UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

TRATAMIENTOS INTEGRADOS APLICADOS A AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE PEQUEÑAS Y MEDIANAS QUESERÍAS

ANA RITA DA SILVA PRAZERES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

Badajoz, 2013

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL con MENCIÓN EUROPEA

TRATAMIENTOS INTEGRADOS APLICADOS A AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE PEQUEÑAS Y MEDIANAS QUESERÍAS

ANA RITA DA SILVA PRAZERES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

Vº Bº de los DIRECTORES de la TESIS

Dr. Francisco Javier Rivas Toledo
Profesor Titular de Universidad

Dra. Maria de Fátima Nunes de Carvalho
Profesora Adjunta

Badajoz, 2013

Dedico aos meus pais,
à memória do meu avô e
ao meu noivo.

"Escutemos com atenção. Escutemos
a voz da água.
Mergulhemos no mundo de fantasia criado
pelos cristais de água.
Um dia regressaremos à água e faremos
parte do fluxo natural.
Cheio de assombro, o seu coração e os seus passos
ficarão mais leves.
Tal sentimento irá mostrar-lhe
a coisa mais bela que já viu.
Não é preciso resistir ao fluxo.
Não é preciso ter medo de andar para a frente.
Pela razão de que você é água."

Do autor de A Vida Secreta da ÁGUA
MASARU EMOTO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer os valiosos conhecimentos científicos, a metodologia, o incentivo, a disponibilidade, o interesse e o apoio aos meus orientadores e diretores da presente investigação (Doutor Francisco Javier Rivas Toledo e Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho) que oportunamente me transmitiram em todas as fases para a obtenção do grau académico. Mais de orientadores foram um exemplo de trabalho árduo, iniciativa e criatividade científica, fornecendo-me também valores de amizade e força.

Quero também expressar os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Doutor D. Fernando Beltrán, diretor do *Departamento de Ingeniería Química y Química Física* (*Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura*) e ao Prof. Doutor João Canada, diretor do *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas* (*Escola Superior Agrária de Beja* do *Instituto Politécnico de Beja*), por me aceitarem nos seus grupos de investigação e por proporcionarem as melhores condições de trabalho.

Saliento também a disponibilidade, o suporte e o fornecimento de conhecimentos e dados à "Queijaria Guilherme" e a todos os seus colaboradores, principalmente ao Sr. Guilherme e à Eng.ª Liliana Poupinha. A ajuda durante as recolhas e o fornecimento de recipientes para a respetiva recolha e transporte são também reconhecidos.

Agradeço ao Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, em especial a todos os colaboradores do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água, pelo acolhimento e conhecimentos técnicos que me forneceram desde a Licenciatura até ao Doutoramento. Em especial, à diretora do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água Doutora Adelaide Almeida, à Eng.ª Isabel Simões e à Eng.ª Maria José Imaginário, pela disponibilidade, ajuda, contribuição de conhecimentos e facilidades concedidas para a realização deste trabalho. À Dr.ª Ivone Castanheira pelos proveitosos e ilimitados conhecimentos em laboratório, técnicas, águas residuais, etc. Além disso, a minha reconhecida gratidão pelo seu enorme coração que nos incentiva e apoia constantemente. Agradeço também à técnica Mariana pelo apoio, disponibilidade e esclarecimento de dúvidas, demonstradas durante a realização deste trabalho.

Os meus agradecimentos são extensivos:

Ao departamento de Biociências, nomeadamente, ao Doutor Manuel Patanita, Eng. José Dôres, Eng. Zé e ao técnico Eduardo por todos os conhecimentos, ajuda, disponibilidade e facilidades concedidas durante os ensaios de reutilização de água residual tratada, bem como, no tratamento e interpretação dos resultados obtidos. À Doutora Mariana Regato e à Eng.ª Idália Costa não só pela contribuição científica, mas também pelo empenho, orientação e disponibilidade, demonstrados durante os ensaios de reutilização das lamas em culturas de alface.

Aos professores e colaboradores do curso de Engenharia Alimentar da Escola Superior Agrária de Beja, em especial, à Doutora Silvina Palma, Eng.ª Manuela Costa, Eng.ª Célia, Eng. Floro, técnica Fernanda, Doutora Maria João e Doutor Carlos Ribeiro pelo apoio e incondicional disponibilidade recebidos durante a caracterização de tomate e alface.

Aos colegas de doutoramento, em especial, à Doutora Teresa Carvalhos e à Doutora Ana Pardal, pelo apoio, incentivo e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho. Dirijo um especial agradecimento a todos os colegas e amigos do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água, em especial, à Júnia Caturra, Filipa Ruas, Úrsula Paulo, Miguel Ferro, Miguel Pedro, João Lelis, Célia Grazina, Cristina Martins, Vânia Silva e Tânia Mesquita pela amizade, prontidão e apoio, demonstrados ao longo do tempo de convivência, tornando o trabalho de investigação bastante agradável. Dirijo um agradecimento especial à Doutora Conceição Fernandes do Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Baixo Alentejo e Litoral

(Cebal) pela amizade, prontidão, estímulo e ajuda na determinação de açúcares nas amostras de tomate.

À minha família, em especial, aos meus pais, noivo, avós, tios (Maria José e António José) e primos (Marta, Dora, José Mariano, Rodrigo, Madalena e Margarida) pelo seu apoio, incentivo, paciência, dedicação e especialmente o seu amor.

Quero expressar os meus agradecimentos às seguintes instituições pelo apoio financeiro:

- **Grupo de Investigação TRATAGUAS (***Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura*).

- **Laboratório de Controlo de Qualidade de Água** (*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja do Instituto Politécnico de Beja).*

- **Fundação para a Ciência e a Tecnologia** (Portugal) por proporcionar-me a Bolsa de Doutoramento (**SFRH/BD/47559/2008**), com o seguinte título do programa de trabalhos: *Aplicação de processos físico-químicos (coagulação-floculação) e químicos (oxidação) nas águas residuais geradas na produção do "Queijo Serpa*", no âmbito do **QREN** (Quadro de Referência Estratégico Nacional) – **POPH** (Programa Operacional Potencial Humano) – Tipologia 4.1. – Formação Avançada, comparticipado pelo **Fundo Social Europeu** e por fundos nacionais do **Ministério da Educação e Ciência** (MEC).

Índice ..... ***Página***

Resumen **1**

Resumo **7**

Capítulo I. Justificação e Objetivos da Tese **13**

Capítulo II. Introdução **19**

2.1. Indústria de lacticínios **21**

2.2. Indústria do queijo **22**

2.2.1. Produção de queijo 22

2.2.2. Características do "Queijo Serpa" 22

2.2.3. Processo de fabrico do queijo 23

2.2.4. Efluentes provenientes da indústria do queijo 27

2.2.5. Soro de queijo 29

2.2.5.1. Resumo *29*

ARTIGO 1. *Cheese whey management: A review* *35*

2.2.6. Água residual proveniente da indústria do queijo 56

2.2.6.1. Resumo *56*

ARTIGO 2*. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment* *60*

2.2.7. Legislação Europeia aplicável aos efluentes provenientes da indústria do queijo 72

2.2.7.1. Produção de águas residuais e a sua descarga no meio hídrico *72*
2.2.7.2. Prevenção e controlo integrados da poluição *73*

2.2.8. Tratamentos físico-químicos e biológicos aplicados nesta tese 74

2.2.8.1. Coagulação-floculação *74*
2.2.8.2. Precipitação em meio básico *79*
2.2.8.3. Precipitação em meio ácido *80*
2.2.8.4. Sedimentação *81*
2.2.8.5. Digestão biológica aeróbia (Lamas ativadas) *82*
2.2.8.6. Processo Fenton *88*

2.2.9. Reutilização de águas residuais 92

2.2.9.1. Características químicas e biológicas das águas residuais tratadas *94*
2.2.9.2. Critérios de qualidade para a reutilização de águas residuais tratadas de acordo com o uso agrícola *97*
2.2.9.3. Reutilização de água de irrigação salina *100*

2.2.9.4. Classificação da água de irrigação salina *101*
2.2.9.5. Reutilização de águas residuais tratadas provenientes da indústria de lacticínios *104*

2.2.10. Reutilização de lamas provenientes do tratamento de águas residuais 104

2.2.10.1. Critérios de qualidade para a reutilização de lamas residuais *106*

Capítulo III. Materiais e Métodos 109

3.1. Instalações e procedimentos experimentais 111

3.1.1. Recolha de águas residuais provenientes da indústria do "Queijo Serpa" 111

3.1.2. Ensaios de coagulação-floculação 112

3.1.3. Ensaios de precipitação em meio básico 113

3.1.4. Ensaios de precipitação em meio ácido 113

3.1.5. Ensaios de sedimentação 113

3.1.6. Ensaios de neutralização do sobrenadante da precipitação em meio básico 114

3.1.7. Ensaios de digestão biológica aeróbia (Lamas ativadas) 114

3.1.8. Ensaios do processo *Fenton* 115

3.1.9. Ensaios de reutilização de águas e lamas residuais 116

3.1.9.1. Filtração de lamas residuais *116*
3.1.9.2. Reutilização de águas residuais provenientes do processo de precipitação química com NaOH *117*
3.1.9.3. Reutilização de águas e lamas residuais provenientes do processo de precipitação química com $Ca(OH)_2$ *118*

3.2. Métodos e técnicas experimentais 120

3.2.1. Caracterização físico-química de água residual bruta, tratada e de água de irrigação 120

3.2.1.1. Absorvâncias características *120*
3.2.1.2. pH, potencial redox e condutividade elétrica *121*
3.2.1.3. Turvação *121*
3.2.1.4. Sólidos *121*
3.2.1.5. Carência química de oxigénio *122*
3.2.1.6. Carência bioquímica de oxigénio *122*
3.2.1.7. Fósforo total *123*
3.2.1.8. Óleos e gorduras *123*
3.2.1.9. Cloretos *123*
3.2.1.10. Proteínas totais *123*
3.2.1.11. Lactose e açúcares redutores *123*
3.2.1.12. Azoto Kjeldahl *124*
3.2.1.13. Azoto amoniacal *124*
3.2.1.14. Dureza total, cálcica e magnesiana: cálcio e magnésio *124*
3.2.1.15. Sódio e potássio *124*

3.2.1.16. Alcalinidade *124*
3.2.1.17. Peróxido de hidrogénio *125*

3.2.2. Caracterização físico-química de lamas, substrato e plantas 125

3.2.2.1. Matéria seca *125*
3.2.2.2. Matéria orgânica *125*
3.2.2.3. pH e condutividade elétrica *125*
3.2.2.4. Preparação das amostras para determinação de P, Na, K, Ca e Mg *126*
3.2.2.5. Fósforo total *126*
3.2.2.6. Azoto Kjeldahl *126*
3.2.2.7. Azoto amoniacal *126*
3.2.2.8. Cloretos *127*

3.2.3. Caracterização dos microrganismos ativos no processo de lamas ativadas 127

Capítulo IV. Resultados e Discussão 129

4.1. Coagulação-floculação + degradação biológica aeróbia 131

4.1.1. Resumo 132

ARTIGO 3. *Treatment of cheese whey wastewater: Combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation* *136*
COMUNICAÇÃO 1. *Tratamiento de aguas residuales de la industria del queso: coagulación con hierro III a diferentes pH* *143*
COMUNICAÇÃO 2. *Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes* *154*

4.2. Precipitação + degradação biológica aeróbia 163

4.2.1. Resumo 164

ARTIGO 4. *Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater* *167*
COMUNICAÇÃO 3. *Reciclagem de fósforo e matéria orgânica por precipitação química de águas residuais industriais para posterior valorização agrícola* *174*
COMUNICAÇÃO 4. *Obtenção de correctivos orgânicos enriquecidos em nutrientes no tratamento físico-químico de vinhaça e água residual de queijo* *184*
COMUNICAÇÃO 5. *Cheese whey wastewater treatment by acidic precipitation* *189*
COMUNICAÇÃO 6. *Tratamento físico-químico de vinhaça por precipitação química ácida* *197*

4.3. Efeito da valorização de soro de queijo nos processos de coagulação-floculação e precipitação. Processo de neutralização natural do sobrenadante da precipitação. Estudo da sequência: precipitação + neutralização natural + degradação biológica aeróbia 209

4.3.1. Resumo 210

ARTIGO 5. *Cheese whey wastewater treatment by physicochemical processes of coagulation-flocculation and precipitation without and with cheese whey recovery* *215*
PATENTE 1. *Tratamento de águas residuais da indústria de queijo mediante processos em série de precipitação química, neutralização natural e biodegradação aeróbia* *229*

4.4. Coagulação-floculação + processo *Fenton-like* e precipitação + degradação biológica aeróbia + processo *Fenton-like*.....252

4.4.1. Resumo.....253

ARTIGO 6. *Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater*.....*256*

4.5. Reutilização de águas residuais provenientes da precipitação química com adição de NaOH.....269

4.5.1. Produção, desenvolvimento e qualidade de tomate industrial *Lycopersicon Esculentum Mill.* e efeitos no solo.....269

4.5.1.1. Resumo.....*270*

COMUNICAÇÃO 7. *Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". II – Efeitos na produção e desenvolvimento de tomate industrial (Lycopersicum Esculentum Mill.) em diferentes níveis de salinidade*.....*273*
COMUNICAÇÃO 8. *Efeito da reutilização de água residual de queijo tratada por processos de precipitação na caracterização química de sumo de tomate Lycopersicon Esculentum Mill.*.....*283*
COMUNICAÇÃO 9. *Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa" na rega da cultura do tomate. I – Efeitos no solo*.....*287*
ARTIGO 7. *Reuse of pretreated cheese whey wastewater. Case study: cultivation of industrial tomato (Lycopersicon Esculentum Mill.)*.....*289*

4.5.2. Crescimento e desenvolvimento de plantas de tomate: avaliação biométrica e efeitos nas folhas, caules e raízes.....306

4.5.2.1. Resumo.....*307*

ARTIGO 8. *Growth and development of tomato plants Lycopersicon Esculentum Mill. under different saline conditions by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater*.....*310*
COMUNICAÇÃO 10. *Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na caracterização química das folhas de tomate (Lycopersicum Esculentum Mill.) em diferentes níveis de salinidade*.....*319*
COMUNICAÇÃO 11. *Comportamento da raiz de plantas de tomate Lycopersicon Esculentum Mill. expostas a diferentes condições de salinidade*.....*336*
ARTIGO 9. *Pretreated cheese whey wastewater management by agricultural reuse: Chemical characterization and response of tomato plants Lycopersicon Esculentum Mill. under salinity conditions*.....*341*

4.6. Reutilização de águas e lamas residuais provenientes da precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$.....351

4.6.1. Resumo.....352

COMUNICAÇÃO 12. *Produtividade e avaliação biométrica de alface verde irrigada com águas residuais tratadas provenientes das indústrias do etanol e do queijo*.....*355*
COMUNICAÇÃO 13. *Avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo*.....*360*

COMUNICAÇÃO 14. *Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo* *373*
COMUNICAÇÃO 15. *Efeito da valorização de diferentes doses de lama obtida no tratamento de águas residuais de queijo na caracterização química foliar de alface roxa* *378*
COMUNICAÇÃO 16. *Utilização de águas e lamas resultantes do tratamento de efluentes de queijarias e de vinhaça no cultivo de alfaces: influência nas suas características sensoriais*..... *392*

4.7. Divulgação das linhas de tratamento. Transmissão de conhecimento às partes interessadas **394**

4.7.1. Resumo 395

COMUNICAÇÃO 17. *Management of wastewater from small and medium-scale cheese making plants* *397*
ARTIGO 10. *Gestão das águas residuais da indústria de queijo* *410*
DISTINÇÃO: Tecnologias em Exposição no AGRO FOOD iTECH com apresentação do PROTÓTIPO 1 de funcionamento contínuo: *Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants* *414*

Capítulo V. Conclusões **419**

Capítulo VI. Referências Bibliográficas **427**

6.1. Artigos, livros, teses e comunicações **429**

6.2. Legislação **435**

6.3. Sites **436**

Capítulo VII. Trabalhos Realizados **437**

7.1. Artigos em jornais internacionais/nacionais **439**

7.2. Artigos submetidos **439**

7.3. Artigos em atas de congressos/encontros **439**

7.4. Submissão de patentes **440**

7.5. Comunicações orais **440**

7.6. Comunicações em *poster* **441**

7.7. Participação em eventos **442**

7.8. Construção e apresentação de protótipos **442**

Capítulo VIII. Abreviaturas e Símbolos **445**

8.1. Abreviaturas **447**

8.2. Símbolos **448**

Resumen

La presente Memoria de Tesis Doctoral fue realizada en colaboración con dos grupos de investigación en tratamiento de aguas: Departamento de Ingeniería Química y Química Física (Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura) y Departamento de *Tecnologias e Ciências Aplicadas* (*Escola Superior Agrária de Beja* del *Instituto Politécnico de Beja*). Para la realización de las investigaciones se ha contado con la colaboración del Departamento de *Biociências* (*Escola Superior Agrária de Beja* del *Instituto Politécnico de Beja*). La presente memoria describe de forma resumida el origen, las características y los principales efluentes de la industria de lacticinios. Así mismo, enumera las etapas de fabricación del queso y las características y procesos de tratamiento de los subproductos formados, particularmente, el suero de queso (***Articulo 1***) y las aguas residuales provenientes de la industria del queso – ARIQ (***Artículo 2***). El trabajo de investigación se centralizó en la aplicación integrada de procesos de coagulación-floculación/precipitación, degradación biológica aerobia y *Fenton* como respuesta a una necesidad que las pequeñas y medianas industrias de la fabricación del queso muestran a la hora de tratar/disponer las aguas residuales producidas. Por otra parte, también se centró en la gestión de las aguas residuales y de los lodos obtenidos en el pre-tratamiento de coagulación-floculación/precipitación. Los resultados son presentados en forma de artículo, comunicación oral o *poster*, los cuales son acompañados por un previo resumen.

En el presente trabajo de investigación se han recogido y caracterizado muestras de aguas residuales provenientes de una pequeña a mediana empresa localizada en la región del "Queso Serpa". Las aguas residuales brutas se recogieron en diferentes situaciones:
- ARIQ sin valorización de suero de queso (recogida en la laguna de almacenamiento);
- ARIQ con aproximadamente 60 y 80% de valorización de suero de queso (recogida en la laguna de almacenamiento), y
- ARIQ fresca con aproximadamente 80% de valorización de suero de queso (recogida en el tanque de ecualización después de la descarga diaria del efluente).

Las aguas residuales estudiadas presentan propiedades ácidas y salinas. El bajo pH y la elevada salinidad son resultantes del tipo de suero producido y de la adición de sal en el proceso de fabricación. Además, el agua en estudio se caracteriza por alto contenido en materia orgánica debido, en gran parte, a la presencia de grasas y sólidos en suspensión. Los bajos valores de lactosa y proteínas resultan de la ausencia de oxígeno en las lagunas de almacenamiento. Asimismo, estas aguas se presentan altamente contaminadas y necesitan, en general, de tecnologías capaces de eliminación de materia orgánica superior a 99% para descarga en el medio receptor. Los tratamientos convencionales (mayoritariamente del tipo biológico) no suelen dar resultados satisfactorios, bien por inhibición de la actividad de los microorganismos, bien por los altos tiempos hidráulicos requeridos para alcanzar niveles de depuración aceptables. Los procesos de membrana se presentan como una potencial alternativa, pero los costos de inversión y manutención tornan esas tecnologías inadaptadas para pequeñas y medianas empresas productoras de queso. Así, el interés del proyecto radica en la aplicación integrada de procesos físico-químicos y biológicos más eficaces para hacer frente a la elevada carga orgánica, de fácil aplicación y atractivos del punto de vista económico.

Los mecanismos de gestión de las ARIQ consistieron básicamente en las siguientes líneas:

1. Aplicación de procesos de tratamiento físico-químico y biológico

1.1. Coagulación-floculación + degradación biológica aerobia

En primer lugar se estudiaron los procesos de coagulación-floculación con la aplicación de sales de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) y sales de hierro ($FeCl_3$ y $FeSO_4$), determinándose las condiciones óptimas de operación (pH, dosis y tipo de sustancia utilizada para la corrección de pH). Ambos tipos de coagulantes fueron eficientes en la eliminación parcial de materia orgánica, con valores

en el rango de 40 – 60% para el parámetro de demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, la dosis de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ fue superior para obtener una eliminación similar de DQO, comparativamente a las sales de hierro. La coagulación-floculación con $FeSO_4$ y $Al_2(SO_4)_3$ también se comprobó como un proceso eficiente en la eliminación de turbidez, sólidos en suspensión, aceites y grasas, nitrógeno, fósforo, proteínas y lactosa. Además, los lodos obtenidos se caracterizan por contenidos significativos de materia orgánica, fósforo y nitrógeno, condiciones suficientes para su utilidad agrícola. Por otra parte, los lodos obtenidos presentaron sedimentación por zonas para la coagulación-floculación con $FeSO_4$ y $Al_2(SO_4)_3$ y sedimentación floculenta para la coagulación con $FeCl_3$, con producción de mayor volumen de lodos en el proceso con sal de aluminio. Para el proceso con $FeCl_3$, se estudió su aplicabilidad en condiciones básicas, obteniéndose eficiencias de remoción de DQO superiores en condiciones ácidas pero poco significativas. Sin embargo, la clarificación del efluente es casi total en condiciones básicas.

Una vez determinadas las condiciones experimentales óptimas, se aplicó a los sobrenadantes de la coagulación-floculación una degradación biológica aerobia, lográndose la reducción del tiempo de retención hidráulica comparativamente al efluente bruto. La eliminación de materia orgánica, monitoreada por la DQO y DBO_5 (demanda bioquímica de oxígeno al 5º día) presentó valores $\geq$ 94% en la degradación biológica. En el caso del sobrenadante de la coagulación-floculación con $FeCl_3$, la biodegradación aerobia se realizó mediante diferentes relaciones: concentración inicial de sustrato/microorganismos (F/M), obteniéndose un rango de tiempo de retención hidráulica de 40 – 70 h, en comparación con 150 – 225 horas para el efluente bruto y con eliminación similar de DQO y DBO_5 (90 – 95%).

1.1.1. Influencia de la sustancia utilizada en la corrección del pH en la coagulación-floculación

Se consideró la posibilidad de aplicación de dos sustancias para la corrección del pH en la etapa de coagulación-floculación: NaOH y $Ca(OH)_2$. Se analizaron las propiedades de los sobrenadantes y de los lodos obtenidos, con obtención de eficiencias de eliminación de DQO, DBO_5, turbidez y absorbancias características (Abs) superiores cuando el $Ca(OH)_2$ fue utilizado. Sin embargo, la utilización del NaOH produce un efluente con mayor biodegradabilidad (DBO_5/DQO) y menor valor de conductividad eléctrica (CE). Además, el volumen de lodos obtenido cuando se utiliza el NaOH también es menor comparativamente al volumen de lodos con adición de $Ca(OH)_2$.

1.2. Precipitación + degradación biológica aerobia

Los ensayos de precipitación se realizaron mediante la aplicación de condiciones ácidas con H_2SO_4 (pH = 1 – 3) y de condiciones básicas con la adición de NaOH (11,0 – 12,5) o $Ca(OH)_2$ (10,5 – 13,0). El pH óptimo de precipitación obtenido fue de 1,0; 11,0 y 11,5 para los procesos de H_2SO_4, NaOH y $Ca(OH)_2$, respectivamente. Las eficiencias de eliminación de materia orgánica (21 – 41%), aceites y grasas, turbidez (12%), sólidos en suspensión (21%) y nutrientes (P y N) por precipitación en condiciones ácidas fueron inferiores a las obtenidas en medio básico (con la excepción de las proteínas mediante precipitación con NaOH). Por otra parte, los procesos de precipitación en medio básico fueron capaces de reducir los valores de DQO y DBO_5 alrededor de 50%, con obtención de sobrenadantes más susceptibles a la biodegradación aerobia (DBO_5/DQO = 0,74 – 1,00) que el efluente bruto. El proceso de precipitación con $Ca(OH)_2$ fue más eficiente en la reducción de lactosa (76,1%), proteínas (93,5%), fósforo (96,5%), turbidez (99,5%) y nitrógeno (55,0%), en comparación con los restantes procesos de pre-tratamiento aplicados. Los lodos obtenidos presentaron sedimentabilidad diferente, con sedimentación por zonas para el proceso con adición de $Ca(OH)_2$ y sedimentación floculenta para los procesos con adición de NaOH y H_2SO_4. Por lo demás, el proceso con adición de $Ca(OH)_2$ dio lugar a una mayor producción de lodos comparativamente a los otros procesos de precipitación estudiados. Al efluente bruto y a los sobrenadantes de la precipitación se aplicó

degradación biológica aerobia con diferentes relaciones: concentración inicial de sustrato/microorganismos. El tiempo de retención hidráulica necesario para obtener valores de eliminación de DQO y DBO_5 en el rango de 90 – 95% fue de 150 – 225 horas y 30 – 100 horas para el efluente bruto y para el sobrenadante del proceso con $Ca(OH)_2$, respectivamente (dependiendo de las condiciones de funcionamiento, a saber, de la relación F/M). En el caso del sobrenadante de la precipitación con NaOH, el tiempo de retención hidráulica fue de 48 horas para obtener cerca de 96% de reducción de DQO.

