposto obteve sucesso parcial na separação da fase oleosa do resíduo de sorvete. Ao mesmo tempo que a fração de DQO_s extraída para a fase aquosa foi relativamente alto (70,6%) e enriqueceu substancialmente o substrato empregado na digestão anaeróbia, a fase oleosa reteve grande quantidade de água e a concentração de O&G restante na fase aquosa ainda se apresentava em níveis inibitórios para o tratamento anaeróbio.

Nesse contexto, é sugerido que a eficiência da separação poderia ser aumentada com a adição subsequente de sais de cátions multivalentes em quantidades maiores do que as utilizadas nos testes, bem como pelo aquecimento e a agitação simultâneos do sistema (GHOSH e ROUSSEAU, 2010; MCCLEMENTS, 2004). No entanto, tais métodos poderiam acarretar maior inibição na digestão anaeróbia da fase aquosa e uma elevação nos custos. Métodos físicos de separação, como flotação induzida por ar, centrifugação ou o uso de hidrociclones, também poderiam se mostrar eficientes, porém também acarretariam em aumento significativo no custo operacional do processo (BRITZ et al., 2008; FLYNN, 2009). Uma outra alternativa seria o uso de enzimas específicas para a degradação de moléculas envolvidas na estabilidade da emulsão, como as proteases presentes no coalho, que reduzem a estabilidade de emulsões estabilizadas por proteínas do leite ao seccionar a caseína em duas partes, reduzindo sua atividade surfactante (MCCLEMENTS, 2005).

A produção de metano durante a etapa de digestão anaeróbia foi fortemente prejudicada pela presença do nitrato na fase aquosa. A forma mais direta de contornar essa perda de eficiência seria substituir e/ou reduzir o uso do ácido nítrico como responsável pelo aumento da força iônica do meio, empregando em seu lugar uma ou mais substâncias que fossem mais adequadas ao propósito da separação. Como alternativa, o ácido clorídrico poderia ser usado para reduzir o pH da emulsão, visto que não acarretaria na competição por substrato porque seu ânion não é um acceptor de elétrons em potencial. Uma segunda alternativa seria substituir o uso de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para a neutralização da fase aquosa por carbonato de cálcio (CaCO₃), opção essa que apresenta três vantagens em potencial. A

neutralização de ácidos fortes com carbonato de cálcio libera em solução o íon divalente de cálcio, que, além de promover a precipitação inespecífica de AGCL (HANAKI et al., 1981; AHRING e ANGELIDAKI, 1990), contribui significativamente para a força iônica do meio (WALSTRA, 2003) e facilita em particular a coagulação de dispersões de gotículas de gordura estabilizadas por proteínas do leite por formar entre elas pontes que ancoram sua aproximação (DALGLEISH, 1997). No entanto, concentrações residuais de cálcio solúvel poderiam seguir para o reator anaeróbio, causando perturbações devido à formação de compostos insolúveis à base de cálcio.

Por meio da equação 1, pode-se estimar o potencial energético da queima do metano gerado pela digestão anaeróbia completa da FA levando em conta seu poder calorífico e a eficiência de conversão de energia térmica em elétrica (cálculos apresentados no Apêndice 1). Considera-se o cenário em que o resíduo de sorvete gerado na indústria em questão (com vazão de 120 m³/semana) fosse integralmente direcionado para a digestão e que o processo de separação ocorresse em larga escala com as mesmas características relatadas neste trabalho, porém desconsiderando a presença prejudicial de nitrato no meio. Estima-se, sob essas premissas, que a digestão anaeróbia da FA, levando em conta uma eficiência na conversão da DQO de 70%, a 30°C, geraria aproximadamente 7.931 m³ de metano por semana. O potencial energético de conversão desse volume de gás em energia elétrica (PE_{kWh}) é calculado em kWh pela seguinte equação:

$$PE_{kWh} = \frac{V_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} \cdot \eta_{el}}{3600} \quad (11)$$

na qual:

V_{CH_4} : Volume de metano queimado (m³).