1.3. Efecto de la valorización del suero de queso en la caracterización del agua residual bruta y en los procesos de tratamiento: $Ca(OH)_2$, NaOH y $FeCl_3$. Caracterización y optimización del tratamiento de agua residual fresca

Para este sistema, se estudió la influencia de la valorización del suero de queso (60% y 80%) en la caracterización del agua residual bruta, comparativamente a la situación sin valorización de suero de queso. La valorización de 80% de suero de queso permitió reducir los valores máximos de la carga orgánica (69%), el nivel de salinidad (83%), la turbidez (88%), el contenido de sodio (62%), cloruro (71%), calcio (61%), nitrógeno (76%) y potasio (89%), etc., manteniendo elevada la biodegradabilidad del agua residual bruta. Tras la caracterización del agua residual bruta con y sin valorización del suero de queso, se aplicaron los procesos de tratamiento: $Ca(OH)_2$ (pH = 8,6 – 12,5), NaOH (pH = 8,6 – 12,5) y $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} a pH natural) en las diferentes situaciones. Los resultados obtenidos mostraron una mejora en la eliminación de DQO (50 – 60%) en los procesos cuando 80% de suero de queso fue valorizado, comparativamente a la situación con 60% de valorización de suero de queso. Además, el sobrenadante del pre-tratamiento con 80% de valorización de suero de queso presentó valores de DQO cerca de 90% inferiores a los valores presentados por el agua residual bruta sin valorización de suero de queso. La disminución de la cantidad de reactivos (en los procesos de precipitación) y el aumento de la velocidad de sedimentación de los lodos constituyen también ventajas del tratamiento de agua residual bruta con valorización de suero de queso. Además, el tipo de sedimentación cambió cuando los procesos de NaOH y $FeCl_3$ fueron aplicados al agua residual bruta en el caso de valorización del suero de queso. Así, en esta última situación, los procesos presentaron características de sedimentación por zonas. El uso de agua residual fresca no mostró diferencias significativas en la optimización del proceso de precipitación con $Ca(OH)_2$ (pH de precipitación, volumen de lodos, eficiencia de eliminación de DQO, etc.). Sin embargo, la velocidad de sedimentación fue inferior en el proceso con agua residual fresca. A continuación, se procedió al secado de los lodos de la precipitación con $Ca(OH)_2$ en filtros de arena en dos etapas: filtración y evaporación natural. En la primera etapa, se obtuvo un volumen de lodos húmedo en el rango de 403,1 – 441,1 mL L^{-1} (28% de materia seca) y un volumen de agua filtrada de 419 – 459 mL L^{-1}para un tiempo de filtración de 1 día. En la segunda etapa, se alcanzó un lodo con 3 – 4% de humedad para un tiempo de evaporación alrededor de una semana. El lodo seco obtenido presentó elevado contenido en materia orgánica y nutrientes (Ca, Mg, K, Na, Cl, P, etc.).

1.4. Neutralización natural del sobrenadante de la precipitación con $Ca(OH)_2$

El sobrenadante de la precipitación con $Ca(OH)_2$ presenta propiedades básicas estables cuando es almacenado en ausencia de aire. Así, se realizó un estudio para determinar los cambios en las propiedades del agua tratada en presencia del aire y sin adición de reactivos. Los ensayos mostraron la neutralización natural sin modificaciones del contenido orgánico. En estos experimentos (con agua residual almacenada y fresca) se verificó la reducción del pH del agua tratada debido a la absorción del CO_2 en medio básico con formación de bicarbonatos, los cuales son transformados rápidamente a carbonatos. A su vez, los carbonatos reaccionan con especies catiónicas divalentes en solución para formar precipitados blanco-amarillentos ($CaCO_3$ y $MgCO_3$) con disminución de algunos parámetros: conductividad eléctrica, Ca^{2+}, Mg^{2+}, N-*Kjeldahl*, NH_4^+, etc. Tras un determinado periodo de tiempo, ocurre la redisolución de las especies precipitadas. El tiempo necesario para la neutralización natural del agua tratada

depende del pH de precipitación, obteniéndose un rango de 4 – 6 días. De forma semejante el pH de precipitación determinó la cantidad de precipitado formado (≈ 1,0 kg m^{-3} para pH de precipitación de 12,0), consiguiéndose una reducción de cerca de 36% en la cantidad de precipitado formado cuando los ensayos fueron realizados a pH de precipitación = 11,5.

1.5. Coagulación-floculación + proceso *Fenton-like* y precipitación con $Ca(OH)_2$ + degradación biológica aerobia + proceso *Fenton-like*

Los ensayos de oxidación se realizaron con el proceso *Fenton* en dos secuencias distintas: coagulación-floculación + proceso *Fenton* y precipitación con $Ca(OH)_2$ + degradación biológica aerobia + proceso *Fenton*. En estos casos, se estudió la influencia de las siguientes variables de operación: tipo de catalizador (Fe^{3+} o Fe^{2+}), concentración de catalizador y concentración de oxidante (H_2O_2). En primer lugar, se realizó un estudio comparativo de la efectividad del catalizador en la eliminación de materia orgánica, obteniéndose para el catalizador Fe^{2+} una reducida eficiencia de eliminación de DQO (5,2%), bajo valor de descomposición del oxidante (3,2%) en un tiempo de reacción alrededor de 23 horas. Dado el efecto reducido del catalizador Fe^{2+}, la determinación de la concentración del catalizador y del oxidante fue realizada con el catalizador Fe^{3+}.

1.5.1. Secuencia de tratamiento: coagulación-floculación + proceso *Fenton-like*

La aplicación del proceso *Fenton* en el sobrenadante de la coagulación con $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} del coagulante a pH natural del agua residual bruta) constituye una opción económica, una vez que el sobrenadante presenta propiedades ácidas compatibles con la aplicación del proceso *Fenton* sin cambio de pH. La primera serie de experimentos se llevó a cabo a la temperatura ambiente (19,7±2,3 ºC), a pH medio de 4,22; utilizando una concentración de catalizador en el rango de 0,010 – 0,100 M y una concentración constante de oxidante (≈ 0,2 M). El aumento de la concentración de catalizador no amplió la eficiencia de eliminación de DQO, pero disminuyó el tiempo de reacción necesario para alcanzar una eliminación similar de DQO. Así, se eligió la concentración de catalizador de 0,050 M como la concentración óptima de operación, con una eficiencia de eliminación de DQO alrededor de 80% (descomposición de H_2O_2 ≈ 90%) para un tiempo de reacción de aproximadamente 3 horas. La segunda serie de experimentos fue realizada a una concentración de catalizador constante (0,050 M) y concentraciones de oxidante crecientes en el rango de 0,420 – 1,065 M. El aumento de la concentración de oxidante permitió incrementar la eficiencia de eliminación de DQO y reducir el tiempo de reacción. Las máximas eliminaciones de DQO se alcanzaron solamente en 15 y 10 minutos para concentraciones de oxidante de 0,820 y 1,065 M, respectivamente. La descomposición de H_2O_2 presentó valores en el rango de 93 – 98% para concentraciones de oxidante de 0,420 hasta 1,065 M. Al mismo tiempo, se observaron cambios en la temperatura del medio, dependiendo de las condiciones de operación.

1.5.2. Secuencia de tratamiento: $Ca(OH)_2$ + degradación biológica aerobia + proceso *Fenton-like*

En este caso, también la primera serie de experimentos se llevó a cabo a la temperatura ambiente (21,4±1,3 ºC), a pH medio de 4,21; utilizando una concentración de catalizador en el rango de 0,010 – 0,100 M y una concentración constante de oxidante (≈ 0,2 M). Los resultados mostraron una eliminación de DQO total para concentraciones de catalizador de 0,050 y 0,075 M y para tiempos cortos de reacción (14 y 28 minutos, respectivamente). La segunda serie de experimentos fue realizada con una concentración de catalizador constante (0,050 M) y concentraciones de oxidante en el rango de 0,371 – 1,129 M. La reducción de DQO presentó valores comprendidos en el rango de 97 – 100% y la descomposición de oxidante en el rango de 94 – 97% para tiempos de reacción entre 49 y 5 minutos, dependiendo de las condiciones de operación. Esta secuencia de tratamiento demostró la efectividad del proceso *Fenton* para

eliminar la materia orgánica recalcitrante al proceso de biodegradación aerobia (tras la precipitación con $Ca(OH)_2$).

1.5.3. Precipitación de hierro con $Ca(OH)_2$ tras el proceso *Fenton-like*

Para la remoción de hierro en solución se empleó la precipitación con $Ca(OH)_2$ a diferentes pH´s de precipitación (4,5 – 7,5) y con diferentes concentraciones iniciales de hierro. La concentración de hierro en solución influyo en la cantidad de precipitante necesaria, la velocidad de sedimentación y el volumen final de lodos. Así, la velocidad de sedimentación fue mejorada en condiciones menos ácidas. Por otra parte, el aumento de la concentración inicial de hierro resultó en un aumento de la cantidad de precipitante necesaria y en un aumento del volumen final de lodos.

2. Reutilización de aguas y lodos residuales provenientes de la precipitación química

2.1. Precipitación con adición de NaOH + reutilización en culturas de tomate

El agua residual proveniente del proceso de precipitación con adición de NaOH constituye un subproducto rico en materia orgánica biodegradable, sales minerales y nutrientes, especialmente, el fósforo. Así, el agua residual pre-tratada se utilizó en la irrigación de cultivos de tomate en cinco niveles diferentes de salinidad: 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 y 10,02 dS m^{-1}, resultantes de la dilución con agua superficial (nivel de salinidad medio de 1,44 dS m^{-1}). Se estudió la aplicabilidad del agua residual pre-tratada en dos variedades (cv.), inscritas en el Catálogo Europeo como cv. Roma y cv. Rio Grande. Así, se estudió el efecto de tres factores (variedad, tratamiento – nivel de salinidad del agua residual tratada e interacción variedad x tratamiento) en la producción total y comercializable, en la suma de las pérdidas de producción, en las pérdidas de producción con trastorno fisiológico de pudrición apical, en las pérdidas de producción con deformación en la epidermis mediante exposición solar, en la producción de manojos de flores/planta, en el número de tomates/planta y en el número de tomates/manojo. El nivel de salinidad del agua residual tratada no demostró efecto significativo (estadísticamente) en la producción total y comercializable, en la suma de las pérdidas de producción y en las pérdidas de producción con trastorno fisiológico de pudrición apical. Sin embargo, la producción comercializable de la cv. Roma disminuyó en la irrigación con el agua residual pre-tratada, mientras la producción comercializable de la cv. Rio Grande aumentó en el rango de 14 – 21% para niveles de salinidad de 1,75 – 3,22 dS m^{-1} (resultado del aumento del peso fresco del fruto). Por otra parte, el nivel de salinidad afectó positivamente (estadísticamente) las pérdidas de producción con deformación en la epidermis mediante exposición solar, obteniéndose el valor máximo en el tratamiento con agua superficial y el valor mínimo en el nivel de salinidad de 3,22 dS m^{-1}. En cuanto a las propiedades del fruto, el tratamiento no afectó significativamente (estadísticamente) la resistencia de la epidermis, el calibre longitudinal y el calibre transversal. Además, se verificó un aumento del contenido en azúcares (monitoreados por el ºBrix y por la concentración de azúcares reductores), proteínas totales, potasio y sodio en la caracterización del fruto. En el último caso, se observó una relación lineal del contenido en sodio con el nivel de salinidad, con aumento de 43 y 56% para la cv. Roma y cv. Rio Grande, respectivamente, en el nivel de salinidad de 10,02 dS m^{-1}. De forma general, el peso fresco del fruto fue afectado negativamente por el nivel de salinidad.

En la Memoria también se apuntan las consecuencias en el suelo y en las plantas de tomate, con caracterización de hojas, tallos y raíces. En general, se observó un aumento de la salinidad del suelo con el nivel de salinidad del agua de irrigación, debido principalmente a los contenidos de cloruro y sodio. Por otra parte, el tratamiento no presentó efecto significativo (estadísticamente) en las características biométricas estudiadas de la planta (peso fresco/seco de las hojas/tallos/raíces, área foliar específica, área del folleto, número de ramificaciones de 1ª orden/planta, diámetro y longitud del tallo, número de nodos/tallo y longitud de la raíz primaria), con excepción para el índice SPAD – *Soil plant analysis development* (con aumento

de 21% para la cv. Rio Grande en los dos niveles de salinidad máximos) y para la distancia entre los nodos en el tallo de la planta (máxima en el ensayo control). El contenido de sodio aumentó linealmente con el nivel de salinidad para los tejidos de las hojas y de los tallos de las dos cultivares estudiadas.

2.2. Precipitación con adición de $Ca(OH)_2$ + reutilización en culturas de lechuga

El agua residual proveniente del proceso de precipitación con $Ca(OH)_2$ se utilizó en la irrigación de cultivos de lechuga, con reducción de la producción comercializable en 33%, en comparación con la irrigación con agua subterránea. Además, se estudió el efecto en el crecimiento de la planta (evaluación biométrica) y en la caracterización de las aguas de lixiviación, con aumento de la salinidad en el último caso. Este efecto resultó, principalmente, de los contenidos en cloruro, sodio y potasio. La materia seca de las hojas y de las raíces no fue influenciada por la irrigación con agua residual tratada, pero el peso fresco total de la planta disminuyó alrededor de 34% cuando las lechugas fueron irrigadas con agua residual tratada (principalmente debido a la reducción del peso fresco de las hojas). Otras características biométricas también fueron evaluadas, a saber, la longitud de la raíz, el diámetro de la copa, el área foliar específica, el diámetro del tallo y el índice SPAD.

Por otra parte, los lodos obtenidos en los procesos de precipitación con adición de $Ca(OH)_2$ fueron utilizados en ensayos de abono de lechuga con diferentes dosis de lodo: 6, 9 y 12 ton ha^{-1}. La aplicación de lodo en el abono de lechuga verde llevó a la disminución del contenido de nitrógeno foliar en el rango de 59 – 69%, mientras los contenidos foliares de magnesio, cloruro, calcio y hierro aumentaron independientemente de la dosis aplicada, en comparación con el ensayo control. Así, se observó una relación lineal negativa del contenido de cloruro con la dosis de lodo utilizada, obteniendo-se un incremento alrededor de 58% en la dosis de lodo de 6 ton ha^{-1}, en comparación con el ensayo control.

En el abono de lechuga "roxa", los contenidos foliares de sodio, nitrógeno, calcio y materia orgánica mostraron una relación lineal negativa con la dosis de lodo aplicada, mientras los contenidos foliares de potasio y hierro presentaron una relación lineal positiva. Además, los valores mínimos de sodio y nitrógeno fueron obtenidos en la dosis de lodo de 12 ton ha^{-1} y el contenido de calcio aumentó independientemente de la dosis de lodo aplicada, en comparación con el ensayo control.

En condiciones controladas de aplicación de lodos, se observó producción de lechuga rica en magnesio, potasio, fosforo, hierro y calcio, con beneficios potenciales para la salud de los consumidores.

Por último, se estudió el efecto de la irrigación y de abono en las características sensoriales de lechuga verde. No se observaron diferencias significativas (estadísticamente) en las propiedades estudiadas.

Resumo

A presente Tese de Doutoramento foi realizada em colaboração com dois grupos de investigação em tratamento de águas: Departamento de *Ingeniería Química y Química Física* (*Facultad de Ciencias* da *Universidad de Extremadura*) e Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas (Escola Superior Agrária de Beja do Instituto Politécnico de Beja). Para a realização dos trabalhos de investigação contou-se com a colaboração do Departamento de Biociências (Escola Superior Agrária de Beja do Instituto Politécnico de Beja). A presente Tese descreve de forma resumida a origem, as características e os principais efluentes da indústria de lacticínios. Adicionalmente, enumera as etapas de fabrico do queijo e as características e processos de tratamento dos subprodutos formados, particularmente, o soro de queijo (***Artigo 1***) e as águas residuais provenientes da indústria do queijo – ARIQ (***Artigo 2***). O trabalho de investigação centrou-se na aplicação integrada de processos de coagulação-floculação/precipitação, degradação biológica aeróbia e *Fenton* como resposta a uma necessidade que as pequenas e médias indústrias de fabrico do queijo mostram na hora de tratar/descarregar as águas residuais produzidas. Por outro lado, também teve como objetivo a gestão das águas residuais e das lamas obtidas no pré-tratamento de coagulação-floculação/precipitação. Os resultados são apresentados em forma de artigo, comunicação oral ou *poster*, os quais são acompanhados por um prévio resumo.

No presente trabalho de investigação, recolheram-se e caracterizaram-se amostras de águas residuais provenientes de uma pequena a média empresa localizada na região do "Queijo Serpa". As águas residuais brutas foram recolhidas em diferentes situações:
- ARIQ sem valorização de soro de queijo (recolhida a partir da lagoa de armazenamento);
- ARIQ com cerca de 60% e 80% de valorização de soro de queijo (recolhida a partir da lagoa de armazenamento), e
- ARIQ fresca com cerca de 80% de valorização de soro de queijo (recolhida no tanque de equalização após descarga diária do efluente).

As águas residuais estudadas apresentam propriedades ácidas e salinas. O baixo pH e a elevada salinidade são resultantes do tipo de soro produzido e da adição de sal no processo de fabrico. Adicionalmente, a água em estudo caracteriza-se por alto conteúdo em matéria orgânica devido, em grande parte, à presença de gorduras e sólidos em suspensão. Os baixos valores de lactose e proteínas resultam da ausência de oxigénio nas lagoas de armazenamento. Deste modo, estas águas apresentam-se altamente contaminadas e necessitam, em geral, de tecnologias capazes de redução de matéria orgânica superior a 99% para descarga no meio recetor. Os tratamentos convencionais (maioritariamente do tipo biológico) tendem a não dar resultados satisfatórios, quer pela inibição da atividade dos microrganismos, quer pelos altos tempos hidráulicos requeridos para alcançar níveis de depuração aceitáveis. Os processos de membrana apresentam-se como uma potencial alternativa, mas os custos de investimento e manutenção tornam essas tecnologias inadaptadas para pequenas e médias empresas produtoras de queijo. Assim, o interesse do projeto reside na aplicação integrada de processos físico-químicos e biológicos mais eficazes para fazer frente à elevada carga orgânica, de fácil aplicação e atrativos do ponto de vista económico.

Os mecanismos de gestão das ARIQ consistiram basicamente nas seguintes linhas:

1. Aplicação de processos de tratamento físico-químico e biológico

1.1. Coagulação-floculação + degradação biológica aeróbia

Em primeiro lugar estudaram-se os processos de coagulação-floculação com a aplicação de sais de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e sais de ferro ($FeCl_3$ e $FeSO_4$), determinando-se as condições ótimas de operação (pH, concentração e tipo de substância utilizada para a correção do pH). Ambos os tipos de coagulantes foram eficientes na remoção parcial de matéria orgânica, com valores no

intervalo de 40 – 60% para o parâmetro de carência química de oxigénio (CQO). Contudo, a concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ foi superior para obter uma eliminação semelhante de CQO, comparativamente aos sais de ferro. A coagulação-floculação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ mostrou-se também como um processo eficiente na eliminação de turvação, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, azoto, fósforo, proteínas e lactose. Além disso, as lamas obtidas caracterizam-se por conteúdos significativos de matéria orgânica, fósforo e azoto, condições suficientes para a sua utilidade agrícola. Por outro lado, as lamas obtidas apresentaram sedimentação por zonas para a coagulação-floculação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ e sedimentação floculenta para a coagulação com $FeCl_3$, com produção de maior volume de lamas no processo com sal de alumínio. Para o processo com $FeCl_3$, estudou-se a sua aplicabilidade em condições básicas, obtendo-se eficiências de remoção de CQO superiores em condições ácidas mas pouco significativas. No entanto, a clarificação do efluente é quase total em condições básicas.

Uma vez determinadas as condições experimentais ótimas, aplicou-se aos sobrenadantes da coagulação-floculação uma degradação biológica aeróbia, obtendo-se a redução do tempo de retenção hidráulica comparativamente ao efluente bruto. A eliminação de matéria orgânica, monitorizada pela CQO e CBO_5 (carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia) apresentou valores $\geq$ 94% na degradação biológica. No caso do sobrenadante proveniente da coagulação-floculação com $FeCl_3$, a biodegradação aeróbia foi realizada através de diferentes relações: concentração inicial de substrato/microrganismos (F/M), obtendo-se um intervalo de tempo de retenção hidráulica de 40 – 70 horas, em comparação com 150 – 225 horas para o efluente bruto e com eliminação semelhante de CQO e CBO_5 (90 – 95%).

1.1.1. Influência da substância utilizada na correção do pH na coagulação-floculação

Considerou-se a possibilidade de aplicação de duas substâncias para a correção do pH na etapa de coagulação-floculação: NaOH e $Ca(OH)_2$. Analisaram-se as propriedades dos sobrenadantes e das lamas obtidas, com obtenção de eficiências de eliminação de CQO, CBO_5, turvação e absorvâncias características (Abs) superiores quando o $Ca(OH)_2$ foi utilizado. Contudo, a utilização do NaOH produz um efluente com maior biodegradabilidade (CBO_5/CQO) e menor valor de condutividade elétrica (CE). Além disso, o volume de lamas obtido quando se utiliza o NaOH também é menor comparativamente ao volume de lamas com adição de $Ca(OH)_2$.

1.2. Precipitação + degradação biológica aeróbia

Os ensaios de precipitação realizaram-se através da aplicação de condições ácidas com H_2SO_4 (pH = 1 – 3) e de condições básicas com a adição de NaOH (11,0 – 12,5) ou $Ca(OH)_2$ (10,5 – 13,0). O pH ótimo de precipitação obtido foi de 1,0; 11,0 e 11,5 para os processos de H_2SO_4, NaOH e $Ca(OH)_2$, respetivamente. As eficiências de eliminação de matéria orgânica (21 – 41%), óleos e gorduras, turvação (12%), sólidos em suspensão (21%) e nutrientes (P e N) por precipitação em condições ácidas foram inferiores às obtidas em meio básico (com a exceção das proteínas para o caso da precipitação com NaOH). Por outro lado, os processos de precipitação em meio básico foram capazes de reduzir os valores de CQO e CBO_5 em cerca de 50%, com obtenção de sobrenadantes mais suscetíveis à biodegradação aeróbia (CBO_5/CQO = 0,74 – 1,00) que o efluente bruto. O processo de precipitação com $Ca(OH)_2$ mostrou-se mais eficiente na redução da lactose (76,1%), proteínas (93,5%), fósforo (96,5%), turvação (99,5%) e azoto (55,0%), comparativamente aos restantes processos de pré-tratamento aplicados. As lamas obtidas apresentaram sedimentabilidade diferente, com sedimentação por zonas para o processo com adição de $Ca(OH)_2$ e sedimentação floculenta para os processos com adição de NaOH e H_2SO_4. Além disso, o processo com adição de $Ca(OH)_2$ deu lugar a uma maior produção de lamas comparativamente aos outros processos de precipitação estudados. Ao efluente bruto e aos sobrenadantes da precipitação aplicou-se degradação biológica aeróbia com diferentes relações: concentração inicial de substrato/microrganismos. O tempo de retenção hidráulica necessário para obter valores de eliminação de CQO e CBO_5 no intervalo de 90 – 95% foi de 150 – 225 horas e 30 – 100 horas para o efluente bruto e para o sobrenadante do processo com

$Ca(OH)_2$, respetivamente (dependendo das condições de funcionamento, nomeadamente, da relação F/M). No caso do sobrenadante da precipitação com NaOH, o tempo de retenção hidráulica foi de 48 horas para obter 96% de redução de CQO.

1.3. Efeito da valorização do soro de queijo na caracterização da água residual bruta e nos processos de tratamento: $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$. Caracterização e otimização do tratamento de água residual fresca

Para este sistema, estudou-se a influência da valorização do soro de queijo (60% e 80%) na caracterização da água residual bruta, comparativamente à situação sem valorização de soro de queijo. A valorização de 80% de soro de queijo permitiu reduzir os valores máximos da carga orgânica (69%), o nível de salinidade (83%), a turvação (88%), o conteúdo de sódio (62%), cloreto (71%), cálcio (61%), azoto (76%) e potássio (89%), etc., mantendo elevada a biodegradabilidade da água residual bruta. Depois da caracterização da água residual bruta com e sem valorização do soro de queijo, aplicaram-se os processos de tratamento: $Ca(OH)_2$ (pH = 8,6 – 12,5), NaOH (pH = 8,6 – 12,5) e $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} a pH natural) nas diferentes situações. Os resultados obtidos mostraram uma melhoria na eliminação de CQO (50 – 60%) nos processos quando 80% de soro de queijo foi valorizado, comparativamente à situação com 60% de valorização de soro de queijo. Além disso, o sobrenadante do pré-tratamento com 80% de valorização de soro de queijo apresentou valores de CQO cerca de 90% inferiores aos valores apresentados pela água residual bruta sem valorização de soro de queijo. A diminuição da quantidade de reagentes (nos processos de precipitação) e o aumento da velocidade de sedimentação das lamas constituem também vantagens do tratamento de água residual bruta com valorização de soro de queijo. Adicionalmente, o tipo de sedimentação alterou-se quando os processos de NaOH e $FeCl_3$ foram aplicados à água residual bruta no caso de valorização do soro de queijo. Assim, nesta última situação, os processos apresentaram características de sedimentação por zonas. O uso de água residual fresca não mostrou diferenças significativas na otimização do processo de precipitação com $Ca(OH)_2$ (pH de precipitação, volume de lamas, eficiência de eliminação de CQO, etc.). Todavia, a velocidade de sedimentação foi inferior no processo com água residual fresca. Seguidamente, procedeu-se à secagem das lamas da precipitação com $Ca(OH)_2$ em filtros de areia em duas etapas: filtração e evaporação natural. Na primeira etapa, obteve-se um volume de lamas húmido no intervalo de 403,1 – 441,1 mL L^{-1} (28% de matéria seca) e um volume de água filtrada de 419 – 459 mL L^{-1} para um tempo de filtração de 1 dia. Na segunda etapa, alcançou-se uma lama com 3 – 4% de humidade para um tempo de evaporação de aproximadamente uma semana. A lama seca obtida apresentou elevado conteúdo em matéria orgânica e nutrientes (Ca, Mg, K, Na, Cl, P, etc.).

1.4. Neutralização natural do sobrenadante da precipitação com $Ca(OH)_2$

O sobrenadante da precipitação com $Ca(OH)_2$ apresenta propriedades básicas estáveis quando é armazenado em ausência de ar. Assim, realizou-se um estudo para determinar as modificações nas propriedades da água tratada em presença do ar e sem adição de reagentes. Os ensaios mostraram a neutralização natural sem modificações do conteúdo orgânico. Nestes ensaios (com água residual armazenada e fresca) verificou-se a redução do pH da água tratada devido à absorção do CO_2 em meio básico com formação de bicarbonatos, os quais são transformados rapidamente a carbonatos. Por sua vez, os carbonatos reagem com espécies catiónicas divalentes em solução para formar precipitados branco-amarelados ($CaCO_3$ e $MgCO_3$) com diminuição de alguns parâmetros: condutividade elétrica, Ca^{2+}, Mg^{2+}, N-*Kjeldahl*, NH_4^+, etc. Decorrido um determinado período de tempo, ocorre a redissolução das espécies precipitadas. O tempo necessário para a neutralização natural da água tratada depende do pH de precipitação, obtendo-se um intervalo de 4 – 6 dias. De forma semelhante o pH de precipitação determinou a quantidade de precipitado formado (≈ 1,0 kg m^{-3} para pH de precipitação de 12,0), obtendo-se uma redução de cerca de 36% na quantidade de precipitado formado quando os ensaios foram realizados a pH de precipitação = 11,5.

1.5. Coagulação-floculação + processo *Fenton-like* e precipitação com $Ca(OH)_2$ + degradação biológica aeróbia + processo *Fenton-like*

Os ensaios de oxidação realizaram-se com o processo *Fenton* em duas sequências distintas: coagulação-floculação + processo *Fenton* e precipitação com $Ca(OH)_2$ + degradação biológica aeróbia + processo *Fenton*. Nestes casos, estudou-se a influência das seguintes variáveis de operação: tipo de catalisador (Fe^{3+} ou Fe^{2+}), concentração de catalisador e concentração de oxidante (H_2O_2). Em primeiro lugar, realizou-se um estudo comparativo da eficácia do catalisador na remoção de matéria orgânica, obtendo-se para o catalisador Fe^{2+} uma reduzida eficiência de eliminação de CQO (5,2%), baixo valor de decomposição do oxidante (3,2%) num tempo de reação de cerca de 23 horas. Dado o efeito reduzido do catalisador Fe^{2+}, a determinação da concentração do catalisador e do oxidante foi realizada com o catalisador Fe^{3+}.

1.5.1. Sequência de tratamento: coagulação-floculação + processo *Fenton-like*

A aplicação do processo *Fenton* no sobrenadante da coagulação com $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} do coagulante a pH natural da água residual bruta) constitui uma opção económica, uma vez que o sobrenadante apresenta propriedades ácidas compatíveis com a aplicação do processo *Fenton* sem alteração de pH. A primeira série de ensaios levou-se a cabo à temperatura ambiente (19,7±2,3 ºC), a pH médio de 4,22; utilizando uma concentração de catalisador no intervalo de 0,010 – 0,100 M e uma concentração constante de oxidante (≈ 0,2 M). O aumento da concentração de catalisador não incrementou a eficiência de eliminação de CQO, mas diminuiu o tempo de reação necessário para alcançar uma eliminação similar de CQO. Assim, elegeu-se a concentração de catalisador de 0,050 M como a concentração ótima de operação, com uma eficiência de eliminação de CQO de aproximadamente 80% (decomposição de H_2O_2 ≈ 90%) para um tempo de reação de cerca de 3 horas. A segunda série de ensaios foi realizada utilizando uma concentração de catalisador constante (0,050 M) e concentrações de oxidante crescentes no intervalo de 0,420 – 1,065 M. O aumento da concentração de oxidante permitiu incrementar a eficiência de eliminação de CQO e reduzir o tempo de reação. As máximas eliminações de CQO alcançaram-se apenas em 15 e 10 minutos para concentrações de oxidante de 0,820 e 1,065 M, respetivamente. A decomposição de H_2O_2 apresentou valores no intervalo de 93 – 98% para concentrações de oxidante de 0,420 a 1,065 M. Simultaneamente, observaram-se modificações na temperatura do meio, dependendo das condições de operação.

1.5.2. Sequência de tratamento: $Ca(OH)_2$ + degradação biológica aeróbia + processo *Fenton-like*

Neste caso, também a primeira série de ensaios foi levada a cabo à temperatura ambiente (21,4±1,3 ºC), a pH médio de 4,21; utilizando uma concentração de catalisador no intervalo de 0,010 – 0,100 M e uma concentração constante de oxidante (≈ 0,2 M). Os resultados mostraram uma eliminação de CQO total para concentrações de catalisador de 0,050 e 0,075 M e para tempos curtos de reação (14 e 28 minutos, respetivamente). A segunda série de ensaios foi realizada utilizando uma concentração de catalisador constante (0,050 M) e concentrações de oxidante no intervalo de 0,371 – 1,129 M. A redução de CQO apresentou valores compreendidos no intervalo de 97 – 100% e a decomposição de oxidante no intervalo de 94 – 97% para tempos de reação entre 49 e 5 minutos, dependendo das condições de operação. Esta sequência de tratamento demonstrou a efetividade do processo *Fenton* para eliminar a matéria orgânica recalcitrante à biodegradação aeróbia (depois da precipitação com $Ca(OH)_2$).

1.5.3. Precipitação de ferro com $Ca(OH)_2$ depois do processo *Fenton-like*

Para a remoção de ferro em solução utilizou-se a precipitação com $Ca(OH)_2$ a diferentes pH´s de precipitação (4,5 – 7,5) e com diferentes concentrações iniciais de ferro. A concentração de ferro em solução influenciou a quantidade de precipitante necessária, a velocidade de sedimentação e o volume final de lamas. Assim, a velocidade de sedimentação foi melhorada

em condições menos ácidas. Por outro lado, o aumento da concentração inicial de ferro conduziu a um aumento da quantidade de precipitante necessária e ao aumento do volume final de lamas.

2. Reutilização de águas e lamas residuais provenientes da precipitação química

2.1. Precipitação com adição de NaOH + reutilização em culturas de tomate

A água residual resultante do processo de precipitação com adição de NaOH constitui um subproduto rico em matéria orgânica biodegradável, sais minerais e nutrientes, nomeadamente, o fósforo. Assim, a água residual pré-tratada foi utilizada na irrigação de culturas de tomate em cinco níveis diferentes de salinidade: 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 dS m^{-1}, resultantes da diluição com água superficial (nível de salinidade médio de 1,44 dS m^{-1}). A aplicabilidade da água residual pré-tratada estudou-se em duas cultivares (cv.), inscritas no Catálogo Europeu como cv. Roma e cv. Rio Grande. Assim, estudou-se o efeito de três fatores (cultivar, tratamento – nível de salinidade da água residual tratada e interação cultivar x tratamento) na produção total e comercializável, na soma das perdas de produção, nas perdas de produção com transtorno fisiológico de podridão apical, nas perdas de produção com deformação na epiderme mediante exposição solar, na produção de cachos de flores/planta, no número de tomates/planta e no número de tomates/cacho. O nível de salinidade da água residual tratada não demonstrou efeito significativo (estatisticamente) na produção total e comercializável, na soma das perdas de produção e nas perdas de produção com transtorno fisiológico de podridão apical. Contudo, a produção comercializável da cv. Roma diminuiu na irrigação com a água residual pré-tratada, enquanto a produção comercializável da cv. Rio Grande aumentou no intervalo de 14 – 21% para níveis de salinidade de 1,75 – 3,22 dS m^{-1} (resultado do aumento do peso fresco do fruto). Por outro lado, o nível de salinidade afetou positivamente (estatisticamente) as perdas de produção com deformação na epiderme mediante exposição solar, obtendo-se o valor máximo no tratamento com água superficial e o valor mínimo no nível de salinidade de 3,22 dS m^{-1}. Quanto às propriedades do fruto, o tratamento não afetou significativamente (estatisticamente) a resistência da epiderme, o calibre longitudinal e o calibre transversal. Além disso, verificou-se um aumento do conteúdo em açúcares (monitorizados pelo ºBrix e pela concentração de açúcares redutores), proteínas totais, potássio e sódio na caracterização do fruto. No último caso, observou-se uma relação linear do conteúdo em sódio com o nível de salinidade, com aumento de 43 e 56% para a cv. Roma e cv. Rio Grande, respetivamente, no nível de salinidade de 10,02 dS m^{-1}. De forma geral, o peso fresco do fruto foi afetado negativamente pelo nível de salinidade.

Na tese também se mencionam as consequências no solo e nas plantas de tomate, com caracterização de folhas, caules e raízes. Em geral, observou-se um aumento da salinidade do solo com o nível de salinidade da água de irrigação, devido principalmente aos conteúdos de cloreto e sódio. Por outro lado, o tratamento não apresentou efeito significativo (estatisticamente) nas características biométricas estudadas da planta (peso fresco/seco das folhas/caules/raízes, área foliar específica, área do folheto, número de ramificações de 1ª ordem/planta, diâmetro e comprimento do caule, número de nós/caule e comprimento da raiz primária), com exceção para o índice SPAD – *Soil plant analysis development* (com aumento de 21% para a cv. Rio Grande nos dois níveis de salinidade máximos) e para a distância entre os nós no caule da planta (máxima no ensaio testemunha). O conteúdo de sódio aumentou linearmente com o nível de salinidade para os tecidos das folhas e dos caules das duas cultivares estudadas.

2.2. Precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ + reutilização em culturas de alface

A água residual proveniente do processo de precipitação com $Ca(OH)_2$ utilizou-se na irrigação de culturas de alface, com redução da produção comercializável em 33%, em comparação com a irrigação com água subterrânea. Adicionalmente, estudou-se o efeito no crescimento da planta

(avaliação biométrica) e na caracterização das águas de lixiviação, com aumento da salinidade no último caso. Este efeito resultou, principalmente, dos conteúdos em cloreto, sódio e potássio. A matéria seca das folhas e das raízes não foi influenciada pela irrigação com água residual tratada, mas o peso fresco total da planta diminuiu em aproximadamente 34% quando as alfaces foram irrigadas com água residual tratada (principalmente devido à redução do peso fresco das folhas). Outras características biométricas também foram avaliadas, a saber, o comprimento da raiz, o diâmetro da copa, a área foliar específica, o diâmetro do caule e o índice SPAD.

Por outro lado, as lamas obtidas nos processos de precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ foram utilizadas em ensaios de adubação de alface com diferentes doses de lama: 6, 9 e 12 ton ha^{-1}. A aplicação de lama na adubação de alface verde levou à diminuição do conteúdo de azoto foliar no intervalo de 59 – 69%, enquanto os conteúdos foliares de magnésio, cloreto, cálcio e ferro aumentaram independentemente da dose aplicada, em comparação com o ensaio testemunha. Assim, observou-se uma relação linear negativa do conteúdo de cloreto com a dose de lama utilizada, obtendo-se um incremento de cerca de 58% na dose de lama de 6 ton ha^{-1}, em comparação com o ensaio testemunha.

Na adubação de alface roxa, os conteúdos foliares de sódio, azoto, cálcio e matéria orgânica mostraram uma relação linear negativa com a dose de lama aplicada, enquanto os conteúdos foliares de potássio e ferro apresentaram uma relação linear positiva. Adicionalmente, os valores mínimos de sódio e azoto foram obtidos na dose de lama de 12 ton ha^{-1} e o conteúdo de cálcio aumentou independentemente da dose de lama aplicada, em comparação com o ensaio testemunha.

Em condições controladas de aplicação de lama, observou-se produção de alface rica em magnésio, potássio, fósforo, ferro e cálcio, com benefícios potenciais para a saúde dos consumidores.

Por último, estudou-se o efeito da irrigação e da adubação nas características sensoriais de alface verde. Não se observaram diferenças significativas (estatisticamente) nas propriedades estudadas.

Capítulo I. Justificação e Objetivos da Tese

O tratamento de águas residuais resultantes do fabrico de queijo tem-se convertido num desafio ambiental cada vez mais importante, uma vez que constituem uma das principais fontes de contaminação da indústria de lacticínios. O impacte ambiental destes efluentes está associado não só às propriedades ácidas e salinas, mas também ao elevado conteúdo de matéria orgânica, sólidos em suspensão, gorduras, etc. Quando estes efluentes são descarregados de forma descontrolada no meio ambiente, podem ser responsáveis por um número ilimitado de impactes negativos no ambiente e na saúde pública. De entre os quais, se pode destacar o consumo rápido de oxigénio, a criação de condições anaeróbias, a formação de espumas e capas superficiais de gorduras, colocando em risco a sobrevivência de algumas espécies. Por outro lado, a presença de fósforo e azoto pode provocar a eutrofização dos meios recetores, com degradação da qualidade da água.

A gestão deste tipo de efluentes tem-se focalizado em tratamentos biológicos, anaeróbio e aeróbio. Contudo, o elevado tempo de retenção hidráulica, o crescimento de microrganismos filamentosos, a necessidade de microrganismos específicos, a flotação de gorduras, a difícil degradação da lactose, a resistência à biodegradação de algumas proteínas, a libertação de odores, a dificuldade de manter o funcionamento dos reatores estável e a excessiva produção de lamas limitam a aplicabilidade dos processos convencionais. Os tratamentos de valorização dos principais componentes da ARIQ (soro e segundo soro) não estão economicamente (custos de investimento e manutenção) e/ou tecnicamente adaptados para pequenas e médias fábricas de queijo. Por outro lado, a descentralização das unidades produtoras de queijo dificulta a adoção de uma solução conjunta. Adicionalmente, as crescentes exigências ambientais impostas pela Legislação Europeia e Nacional intensificam a procura de mecanismos de gestão eficientes para os efluentes provenientes do fabrico de queijo. Assim, o presente trabalho teve como objetivo procurar diferentes alternativas de tratamento/valorização que possam ser aplicadas a pequenas e médias empresas produtoras de queijo, tendo em conta a sua viabilidade económica (investimento e espaço) e técnica. Para atingir este objetivo, várias etapas foram realizadas:

1. Compilação da informação bibliográfica sobre as características físico-químicas e biológicas de efluentes provenientes do fabrico de queijo, nomeadamente: soro, segundo soro e ARIQ. Estudo dos mecanismos de gestão, designadamente, processos biológicos (degradação anaeróbia e aeróbia, hidrólise da lactose, fermentação de hidrogénio, etanol e ácido láctico, e produção direta de energia através de células de combustível microbianas), físico-químicos (precipitação térmica e isoelétrica, coagulação com quitosona, eletrocoagulação, tecnologias de membranas, processos de oxidação, etc.), aplicação direta no solo e zonas húmidas artificiais.

2. Recolha de águas residuais de uma pequena a média empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Portugal) que produz queijo de cabra e ovelha, com caracterização físico-química da água residual (CQO, CBO_5, pH, condutividade elétrica, potencial redox, temperatura, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), azoto, fósforo, sódio, cloreto, cálcio, magnésio, etc.) em diferentes condições:

a) armazenada em lagoas sem e com valorização de soro de queijo (60 e 80%) no processo de fabrico do queijo (designada como água residual armazenada);
b) recolhida no tanque de equalização (designada como água residual fresca) e com valorização de 80% de soro de queijo no processo de fabrico do queijo.

3. Aplicação de processos físico-químicos e biológicos, cujas linhas principais foram as seguintes:

a) aplicação de processos biológicos aeróbios ao efluente bruto para comprovar a sua biodegradabilidade e caracterização físico-química do sobrenadante e das lamas obtidas.
b) aplicação de pré-tratamentos baseados na coagulação-floculação com sais de alumínio – $Al_2(SO_4)_3$ e ferro – $FeCl_3$ e $FeSO_4$:
- efeito da natureza do agente coagulante;

- efeito da concentração do agente coagulante;
- efeito do pH;
- influência da substância corretora de pH;
- efeito da valorização do soro de queijo no processo de fabrico;
- caracterização físico-química do sobrenadante e das lamas obtidas;
- dimensionamento do decantador nas condições ótimas de operação.

c) aplicação de pré-tratamentos baseados na precipitação ácida com H_2SO_4 e na precipitação básica com NaOH ou $Ca(OH)_2$:

- efeito da natureza do precipitante;
- efeito do pH de precipitação;
- efeito da valorização do soro de queijo no processo de fabrico;
- efeito da aplicação do processo em água residual fresca;
- caracterização físico-química do sobrenadante e das lamas obtidas;
- tratamento das lamas por centrifugação, digestão aeróbia e filtros de areia;
- dimensionamento do decantador nas condições ótimas de operação.

d) Combinação de tratamentos de coagulação-floculação e biodegradação aeróbia:

- efeito da natureza do agente coagulante;
- efeito da concentração do agente coagulante;
- efeito do pH;
- efeito da concentração de microrganismos;
- efeito da carga inicial de CQO;
- caracterização físico-química do sobrenadante;
- sedimentabilidade e caracterização das lamas;
- estudo cinético.

e) Combinação de tratamentos de precipitação e biodegradação aeróbia:

- efeito da natureza do precipitante;
- efeito do pH de precipitação;
- efeito da concentração de microrganismos;
- efeito da carga inicial de CQO;
- caracterização físico-química do sobrenadante;
- sedimentabilidade e caracterização das lamas;
- estudo cinético.

f) Combinação de tratamentos de coagulação-floculação com oxidação química (processo *Fenton*):

- efeito da natureza do catalisador;
- efeito da concentração de catalisador;
- efeito da concentração de oxidante;
- efeito de etapa de precipitação após aplicação do processo *Fenton*;
- sedimentabilidade das lamas.

g) Combinação de tratamentos de precipitação, biodegradação aeróbia e oxidação química (processo *Fenton*)

- efeito da concentração de catalisador;
- efeito da concentração de oxidante.

4. Reutilização de águas residuais provenientes do processo de precipitação (com adição de NaOH) em culturas de tomate:

- efeito da cultivar de tomate;
- efeito do nível de salinidade da água residual pré-tratada;
- efeito no solo;
- efeito no desenvolvimento e crescimento das plantas: avaliação biométrica e caracterização química de folhas, caules e raízes;
- efeito na produção e desenvolvimento do fruto.

5. Reutilização de águas residuais provenientes do processo de precipitação (com adição de $Ca(OH)_2$) em culturas de alface:

- produtividade e avaliação biométrica de alface verde;
- avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação;
- efeito nas características sensoriais da alface.

6. Reutilização de lamas provenientes do processo de precipitação (com adição de $Ca(OH)_2$) em culturas de alface:

- efeito da dose de lama;
- efeito da variedade de alface;
- efeito na caracterização química da parte aérea;
- efeito nas características sensoriais da alface.

7. Comparação dos resultados obtidos no processo de precipitação química e na reutilização de águas e lamas residuais na cultura de alface com outras matrizes (vinhaça – subproduto resultante da indústria do etanol).

8. Divulgação dos resultados obtidos em encontros e feiras temáticas.

Capítulo II. Introdução

2.1. Indústria de lacticínios

Atualmente, a intensificação da qualidade e quantidade de água disponível para o consumo humano e para as atividades agrícolas e industriais constitui um desafio ambiental. A utilização dos recursos hídricos de forma desorganizada acarreta danos nos diversos componentes do ambiente, e consequentemente na saúde pública. Neste contexto, mais de 25% da população mundial sofre de problemas de saúde relacionados com a água (Pera-Titus *el al*., 2004). Assim, a necessidade de adotar mecanismos de gestão com identificação, monitorização e redução ou eliminação dos problemas ambientais, nas fontes de contaminação, deve apresentar-se como um objetivo primordial. A atuação à posteriori deve estabelecer-se como um mecanismo valioso mas rudimentar que deve ser progressivamente abandonado pelas fontes de contaminação. A menor eficiência e os custos associados constituem as principais desvantagens na atuação à posteriori. A sociedade e as empresas devem consciencializar-se da dependência e da importância do recurso: água. Neste sentido a indústria de lacticínios constitui umas das principais produtoras de águas residuais da indústria alimentar, sendo necessário a adoção de mecanismos de gestão eficientes e adaptados à realidade das empresas.

A indústria de lacticínios encontra-se dividida em diferentes setores, de acordo com o produto obtido, nomeadamente, leite, iogurte, manteiga, gelado, queijo, sobremesa, etc. O leite constitui a matéria-prima principal e é comum a todos os setores, sendo o leite de vaca o principal tipo de leite utilizado. No entanto, os leites de cabra, ovelha, búfalo, égua e camelo são também utilizados. As características dos produtos lácteos dependem das características do leite utilizado, que varia com a espécie, a raça, a alimentação, a saúde, a fase de lactação (De Wit, 2001), a sazonalidade, a ordenha, a idade e os fatores climáticos. Porém, as condições de operação (temperatura, humidade, tempo, etc.) e os processos físicos, químicos e microbiológicos utilizados durante o fabrico determinam também as características dos produtos obtidos. Entre os quais, se pode referir o processo mecânico de concentração de matéria gorda (produção de manteigas), a fermentação láctica (produção de iogurtes) e a fermentação + maturação (produção de queijos).

Os diferentes setores da indústria de lacticínios são responsáveis pela formação de águas residuais, que são constituídas por diferentes diluições de leite provenientes do próprio processo de fabrico do produto e da lavagem de cubas, frascos, tanques, equipamentos (tubagens, utensílios, bombas) e das instalações. O tipo de gestão (valorização de soro de queijo), o clima e as condições de funcionamento (volume e tipo de leite) e tipos de limpeza (produtos químicos alcalinos e/ou ácidos) também influenciam a caracterização dos efluentes de lacticínios (Pattnaik *et al*., 2007). A produção de efluentes de lacticínios relativamente à quantidade de leite processado pode atingir valores de aproximadamente 9 m^3 m^{-3}.

Os efluentes provenientes do fabrico de gelados, manteiga, soro de leite e queijo constituem as principais fontes de contaminação na indústria de lacticínios. De forma geral, as águas residuais da indústria de lacticínios apresentam propriedades neutras ou pouco alcalinas. No entanto, têm tendência a tornar-se ácidas muito rapidamente devido à fermentação do açúcar (lactose) do leite a ácido láctico. Assim, as condições anóxicas e ácidas criadas podem causar a precipitação da caseína. Por outro lado, este tipo de efluentes caracteriza-se por elevado teor de matéria orgânica, monitorizado pela CQO e CBO_5, que pode atingir valores até 100 kg m^{-3}. Nemerow e Dasgupta (1998) referem que cerca de 45 kg de leite cru originam, aproximadamente, 4,5 kg de CBO_5. A elevada biodegradabilidade (CBO_5/CQO = 0,4 – 0,8) torna a degradação biológica o processo convencional de tratamento dos efluentes de lacticínios. O elevado teor de matéria orgânica é devido, principalmente, à presença de hidratos de carbono e proteínas do leite. Além disso, os teores de gorduras (0,1 – 10,6 kg m^{-3}), os sólidos em suspensão (0,1 – 22,0 kg m^{-3}), os nutrientes (N e P), e os fortes odores a ácido butírico (devido à decomposição da caseína) também contribuem para o impacte ambiental dos efluentes de lacticínios. Neste contexto, outros tipos de ácidos também podem ser encontrados nos efluentes da indústria de lacticínios,

designadamente, o ácido oleico (21,2%), esteárico (16,8%), palmítico (39,2%), mirístico (13,9%), láurico (3,21%), cáprico (2,40%), etc. (Mendes e Castro, 2005).

2.2. Indústria do queijo

2.2.1. Produção de queijo

Mundialmente, de acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization*), o queijo constitui um dos principais produtos agrícolas. Os Estados Unidos da América são os principais produtores de queijo a nível mundial, com mais de 30% da produção laborada em mais de 450 fábricas (http://www.usdec.org). Contudo, a Europa domina a produção de queijo com valores de aproximadamente 45%. A Figura 1 apresenta a produção de queijo mínima, máxima e média entre 2006 – 2011 em vários países da Europa, sendo a Alemanha e a França os principais produtores, seguidos pela Itália.