PCI_{CH_4} : Poder calorífico inferior do metano (34,017 MJ/m³) (STALLARD e JONAS, 1995).

η_{el} : Eficiência da conversão de energia térmica em elétrica (aproximadamente 34%) (STALLARD e JONAS, 1995)

3600: Fator de conversão de horas para segundos.

Por meio dessa equação, é previsto que a queima do metano produzido pela biodigestão anaeróbia da FA nas condições explicitadas possa gerar aproximadamente 25,48 kWh de energia por semana, o equivalente a 3,64 kWh por dia.

Testes de separação subsequentes, empregando as estratégias acima delineadas, assim como utilizando diluições ainda maiores do resíduo de sorvete, poderiam levar à obtenção de uma fase aquosa mais rica em matéria orgânica e com menores concentrações de O&G, o que tornaria o balanço energético e econômico da implantação de uma unidade de tratamento anaeróbio na indústria ainda mais positivo. Uma estimativa mais precisa do balanço energético, entretanto, também deve levar em conta a economia de energia gerada pelo deslocamento do tratamento do efluente da forma aeróbia para a anaeróbia.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A metodologia proposta para separação do conteúdo de gordura do resíduo da produção de sorvete apresentou melhores resultados com diluição do resíduo no efluente aquoso não tratado de 1:4 (v/v) e ajuste de pH com HNO_3 para 1,0. No entanto, a separação de gordura não foi satisfatória. Ainda que 90,6% do conteúdo de O&G tenham ficado retidos na fase oleosa, os 9,4% presentes na fase aquosa ainda correspondem a uma concentração (4735 mg/L) muito acima do limite a partir do qual a metanogênese cessa durante a digestão anaeróbia (500 mg/L). Por outro lado, a separação foi capaz de extrair 70,6% da DQO_s do resíduo para a fase aquosa, enriquecendo-a para uma subsequente biodigestão anaeróbia.

Na biodigestão anaeróbia da fase aquosa resultante do processo de separação de gordura (a 30°C, razão I/S 2, ajuste de pH com NaHCO_3 para 7), não foi observada uma fase *lag* na produção de biogás porque a diluição da fase aquosa para a digestão reduziu a concentração de O&G a um nível no qual a inibição pela presença de AGCL é relativamente fraca. A biodigestão anaeróbia apresentou estabilização da produção de biogás em cerca de 10 dias e elevada remoção da DQO_s (97,8%), indicando que a matéria orgânica extraída no processo é altamente biodegradável. Por outro lado, a PEM e a eficiência de conversão de DQO a metano (78,7 mL de CH_4 /g DQO removida e 23,8%, respectivamente) foram muito baixas devido à inibição competitiva pela presença de nitrato no meio.

Conclui-se que os métodos apresentados neste trabalho ainda devem ser aprimorados antes que possam ser aplicados no tratamento anaeróbio do resíduo da indústria em questão. Por outro lado, constata-se que, caso o processo de separação seja aprimorado e readequado, o potencial de geração de energia elétrica pela queima do metano produzido pela digestão anaeróbia da fase aquosa é elevado (25,48 kWh/semana).

5.2. SUGESTÕES

Por conta dos resultados dos testes e ensaios de separação, é sugerido que a eficiência da separação poderia ser aumentada pelo uso de concentrações maiores de coagulantes/floculantes no meio. Indica-se em particular o uso de carbonato de cálcio, visto que o cátion divalente de cálcio tem a capacidade de precipitar AGCL de modo inespecífico e facilita também a coalescência da emulsão por formar pontes entre as proteínas surfactantes do leite.

Tendo em vista evitar que a produção de metano seja prejudicada pela inibição competitiva, é indicada a substituição do uso do ácido nítrico pelo ácido clorídrico na acidificação do sistema. O ânion cloreto, por não ser um aceptor de elétrons viável para o metabolismo dos microrganismos presentes no meio, ao contrário do ânion nitrato.

Já que a FO resultante do processo apresenta alto teor de gordura e não tem destino definido após a separação, uma possibilidade é que seja feita sua pré-hidrólise, sendo então utilizada para a produção de biodiesel. Para tanto, seria necessário reduzir o percentual de água presente na FO após a separação por meio centrifugação, secagem ou outra operação. Como até pequenas quantidades de água interferem negativamente no rendimento da reação de transesterificação caso esta seja realizada por meio de catálise básica, a rota alternativa mais indicada seria o uso de lipases (VARGAS et al., 2018). Essas enzimas, normalmente de origem fúngica, demonstram atividade sobre substratos com alto teor de ácidos graxos livres, geram um glicerol de maior qualidade e menores quantidades de efluentes alcalinos. Por outro lado, sua aplicação na produção industrial de biodiesel tem como obstáculos a baixa estabilidade e o alto custo dos preparados enzimáticos, além dos longos tempos de reação necessários para a conversão (AGUIEIRAS et al., 2015).

7 APÊNDICE

Parâmetro	Antes		Depois		
	EANT	RS	FA	FO	Total
Fração volumétrica (%)	75%	25%	60%	40%	100%
Volume (mL)	750 mL	250 mL	600 ^{exp}	400 ^{exp}	1000
O&G (mg/L)	na	123.580	4.735 ^{exp}	68.220 ^{exp}	na
Conteúdo de O&G (mg)	na	30.895	2.841	27.288	30.129
Conteúdo de O&G (%)	na	100%	9,2% ^a	88,3% ^a	97,5% ^a

Tabela 17: Balanço de massa de O&G após a separação.

^{exp} Valores observados experimentalmente ou obtidos por meio de análise.

^a Percentuais calculados com base no conteúdo de O&G do RS introduzido inicialmente.

Parâmetro	Antes			Após	
	EANT	RS	Total	FA	FO
Fração volumétrica (%)	75%	25%	100%	60%	40%
Volume (mL)	750 ^{exp}	250 ^{exp}	1.000	600 ^{exp}	400 mL ^{exp}
DQO _s (mg/L)	4.981 ^{exp}	329.444 ^{exp}	na	101.333 ^{exp}	na
Conteúdo de DQO _s (mg)	3.736	82.361	86.097	60.800	na
Conteúdo de DQO _s (%)	4.3%	95,7%	100%	70,6% ^a	na

Tabela 18: Balanço de DQO_s antes e após a separação.

^{exp} Valores observados experimentalmente ou obtidos por meio de análise.

^a Percentual calculado em relação ao conteúdo de DQO_s introduzido inicialmente no sistema.

Quantidade	Valor	Cálculo
Volume de RS produzido (m ³)	120	na
Volume de EANT proporcional (m ³)	360	= 20 m ³ x 3
Volume total de mistura para separação (m ³)	480	= 120 m ³ + 360 m ³
Volume de FA proporcional separado (m ³)	288	= 480 m ³ x 0,6
Conteúdo de DQO no volume de FA separado (g)	29.183.904	= 288 m ³ x 101.333 mg/L
Volume de CH ₄ (m ³)	7.931	Equação 1
Potencial energético de conversão (kWh)	25,48	Equação 11

Tabela 19: Cálculo da estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir do resíduo por semana.

8 REFERÊNCIAS

ABIS. Associação Brasileira das Indústrias e do Setor de Sorvetes. Disponível em <http://www.abis.com.br/estatistica_producaoconsumodesorvetesnobrasil.html>. Acesso em 24 de fevereiro de 2019.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 77 p.

ADE. Association for Decentralized Energy. **R&R Ice Cream | Edina**. Disponível em <<https://www.theade.co.uk/case-studies/visionary/rr-ice-cream>>. Acessado em 22 de março de 2019.

AGUIEIRAS, E. C. G.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; FREIRE, D. M. G. Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases. **Fuel**, v. 159, p. 52-67, 2015.

AHRING, B. K. Perspectives for Anaerobic Digestion In: AHRING, B. K (org.). **Biomethanation I**. Berlin (Alemanha): Springer-Verlag, 2003. p. 2-27.