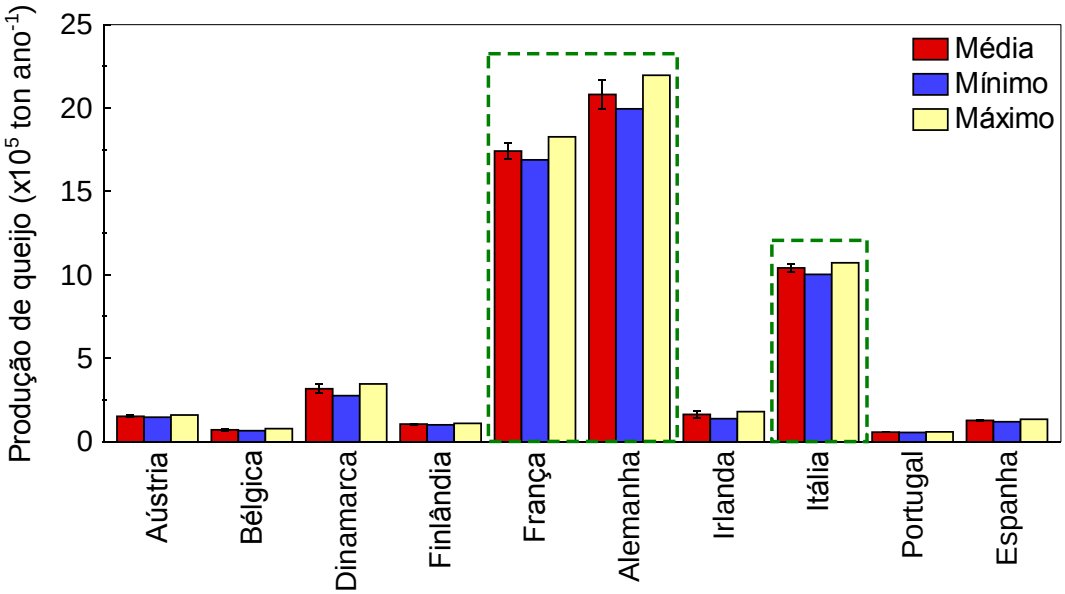


Figura 1. *Produção de queijo anual na Europa no período compreendido entre 2006 – 2011 (adaptado de http://www.clal.it).*

A produção média anual em Portugal e Espanha foi de 56298 e 126689 toneladas, respetivamente, no período compreendido entre 2006 e 2011. Neste mesmo período, foram produzidos em média cerca de 825 x 10^4 ton ano^{-1} de queijo na Europa (adaptado de http://www.clal.it). Em Portugal, as queijarias de pequenas dimensões representam cerca de 650 unidades e laboram anualmente com cerca de 102 milhões de litros de leite.

2.2.2. Características do "Queijo Serpa"

O queijo é um concentrado lácteo constituído por proteínas (principalmente a fração caseínica), lípidos, hidratos de carbono, sais minerais, cálcio, fósforo e vitaminas. A sua classificação baseia-se nas características do tipo de leite utilizado (vaca, cabra ou ovelha), tipo de coagulação, consistência da pasta, conteúdo em gorduras (Perry, 2004), tempo de maturação, etc. Os queijos característicos de cada região apresentam características químicas e sensoriais

específicas que os diferenciam. O "Queijo Serpa" é um produto lácteo característico e tradicional da região do Alentejo (Portugal). De acordo com o Decreto Regulamentar n.º 39/87, o "Queijo Serpa" só pode ser fabricado com leite de ovelha dos concelhos constantes na Região Demarcada e que constam no Anexo I do respetivo Decreto Regulamentar (Figura 2). Simultaneamente, o "Queijo Serpa" deve apresentar determinadas características, forma, dimensões e pesos, crosta, pasta, aroma a sabor que satisfaçam as condições constantes no Anexo II do Decreto Regulamentar n.º 39/87. Desta forma, a composição química média do "Queijo de Cabra Serpa" e "Queijo de Ovelha Serpa" produzidos pela "Queijaria Guilherme" encontra-se na Tabela 1.

Figura 2. *Área de produção do Queijo Serpa (Bettencourt et al., 2008).*

Tabela 1. *Composição química média do "Queijo de Cabra Serpa" e "Queijo de Ovelha Serpa" produzidos pela "Queijaria Guilherme" (Dados fornecidos pela Queijaria Guilherme).*

Parâmetro	Queijo de Cabra Fresco	Queijo de Cabra Curado	Queijo de Ovelha
Energia (kJ/100 g)	1071	1532	1603
Matéria proteica (g/100 g)	16,6	24,4	22,9
Matéria Gorda (g/100 g)	20,8	19,5 – 27,5	31,7
Hidratos de Carbono (g/100 g)	1,2	4,9	1,8
Cálcio (mg/100 g)	512	747	776
Sódio (g/g)	0,4	0,414	0,4

2.2.3. Processo de fabrico do queijo

a) Etapas do processo de fabrico do queijo

O fabrico de queijo implica procedimentos gerais que são comuns à maioria dos queijos (Figura 3). Contudo, existem procedimentos específicos para cada tipo de queijo (Figura 4).

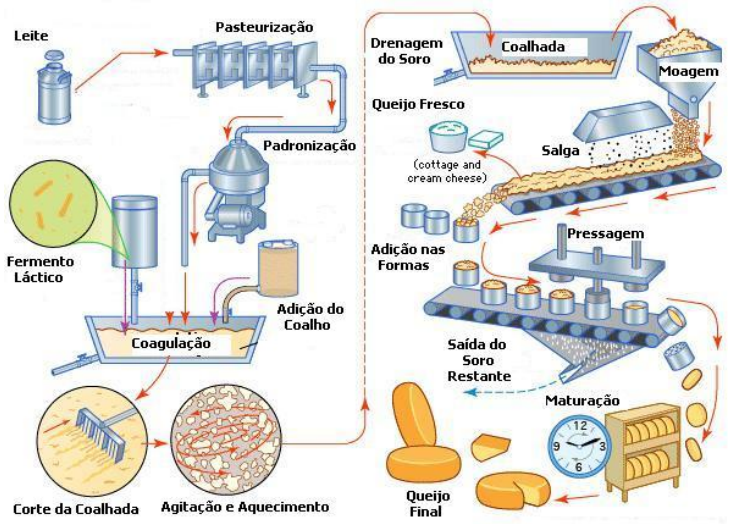


Figura 3. *Processo de fabrico do queijo (http://tecalim.vilabol.uol.com.br).*

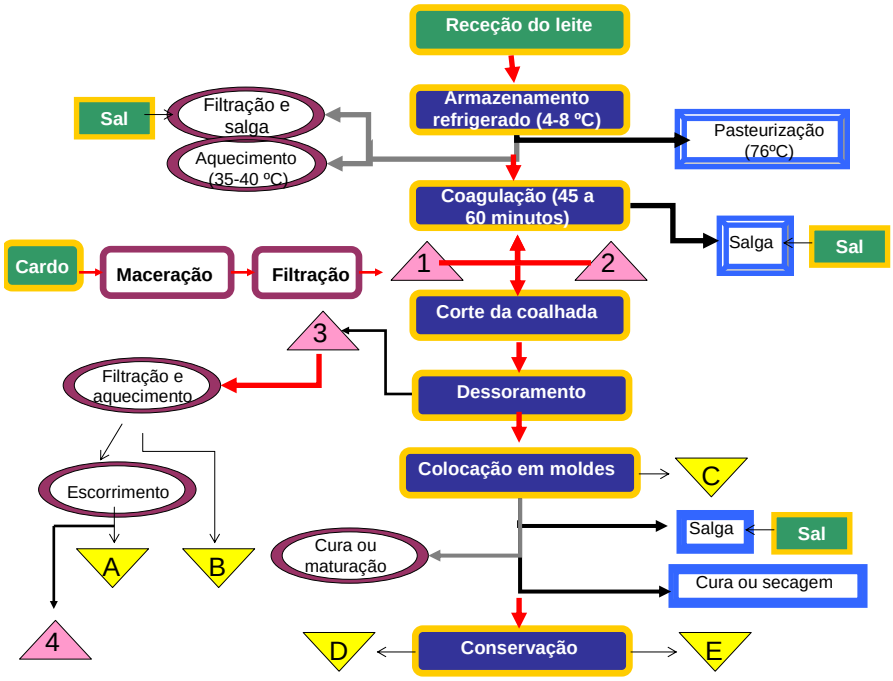


Figura 4. *Processo de fabrico do queijo de Ovelha e Cabra com formação dos principais subprodutos. A – Requeijão; B – Almece; C – Queijo Fresco; D – Queijo de Ovelha Curado; E – Queijo de Cabra Seco; 1 – Coalho vegetal; 2 – Coalho microbiano; 3 – Soro de queijo; 4 – Segundo soro de queijo ou Sorelho.*

Assim, podem enumerar-se as seguintes etapas básicas na tecnologia de fabrico do queijo:

1) Receção e conservação do leite. O leite destinado ao fabrico de queijo deve apresentar uma elevada qualidade com ausência de contaminação microbiológica e química, sendo armazenado em cubas de aço inoxidável. O leite apresenta na sua composição, principalmente, água; matéria gorda como os lípidos simples (glicerídeos), lípidos complexos (fosfolípidos) e substâncias não lipídicas com características lipossolúveis associadas à matéria gorda (vitaminas, colesterol, ácidos gordos livres, hidrocarbonetos e álcoois de cadeia longa); matéria azotada como proteínas (caseínas e proteínas solúveis) e compostos azotados não proteicos (ureia, aminoácidos livres, peptídeos, creatina, amoníaco); sais de origem orgânica e mineral (cloretos,

fosfatos e citratos de magnésio, sódio, cálcio e potássio), e lactose. Os sais minerais e a lactose encontram-se perfeitamente dissolvidos na água, enquanto as proteínas e os glóbulos de gordura formam soluções coloidais e emulsões, respetivamente (Carvalho, 1989).

De forma geral, o leite de ovelha contém maior teor de gorduras, proteínas e sais, seguido pelo leite de cabra e leite de vaca. O rendimento do processo de fabrico na concentração de gorduras, proteínas (caseína) e sais insolúveis para obter o queijo é inferior a 100%. Logo, quantidades elevadas de gorduras, proteínas, lactose e sais permanecem no soro de queijo, e consequentemente, na ARIQ. Por isso, a composição do leite utilizado no processo de fabrico do queijo assume um papel de liderança no nível de contaminação das águas residuais. Na Tabela 2 apresenta-se a caracterização química média do leite de cabra e ovelha utilizados pela "Queijaria Guilherme" no processo de fabrico do "Queijo Serpa".

Tabela 2. *Caracterização química média do leite de cabra e ovelha utilizados no processo de fabrico do "Queijo Serpa" (Dados fornecidos pela Queijaria Guilherme).*

Parâmetro	Leite de Cabra	Leite de Ovelha
Matéria Gorda (%)	4,00 – 4,50	5,50 – 6,50
Proteínas (%)	3,0 – 4,0	4,5 – 5,0
pH	6,5 – 7,0	6,5 – 7,0
Acidez (mL NaOH dm^{-3})	12 – 20	15 – 25
Extrato seco desengordurado (%)	7,50 – 8,50	10,50
Lactose (%)	4,5	4,7

2) Coagulação. A temperatura, a duração e o tipo de processo utilizado na coagulação difere com o tipo de queijo produzido. Assim, esta etapa pode ser realizada diretamente pela flora microbiana do leite (coalho microbiano) ou pela adição de coalho adequado (coalho vegetal). Depois de um determinado tempo, o leite fermentado transforma-se na coalhada (Perry, 2004) devido à ação física do coalho e à ação das enzimas específicas das bactérias. O coalho adicionado tem como objetivo coagular a principal proteína do leite (caseína), devido à ação da fosfoproteína (renina) que hidrolisa as ligações peptídicas da caseína, transformando-a em *para*-caseína, que precipita em presença de iões Ca^{2+} por formação de paracaseinato de cálcio. No caso dos "Queijos Serpa" de ovelha, o leite é coagulado utilizando um extrato de origem vegetal: o cardo (*Cynara Cardunculus L.* – Figura 5) (Anexo II do Decreto Regulamentar n.º 39/87; Carvalho, 1989).

Figura 5. *Cynara cardunculus L. subsp. Cardunculus (http://pt.wikipedia.org/wiki/Cynara).*

3) Corte da coalhada e colocação em moldes. Nesta etapa, ocorre a formação de uma massa homogénea com libertação de soro de queijo, que pode ser utilizado no fabrico de requeijão e almece, com consequente produção de segundo soro de queijo. A massa obtida é colocada em formas e prensada.

4) Conservação. Durante esta fase, pode ocorrer a salga (adição de sal), a cura ou a secagem do queijo, no caso do queijo de cabra. A salga do queijo assume um papel muito importante na conservação, pois permite a redução da atividade dos microrganismos. No que se refere ao queijo de ovelha, operações como a cura ou a maturação podem ter lugar nesta etapa. As operações de cura ou maturação ocorrem em determinadas condições de temperatura, pH, humidade e circulação de ar, durante cerca de 30 a 45 dias. Durante este período, têm lugar transformações bioquímicas devido à ação conjunta das enzimas microbianas, do coalho adicionado e das características do leite (Carvalho, 1989), as quais serão abordadas mais adiante. Assim, as condições de maturação e conservação influenciam as características do queijo. No caso da maturação do "Queijo Serpa", as condições de temperatura (6 – 12 ºC) e humidade relativa (85 – 90%) ocorrem durante um tempo mínimo de 30 dias para obter um coeficiente de maturação mínimo de 45 (Anexo II do Decreto Regulamentar n.º 39/87). Na última etapa do processo de fabrico, o queijo é rotulado e datado, para posterior expedição.

Além das etapas básicas, existem etapas específicas de acordo como tipo de produto que se pretende obter:

1) Pasteurização é o processo térmico que tem como objetivo destruir os agentes patogénicos e reduzir o número de microrganismos em geral, presente no leite e nos produtos lácteos. A centrifugação e a microfiltração (MF) constituem alternativas à pasteurização. A primeira consiste na separação de bactérias e esporos existentes no leite; e a segunda consiste na filtração do leite através de membranas com características específicas, capazes de reter bactérias indesejadas (Perry, 2004), partículas grosseiras e gorduras. A pasteurização é utilizada no processo de fabrico de queijos frescos.

2) Maturação consiste numa série de processos físicos, bioquímicos e microbiológicos em todos os queijos, com exceção dos queijos frescos. Estes processos alteram a composição química dos queijos (hidratos de carbono, proteínas e lípidos) (Perry, 2004):

2.1) Degradação da caseína. A humidade, o teor de caseína e o pH influenciam a degradação da proteína. Durante a maturação os microrganismos presentes produzem protéases responsáveis pela hidrólise da caseína (ligações peptídicas rompem-se) com formação de peptídeos, aminoácidos e derivados através de diferentes tipos de reação (**proteólise** – Figura 6).

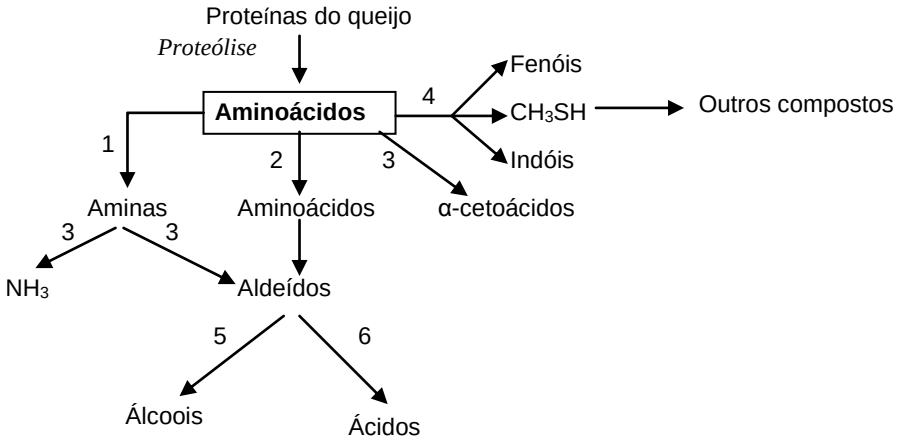


Figura 6. *Esquema geral da proteólise durante a maturação. 1 – Descarboxilação; 2 – Transaminações; 3 – Desaminações oxidativas; 4 – Degradações; 5 – Reduções; 6 – Oxidações (Perry, 2004).*

2.2) Fermentação láctica. A lactose constitui o principal hidrato de carbono do leite, sendo bastante importante na acidificação do queijo durante o processo de fabrico. A degradação da lactose é realizada por bactérias do leite, com formação de ácido láctico, sais de ácido acético e propiónico, etanol e quantidades apreciáveis de dióxido de carbono (Perry, 2004), com consequente redução do pH do queijo. Adicionalmente, pode-se também formar butirato e hidrogénio. A degradação da lactose depende, principalmente, do teor de sal, da humidade e do pH. As bactérias também utilizam outros substratos, tais como, galactose, sacarose e glicose.

2.3) Lipólise. As reações ocorrem pela ação nas gorduras de microrganismos presentes e/ou enzimas específicas adicionadas, com formação de ácidos gordos de baixo peso molecular (Perry, 2004).

Na glicólise participam apenas bactérias lácticas iniciadoras, contudo, na proteólise e na lipólise é necessário adicionar também microrganismos secundários.

b) Aspetos microbiológicos do queijo

No interior dos queijos forma-se um ambiente essencialmente anaeróbio. Assim, os principais microrganismos predominantes podem ser agrupados de acordo com o intervalo de temperatura em que se desenvolvem (Perry, 2004):

• **Mesófilos**: microrganismos cuja temperatura ótima de crescimento é à volta de 32 ºC, mas podem crescer entre 10 – 45 °C. Este grupo inclui a maioria dos contaminantes do leite.
• **Psicotróficos**: são capazes de crescer no regime de refrigeração, embora a maioria encontre as condições ótimas de crescimento a temperaturas superiores a 20 °C. Constitui um grupo muito importante para os produtos que se mantêm em refrigeração por períodos entre 1 – 4 semanas. Adicionalmente, com o uso intensivo da refrigeração no manuseamento do leite e seus derivados, espécies mesófilas têm sofrido adaptação seletiva, convertendo-se em psicotróficas.
• **Termofílicos**: microrganismos capazes de sobreviver às condições de pasteurização. No que se refere ao crescimento, alguns são psicotróficos.

No que se refere à bioquímica, os microrganismos predominantes nos queijos são (Perry, 2004):

- **bactérias lácticas iniciadoras** (BLI): responsáveis pela transformação da lactose em ácido láctico durante o fabrico do queijo; e pela libertação de enzimas na maturação, as quais estão envolvidas na proteólise, e na conversão de aminoácidos em substâncias voláteis (responsáveis pelas características organoléticas do produto).
- **microrganismos secundários**: bactérias lácticas não-iniciadoras (BLNI), leveduras e fungos, responsáveis pela hidrólise de proteínas e lípidos, e produção de gás.

2.2.4. Efluentes provenientes da indústria do queijo

No fabrico de queijo são produzidos três efluentes principais: soro de queijo (resultante do fabrico de queijo), segundo soro de queijo ou sorelho (resultante do fabrico de requeijão) e ARIQ (resultante da lavagem das instalações, equipamentos e recipientes com diferentes proporções de leite, soro de queijo e/ou segundo soro de queijo). Os efluentes resultantes do fabrico de queijo apresentam propriedades comuns relativamente aos outros efluentes da indústria de lacticínios. Contudo, apresentam propriedades específicas devidas, particularmente, ao próprio processo de fabrico.

De forma geral, os efluentes resultantes do fabrico de queijo têm propriedades ácidas e maior teor de matéria orgânica, óleos e gorduras, sólidos em suspensão, nutrientes e salinidade, comparativamente aos outros efluentes da indústria de lacticínios. Assim, os efluentes resultantes do fabrico de queijo constituem uma fonte de contaminação de matéria orgânica

biodegradável, sais minerais, sólidos suspensos (SS), nutrientes, óleos e gorduras, acidez e salinidade.

A elevada carga orgânica dos efluentes provenientes do fabrico de queijo (0,6 – 102,0 kg m^{-3}) é devido, principalmente, à presença de lactose (Figura 7), caseína e gorduras do leite, com valores nos intervalos de 16 – 60 kg m^{-3} (Ghaly e Kamal, 2004; Ferchichi *et al*., 2005; Lee *et al*., 2006; Saddoud *et al*., 2007;Yorgun *et al*., 2008; Azbar *et al*., 2009; Ebrahimi *et al*., 2010), 1,4 – 33,5 kg m^{-3} (Siso, 1996; Kalyuzhnyi *et al*., 1997; Rektor e Vatai, 2004; Saddoud *et al*., 2007; Yorgun *et al*., 2008) e 0,08 – 10,58 kg m^{-3} (Gutiérrez *et al*., 1991; Kalyuzhnyi *et al*., 1997; Saddoud *et al*., 2007; Janczukowicz *et al*., 2008), respetivamente.

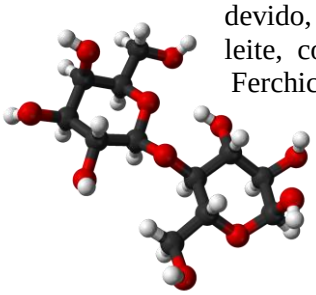


Figura 7. *Estrutura molecular da α-lactose (http://en.wikipedia.org/wiki/File:Alpha-lactose-from-xtal-3D-balls.png).*

A descarga deste tipo de efluentes nos meios recetores pode ser responsável por um número ilimitado de impactes no ambiente e na saúde pública. O elevado conteúdo de matéria orgânica e a flotação de gorduras (com formação de capas superficiais densas que dificultam as trocas gasosas e a penetração da radiação solar) têm sido relacionados com o consumo rápido de oxigénio, criação de condições anaeróbias e formação de espumas nos ecossistemas aquáticos, colocando em risco a sobrevivência das espécies. Contudo, este impacte ambiental negativo depende da capacidade de regeneração de oxigénio nos meios recetores. A presença de lactose, azoto (0,01 – 1,70 kg m^{-3}) e fósforo (0,006 – 0,5 kg m^{-3}) pode aumentar o desenvolvimento e o crescimento de fungos e algas, com consequente degradação da qualidade da água. Por outro lado, as propriedades salinas devem-se, principalmente, aos elevados teores de sódio e cloreto, resultantes da adição de sal durante as várias etapas do processo de fabrico do queijo. As bactérias presentes podem afetar o solo, as águas subterrâneas e superficiais, sendo responsáveis pela veiculação hídrica de doenças.

O aumento do volume dos efluentes resultantes do fabrico de queijo constitui também uma preocupação ambiental. Neste sentido, a produção mundial de soro de queijo foi estimada em aproximadamente 40,7 x 10^6 ton ano^{-1}, sendo os Estados Unidos da América os principais produtores com cerca de metade da produção mundial de soro (Tejayadi e Cheryan, 1995). Em Portugal, a descarga diária de soro de queijo foi estimada em cerca de 1 milhão de litros (Domingues *et al*., 1999). Na Figura 8 apresenta-se o consumo de água por volume de leite processado na produção de queijo para diferentes países. A Austrália e Portugal apresentam um consumo de água por volume de leite processado superior aos outros países, com um valor máximo de 5 m^3 m^{-3}. Contrariamente, a Bélgica apresenta o menor valor de consumo de água por volume de leite processado, com valores compreendidos no intervalo de 0,6 – 1,5 m^3 m^{-3}.

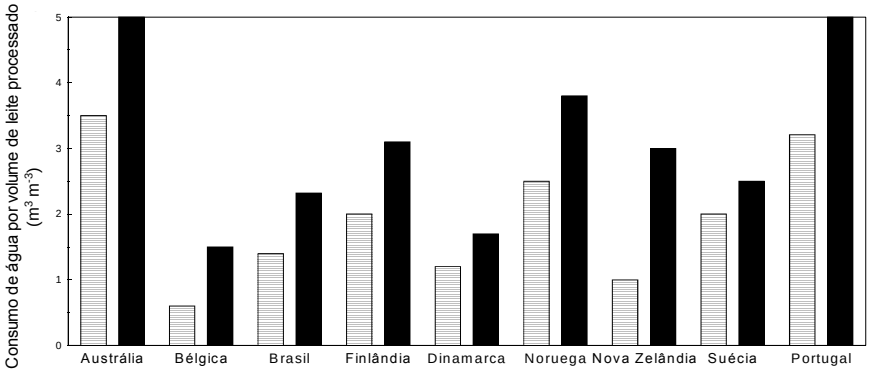


Figura 8. *Consumo de água por volume de leite processado na produção de queijo para diferentes países (adaptado de Saraiva et al., 2009; Costa, 2011).*

2.2.5. Soro de queijo

ARTIGO 1. Cheese whey management: A review

2.2.5.1. Resumo

a) Caracterização do soro de queijo

Fonte: http://www.vellacheese.com

O soro de queijo constitui a principal fonte de contaminação do processo de fabrico de queijo, apresentando uma cor amarela-esverdeada devido à presença de riboflavina (vitamina B2) (De Wit, 2001). O soro de queijo apresenta um teor de lactose no intervalo de 39 – 60 kg m^{-3}, sendo esta a principal responsável pelo teor de matéria orgânica (90%) (Kisaalita *et al.*, 1990; Ghaly e Kamal, 2004). Adicionalmente, os teores de gorduras e proteínas são também responsáveis pela contaminação orgânica, com valores nos intervalos de 0,99 – 10,58 e 1,4 – 8,0 kg m^{-3}, respetivamente. Assim, os valores de CBO (carência bioquímica de oxigénio) e CQO podem atingir valores de 27 – 60 e 50 – 102 kg m^{-3}, respetivamente, com índice de biodegradabilidade, geralmente, superior a 0,5. O impacte ambiental do soro de queijo deve-se também à contaminação inorgânica, resultado da presença de NaCl, KCl e sais de cálcio. A acidez (pH = 3,8 – 6,5), a baixa alcalinidade, o teor de azoto (0,20 – 1,76 kg m^{-3}) e fósforo (0,124 – 0,54 kg m^{-3}) também contribuem para o elevado risco ambiental do soro de queijo. Por outro lado, o soro de queijo não pode ser referido apenas como uma fonte de contaminação, uma vez que do ponto de vista nutricional se apresenta como um subproduto rico em nutrientes do leite, nomeadamente, lactose, proteínas solúveis, minerais, ácido láctico e gorduras.