AHRING, B. K.; ANGELIDAKI, I. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 37, p. 808-812, 1992.

ALLIED MARKET RESEARCH. **Ice Cream Market by Sales Type (Impulse Ice Cream, Take-home Ice Cream, and Artisanal Ice Cream): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2017 - 2023**, Disponível em <<https://www.alliedmarketresearch.com/ice-cream-market>>. Acesso em 23 de fevereiro de 2019.

ALVES, M. M.; PEREIRA, M. A.; SOUZA, D. Z.; CAVALEIRO, A. J.; PICAVET, M.; SMIDT, H.; STAMS, A. J. M. Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA). **Microbial Biotechnology**, v. 2, nº5, p. 538–550, 2009.

ANDALIB, M.; NAKHLA, G.; MCINTEE, E.; ZHU, J. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research. **Desalination**, v. 279, p. 1-14, 2011.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Informações gerenciais: 4º Trimestre de 2017**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/informacoes-gerenciais>>. Acesso em: 10/04/2019.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Informações gerenciais: 4º Trimestre de 2018**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/informacoes-gerenciais>>. Acesso em: 10/04/2019.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. Applications of the Anaerobic Digestion Process In: AHRING, B. K (org.). **Biomethanation II**. Berlin (Alemanha): Springer-Verlag, 2003. p. 2-32.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução-RDC Nº266 de 22 de setembro de 2005**. Publicada no DOU nº184, de 23 de setembro de 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução-RDC Nº267 de 2 de setembro de 2003**. Publicada no DOU nº187, de 26 de setembro de 2003.

APHA (American Public Health Association), American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York: 22th ed., 2011.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS S. G.; A. ROZZI; SANDER, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n° 10, p. 65–73, 2002.

BLOCKER, J. The Chunkinator can power a factory using the by-products of ice cream. **Metro News**. Disponível em <<https://metro.co.uk/2014/07/23/the-chunkinator-can-power-a-factory-using-the-by-products-of-ice-cream-4808329/>>. Acessado em 18 de março de 2019.

BORJA, R.; BANKS, C. J. Anaerobic Digestion of Ice-Cream Wastewater: A Comparison of Single and Two-Phase Reactor Systems. Bulletin of **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, p. 466-471, 1995.

BORJA, R.; BANKS, C. J. Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. **Journal of Biotechnology**, v. 39, p. 251-259, 1995.

BRITZ, J. T.; VAN SCHALWYK, C.; HUNG, Y. T. Treatment of dairy processing wastewaters. In: WANG, L. K.; HUNG, Y. T., LO, H. H., YAPIJAKIS, C. (org.). **Waste treatment in the food processing industry**. Boca Raton (EUA): CRC Press, p.1–25., 2006.

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

CHERNICHARO, C. A. L. **Biological Wastewater Treatment Series Volume 4: Anaerobic Reactors**. Londres (Inglaterra): IWA Publishing, 2007. 169 p.

CIRNE, D. G.; PALOUMETA, X.; BJÖRNSSON, L.; ALVES, M. M.; MATTIASSON, B. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration. **Renewable Energy**, v. 32, p. 965–975, 2007.

CLAESSON, P. M.; BLOMBERG, E.; POPTOSHEV, E. Surface Forces and Emulsion Stability In: FRIBERG, S. E.; LARSSON, K.; SJÖBLOM, J. (org.). **Food Emulsions**, 4^a ed. Nova York (EUA): Marcel Dekker, 2004. p. 269-309.

CLARKE, C. **The science of ice cream**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014, 182 p.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, p. 58-63.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011**. Publicada no DOU nº92, de 16 de maio de 2011.

CORNALL, J. Waste from ice cream plant used to power UK homes. **Dairy Reporter**. Disponível em <<https://www.dairyreporter.com/Article/2016/07/22/Waste-from-ice-cream-plant-used-to-power-UK-homes>>. Acessado em 18 de março de 2019.