Fonte: http://dnr.wi.gov

b) Gestão do soro de queijo

Antigamente, as fábricas de queijo não disponham de mecanismo de gestão para o controlo, o tratamento e/ou a valorização dos efluentes produzidos. Por isso, descarregavam de forma descontrolada os efluentes no solo ou

Fonte: http://sugarmtnfarm.com

nos recursos hídricos (rios, lagos e oceanos) sem qualquer pré-tratamento. A utilização de soro na alimentação de animais constitui também uma prática antiga, no entanto tem vindo a ser reduzida. Por outro lado, outras soluções também podem ser referidas, nomeadamente, a construção de tanques e lagoas, a descarga no sistema de tratamento municipal e a diluição com efluentes menos poluentes. No entanto, esta última opção pode prejudicar a eficiência e a estabilidade dos processos de tratamento, com aumento dos custos de tratamento. O sistema de lagunagem apresenta reduzidos custos de funcionamento, contudo, os elevados tempos de retenção hidráulica, a reduzida eficiência, a emissão de odores desagradáveis atraindo insetos (moscas e mosquitos) e a necessidade de espaço para a construção das lagoas constituem desvantagens na sua implementação. Por outro lado, os estritos requisitos legais impostos na descarga de efluentes, tornaram estas soluções inadequadas. Assim, o tratamento e/ou a valorização dos efluentes resultantes do fabrico de queijo tornou-se essencial antes da sua descarga nos meios recetores. Nos últimos anos, tem-se observado um grande desenvolvimento de novas aplicações e melhoria das aplicações existentes do soro (Siso, 1996; Pintado e Malcata, 1999). Em alguns casos, aplica-se uma combinação de tratamentos físicos, químicos e biológicos.

Atualmente, na gestão de soro de queijo são usadas diferentes opções, das quais se pode destacar os tratamentos biológicos (com e sem valorização), os tratamentos físico-químicos e a deposição no solo. De seguida são apresentados os principais tipos de tratamento utilizados no soro de queijo.

b.1.) Tratamentos biológicos sem valorização

Digestão aeróbia. Os primeiros tratamentos biológicos aplicados ao soro de queijo iniciaram-se em 1970, com a aplicação de processos biológicos aeróbios, nomeadamente, lamas ativadas, filtros e lagoas. Contudo, a digestão aeróbia apresenta inúmeras desvantagens, nomeadamente, a variabilidade das características do afluente, as exigências e a reduzida velocidade de transferência de oxigénio, o crescimento de microrganismos filamentosos (*bulking*), a produção excessiva e a reduzida sedimentabilidade das lamas. A maioria dos estudos foi realizada com soro de queijo diluído, de entre os quais se pode destacar o trabalho apresentado por Cordi *et al*. (2007), com eficiência de remoção no intervalo de 93,6 – 95,3%. Contudo, o efluente resultante da diluição de 1/10 apresentou valores aproximadamente 2 vezes superior ao limite de descarga. A utilização de configurações avançadas de reatores, nomeadamente, a combinação de reatores *jet loop* (reatores compactos com elevada capacidade de transferência de oxigénio e turbulência) com as tecnologias de membrana, permite minimizar as desvantagens do tratamento aeróbio. Assim, a água residual tratada não apresenta sólidos e microrganismos em suspensão e as eficiências de remoção de CQO podem atingir valores de 99%.

b.2.) Tratamentos biológicos com valorização

***Digestão anaeróbia*.** De forma geral, o processo de digestão anaeróbia apresenta valores de eficiência de remoção de matéria orgânica superiores a 90%. Contudo, a existência de proteínas resistentes à degradação biológica, a reduzida biodegradabilidade dos lípidos, a flotação das lamas devido à presença de gorduras, a inibição pelos produtos obtidos na degradação da lactose (ácidos gordos voláteis) e a baixa alcalinidade são responsáveis pela dificuldade de manter um funcionamento estável dos reatores anaeróbios. Adicionalmente, a variação do caudal e da carga contaminante torna necessário implementar um período de homogeneização e retenção de forma a uniformizar as características da água a tratar. Os reatores *UASB* (*Up-flow anaerobic sludge*

blanket reactor) e *UAF* (*Up-flow anaerobic filter)* são os principais reatores utilizados na degradação biológica anaeróbia.

Hidrólise da lactose. Este tipo de tratamento tem sido considerado como um pré-tratamento do soro de queijo e pode ser desenvolvido de duas formas: hidrólise química e hidrólise enzimática. A hidrólise química ocorre em condições ácidas (pH < 1,5) e elevadas temperaturas (até 150 ºC), apresentando algumas desvantagens, designadamente, a desnaturação de proteínas, a necessidade de pré-desmineralização, o aparecimento de coloração castanha devido a reações de *Maillard* e a formação de produtos indesejáveis. Por estas razões, a hidrólise enzimática constitui a forma preferencialmente utilizada no tratamento de soro de queijo. Neste contexto, a lactose é convertida nos seus monossacarídeos (glicose e galactose) por ação da enzima lactase, encontrada em animais, plantas, bactérias, fungos e leveduras (Figura 9).

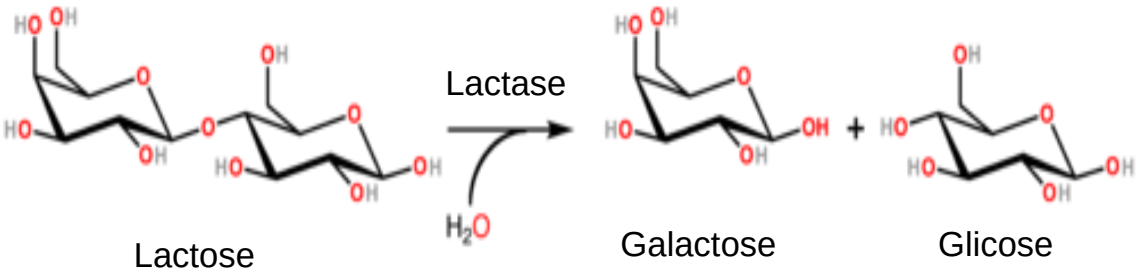


Figura 9. *Hidrólise enzimática da lactose (adaptado de http://en.wikipedia.org/wiki/File:Lactase.png).*

Fermentação de etanol. A fermentação da lactose para produzir etanol constitui uma prática antiga, contudo, a sua utilização tem-se estendido até aos dias de hoje. Os substratos de soro de queijo utilizados são bastante diversificados, tendo sido largamente estudado o tratamento de soro de queijo bruto, solução de soro em pó, permeado proveniente do processo de ultrafiltração (UF) e soro de queijo desproteinizado. Este processo de tratamento exige a utilização de microrganismos específicos: *Torula cremoris, Kluyveromyces fragilis, Kluyveromyces marxianus, Candida pseudotropicalis* e *Saccharomyces cerevisiae.* A utilização de soro de queijo não concentrado (lactose/açúcares = 35 – 50 kg m^{-3}) apresenta elevada eficiência de consumo de substrato (≥ 70%) e reduzido tempo de retenção hidráulica (18 – 50 h). Contudo, não constitui uma alternativa economicamente viável devido à baixa concentração de etanol produzida (2,1 – 20,0 kg m^{-3}). Contrariamente, a utilização de soro de queijo concentrado (lactose/açúcares = 125 – 150 kg m^{-3}) permite obter concentrações de etanol de aproximadamente 60 kg m^{-3}.

Fermentação de hidrogénio. A utilização deste processo no tratamento de soro de queijo apresenta inúmeras vantagens: não contribui para a formação de gases de efeito de estufa, o hidrogénio é facilmente separado da água e purificado, apresenta elevado rendimento e pode ser diretamente usado para produzir eletricidade através de células de combustível. A fermentação de hidrogénio em soro de queijo tem sido aplicada em soro de queijo bruto, soro de queijo diluído, solução de soro de queijo em pó e solução de permeado de soro de queijo em pó. Assim, este processo é realizado por vários microrganismos, tais como, estirpes anaeróbias obrigatórias das espécies *Clostridium (Clostridia butyricum, Clostridium pasteurianum* e *Clostridium beijerinkii)* e espécies anaeróbias facultativas como *Enterobacter, Citrobacter sp.* e *Escherichia coli.* A produção de hidrogénio depende de vários fatores, designadamente, pH, alcalinidade, microrganismos predominantes, composição do substrato, temperatura, humidade, tempo de retenção hidráulica e tipo de suplementos nutricionais adicionados. Assim, o rendimento de produção de hidrogénio é maximizado em condições de neutralidade ou ligeiramente ácidas (pH = 4,0 – 7,5). Os tipos de reatores utilizados são bastante diversificados, podendo enumerar-se os reatores *CSTR (Continuously stirred tank reactor), batch* e *UASB.* A redução da carga orgânica do soro de queijo (monitorizada pela CQO) e o consumo de substrato

apresentam valores no intervalo de 80 – 90 e 86 – 97%, respetivamente. No que diz respeito à produção de hidrogénio, pode-se referir valores no intervalo de 50 – 88% para os reatores *batch* e 20 – 60% para os restantes tipos de reatores.

Fermentação de ácido láctico. A fermentação da lactose de soro de queijo para a produção de ácido láctico tem sido bastante utilizada em permeado de soro de queijo proveniente do processo de ultrafiltração. Os principais microrganismos usados constituem os *Lactobacillus Casei*, *Lactobacillus helveticus, Lactobacillus acidophilus, Lactobacillus delbrueckii, Streptococcus thermophilus, Lactococcus lactis, Lactobacillus Salivarius, K. marxianus, Leuconostoc*, *Pediococcus*, etc. A produção de ácido láctico a partir de soro de queijo ou permeado da ultrafiltração sem adição de suplementos nutricionais não constitui uma alternativa económica a nível industrial devido à baixa produtividade de ácido láctico (3,8 – 12,0 kg m^{-3}). A utilização de suplementos nutricionais (extrato de levedura, peptona, farinha de soja, proteínas de soro de queijo, glicose, $MgSO_4$, $MnSO_4$, e $(NH_4)_2SO_4$) permite obter uma produtividade de ácido láctico de 11 – 52 kg m^{-3} com consumo de substrato de 73 – 100%.

Produção direta de eletricidade através de células de combustível microbianas (MFCs). As MFCs consistem em dois compartimentos, um anaeróbio e outro aeróbio, contendo um ânodo e um cátodo, respetivamente. No compartimento anaeróbio, os microrganismos oxidam a matéria orgânica, com formação de dióxido de carbono, protões e eletrões. Os protões migram para a câmara do cátodo (compartimento aeróbio) permeando através da membrana de troca de protões (posteriormente os protões combinam-se com o oxigénio), enquanto os eletrões são transferidos para o cátodo através de um circuito externo (com a redução do oxigénio a água). A utilização de MFCs em soro de queijo diluído (CQO = 0,73 kg m^{-3}) permitiu a redução de aproximadamente 100% de CQO e a obtenção de densidade de potência máxima de 18,4 mW m^{-2}, contudo, a eficiência coulômbica foi bastante reduzida (1,9%) (Antonopoulou *et al*., 2010). Este efeito negativo pode ser minimizado pela aplicação de um tratamento prévio (centrifugação, filtração e esterilização), aumentando a densidade de potência máxima para valores de 38 – 42 mW m^{-2} (Stamatelatou *et al*., 2011). Neste caso, a eficiência de remoção de CQO apresentou valores entre 95 e 96%.

b.3.) Tratamentos físico-químicos

Precipitação térmica e isoelétrica. A precipitação termocálcica das proteínas do soro de queijo (Figura 10) ocorre a temperaturas moderadas (50ºC) na presença de cálcio e pH próximo da neutralidade (7,3 – 7,5), com formação de agregados de "lípidos insolúveis – fosfato de cálcio" durante um determinado intervalo de tempo (8 minutos) (Pereira *et al*., 2002; Mišún *et al.*, 2008). Os precipitados das proteínas associam-se com os agregados de "lípidos insolúveis – fosfato de cálcio". Estes agregados apresentam propriedades potencialmente funcionais (Díaz *et al*., 2004), como a capacidade de emulsão para extrair fosfolipoproteínas (Pereira *et al*., 2002).

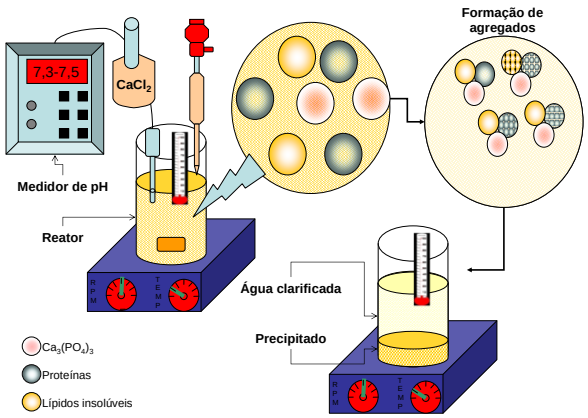


Figura 10. *Precipitação termocálcica.*

A precipitação termocálcica seguida de microfiltração permite a remoção de lípidos não centrifugáveis do soro (Fauquant *el al*., 1985) e melhora significativamente a posterior ultrafiltração do soro de ovelha (Pereira *et al*., 2002). Contudo, pode-se referir que os lípidos não centrifugáveis (fosfolipoproteínas) ou materiais semelhantes podem levar ao fenómeno de *fouling* da membrana de ultrafiltração (Mišún *et al.*, 2008).

O método mais simples para recuperar as proteínas é a precipitação térmica, que consiste em fenómenos de agregação devido à desnaturação das proteínas (Mulvihill e Kinsella, 1987; Kella *et al*., 1989). No entanto, a desnaturação das proteínas do soro de queijo (Figura 11) não afeta o seu valor nutricional, mas a sua aplicação como aditivo na indústria alimentar está limitada pela sua baixa solubilidade, elevada granularidade e baixas propriedades funcionais (Wingerd *et al*., 1970). O valor nutricional diminui quando este tratamento ocorre a temperaturas muito elevadas (121 ºC/83 minutos), devido à precipitação das proteínas (Parris *et al*., 1993).

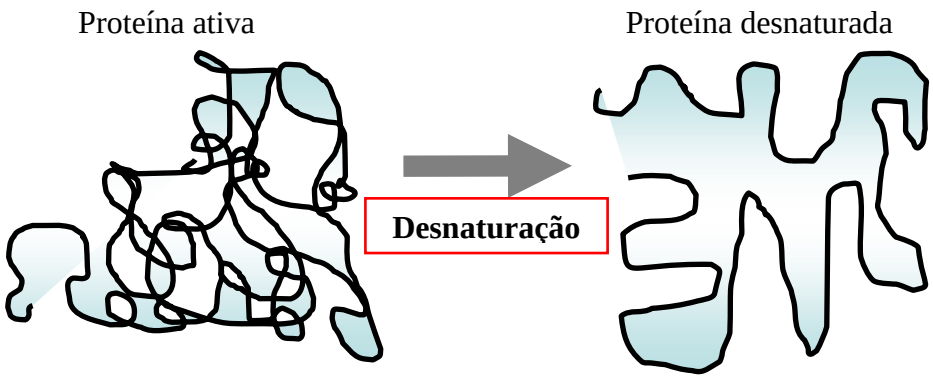


Figura 11. *Desnaturação de proteínas por precipitação térmica***.**

Precipitação de proteínas com agentes coagulantes. A precipitação de proteínas com agentes coagulantes apresenta duas opções principais. A primeira com recurso a coagulantes como polifosfato de sódio, hexametafosfato de sódio, sais de ferro e polieletrólitos é bastante eficiente na remoção de proteínas. No entanto, a contaminação pelo agente coagulante constitui uma das principais desvantagens na recuperação de proteínas. A segunda opção representa a recuperação de proteínas através de precipitação com ácido poliacrílico, ácido tricloroacético, alginato, tratamento eletroquímico, quitosona e complexos de quitosona com alginato e pectina. A utilização do polímero natural quitosona apresenta-se como uma das alternativas mais atrativas, com obtenção de lactose pura com elevado grau farmacêutico no sobrenadante. Adicionalmente, as remoções de turvação, proteínas e gorduras podem atingir valores nos intervalos de 32 – 95, 62 – 85 e 70 – 80%, respetivamente. O tratamento eletroquímico constitui também uma alternativa promissora, uma vez que permite a redução parcial da carga orgânica e pode ser aplicável a uma vasta variedade de contaminantes (não específico), sem necessidade de adição de produtos químicos e ocorre à temperatura ambiente. Contudo, necessita de um sistema compacto para o controlo operacional.

Separação por processos de membranas. Os processos de membranas têm permitido a recuperação de proteínas e lactose no soro de queijo com grande eficiência (Figura 12). Entre os quais, podem ser enumeradas a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), com eficiência de recuperação de proteínas de 28 – 85, 56 – 81, 87 – 100 e 94 – 96%, respetivamente. Complementarmente, a nanofiltração e a osmose inversa constituem tecnologias também muito eficientes na retenção da lactose (> 89%), com

eficiências de remoção de CQO próximas de 90%. Contrariamente, a microfiltração e a ultrafiltração apresentam eficiências de retenção de lactose baixas (< 40%), sendo bastante eficientes na retenção de gorduras (≈ 100%).

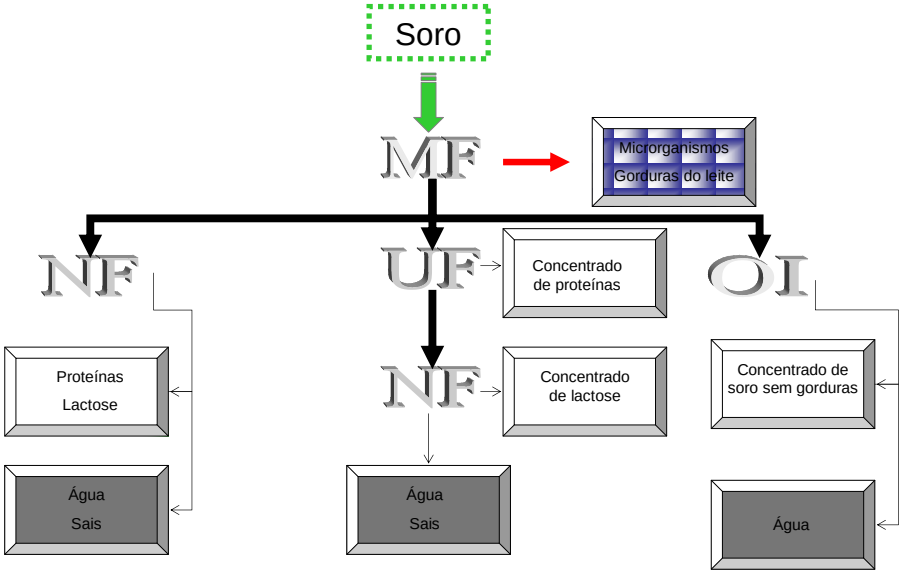


Figura 12. *Alternativas de reciclagem de soro de queijo. MF – Microfiltração; NF – Nanofiltração; UF – Ultrafiltração; OI – Osmose Inversa (adaptado de Rektor e Vatai, 2004).*

b.4.) Deposição no solo

O soro de queijo, principal componente da ARIQ, tem sido amplamente utilizado como fertilizante, devido às suas propriedades nutricionais (azoto, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, etc.). Os efluentes de lacticínios, geralmente, não apresentam os produtos químicos tóxicos convencionais enumerados no Relatório de Lançamento de substâncias tóxicas da EPA – *Environmental Protection Agency* (Sarkar *et al.*, 2006). Contudo, quando os efluentes resultantes do fabrico de queijo são aplicados de forma descontrolada podem causar desequilíbrios nutricionais nas plantas, com consequente redução da produção.

Os fatores limitantes da aplicação no solo de soro de queijo encontram-se, preferencialmente, relacionados com os elevados teores de sólidos em suspensão, gorduras e salinidade (devido ao sódio e cloreto). Quando as partículas de argila adsorvem o ião sódio tendem a dispersar e a criar "*slick spots*" (Glover, 2001), contribuindo para a desfloculação do solo. Os solos afetados pelo sódio apresentam torrões secos e duros que dificultam a permeabilização de gases e água, contrariamente ao cálcio e magnésio. Este efeito ocorre principalmente em solos de textura fina e ricos em argila (Fipps, 2003). Adicionalmente, o sódio e o cloreto apresentam efeitos tóxicos em algumas plantas, com redução da biossíntese de aminoácidos. No entanto, existem culturas que são muito exigentes em cloro (palmeiras e kiwi) e outras que beneficiam com a aplicação de cloro com redução da sua suscetibilidade a alguns fungos (trigo de Inverno). De forma semelhante, existem plantas que sofrem perturbações no seu metabolismo quando crescem na ausência de grandes quantidades de sódio (*Atriplex vesicaria*), sendo este elemento químico essencial para algumas espécies (Varennes, 2003). Por outro lado, a aplicação de soro de queijo tem demonstrado não só redução do pH, da razão de adsorção de sódio (SAR ou RAS), da percentagem de sódio de troca (ESP), da perda de sedimentos, mas também aumento da floculação, da produção de culturas e da estabilidade de agregação do solo.

Journal of Environmental Management 110 (2012) 48–68

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Review

Cheese whey management: A review

Ana R. Prazeres [a,b,*], Fátima Carvalho [a], Javier Rivas [b]

[a] Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 February 2012
Received in revised form
15 May 2012
Accepted 19 May 2012
Available online xxx

Keywords:
Dairy effluents
Cheese whey
Biological treatment
Physicochemical treatment
Land application

ABSTRACT

Cheese whey is simultaneously an effluent with nutritional value and a strong organic and saline content. Cheese whey management has been focused in the development of biological treatments without valorization; biological treatments with valorization; physicochemical treatments and direct land application. In the first case, aerobic digestion is reported. In the second case, six main processes are described in the literature: anaerobic digestion, lactose hydrolysis, fermentation to ethanol, hydrogen or lactic acid and direct production of electricity through microbial fuel cells. Thermal and isoelectric precipitation, thermocalcic precipitation, coagulation/flocculation, acid precipitation, electrochemical and membrane technologies have been considered as possible and attractive physicochemical processes to valorize or treat cheese whey. The direct land application is a common and longstanding practice, although some precautions are required. In this review, these different solutions are analyzed. The paper describes the main reactors used, the influence of the main operating variables, the microorganisms or reagents employed and the characterizations of the final effluent principally in terms of chemical oxygen demand. In addition, the experimental conditions and the main results reported in the literature are compiled. Finally, the comparison between the different treatment alternatives and the presentation of potential treatment lines are postulated.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The dairy industry is divided into several sectors, which are associated to the production of contaminated wastewaters. These effluents have different characteristics, according to the product obtained (yogurt, cheese, butter, milk, ice cream, etc.). Moreover, the wastewater management, climate, operating conditions and types of cleaning-in-place also influence the dairy effluents characterization (Pattnaik et al., 2007). Amongst the key parameters characterizing these wastes, the dairy effluents show a relatively high organic load, monitored by BOD (biological oxygen demand) and COD (chemical oxygen demand) in the range of 0.1–100 kg m^{-3} with an index of biodegradability (BOD_5/COD) typically in the range 0.4–0.8. Organic matter content is mainly due to the presence of milk carbohydrates and proteins such as lactose and casein, respectively. Additionally, fat content (0.1–10.6 kg m^{-3}), suspended solids (0.1–22 kg m^{-3}) and nutrients (N and P) also contribute to the contamination levels. The changing nature of dairy effluents makes the treatment a difficult task. Without an appropriate treatment, these effluents pose serious environmental hazards (Rivas et al., 2011). Biological and physicochemical processes are usually suggested to deal with dairy effluents (Kushwaha et al., 2010).

Ice-cream, butter, whey, and cheese production effluents are the most important sources of organic contamination in the dairy industry. Cheese manufacturing is responsible of three main types of effluents; Cheese whey-CW (resulting from cheese production), Second cheese whey-SCW (resulting from cottage cheese production) and cheese whey wastewater-CWW (washing water that contains different fractions of cheese whey and/or second cheese whey). Cheese effluents represent a significant environmental impact in the dairy industry because of their physicochemical characteristics, namely, minerals (0.46–10%), total suspended solids (0.1–22 kg m^{-3}), pH (3.3–9.0), phosphorus (0.006–0.5 kg m^{-3}), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) (0.01–1.7 kg m^{-3}), organic load (0.6–102 kg m^{-3}), etc. The high value of organic matter is caused by the lactose (0.18–60 kg m^{-3}), protein (1.4–33.5 kg m^{-3}) and fats (0.08–10.58 kg m^{-3}) contents. This organic matter is around 99% biodegradable (Ergüder et al., 2001). Accordingly, conventional treatments are based on biological processes. However, when biological processes are not fully controlled, lactose and the casein decomposition generates strong odors, attracts insects, etc. (Rivas

* Corresponding author. Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal. Tel.: +351 925205415.
E-mail addresses: ana.prazeres@ipbeja.pt, anaritaprazeres@gmail.com (A.R. Prazeres).

0301-4797/$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jenvman.2012.05.018

List of abbreviations

ARBC	Anaerobic rotating biological contact reactor
AS	Activated sludge
ASBR	Anaerobic sequencing batch reactor
ASDFA	Anaerobic Semicontinuous digester with flocculant addition
AUFFLR	Anaerobic upflow fixed film loop reactor
AUFFR	Anaerobic upflow fixed film reactor
CP	Contact process
CPTR	Continuous packed tubular reactor
CSTR	Continuously stirred tank reactors
DF	Diafiltration
DUHR	Downflow–upflow hybrid reactor
JLBR	Jet loop bioreactor
JLMBR	Jet loop membrane bioreactor
MBR	Membrane bioreactor
NRBC	Non-woven rotating biological contactor
PCBR	Packed column bioreactor
TSMAMD	Two-stage mixed anaerobic membrane digester
TSUAD	Two-stage unmixed anaerobic digester
UAF	Up-flow anaerobic filter
UASB	Up-flow anaerobic sludge blanket
UASFF	Up-flow anaerobic sludge fixed film

et al., 2010). Cheese effluent composition can be approached to the following ratio in terms of carbon/nitrogen and phosphorus C/N/P ≈ 200/3.5/1 which, in principle, can be considered as deficient in nitrogen components for biological processes.