DALGLEISH, D. G. Food Emulsions: Their Structures and Properties In: FRIBERG, S. E.; LARSSON, K.; SJÖBLOM, J. (org.). **Food Emulsions**, 4^a ed. Nova York (EUA): Marcel Dekker, 2004.

DEMIREL, B.; ÖROK, M.; HOT, E.; ERKISI, S.; ALBÜKREK, M.; ONAY, T. T. Recovery of biogas as a source of renewable energy from ice-cream production residues and wastewater. **Environmental Technology**, v. 34, nº 13–14, p. 2099–2104, 2013.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction**, 2^a ed. Weinheim (Alemanha): Wiley-VCH, 2011, 539 p.

DUCOSTE, J. J.; LONG, J. H.; AZIZ, T. N.; DE LOS REYES III, F. L. Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 231–245, 2012.

EBA. European Biogas Association. **Success Stories of the members of the European Biogas Association: 2018**. Disponível em <<http://european-biogas.eu/publications-homepage/biogas-and-biomethane/>>. Acessado em 18 de março de 2019.

FEEMA. Fundação Estadual de Meio Ambiente. **DZ-205.R-6 - Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial**. Rio de Janeiro: FEEMA, 2007.

FEEMA. Fundação Estadual de Meio Ambiente. **NT-202.R-10 - Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: FEEMA, 1986.

FLYNN, D. J. **The Nalco Water Handbook**, 3^a ed. Nova York (EUA): McGraw-Hill, 2009. 1217 p.

GHOSH, S.; ROUSSEAU, D. Emulsion breakdown in foods and beverages In: SKIBSTED, L. H.; RISBO, J.; ANDERSEN, M. L. (org.). **Chemical deterioration and physical instability of food and beverages**. Boca Raton (EUA): CRC Press, 2010. p. 260-295.

GOFF, H. D. Colloidal Aspects of Ice Cream-A Review. **International Dairy Journal**, v. 7, p. 363-373, 1997.

GOFF, H. D.; HARTEL, R. W. **Ice Cream**. Nova York: Springer Science+Business Media, 2013, 455 p.

HANAKE, K.; MATSUO, T.; NAGASE, M. Mechanism of Inhibition Caused by Long-Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion Process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, p. 1591-1610, 1981.

HAWKES, F. R.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K. Comparative Performance of Anaerobic Operating on Ice-Cream Wastewater. **Water Research**, v. 29, nº 2, p. 525-533.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**, 3^a ed. Oxford (Inglaterra): Elsevier Academic Press, 2011. 661 p.

MATHIAS, M. C. P. P.; MATHIAS, J. F. C. M. Biogas in Brazil: A Governmental Agenda. **Journal of Energy and Power Engineering**, v. 9, p. 1-15, 2015.

MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques**, 2^a ed. Boca Raton (EUA): CRC Press, 2005. 597 p.

MCCLEMENTS, D. J. Protein-stabilized emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, p. 304-313, 2004.

MCLINDEN, M. O. Experimental Techniques 1: Direct Methods in: WILHELM, E.; LETCHER, T. **Volume Properties: Liquids, Solutions, and Vapours**. Cambridge: RSC Publishing, 2014. p. 73-99.

MENDES, A. A.; DE CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; JÚNIOR, A. F. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005

MENON, N. R. Mongana Basics: Part 14 - Study of the Quality and Characteristics of Oil. **Palm Oil Engineering Bulletin**, v. 89, p. 41-47, 2008.

PEREIRA, M. A.; PIRES, O. C.; MOTA, M.; ALVES, M. M. Anaerobic Biodegradation of Oleic and Palmitic Acids: Evidence of Mass Transfer Limitations Caused by Long Chain Fatty Acid Accumulation onto the Anaerobic Sludge. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 92, nº 1, p. 15-23, 2005.

PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. **Water Research**, vol. 29, nº 6, p. 1549-1554, 1995.