Cheese whey is the most contaminated waste generated in the production of cheese (Rajeshwari et al., 2000). Cheese whey characterization depends on the milk quality used (goat, cow, sheep and buffalo), which may vary depending on animal breed, feed, health and lactation stage (De Wit, 2001). Cheese whey can cause an excess of oxygen consumption, impermeabilization, eutrophication, toxicity, etc. in the receiving environments. The volume of effluents produced in the cheese manufacturing industry has increased with the increase in cheese production. Thus, in this context, it can be referred that for the production of 1 kg of cheese, 10 kg of milk are needed, originating 9 kg of cheese whey. Worldwide, 40.7×10^6 tons per year of cheese whey are produced, half of which is produced in USA (Tejayadi and Cheryan, 1995).

2. Cheese whey characterization

Cheese whey is a green-yellowish liquid resulting from the precipitation and removal of milk casein in cheese making processes (Siso, 1996). The yellowish color of whey is caused by the presence of riboflavin (vitamin B2) (De Wit, 2001). The majority of the milk lactose, around 39–60 kg m^{-3}, remains in the cheese whey, constituting the main fraction (90%) of the organic load (Ghaly and Kamal, 2004; Kisaalita et al., 1990). Fat and protein contents are also partially responsible of organic contamination, with values in the range 0.99–10.58 kg m^{-3} and 1.4–8.0 kg m^{-3}, respectively. BOD and COD values range 27–60 kg m^{-3} and 50–102 kg m^{-3}, respectively. The BOD_5/COD ratio is commonly higher than 0.5. Hence, this substrate is suitable to be treated by biological processes. The inorganic contamination of cheese whey is attributable to mineral salts presence (0.46–10%), principally NaCl and KCl (>50%) and calcium salts (primarily phosphates) (Dragone et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009). Inorganic contamination is the consequence of NaCl addition during cheese production. High sodium contents can cause problems when operating biological digesters (Backus et al., 1988). Acidic pH (3.8–6.5) and low alkalinity also affect the biological treatment efficiency. In the first case, the filamentous biomass growth is favored (Ghaly, 1996). In the second case, a rapid acidification can be experienced (Castelló et al., 2009). Other inhibiting parameters of the biological processes can be mentioned, such as free ammonia, potassium, volatile fatty acids, etc. (Appels et al., 2008). CW poses a considerable risk of eutrophication attributable to the nitrogen (0.2–1.76 kg m^{-3}) and phosphorus (0.124–0.54 kg m^{-3}) contents.

From the previous statements, it is obvious that cheese whey cannot be directly discharged to the environment without an adequate treatment and/or valorization. From the valorization point of view, cheese whey is a nutrient-rich effluent. Cheese whey contains about 93–94% of water and the following nutrients from the original milk: lactose, soluble proteins, minerals, lactic acid and fats (see Fig. 1). Additionally, significant amounts of other components, such as citric acid, non-protein nitrogen compounds (urea and uric acid), vitamins (B group), etc. are also present in the composition of CW (García Bilbao, 1981; Kosikowski and Wierzbicki, 1973; Kosikowski, 1979; Panesar et al., 2007). β-Lactoglobulin, α-Lactoglobulin, immunoglobulins, serum albumin and lactoferrin have been found in the cheese whey composition (Casal et al., 2006). The nutritional and medical characteristics of the protein concentrates have intensified the interest in cheese whey valorization.

3. Cheese whey treatment

In the past, most of the cheese factories disposed their effluents by land application or direct discharge to receiving waters (rivers, lakes, ocean, etc.) without any pre-treatment. Other less dramatic solutions contemplated the construction of storage tanks/lagoons, the discharge into the municipal sewage system or even animal feeding. Nevertheless, the use of concentrated CW may involve some important drawbacks. Use of dairy effluents in farming practices has incessantly been reduced (Malaspina et al., 1996). The dilution of cheese effluents is an alternative that considers the mixing of CW with less polluted wastewaters like domestic wastewater (Gannoun et al., 2008; Minhalma et al., 2007). However, even diluted effluents may impair the efficiency and stability of microorganisms in biological processes carried out in municipal wastewater treatment plants. Whatever the case, these alternatives are not sufficiently attractive, especially for small-

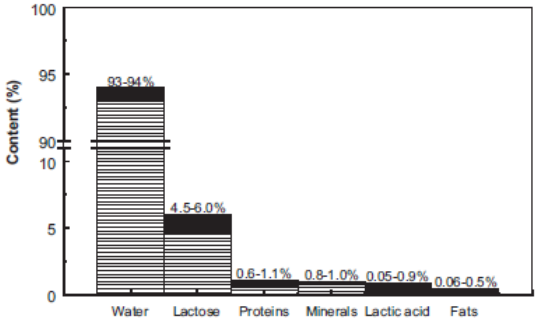


Fig. 1. Cheese whey components (the scalable pattern represents the minimum value and the black solid pattern represents the maximum value).

medium factories, the cheese effluent management becoming an important challenge due to strict legal requirements (Farizoglu et al., 2007; Mawson, 1994).

Three different options in cheese effluent management can be considered. The first one is based on the application of valorization technologies. These technologies are introduced to recover valuable compounds such as proteins and lactose. Each liter of CW contains about 50 g of lactose and 10 g of proteins with a high nutritional and functional value (Domingues et al., 1999). Currently, valorization processes applied to CW constitute the preferential option to treat this by-product, only exceeded by the production of powdered CW. The second option relies on the application of biological treatments. Biological processes can also be used as valorization technologies. For instance, the hydrolysis of lactose and proteins leads to the generation of the lactose monosaccharides (glucose and galactose), peptides and/or amino acids. Controlled fermentation processes are being considered in the production of lactic acid, butyric acid, butanol, acetic acid, glycerol, acetone, ethanol, hydrogen, single cell proteins, etc. The third choice is the application of physicochemical treatments such as coagulation-flocculation, ozonation, Fenton, thermal and isoelectric precipitation, thermocalcic precipitation, acid precipitation, alkaline precipitation, electrochemical oxidation, alkaline subcritical water gasification, etc. These different treatment options will be described further in the text, together with relevant references.

CW management has been focused on the valorization and biological processes, while the CWW control has evolved to the application of biological processes, physicochemical treatments or even the combination of biological and physicochemical technologies (Gannoun et al., 2008).

The costs associated to valorization technologies are not normally tolerable to small and medium factories, so biological and/or physicochemical treatments constitute a viable and the most attractive alternative.

3.1. Biological treatment without valorization

The research on the biological digestion of cheese whey started in the 1970s, with the application of aerobic processes such as activated sludge, trickling filters, lagoon storage, etc. However, these old processes were usually limited by the variability in the inlet properties of effluents and the extremely high pollution load of CW, energy requirements for oxygen supplying, excessive sludge production, difficulties in solids settling and thickening, etc (Blonskaja and Vaalu, 2006; Cordi et al., 2007; Ergüder et al., 2001; Farizoglu et al., 2004; Wildenauer and Winter, 1985). In the middle eighties, the anaerobic digestion achieved a great development facing the difficulties of small and medium factories at the time of implementing aerobic digesters. Thus, in the aerobic process, each kg of degraded COD forms 0.6 kg of sludge while 0.1 kg remains in the final effluent. In contrast, the anaerobic process only generates 0.1 kg of sludge per kg of COD transformed (Blonskaja and Vaalu, 2006). Additionally, the anaerobic process converts the pollutants into gaseous final products, mainly carbon dioxide and methane that can be used as an alternative energy source.

3.1.1. Aerobic digestion

The aerobic digestion is characterized by relatively fast organic matter degradation at room temperature (22–24 °C) requiring short HRT's (hydraulic retention time). However, the high organic load in raw CW makes the aerobic digestion inappropriate. The optimum C/N/P ratio in aerobic processes is roughly 100/5/1 compared to 500/5/1 in anaerobic processes (Janczukowicz et al., 2008). When dealing with highly polluted effluents, limitations in oxygen transfer may occur (Ozmihci and Kargi, 2007b). In general, the high contamination of raw dairy wastewaters might cause the overgrowth of filamentous microorganisms (bulking) and the subsequent difficulties in the sludge settling (Cordi et al., 2007; Donkin, 1997). Similarly to anaerobic processes, proteins and fats may negatively affect the sludge settling properties.

Table 1 summarizes the main parameters in the aerobic digestion processes applied to CW. Non-woven rotating biological contactors (NRBC) can withstand relatively high strength effluents due to its improved oxygen transference. Hence, Ebrahimi et al. (2010), using a three-stage NRBC, treated raw CW with an initial COD around 50 kg m^{-3}. These authors reported a COD removal in the interval 53–78% depending on HRT (8–16 h) with a residual COD of 10.7–24.0 kg m^{-3}. An anaerobic post-treatment was thereafter applied for 16 h to finally achieve an effluent showing a residual COD of 1.6–2.6 kg m^{-3}.

In accordance with the previous statements, the majority of the studies so far reported on aerobic digestion were conducted with diluted CW. Hence, Cordi et al. (2007) studied the application of activated sludge to diluted CW. These authors used two different dilution ratios and HRT's (dilution 1/100 HRT = 6 h and dilution 1/10 HRT = 36 h, respectively) obtaining a COD removal in the range 93.6–95.3%. The residual COD attained when treated the 1/100 CW dilution was below the legal limit value for direct discharge (150 mg L^{-1}). However, when the dilution was 1/10, the treated effluent exhibited a residual COD 1.73 times above the legal limit value.

Amongst the advanced reactor configurations, the development of the so called Jet Loop Bioreactors (JLBRs) has resulted in a high-efficient compact reactor (Petruccioli et al., 2002; Vogelpohl, 2000). These bioreactors are characterized by a high oxygen transfer and mixing, turbulence capacity, small size and reduced costs in terms of installation and energy consumption (Bloor et al., 1995; Dilek et al., 1996). Another efficient configuration is the integrated bioreactor-membrane system (MBR) (Farizoglu and Keskinler, 2006; Farizoglu et al., 2004, 2007) illustrated in Fig. 2. The application of membrane units for solids separation can minimize the principal disadvantages of conventional sedimentation when dealing with high biomass concentrations. Treated wastewater is free of solids and infectious organisms.

Table 1
Bibliographic compilation: aerobic digestion of cheese whey.

Experimental conditions						Results		Residual concentration (kg m^{-3})	Reference
Substrate	Reactor type	COD_i (kg m^{-3})	pH	T (°C)	HRT (day)	Loading (kg m^{-3} d^{-1})	COD removal (%)	COD	
Diluted CW	JLMBR	8.4–36	7.6	24	0.82–2.8	3.5–33.5	84–99	≤5.8	Farizoglu et al. (2004, 2007)
Diluted CW	JLMBR	8.4–36	7.6	24	0.82–2.8	22.2	97	–	Farizoglu and Keskinler (2006)
CW(dilution 1:100)	AS	0.547	7–8	–	0.25	–	93.6	0.04	Cordi et al. (2007)
CW(dilution 1:10)	AS	5.47	7–8	–	1.5	–	95.3	0.26	Cordi et al. (2007)
CW	NRBC	50	6.5	22	0.33–0.67	–	53–78	10.7–24.0	Ebrahimi et al. (2010)
CW	NRBC + UASFF	40–70	6.5	22–36	1.33	–	96–97.4	1.6–2.6	Ebrahimi et al. (2010)

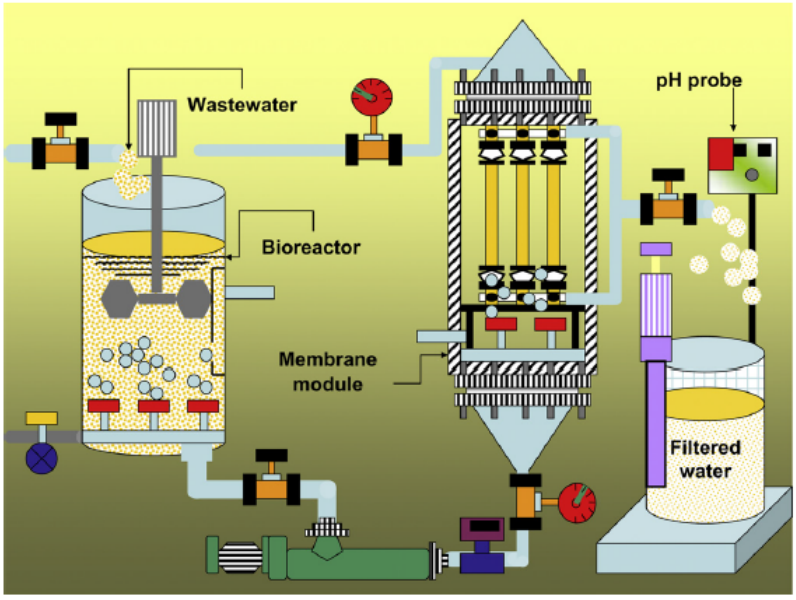


Fig. 2. Bioreactor integrated with membrane system (MBR).

The combination of jet loop and membrane technologies to treat diluted CW (COD up to 36 kg m^{-3}) has also been reported (Farizoglu and Keskinler, 2006; Farizoglu et al., 2004, 2007). Jet loop membrane bioreactors (JLMBR) have demonstrated a high COD reduction efficiency (99%) with residual COD below 5.8 kg m^{-3}. These results are obtained even when high COD loads (range 3.5–33.5 kg m^{-3} d^{-1}) are used. Moreover, this technology is able to tolerate short time changes in the inlet organic load. When raw CW was used the COD removal decreased to values of 81–83%. The JLMBR has also a high efficiency in total nitrogen (99%) and PO_4^{3-} (65–88%) removals (Farizoglu et al., 2007). Amongst the drawbacks, it can be stated that the sludge generated presents some settling problems. Additionally the flux rate through the membranes decreases with usage time.

3.2. Biological treatment with valorization

3.2.1. Anaerobic digestion

As a rule of thumb, cheese whey anaerobic digestion is normally conducted under mesophilic conditions (35–37 °C). The main products formed from the proteins anaerobic biodegradation by proteases include polypeptides, amino acids and ammonia. However, some proteins, such as casein (the main milk protein, 80%), are quite resistant to degradation by microorganisms. Thus, the use of acclimated or specific microorganisms is required. Contrarily, hydrocarbons are more susceptible to biodegradation (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991). Hence, lactose can straightforwardly be converted to propionic acid, ethanol and acetate. However, besides of the process easiness, the products obtained in lactose degradation can cause the partial inhibition in the methanogenesis phase (Vidal et al., 2000).

In general, the anaerobic digestion presents high organic removal efficiencies, however the low values of alkalinity (bicarbonate) about 50 meq L^{-1} can lead to failure in anaerobic digesters. Since the degradation rate of generated volatile fatty acids (VFA) by methanogenic bacteria is lower than their production by the acidogenic bacteria, VFA's rapidly accumulate in the medium. The low carbonate concentration avoids its buffering effect and the subsequent acidification of the reaction medium occurs (Janczukowicz et al., 2008; Kalyuzhnyi et al., 1997; Yan et al., 1993). As a result the anaerobic treatment presents great difficulties at the time of maintaining a stable operation (Ergüder et al., 2001; Janczukowicz et al., 2008; Kalyuzhnyi et al., 1997; Malaspina et al., 1996). Additionally to the previous drawbacks, the difficulty in the lipids biodegradation has also been reported (Petruy and Lettinga, 1997). The presence of fats may cause sludge flotation (Perle et al., 1995).

To solve these problems some researches have proposed different alternatives, such as alkalinity supplementation with lime (Gannoun et al., 2008; Patel and Madamwar, 1997; Patel et al., 1995), sodium hydroxide (Cordi et al., 2007; Ebrahimi et al., 2010; Ghaly, 1996); sodium bicarbonate (Ergüder et al., 2001; Mockaitis et al., 2006); sodium bicarbonate + potassium bicarbonate (Frigon et al., 2009).

Also, an increased in the viscosity is observed in anaerobic digestion processes. This viscosity increase may impair the biomass granulation leading to its flotation. This phenomenon occurs mainly when COD concentrations higher than 2.0 kg m^{-3} are used (Mockaitis et al., 2006).

Table 2 illustrates the main parameters of anaerobic digestion processes applied to CW. The UASB (Fig. 3) and UAF reactors are usually used when dealing with CW anaerobic biotransformation. Ergüder et al. (2001) claimed that the UASB is a very efficient reactor when dealing with diluted CW showing COD removals in the proximity of 95–97 %. Moreover, the process led to a high CH_4 yield around 0.424 m^3 kg^{-1} COD by using relatively short HRT in the interval 2.1–2.5 days. The effluent obtained in this work exhibited a residual COD between 1.7 and 2.7 kg m^{-3} (above the limit of direct discharge). Similar results were obtained by Blonskaja and Vaalu (2006). These authors reported 98% COD

Table 2
Bibliographic compilation: anaerobic digestion of cheese whey.

Experimental conditions						Results				Residual concentration (kg m^{-3})	Reference
Substrate	Reactor type	COD_i (kg m^{-3})	pH	T (°C)	HRT (day)	Loading (kg m^{-3} d^{-1})	Gas production (m^3 d^{-1} m^{-3})	% CH_4	CH_4 yield (m^3 kg^{-1} COD)	COD removal (%)	COD	
SCW	AUFFLR	79	6.7	35	5	14	5.6	79	0.4	95	3.9	Wildenauer and Winter (1985)
CW	ASDFA	70	–	–	–	16.1	–	–	–	99	0.7	Barford et al. (1986)
Diluted CW	UASB	4.5–38.1		–	5	–	–	–		97	–	Yan et al. (1989)
CW	AUFFR	70	7.0	37	2	35	6.7	72	–	81	13.4	Patel et al. (1995)
CW	DUHR	68.8	6.5–7.5	mesophilic	9	10	10	53	0.33 nL g^{-1} COD	98	1.4	Malaspina et al. (1996)
CW	TSUAD	72.22	7.0	35	20	10 L d^{-1}	125.6 L d^{-1}	70.9	0.23 COD	36	33	Ghaly (1996)
Diluted CW	Vertical ARBC	30	7	37	3	–	3.3	73	0.33 m^3 kg^{-1} TS d^{-1}	78	6.6	Patel and Madamwar (1997)
Diluted CW	Horizontal ARBC	30	7	37	3	–	3	73	0.30 m^3 kg^{-1} TS d^{-1}	77	6.9	Patel and Madamwar (1997)
Diluted CW	UASB	55.7–58.4	4–7	35	2.06–2.46	22.6–24.6	23.4 LCH_4 L^{-1}	77	0.424	95–97	1.7–2.7	Ergüder et al. (2001)
CW	CP	60.3–66.7	–	36	7	4.3–18.3	5.5–20 L d^{-1}	76	(0.28–0.59) × 10^{-3}	83	4.7	Blonskaja and Vaalu (2006)
CW	UASB		6.5–7.5	36	2.5	0.5–9.0	0.2–18.5 L d^{-1}	78	–	98	4.6	Blonskaja and Vaalu (2006)
CW powder solution	ASBR	0.5–4.0	7.6–84	30	–	0.6–4.8 mg L^{-1} d^{-1}	–	–	–	>90	0.1–0.6	Modkaitis et al. (2006)
CW	TSMAMD	68.6	6.5	37	5	19.78	10	>70	0.3	98.5	1.03	Saddoud et al. (2007)
Pre-treated CW[a]	UAF	5–20	7.2	35	2–5	4	1.3 LCH_4 L^{-1} d^{-1}	–	0.28	98	–	Gannoun et al. (2008)
Pre-treated CW[a]	UAF	15	7.2	35	2–5	3	3.2 L d^{-1}	–	0.28–0.38	95	0.75	Gannoun et al. (2008)

[a] Lactic fermentation of diluted CW and lime neutralization.

removal with a HRT of 2.5 days by also using a UASB reactor. The residual COD in this work was 4.6 kg m^{-3}. Gannoun et al. (2008) did use a UAF reactor to process previously pre-treated CW by implementing a fermentation process. These authors reported 95% COD reduction and a high CH_4 yield between 0.28 and 0.38 m^3 kg^{-1}. The effluent had a residual COD of 0.75 kg m^{-3}. This pre-treatment was aimed at eliminating the problems caused by fats and proteins.

Other advanced reactor configurations like the hybrid reactor (Malaspina et al., 1996) and reactors with flocculant addition (Barford et al., 1986) have also been tested achieving high organic removals from raw CW (98% and 99%, respectively). The hybrid reactor has the advantage of accomplishing the separation phase in the same reactor, reducing, therefore, the operation costs. Chemical flocculation allowed an increase of the biomass concentration. Thereby, the residual COD obtained after the process was reported to be 0.7 and 1.4 kg m^{-3} in reactors with flocculant addition and the hybrid reactor, respectively.

A variety of reactor configurations have also been tested by using a single-stage digestion system (Blonskaja and Vaalu, 2006; Patel et al., 1995; Wildenauer and Winter, 1985) or two-stage digestion system (Ghaly, 1996; Saddoud et al., 2007). The two-stage configuration is more efficient enabling the optimization of operating conditions for both processes: acidogenesis and methanogenesis (Blonskaja and Vaalu, 2006) with different kinetic rates (Saddoud et al., 2007). VFA concentration is reduced even when high organic loads are introduced into the digester and the inhibitor effect observed in the methanogenic phase is reduced. Additionally, the two-stage reactor reduces the costs and increases the biogas production (Ke et al., 2005). Considering the single-stage digestion system, the percentage removal and residual COD present values in the range 81–98% and 4.0–13.4 kg m^{-3} (HRT = 2–7 days), respectively. Saddoud et al. (2007) using a two-stage mixed anaerobic membrane digester (HRT of 5 days) report a COD removal as high as 99% while the residual COD was only 1.03 kg m^{-3}. The membrane system led to an effluent free of suspend solids. However, the flux membrane system was seriously affected by the formation and compaction of a cake layer. Oppositely, Ghaly (1996) reported a poor reduction in organic pollution with a scarce 36% of COD elimination (residual COD = 33 kg m^{-3}, HRT = 20 days) when using a two-stage reactor.

3.2.2. Lactose hydrolysis

The number of commercially available microorganisms capable of metabolizing glucose and galactose are significantly higher than the number of microorganisms able to directly use lactose (Siso, 1996). Berruga et al. (1997) describe the lactose hydrolysis as a low-cost cheese whey pre-treatment. Hydrolysis can be accomplished in two ways. Chemical hydrolysis is characterized by acid conditions (pH < 1.5) and high temperatures (up to 150 °C) (Gekas and López-Leiva, 1985; Guimarães et al., 2010). Chemical hydrolysis can be carried out with acid addition, such as sulfuric acid or using a solid acid, as the acid form of a cationic exchange resin. Chemical hydrolysis has some disadvantages such as protein denaturation, need of pre-demineralization, the appearance of a brown color due to Maillard reactions and the formation of undesirable products (Siso, 1996). As a consequence, the enzymatic hydrolysis is the preferential path for lactose hydrolysis (Kosaric and Asher, 1985). The enzymatic hydrolysis is carried out by means of the lactase enzyme (found in animals, plants, bacteria, fungi and yeasts) that converts the lactose disaccharide into its monosaccharide components, glucose and galactose. The main strains utilized in this process are *Aspergillus* and *Kluyveromyces* (Siso, 1996). Due to the impossibility of lactase reutilization, lactose hydrolysis conducted with the free enzyme

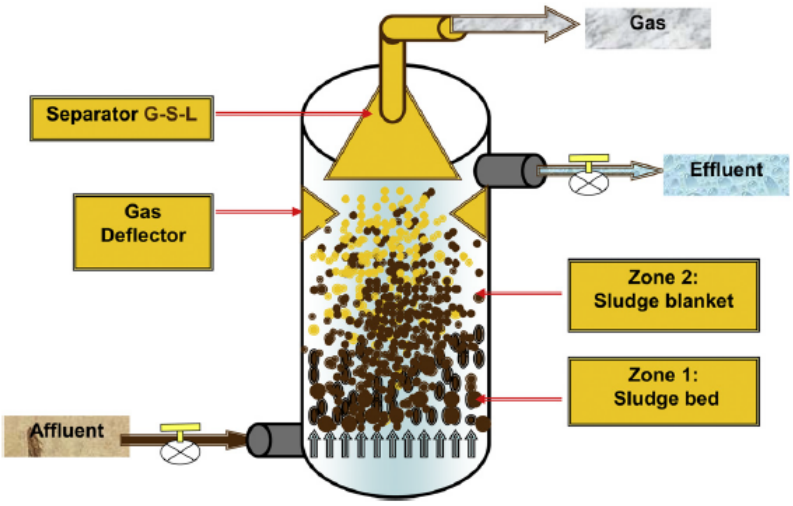


Fig. 3. UASB reactor: fixed bed and upflow reactor.

in solution is not recommended from an economic point of view. Alternatively, heterogeneous processes with the immobilized enzyme on different mediums or insolubilized by polymerization are preferred (Siso, 1996). The use of solid acid or immobilized enzyme leads to economic advantages, namely, the catalyst is maintained in the reactor and reused. Additionally, the post-treatment costs of the product obtained are significantly reduced, since the contamination with catalyst is minimized.

The main disadvantages of lactose enzymatic hydrolysis are: polymerization of lactose or galactose with the formation of oligosaccharides (Gekas and López-Leiva, 1985; Guy and Bingham, 1978) and lactose mass transfer limitations into the cells (Joshi et al., 1987).

3.2.3. Fermentation to ethanol

The first studies on alcohol production (ethanol) from CW fermentation date from the 1940s (Browne, 1941; Rogosa et al., 1947). Pollution reduction and lactose conversion to ethanol are achieved simultaneously and remain a common practice at present (see Table 3). Consequently, the treatment of cheese whey and the simultaneous ethanol production has received a wide attention. In this sense several studies have been reported by using raw CW (Ghaly and El-Taweel, 1995, 1997; Kourkoutas et al., 2002; Sansonetti et al., 2009; Zafar and Owais, 2006); CW powder solution (Kargi and Ozmihci, 2006; Ozmihci and Kargi, 2007a, 2007b, 2008); CW permeate from ultrafiltration (Domingues et al., 1999; Dragone et al., 2009; Sansonetti et al., 2009) and even deproteinized CW (Dragone et al., 2011; Izaguirre and Castillo, 1982). This treatment requires a specific group of microorganisms such as *Torula cremoris* (Rogosa et al., 1947); *Kluyveromyces fragilis* (Dragone et al., 2011; Siso, 1996), *Kluyveromyces marxianus* (Dragone et al., 2009; Kargi and Ozmihci, 2006; Kourkoutas et al., 2002; Ozmihci and Kargi, 2007a, 2007b, 2008; Sansonetti et al., 2009; Zafar and Owais, 2006), *Candida pseudotropicalis* (Ghaly and El-Taweel, 1995, 1997; Guimarães et al., 2010; Izaguirre and Castillo, 1982) and *Saccharomyces cerevisiae* (Domingues et al., 1999; Guimarães et al., 2008, 2010), etc. The reaction describing the bio-conversion of lactose to ethanol reveals a theoretical maximum value of 0.538 kg of ethanol kg^{-1} of lactose consumed (Mawson, 1994; Sansonetti et al., 2009).

The alcoholic fermentation of lactose from cheese whey or whey permeates is hardly economically competitive if compared to others substrates such as cane sugar, cornstarch, lignocellulosic biomass, etc (Guimarães et al., 2010). In general, the production of ethanol from non-concentrated cheese whey, with lactose/sugars concentration between 35 and 50 kg m^{-3}, is not economically viable. Although the efficiency of substrate consumption ranges from 70% to approximately 100% with relatively low HRT's (18–50 h), the ethanol concentration is rather low (2.1–20 kg m^{-3}) (Kourkoutas et al., 2002; Ozmihci and Kargi, 2008; Sansonetti et al., 2009; Zafar and Owais, 2006). The obtained effluent shows a considerable residual COD (15 kg m^{-3}) although a better odor is experienced (Kourkoutas et al., 2002).

Alternatively, substrate consumption above 83% and a residual COD in the wide interval 2.6–25.5 kg m^{-3} are obtained when using cheese whey concentrate with lactose/sugar concentration around 125–150 kg m^{-3} (Ghaly and El-Taweel, 1997; Kargi and Ozmihci, 2006; Ozmihci and Kargi, 2007b). The main advantage of dealing with high sugar concentrations is a high conversion efficiency to ethanol and the acceptable values in ethanol concentration in the proximity of 60 kg m^{-3} (Ghaly and El-Taweel, 1997; Ozmihci and Kargi, 2007b).

When lactose fermentation is carried out under anaerobic conditions (Kargi and Ozmihci, 2006; Ozmihci and Kargi, 2007b) the substrate utilization is rather slow, as a consequence, the required HRT notably increases (9–14 days) compared to HRT's needed under aerobic conditions (42 h) (Ghaly and El-Taweel, 1997). The use of extremely high substrate concentrations might affect the ethanol yield and the substrate consumption due to partial inhibition (high osmotic pressure) (Ozmihci and Kargi, 2007a, 2007b). Additionally, an excessive increase in the aeration can lead to a decrease in the ethanol production, since the lactose substrate is preferentially used for biomass growth rather than for ethanol production (Ghaly and El-Taweel, 1995).

Domingues et al. (1999) used a CW permeate (ultrafiltration) under aerobic conditions. These authors experienced a substrate utilization higher than 96% with a residual COD and BOD_5 of 7.22 kg m^{-3} and 2.13 kg m^{-3}, respectively. The effluent had a low biodegradability ($BOD_5/COD \approx 0.30$) and the total nitrogen concentration was 0.710 kg m^{-3}. The final ethanol concentration

Table 3
Bibliographic compilation: fermentation to ethanol of cheese whey.

Experimental conditions							Results					Residual concentration (kg m^{-3})				Reference
Substrate	Organism	Reactor type	Lactose$_i$ (kg m^{-3})	pH	T (°C)	HRT (h)	Ethanol production (kg m^{-3})	% ethanol (v/v)	Ethanol yield (kg ethanol kg^{-1} lactose)	Conversion efficiency (%)	Substrate consumption (%)	Lactose	COD	BOD_5	TN	
Pasteurized CW	*Candida pseudotropicalis*	Aerated pilot-scale batch	150	4.9	room	≈70	–	–	0.465	98.3	75	37.5	–	–	–	Ghaly and El-Taweel (1995)
Pasteurized CW	*C. pseudotropicalis*	Without aeration, pilot-scale batch	150	4.9	room	≈ 70	–	–	0.441	89.64	68	48	–	–	–	Ghaly and El-Taweel (1995)
Pasteurized CW	*C. pseudotropicalis*	Aerated Continuous	150	4.1–4.7	29.2–31.6	42	58.0		0.471	99.6	83	≈25.5	–	–	–	Ghaly and El-Taweel (1997)
CW permeate (UF)	*Saccharomyces cerevisiae*	Airlift Continuous	≈50	4.0	30	30	≈ 20	–	0.430	80	>96	< 2	7.22	2.13	0.71	Domingues et al. (1999)
CW	*Kluyveromyces marxianus*	Batch	5[a]	5.5	45	25	7.3	–	–	–	≈90	5.0[b]	–	–	–	Kourkoutas et al. (2002)
CW powder solution	*K. marxianus*	Batch	145[b]	3–7	–	216	–	10.5	0.54[c]	100	98.2	2.61[b]	–	–	–	Kargi and Ozmihci (2006)
CW	*K. marxianus*	Batch	35	4.5	34	24	2.1	–	–	–	≈85.7	5	–	–	–	Zafar and Owais (2006)
CW powder solution	*K. marxianus*	Continuous	100[b]	4.3–4.6	28	54	–	3.7	0.493[c]	91.3	≈58	≈42[b]	–	–	–	Ozmihci and Kargi (2007a)
CW powder solution	*K. marxianus*	Fed-Batch	125[b]	4.0–4.5	26	336	63	7.97	0.54[c]	100	–	–	–	–	–	Ozmihci and Kargi (2007b)
CW powder solution	*K. marxianus*	PCBR Continuous	50[b]	4.2–4.4	25–28	50	19.5	–	0.54[c]	100	70	15.4[b]	–	–	–	Ozmihci and Kargi (2008)
CW	*K. marxianus*	Batch	≈ 43	5	37	18	20	–	0.447	83	≈100	≈0	–	–	–	Sansonetti et al. (2009)
CW permeate (UF)	*K. marxianus*	Batch	≈ 43	5	37	18	≈ 6	–	–	–	≈32.56	≈29	–	–	–	Sansonetti et al. (2009)
CW permeate (UF)	*K. marxianus*	Airlift Continuous	50	4.0	30	–	–	35.4	–	–	–	–	–	–	–	Dragone et al. (2009)
Deproteinized CW powder solution	*Kluyveromyces fragilis*	Batch	200	5.0	35	44	80.95	–	–	–	≈100	≈0	–	–	–	Dragone et al. (2011)

[a] %.
[b] As total sugar.
[c] kg ethanol kg^{-1} sugar.

was comparable to that obtained when using raw CW. When ethanol fermentation of CW permeate was conducted under anaerobic conditions (Sansonetti et al., 2009) the final ethanol concentration and the substrate utilization were reduced in 70% and three times, respectively. Due to the limited substrate utilization, the residual lactose in this process was about 29 kg m^{-3}. Similar results were obtained by Ghaly and El-Taweel (1995) when using concentrated CW under aerobic or anaerobic conditions.

The use of CW powder has some advantages if compared to CW permeate. Thus, the ultrafiltration costs are eliminated and higher lactose/sugar concentration can be fed to the fermentator (Dragone et al., 2011; Ozmihci and Kargi, 2007a, 2007b). Additionally, CW powder has a reduced volume, long-term stability and easier storage and transportation (Kargi and Ozmihci, 2006).

When lactose was concentrated to values in the proximity of 200 kg m^{-3} the final ethanol concentration increased until 10–12%. As a consequence, the distillation costs of ethanol separation significantly decreased (Guimarães et al., 2008; Ozmihci and Kargi, 2007b). It is noteworthy to mention the elevated process efficiency experienced by Dragone et al. (2011) when using a deproteinized CW powder solution with a lactose content of 200 kg m^{-3}. These authors obtained an ethanol concentration in the proximity of 81 kg m^{-3}, that is, about 4 times the maximum values achieved when using raw CW. The authors also report a substrate consumption close to 100%.

Ethanol production is restricted to microorganisms able to directly use lactose (Moulin and Galzy, 1984), namely, *S. cerevisiae* (Domingues et al., 1999). Thus, a potential alternative is the previous enzymatic hydrolysis of lactose by β-galactosidase and subsequent ethanol fermentation (Champagne and Goulet, 1988; Guimarães et al., 2010). The main disadvantages of this pre-treatment are the price of the enzyme β-galactosidase and the slow growth and performance. This process can be developed in two stages or in one step, with a mixture of cultures or with the enzyme and yeast co-immobilized (Axelsson et al., 1991).

Cheese whey ethanol can be used in food, chemical, pharmaceutical and cosmetics industries (Guimarães et al., 2010; Zafar and Owais, 2006) and as an alternative and environmental fuel (Ghaly and El-Taweel, 1997; Staniszewski et al., 2009).

3.2.4. Fermentation to hydrogen

Hydrogen represents a clean energy that does not contribute to the generation of greenhouse gases or acid rain. Due to its low solubility, hydrogen can be easily separated from water and purified (Davila-Vazquez et al., 2009). This gas possesses a high energy yield (Azbar and Dokgoz, 2010; Castelló et al., 2009; Kotay and Das, 2008; Rosales-Colunga et al., 2010; Venetsaneas et al., 2009) of 122 kJ g^{-1}, i.e. 2.75 times the energy content of many hydrocarbon fuels (Kapdan and Kargi, 2006). Moreover, hydrogen can be directly used to produce electricity through fuel cells (Lay et al., 1999).

Use of carbohydrate-rich wastewaters, like cheese whey, is an economically viable option for hydrogen production (Azbar et al., 2009; Yang et al., 2007). Anaerobic fermentation processes from cheese whey (Azbar and Dokgoz, 2010; Venetsaneas et al., 2009), diluted CW (Azbar et al., 2009; Castelló et al., 2009; Ferchichi et al., 2005), CW powder solution (Davila-Vazquez et al., 2008, 2009; Rosales-Colunga et al., 2010) and CW permeate powder (Yang et al., 2007) have been conducted for hydrogen production. This process should lead to a theoretical yield of 8 mol of hydrogen per mol of lactose. The biogas mixture formed in hydrogen production also contains CH_4 and CO_2.

Table 4 illustrates some of the investigations conducted on this particular subject. The anaerobic fermentation is carried out by various microorganisms such as obligatory anaerobic strains of the *Clostridium* species (*Clostridia butyricum, Clostridium pasteurianum* and *Clostridium beijerinkii)* (Ferchichi et al., 2005) and facultative anaerobic species like *Enterobacter, Citrobacter* sp. and *Escherichia coli* (Rosales-Colunga et al., 2010). Studies have been carried out with mixed microbiological communities under mesophilic conditions (30–38 °C) (Castelló et al., 2009; Davila-Vazquez et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009; Yang et al., 2007) or thermophilic conditions (55 °C) (Azbar and Dokgoz, 2010; Azbar et al., 2009).

Hydrogen production can be maximized by controlling some key parameters, like pH (Castelló et al., 2009; Fang and Liu, 2002; Ferchichi et al., 2005; Rosales-Colunga et al., 2010 Yang et al., 2007; Zhang et al., 2003), alkalinity (Castelló et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009; Yang et al., 2007), predominant microorganisms (Azbar et al., 2009; Davila-Vazquez et al., 2009; Yang et al., 2007), substrate composition, temperature, humidity, HRT (Castelló et al., 2009; Davila-Vazquez et al., 2009), and supplementation of trace metals, yeast extract and nutrients (Azbar et al., 2009; Ferchichi et al., 2005; Yang et al., 2007), etc. Due to increased yields, hydrogen production is generally carried out in neutral or slightly acidic pH conditions (pH = 4–7.5). Additionally, Davila-Vazquez et al. (2009) experienced a higher volumetric hydrogen production rate (VHPR), an increased hydrogen percentage in the gas and a lower HRT when raising the organic loading rate (OLR) to the digester. Hydrogen production can be reduced due to the presence of methanogenic hydrogen consumer microorganisms (Castelló et al., 2009; Chong et al., 2009; Yang et al., 2007).

The main reactor types used in this process are (by ascending importance order), CSTR (Azbar and Dokgoz, 2010; Azbar et al., 2009; Davila-Vazquez et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009; Yang et al., 2007), batch (Ferchichi et al., 2005; Rosales-Colunga et al., 2010; Yang et al., 2007) and UASB (Castelló et al., 2009). The CSTR presents HRT's between 6 and 84 h compared to 12 h for UASB and 24–280 h for batch conditions. As a rule of thumb, batch reactors lead to a higher hydrogen percentage (50–88%) than the rest of reactor configurations (20–60%).

From an environmental point of view, COD reductions around 80–90% and sugar consumption between 86 and 97% have been reported (Azbar and Dokgoz, 2010; Azbar et al., 2009; Ferchichi et al., 2005; Rosales-Colunga et al., 2010; Venetsaneas et al., 2009; Yang et al., 2007). COD in the effluent coming from hydrogen production shows values within the range 4–28 kg m^{-3} when using a CSTR (Azbar and Dokgoz, 2010; Azbar et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009) and 0.12–2.0 kg m^{-3} when batch reactors were used (Ferchichi et al., 2005; Rosales-Colunga et al., 2010; Yang et al., 2007). Table 4 suggests that the effluent obtained after hydrogen production cannot be discharged and a post-treatment is required. The residual organic matter remains in the form of volatile organic acids (acetic, propionic, butyric, etc.), alcohols (ethanol) and carbohydrates (unreacted lactose).

Only a few studies have considered the effluent coming from hydrogen production (Azbar and Dokgoz, 2010; Venetsaneas et al., 2009). Venetsaneas et al. (2009) used the hydrogen production effluent for methane generation in a continuous anaerobic bioreactor under mesophilic conditions. These authors report a methane production of 1.0 L CH_4 d^{-1} (yield = 6.7 normal L CH_4 L^{-1}) using a HRT of 20 days. A COD removal of 95.3% was experienced remaining 2.2 kg m^{-3} of COD after the process.

Azbar and Dokgoz (2010) made an attempt to treat the effluent coming from CW hydrogen production by photo-fermentation with *Rhodopseudomonas palustris* (two-stage biological process). The authors claimed the inappropriateness of the process due to the nitrogen and volatile fatty acid content. This effect could be minimized by dilution of the effluent coming from the dark fermentation with a L-malic acid solution, which simultaneously improved hydrogen production. A final yield in the range 2–10 mol H_2 mol^{-1} lactose was also reported. However, the photo-fermentation

Table 4
Bibliographic compilation: fermentation to hydrogen of cheese whey.

Experimental conditions								Results				Residual concentration (kg m^{-3})		Reference
Substrate	Organism	Reactor type	COD_i (kg m^{-3})	$Lactose_i$ (kg m^{-3})	pH	T (°C)	HRT (h)	Volumetric H_2 production	% H_2 (v/v)	H_2 yield (mol H_2 mol^{-1} lactose)	Substrate consumption (%)	Lactose	COD	
Diluted CW	*Clostridium saccharoperbutylacetonicum*	Batch	89.3	41.4	6	30	50–52	47.07 mL h^{-1}	87.5	7.89 mmol g^{-1} lactose	97	1.2	–	Ferchichi et al. (2005)
CW permeate powder solution	Mixed microbial cultures (50 % *Lactobacillus* + 5% *Clostridia*)	CSTR	–	–	4–5	35–38	24	2.8–5.1 L d^{-1}	26–33	1.8–2.3 mM g^{-1} COD	–	–	–	Yang et al. (2007)
CW permeate powder solution	Mixed microbial cultures (50 % *Lactobacillus* + 5% *Clostridia*)	Batch	–	–	5–7	35–38	24	0.39 L h^{-1}	49.6	10.1 mM g^{-1} COD	>95	0.103	–	Yang et al. (2007)
Diluted CW	Mixed microbial communities (99% of *Thermoanaerobacteriaceae bacterium*)	CSTR	40	–	5.5	55	84	2.5 L L^{-1} d^{-1}	42	22 mmol g^{-1} COD	90	–	4	Azbar et al. (2009)
CW powder solution	Anaerobic granular sludge (*Clostridium genus*)	CSTR	–	–	5.9	37	6	23.32–46.61 mmol L^{-1} h^{-1}	49–58	2.1–2.8	–	–	–	Davila-Vazquez et al. (2009)
CW	Indigenous mixed microbial culture	CSTR	60.5	43.8[a]	5.2	35	24	2.9 L L^{-1} d^{-1}	23.8	0.78 mol mol^{-1} glucose	86	6.1[a]	–	Venetsaneas et al. (2009)
CW	Anaerobic mixed microflora	CSTR	–	–	5.5	55	24	2.5–5.0 L L^{-1} d^{-1}	40–60	1.8–5.1	–	–	28	Azbar and Dokgoz (2010)
Diluted CW	Mixed culture (*Megasphaera*, *Anaerotruncus*, *Pectinatus* and *Lactobacillus*)	UASB	10	–	5.0	30	12	122 mL L^{-1} d^{-1}	20–30	–	–	–	–	Castelló et al. (2009)
CW powder solution	*Escherichia coli* (strain constructed)	Batch	–	≈44	7.5	37	280	2.76 mL h^{-1}	–	2.74	91	≈4	–	Rosales-Colunga et al. (2010)

[a] As soluble sugar.

presented some disadvantages such as the energy supplementation and the need of large volume bioreactors.

3.2.5. Fermentation to lactic acid

Cheese whey effluents have been used in fermentation processes to produce lactic acid (Arasaratnam et al., 1996; Mostafa, 1996; Pescuma et al., 2008; Plessas et al., 2008; Roukas and Kotzekidou, 1991, 1998; Silva and Yang, 1995; Tango and Ghaly, 1999). Currently, a high fraction of generated CW is managed by membrane processes, mainly, ultrafiltration. In this situation, permeate has a low protein content and an elevated lactose and mineral salts concentrations. Thus, several works have been carried out aimed at obtaining lactic acid after ultrafiltration of CW (González et al., 2007; Kulozik and Wilde, 1999; Pauli and Fitzpatrick, 2002; Schepers et al., 2006; Vasala et al., 2005). Table 5 highlights some works related to lactic acid production.

Microorganisms used in lactic acid production are *Lactobacillus casei* (Mostafa, 1996; Pauli and Fitzpatrick, 2002; Roukas and Kotzekidou, 1998; Vasala et al., 2005), *Lactobacillus helveticus* (González et al., 2007; Kulozik and Wilde, 1999; Plessas et al., 2008; Schepers et al., 2006; Silva and Yang, 1995; Tango and Ghaly, 1999); *Lactobacillus acidophilus* (Pescuma et al., 2008); *Lactobacillus delbrueckii* (Arasaratnam et al., 1996; Pescuma et al., 2008; Plessas et al., 2008); *Streptococcus thermophilus* (Pescuma et al., 2008) *Lactococcus lactis* (Roukas and Kotzekidou, 1998); *Lactobacillus salivarius* (Vasala et al., 2005); *K. marxianus* (Plessas et al., 2008); *Leuconostoc*, *Pediococcus* (Panesar et al., 2007), etc. However, some studies report the use of mixed cultures (Plessas et al., 2008; Roukas and Kotzekidou, 1991, 1998) with synergistic effects.

Although many species have been reported, some researches claimed the extended use of *Streptococcus* (Tango and Ghaly, 1999) and the effectiveness of *L. helveticus* (Plessas et al., 2008; Roy et al., 1986; Tango and Ghaly, 1999). The species *Lactobacillus salivarius ssp. salicinius* and *Bacillus megaterium* can grow in high salinity environments (Vasala et al., 2005).

Lactic acid production from cheese whey or permeate cheese whey obtained without nutrients supplementation (Arasaratnam et al., 1996; Plessas et al., 2008; Tango and Ghaly, 1999; Vasala et al., 2005) is of limited application to industrial scale because of the low productivity (lactic acid production = 3,8–12 kg m^{-3}, HRT = 48–56 h, temperature = 23–37 °C). Nutrients supplementation is a key factor limiting the process efficiency. For instance, manganese constitutes a limiting growth factor for *L. casei*, since this nutrient is a constituent of the lactate dehydrogenase (Krischke et al., 1991). Yeast extract (Aeschlimann and von Stockar, 1990; Arasaratnam et al., 1996; Roukas and Kotzekidou, 1998; Schepers et al., 2006; Vasala et al., 2005), malt combing nuts (Pauli and Fitzpatrick, 2002), peptone (Arasaratnam et al., 1996; Roukas and Kotzekidou, 1998), soya flour (Arasaratnam et al., 1996), whey proteins (Vasala et al., 2005), glucose medium (Mostafa, 1996), $MgSO_4$ (Roukas and Kotzekidou, 1998), $MnSO_4$ (Roukas and Kotzekidou, 1998) and $(NH_4)_2SO_4$ (Arasaratnam et al., 1996) are reported as supplementations used to obtain a good growth and high lactic acid productivity with lactic acid concentration in the range 11–52 kg m^{-3} (substrate consumption 73–100% depending on supplementation type).

A slow microorganism growth has been obtained under non-optimal operating conditions with substrate consumption in the interval 34–85% (unreacted sugar/lactose = 7.5–31.8 kg m^{-3}). However, when increasing the HRT (60–72 h), the temperature (42 °C) or when using mixed cultures, the fermentation performance was notably improved achieving lactic acid concentrations in the range 10.1–20 kg m^{-3}. In the latter case the substrate consumption in the interval 61–83% and a lower remaining sugar/lactose concentration (8–19 kg m^{-3}) were experienced even without nutrients supplementation.

If the supplementation additives (yeast extract, peptone, soya flour, whey proteins, glucose medium, glucose medium, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$) are substituted by proteolytic enzymes or proteolytic microorganisms, the production of lactic acid is doubled up (Vasala et al., 2005).

Immobilized cell systems (biofilm, membrane-based cell recycle reactors, fibrous-bed) present positive characteristics like high lactic acid productivity, easy cell-products separation and easiness of operation at high dilution rates without cell washout (Silva and Yang, 1995). However, immobilized cell systems also have some disadvantages such as low long-term stability due to membrane fouling, cell degeneration, and bed clogging (Silva and Yang, 1995).

Lactic acid is used in food and chemical industries (pharmaceutical products, textiles, leather), primarily as a preservative and as acidulant (Pauli and Fitzpatrick, 2002; Roukas and Kotzekidou, 1991; Tango and Ghaly, 1999). Also it has applications as a biodegradable plastic component (polylactide, polymers, polyhydroxybutryate) (Tango and Ghaly, 1999).

3.2.6. Direct production of electricity through microbial fuel cells

The biological processes mentioned above, to produce methane, hydrogen or ethanol, from cheese whey do not consider the direct production of electricity. Another option for cheese whey valorization is the direct production of electricity through microbial fuel cells (MFCs). MFCs consist of two compartments: one anaerobic and another aerobic, containing an anode and a cathode, respectively. In the anaerobic compartment the microorganisms oxidize the organic matter with formation of carbon dioxide, protons and electrons. Protons migrate to the cathode chamber (aerobic compartment) permeating through the proton exchange membrane (thereafter protons combine with oxygen) while the electrons are transferred to the cathode through of an external circuit, with oxygen reduction to water. This electron flow produces an electrical current that can be measured (Rachinski et al., 2010). MFC technology has been used to produce direct electricity from non-sterilized and diluted cheese whey (Antonopoulou et al., 2010), filter-sterilized and diluted cheese whey (Stamatelatou et al., 2011), raw cheese whey, raw cheese whey inoculated with *Enterobacter cloacae* subspecies *dissolvens* and heat treated cheese whey inoculated with *E. cloacae* (Kassongo and Togo, 2010).

From an environmental point of view, COD reduction close to 100% for a reaction time of 50 h has been reported (Antonopoulou et al., 2010) when non-sterilized and diluted cheese whey were used with an initial COD of 0.73 kg m^{-3} in a two-chamber mediator-less MFC. The obtained maximum power density (18.4 mW m^{-2}) was 6.5% higher comparatively to the pure substrate (lactose). However, the coulombic efficiency was only 1.9%. These authors explained the low coulombic efficiency value due to the presence of indigenous non-electrogenic microbial competition with anodic electrode microorganisms. In this case, COD consumption led to the production of gaseous species, such as methane or carbon dioxide.

The negative effect of indigenous non-electrogenic microorganisms can be reduced by a previous treatment. Thus, Stamatelatou et al. (2011) used cheese whey after centrifugation, filtration and sterilization to eliminate solids and microorganisms. In this work cheese pre-treated whey with 5 different initial concentrations (0.35–6.7 kg m^{-3}) was used. The authors claimed that the reaction time had a linear relationship with the initial cheese whey COD. The maximum power density (38–42 mW m^{-2}) was approximately 2 times higher than the one obtained when no-pretreated and diluted cheese whey was used (Antonopoulou et al., 2010). COD in the effluent coming from microbial fuel cells

Table 5
Bibliographic compilation: fermentation to lactic acid of cheese whey.