RAHMAN, M. M.; LEE, Y. S.; TAMIRI, F. M.; HONG, M. G. J. Anaerobic Digestion of Food Waste in: HORAN, N.; YASER, A. Z.; WID, N (org). **Anaerobic Digestion Processes: Applications and Effluent Treatment**. Singapura: Springer Nature, 2018. p. 85-104.

RINZEMA, A.; BOONE, M.; VAN KNIPPENBERG, K.; LETTINGA, G. Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. **Water Environment Research**, v. 66, nº 1, p. 40-49, 1994.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cartilha de boas práticas de fabricação na indústria de gelados comestíveis**. Disponível em <[https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/18e69ee9eca639b33372eefdf6ecfb4e/\\$File/7574.pdf](https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/18e69ee9eca639b33372eefdf6ecfb4e/$File/7574.pdf)>. Acesso em 17 de fevereiro de 2019.

SILVA DOS SANTOS, I. F.; VIEIRA, N. D. B.; DE NÓBREGA, L. G. B.; BARROS, R. M.; FILHO, G. L. T. Assessment of potential biogas production from multiple organic wastes in Brazil: Impact on energy generation, use, and emissions abatement. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 131, p. 54–63, 2018.

SKIADAS, I. V.; GAVALA, H. N.; SCHIMDT, J. E.; AHRING, B. K. Anaerobic Granular Sludge and Biofilm Reactors In: AHRING, B. K (org.). **Biomethanation II**. Berlin (Alemanha): Springer-Verlag, 2003. p. 36-61.

SLAVOV, A. K. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. **Food Technology and Biotechnology**, vol. 55, nº1, p. 14-28, 2017.

STALLARD, G. S.; JONAS, T. S. Combustion processes In: DRBAL, L. F. (org.). **Power Plant Engineering**. Nova York (EUA): Springer Science+Business Media, 1996. p. 178-197.

STAMS, A. J. M.; OUDE ELFERINK, S. J. W. H.; WESTERMANN, P. Metabolic Interactions Between Methanogenic Consortia and Anaerobic Respiring Bacteria In: AHRING, B. K (org.). **Biomethanation I**. Berlin (Alemanha): Springer-Verlag, 2003. P. 32-53.

TOMMASO, G.; RIBEIRO, R.; DE OLIVEIRA, C. A. F.; STAMATELATOU, K.; ANTONOPOULOU, G.; LYBERATOS, G.; HODÚR, C.; CSANÁDI, J. Clean Strategies for the Management of Residues in Dairy Industries In: MCELHATTON, A.; DO AMARAL SOBRAL, P. (org.). **Novel Technologies in Food Science: Integrating Food Science and Engineering Knowledge into the Food Chain**, v. 7. Nova York (EUA): Springer, 2012.

VAN AKEN, G. A. Coalescence Mechanisms in Protein-Stabilized Emulsions In: FRIBERG, S. E.; LARSSON, K.; SJÖBLOM, J. (org.). **Food Emulsions**, 4^a ed. Nova York (EUA): Marcel Dekker, 2004. p. 310-336.

VARGAS, M.; NIEHUS, x.; CASAS-GODOY, L.; SANDOVAL, G. Lipases as Biocatalyst for Biodiesel Production In: SANDOVAL, G. (org.). **Lipases and**

Phospholipases: Methods in Molecular Biology, v. 1835. Nova York (EUA): Humana Press, 2018. p. 377-390.

WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. Nova York (EUA): Marcel Dekker, 2003. 807 p.

WALSTRA, P.; Introduction to Aggregation Phenomena in Food Colloids In: DICKINSON, E.; WALSTRA, P. (org.). **Food Colloids and Polymers: Stability and Mechanical Properties**. Cambridge (Inglaterra): Woodhead Publishing Limited, 2005.

WID, N.; HORAN, N. J. Anaerobic Digestion of Screenings for Biogas Recovery in: HORAN, N.; YASER, A. Z.; WID, N (org). **Anaerobic Digestion Processes: Applications and Effluent Treatment**. Singapura: Springer Nature, 2018. p. 85-104.