Experimental conditions									Results		Residual concentration ($kg\ m^{-3}$)	Reference
Substrate	Cell System/Organism	Reactor type	Supplementation	COD_i ($kg\ m^{-3}$)	$Lactose_i$ ($kg\ m^{-3}$)	pH	T (°C)	HRT (h)	Lactic acid ($kg\ m^{-3}$)	Substrate consumption (%)	Lactose	
Deproteinized Whey	Coimmobilized Ca-alginate gel beds *Lactobacillus casei* and *Lactococcus lactis*	–	–	–	–	–	–	48	41.3	–	–	Roukas and Kotzekidou (1991)
CW	Static culture *Lactobacillus delbrueckii*	–	–	–	30[a]	6.5	Room	72	20	73.3	8.0[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	–	–	30[a]	6.5	Room	48	12.0	55.0	13.5[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	Yeast extract (10 kg m^{-3})	–	30[a]	6.5	Room	72	23.0	90.0	3.0[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	Yeast extract (20 kg m^{-3})	–	30[a]	6.5	Room	48	24.5	92.0	2.4[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	Peptone (14.5 kg m^{-3})	–	30[a]	6.5	Room	48	22.5	85.7	4.29[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	Soya flour (34.5 kg m^{-3})	–	30[a]	6.5	Room	48	23.0	90.0	3.0[a]	Arasaratnam et al. (1996)
CW	Static culture *L. delbrueckii*	–	$(NH_4)_2SO_4$ (10 kg m^{-3})	–	30[a]	6.5	Room	60	23.5	100.0	0.0[a]	Arasaratnam et al. (1996)
Deproteinized CW	Agar gel immobilized *L. casei*	CPTR	Glucose medium	–	5.2[b]	7.0	40	4	2.80[b]	49.8	2.6[b]	Mostafa (1996)
Deproteinized CW	Free cells of mixed cultures (*L. casei* and *L. lactis*)	Batch	Yeast extract; peptone; $MgSO_4$; $MnSO_4$	–	50	6.0 ± 0.3	32	24	22.5	93.0	≈3.5	Roukas and Kotzekidou (1998)
Deproteinized CW	Free cells of *L. casei*	Batch	Yeast extract; peptone; $MgSO_4$; $MnSO_4$	–	50	6.0 ± 0.3	32	24	16	80.0	≈10	Roukas and Kotzekidou (1998)
Deproteinized CW	Free cells of *L. lactis*	Batch	Yeast extract; peptone; $MgSO_4$; $MnSO_4$	–	50	6.0 ± 0.3	32	24	11.0	63.0	≈18.5	Roukas and Kotzekidou (1998)
Deproteinized CW	Free cells of mixed cultures (*L. casei* and *L. lactis*)	Fed-batch	Yeast extract; peptone; $MgSO_4$; $MnSO_4$	–	100	6.0	–	24	46	80.0	≈15	Roukas and Kotzekidou (1998)
Deproteinized CW	Coimmobilized cells of mixed cultures (*L. casei* and *L. lactis*) in Ca-alginate beads	Fed-batch	Yeast extract; peptone; $MgSO_4$; $MnSO_4$	–	100	6.0	–	24	47	73.0	≈20	Roukas and Kotzekidou (1998)
Pasteurized CW	*Lactobacillus helveticus*	Batch	–	81.05	48.0	4.4	23	56	3.8	34.0	31.8	Tango and Ghaly (1999)
Pasteurized CW	*L. helveticus*	Batch	–	81.05	48.0	4.4	42	56	10.1	60.6	19.0	Tango and Ghaly (1999)
CW permeate (UF)	*L. casei*	Batch	–	–	50.0	6.0	30	48	>20	–	–	Vasala et al. (2005)
CW permeate (UF)	*Lactobacillus salivarius ssp. salicinius*	Batch	–	–	50.0	6.0	30	48	5–10	–	–	Vasala et al. (2005)
CW permeate (UF) pre-treated with *Acinetobacter* or *Bacillus megaterium*	*L. salivarius ssp. salicinius*	Batch	–	–	50.0	6.0	30	48	>20	–	–	Vasala et al. (2005)
CW permeate (UF)	*L. salivarius ssp. salicinius*	Batch	–	–	50.0	5.5	42	60	≈13	–	–	Vasala et al. (2005)
CW permeate (UF)	*L. salivarius ssp. salicinius*	Batch	Whey proteins + protease mix (Alcalase and Flavourzyme)	–	50.0	5.5	42	60	≈52	–	–	Vasala et al. (2005)
CW permeate (UF)	*L. salivarius ssp. salicinius*	Batch	Whey proteins + Yeast extract	–	50.0	5.5	42	60	≈49	–	–	Vasala et al. (2005)
CW	Mixed cultures (*Kluyveromyces marxianus* and *L. Bulgaricus*)	Static flasks	–	–	50–52	6.6	37	–	16.2 ± 0.2	≈77.8	11.3 ± 0.6	Plessas et al. (2008)

CW	Mixed cultures (*K. marxianus*, *L. helveticus* and *L. bulgaricus*)	Static flasks	–	–	50–52	6.6	37	–	19.8 ± 0.4	≈82.7	8.8 ± 0.9	Plessas et al. (2008)
CW	*L. helveticus*	Static flasks	–	–	50–52	6.6	37	–	10.1 ± 0.2	≈85.3	7.5 ± 0.6	Plessas et al. (2008)
CW	*L. bulgaricus*	Static flasks	–	–	50–52	6.6	37	–	9.6 ± 0.2	≈62.0	19.4 ± 0.9	Plessas et al. (2008)
CW	*K. marxianus*	Static flasks	–	–	50–52	6.6	37	–	8.8 ± 0.2	≈71.0	14.8 ± 0.7	Plessas et al. (2008)

[a] As total sugar.
[b] %.

presented values in the range 0.018–0.268 kg m^{-3}. In spite of the high COD removal values (95–96%), when high initial COD concentrations were used (initial COD = 6.7 kg m^{-3}) the final effluent still presented an inadmissible COD content requiring a post-treatment.

COD and solid removal obtained (45% and 20%, respectively) with raw cheese whey were higher than those experienced with heat treated cheese whey inoculated with *E. cloacae* (Kassongo and Togo, 2010). In the latter case, COD and solid removal were only 5.0% and 3.4%, respectively. However, the coulombic efficiency in the process with heat treated cheese whey inoculated with *E. cloacae* was 92.5 and 7.4 times higher than the results found when raw cheese whey and raw cheese whey inoculated with *E. cloacae* (subspecies *dissolvens*) were used, respectively (Kassongo and Togo, 2010). Power densities presented values of 16.7, 1.1 and 0.4 W m^{-2} for heat treated cheese whey inoculated with *E. cloacae*, raw cheese whey inoculated with *E. cloacae* and raw cheese whey, respectively. In this study the residual COD presented values in the range 53.4–91.7 kg m^{-3}. These findings imply that the effluent coming from the MFC still constitutes a hazardous waste.

The maximum power density increased approximately 99.7% when sterilized raw cheese whey inoculated with *E. cloacae* (initial COD of 96.5 kg m^{-3}) was used (Kassongo and Togo, 2010), comparatively to sterilized and diluted cheese whey (initial COD of 6.7 kg m^{-3}) (Stamatelatou et al., 2011).

This new alternative for cheese whey valorization presents some other drawbacks for industrial application, specifically, complex biological activity, large operation area, low power production and poor reproducibility (Kassongo and Togo, 2010).

3.3. Physicochemical treatment

The unquestionable importance of proteins in human diet has led in the last years to an increase in research fields focused to find new protein sources. For instance, lactose has found its use as a supplement in baby formulas and as excipient in pharmaceutical products. Lactose can also contribute to the color and taste in bakery and pastry products.

Physicochemical treatments are meant to the reduction of contaminant indicators, such as organic matter, turbidity and suspended solids but also to the recuperation of valuable products present in CW, namely proteins and lactose. Contaminant load reduction can be accomplished by coagulation–flocculation processes with iron salts or electrochemically with iron electrodes. Valorization techniques use chitosan and alginate coagulation/flocculation, electrochemical coagulation, acid precipitation, thermal precipitation or membrane processes to obtain proteins and lactose from cheese whey. In addition, as stated previously, lactose can also be used for the production of glucose and galactose by chemical hydrolysis (Siso, 1996; Souza et al., 2010).

3.3.1. Thermal and isoelectric precipitation

Protein precipitation of cheese whey occurs at moderated temperature with the help of calcium precipitation (thermocalcic precipitation), alternatively at elevated temperatures (thermal precipitation) or by pH decrease until reaching the isoelectric point of micelles (isoelectric precipitation). Thermocalcic precipitation is based on aggregate formation of "lipid insoluble-calcium phosphates" at moderate temperatures (50 °C), neutral pH (7.3–7.5) and the presence of calcium (Mišún et al., 2008; Pereira et al., 2002). Proteins are associated to the aforementioned phosphate aggregates.

The whole treatment consists of two steps: protein thermal precipitation by heating/autoclaving at 90–120 °C or isoelectric precipitation with pH adjustment. The second step consists of protein concentration by centrifugation/filtration. The

inconvenient of the thermal process is the denaturalization of centrifuged proteins.

Table 6 resumes the main supernatant characteristics from the thermal and isoelectric precipitations (Dragone et al., 2011; Lee et al., 2003; Mostafa, 1996; Mukhopadhyay et al., 2003; Roukas and Kotzekidou, 1998; Silva et al., 2010).

Protein isolation from cheese whey by thermal or isoelectric precipitation leads to the formation of a supernatant wastewater with approximately 54 kg m^{-3} of COD. The COD of this supernatant is mainly due to the presence of lactose, which is approximately the same of the raw cheese whey.

Thermocalcic precipitation followed by microfiltration involves the removal of CW non-centrifuged lipids (Fauquant et al., 1985) significantly improving the subsequent ultrafiltration stage (Pereira et al., 2002).

3.3.2. Protein precipitation with coagulant/flocculant agents

Protein precipitation with coagulant agents like sodium polyphosphate, sodium hexametaphosphate, iron salts and polyelectrolytes are effective methods in protein content removal but inefficient in terms of protein recovery due to contamination by the coagulant.

Utilization of a natural chitosan (2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucose) polymer is a way to precipitate proteins obtaining pure lactose of high pharmaceutical grade in the supernatant. This coagulant is a linear cationic polymer of high molecular weight obtained by deacetylation of chitin (β (1-4)-N-acetyl-D-glucosoamine) which is manufactured from the outer shell of crustaceans. Lactose prepared from chitosan-treated deproteinized whey was 99.89% pure and meets the standard of pharmacopoeia grade. Chitosan is also efficient in the removal of many metal ions from industrial wastewaters (Su et al., 2003) due to the $-NH_2$ and $-OH$ groups (Su et al., 2005). The high cost of the acid regeneration of the chitosan and the presence of flakes or chitosan powder limit their application in wastewater treatments (Su et al., 2003, 2005). Thus, a method for metal ion imprinted chitosan resin was investigated to reuse several times without loss of adsorption capacity. However, the cost of the template chitosan resin was excessively high (Tan et al., 2001). In the same context, a new surface molecular imprinting adsorbent on the waste biomass from *penicillium* industry is characterized by high mechanical strength, stability in the acid solution and efficient adsorption capacity (Su et al., 2006). Alternatively, Li et al. (2008) developed an adsorbent using molecular imprinting technology and photo degradation through the immobilization of nanometer titanium dioxide on molecular imprinted chitosan matrixes. This adsorbent adsorbs the heavy metal ions and degrades the organic compounds. On the other hand, the chitosan has other properties, namely, can be used as antimicrobial agent. Thus, the work developed by Shi et al. (2008) demonstrated that chitosan/nano-TiO_2 composite emulsion prepared by inverse suspension technology had efficient antibacterial effect against *E. coli*, *Aspergillus niger* and *Candida albicans* after short exposure time.

Table 7 summarizes some of the studies found in bibliography about coagulation/flocculation with chitosan (Bough and Landes, 1976; Casal et al., 2006; Mukhopadhyay et al., 2003; Savant and Torres, 2000), acid precipitation (Sternberg et al., 1975), electrochemical process (Güven et al., 2008; Janson and Lewis, 1994) and alkaline subcritical water gasification (Muangrat et al., 2011) applied to cheese whey effluents. When raw or deproteinized CW were treated with chitosan, turbidity, protein and fats removals of 32–95%; 62–85%; 70–80% were experienced.

Sternberg et al. (1975) compared the performance of two coagulants based on the cheese whey precipitation with

Table 6
Bibliographic compilation: supernatant characteristics from the thermal and isoelectric precipitations.

Process type	pH	Lactose[e]	LA[c]	Protein[c]	Fats[d]	COD[c]	TOC[c,e]	TKN[b]	NH_3[d]	NO_3[d]	PO_4^{3-}[d]	K[d]	Na[d]	Reference
Autodaved 121 °C/20 min + filtration	–	50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Mostafa (1996)
Heating 90° C/20 min + centrifugation	–	50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Roukas and Kotzekidou (1998)
Isoelectric Precipitation + centrifugation + filtration	–	40 ± 0.34	0.4 ± 0.1	0.76 ± 0.03	1.6 ± 0.2	54.1 ± 0.3	18.4 ± 0.7	–	148 ± 4	30 ± 5	635 ± 5	998 ± 5	327 ± 5	Lee et al. (2003)
Heating 95° C/30 min + centrifugation	–	44	–	1.6	2500	–	–	–	–	–	–	–	–	Mukhopadhyay et al. (2003)
Autodaved + centrifugation	4	3.4[a]	–	–	2.6[b]	–	–	2.2	–	–	–	–	–	Silva et al. (2010)
Heating 115 °C/15 min + centrifugation	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Dragone et al. (2011)

[a] As free reducing sugars, %.
[b] %.
[c] kg m^{-3}.
[d] mg L^{-1}.
[e] TOC-Total organic carbon.

Table 7
Bibliographic compilation: physicochemical treatment of cheese whey.

Experimental conditions							Removal (%)							Residual concentration (kg m^{-3})	Reference
Effluent type	Treatment	COD$_i$ (kg m^{-3})	Reagent (kg m^{-3})	pH	T (°C)	Time (h)	COD	BOD	Turbidity	Proteins	Lactose	Fat	Ash	COD	
CW and SCW	Precipitation with polyacrylic acid	–	–	3.8–4.2	18	1	–	–	–	62.2–68.4	–	–	–	73.82%[f]	Sternberg et al. (1975)
CW and SCW	Precipitation with trichloroacetic acid	–	12%	–	–	–	–	–	–	85.7–86.7	–	–	–	–	Sternberg et al. (1975)
CW	Chitosan	–	–	6.0	–	–	–	–	90[g]	–	–	–	–	–	Bough and Landes (1976)
CW	Electrochemical coagulation	–	–	–	–	–	–	–	–	73.8	–	–	–	–	Janson and Lewis (1994)
CW	Chitosan	–	0.03	6	20	39	–	–	32	–	–	–	–	–	Savant and Torres (2000)
CW	Complexes Chitosan (alginate; pectin; carrageenan)	–	0.03	6	20	39	–	–	65–72	70	–	–	–	–	Savant and Torres (2000)
CW	Alginate	–	0.03	6	20	39	–	–	52	–	–	–	–	–	Savant and Torres (2000)
Deproteinized and raw CW	Chitosan gel	–	2.5	6.0	30	2	–	87	>90	62–85	4.5–9.1	70–80	50–75	42[f]	Mukhopadhyay et al. (2003)
CW	Chitosan	–	0.25	4.5	–	0.17	–	–	95	–	–	–	–	–	Casal et al. (2006)
Pre-treated CW with Chitosan	Chitosan	–	0.19	6.2	–	–	–	–	–	≈95[c]	–	–	–	–	Casal et al. (2006)
CW powder[b]	Electrochemical[a]	≈27.6	25	5.0	25	8	53.32	–	100	–	–	–	–	≈ 12.9	Güven et al. (2008)
CW powder	Alkaline subcritical water gasification[d] Pressure: 9.5–24.5 MPa	16.8[e]	[NaOH] = 1.67 M; [H_2O_2] = 1.5%	–	300–390	120	–	–	–	–	–	–	–	–	Muangrat et al. (2011)

[a] With iron electrode in the presence of NaCl electrolyte.
[b] Deproteinized and diluted.
[c] As β-lactoglobulin.
[d] H_2 production: 22 g H_2 kg^{-1} of Whey.
[e] As TOC.
[f] As lactose.
[g] As TSS.

polyacrylic and trichloroacetic acids. These authors found a better performance of trichloroacetic acid experiencing a protein recovery of 85.7–86.7%, compared to polyacrylic acid (62.2–68.4%). Protein recovery with polyacrylic acid permits the formation of a white precipitate of protein-polyacrylate at pH 3.8–4.2. A translucent supernatant also was obtained and the remaining solids only represented about 30% of the initial volume.

Electrochemical coagulation with iron electrodes has also been tested to treat a CW powder solution with an initial COD of 27.6 kg m^{-3} (Güven et al., 2008). This process achieved a COD removal of roughly 53%. The clarified supernatant presented a residual COD of around 13 kg m^{-3}. The final turbidity of the supernatant was lower than the corresponding value obtained after chitosan coagulation. Cheese whey protein recovery around 73.8% has also been reported after applying electrochemical coagulation (Janson and Lewis, 1994). Fig. 4 summarizes the application of electrochemical treatments.

3.3.3. Membrane separation

Membrane separation processes are extensively utilized to obtain proteins and lactose concentrates from CW and SCW. Membrane processes present some advantages, namely, the reduction of wastewater production with the possibility of reuse and production of a clean effluent (Minhalma et al., 2007). Processes like microfiltration-MF (Pereira et al., 2002; Rektor and Vatai, 2004; Souza et al., 2010), ultrafiltration-UF (Cuartas-Uribe et al., 2006; Domingues et al., 1999; Giacomo et al., 1997; Rektor and Vatai, 2004; Souza et al., 2010; Suárez et al., 2006; Yorgun et al., 2008), nanofiltration-NF (Alkhatim et al., 1998; Cuartas-Uribe et al., 2006, 2009; Minhalma et al., 2007; Suárez et al., 2006; Yorgun et al., 2008), and reverse osmosis-RO (Giacomo et al., 1997; Re et al., 1998; Yorgun et al., 2008) have been widely reported with protein retentions in the ranges: 28–85, 56–81, 87–100, and 94–96%, respectively. Table 8 depicts some membrane processes applied to CW and SCW effluents.

Nanofiltration and reverse osmosis lead to lactose retention values above 89%. Consequently, COD removal efficiencies are in the proximity of 90%. In opposition, microfiltration and ultrafiltration processes present lower lactose retention values below 40%; however these processes are very effective in fat retention ($\approx$ 100%) (Rektor and Vatai, 2004; Souza et al., 2010).

Microfiltration and ultrafiltration are mainly used to remove fat and proteins, while ion exchange and reverse osmosis are used to purify and concentrate lactose. After concentration, a spray-drying technique is applied to obtain a high purity lactose powder. The obtained protein concentrate is salt free (Kotoupas et al., 2007) with potential applications in pharmaceutical and food industries (Morr and Barrantes, 1998). However, these technologies have limitations from an economic point of view. Due to the need of high pressures, membrane processes are very expensive. Additionally, whey protein concentrates might present a lack of uniformity in the composition (Morr and Ha, 1993).

Few studies have reported the treatment of permeates and the majority of the works apply a fermentation post-treatment to produce ethanol, hydrogen or lactic acid. Thus, effluents coming from the micro and ultrafiltration stages still show a considerable residual COD in the proximity of 54 kg m^{-3} and a phosphate content of 0.800 kg m^{-3}. Permeates coming from nanofiltration or reverse osmosis present lower COD values within the range 1–30 kg m^{-3}, depending on operating conditions (Cuartas-Uribe et al., 2009; Yorgun et al., 2008).

The high COD values of microfiltration and ultrafiltration effluents are mainly due to the lactose content (10%). Additionally, the ultrafiltration permeate has a BOD_5 value of 30–45 kg m^{-3} (Qureshi and Manderson, 1995). The high biodegradability (BOD_5/COD $\approx$ 0.5–0.8) of the ultrafiltration permeate makes viable the application of biological treatments. Additionally, permeates

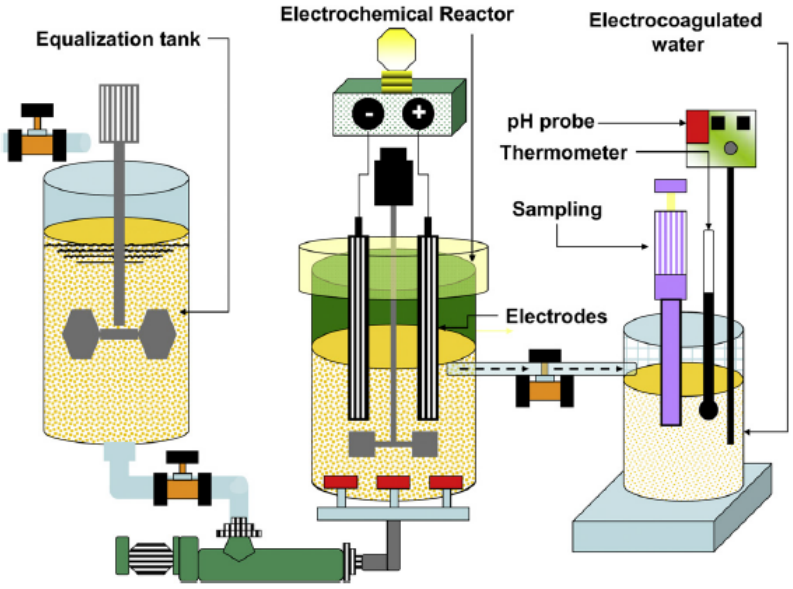


Fig. 4. Electrochemical treatment.

Table 8
Bibliographic compilation: membrane separation of cheese whey.

Experimental conditions		Retention				Permeate						Reference
Process	COD_i (kg m^{-3})	Fat (%)	Lactose (%)	Protein (%)	COD (%)	Lactose (%)	Protein (%)	Fat (%)	Ash (%)	*P*	COD (kg m^{-3})	
MF (centrifuged CW)	–	–	6.5	27.5	–	46.83[a]	6.1[a]	–	–	–	–	Souza et al. (2010)
MF (CW)	–	–	–	84.6	–	–	0.5	0.6[a]	3	–	–	Pereira et al. (2002)
MF(SCW)	–	–	–	75	–	–	0.2	0.08[a]	2	–	–	Pereira et al. (2002)
MF	–	98.7	19.5	67	–	3.14	0.24	0.01	–	–	–	Rektor and Vatai (2004)
UF (centrifuged CW)	–	–	14.5	80.5	–	34.75[a]	2.47[a]	–	–	–	–	Souza et al. (2010)
UF (Centrifugation + UF permeate)	–	–	3.2	56.1	–	33.76[a]	0.93[a]	–	–	–	–	Souza et al. (2010)
UF-DF (Centrifugation + UF permeate)	–	–	4.7	64.5	–	19.75[a]	0.76[a]	–	–	–	–	Souza et al. (2010)
UF (Clarified CW)	–	–	–	–	–	4.6	0.04	0		–	–	Giacomo et al. (1997)
UF	–	–	–	–	–	4.66	0.02	0	0.5	–	–	Domingues et al. (1999)
UF	–	100	40	75	–	2.31	0.18	0.00	–	–	–	Rektor and Vatai (2004)
UF	–	–	–	–	–	45.83–48.12[a]	–	–	0.44–0.47	0.33–0.44[b]	–	Suárez et al. (2006)
UF	–	–	–	–	–	36.6–56.0[a]	2.0–2.2[a]	0.0	–	0.50–0.80[c]	–	Cuartas-Uribe et al. (2006)
UF	100	–	–	78	42.8	–	–	–	–	–	54.3	Yorgun et al. (2008)
NF (UF permeate)	–	–	96	–	–	–	–	–	–	–	–	Cuartas-Uribe et al. (2006)
NF (UF permeate)	–	–	99.5	100	–	–	–	–	–	–	–	Suárez et al. (2006)
NF (UF permeate)	53.25	–	89.06	–	98.1	–	–	–	–	–	1	Cuartas-Uribe et al. (2009)
NF (SCW)	31.2[d]	–	–	–	>98[d]	–	–	–	–	–	–	Minhalma et al. (2007)
NF	–	–	–	–	–	3–10	0.2	–	–	–	–	Alkhatim et al. (1998)
NF	100	–	–	87	74.4	–	–	–	–	–	26.9	Yorgun et al. (2008)
NF	–	–	99.8	100	–	–	–	–	–	–	–	Suárez et al. (2006)
RO (NF permeate)	43.66	–	–	96	94.4	–	–	–	–	–	2.5	Yorgun et al. (2008)
RO (supernatant of heated CW at 100 °C)	68.76	–	–	–	89.8	–	–	–	–	–	7.04	Yorgun et al. (2008)
RO	70.0	–	–	–	92.9	–	–	–	–	–	5	Re et al. (1998)
RO	100.0	–	–	94	92.6	–	–	–	–	–	3.8	Yorgun et al. (2008)
UF + RO (Clarified CW)	–	–	–	–	–	0	0	0	0.02	–	–	Giacomo et al. (1997)

[a] kg m^{-3}.
[b] g kg^{-1}.
[c] As phosphates, kg m^{-3}.
[d] As TOC.

coming from microfiltration and ultrafiltration still contain inorganic salts.

Summarizing, permeates coming from membrane processes still maintain a high value of the main contaminant indicators. As a consequence, these permeates cannot be directly discharged into the receiving environments. Studies about the environmental impact of this type of permeates are scarce (characterization, contamination level, treatment, reutilization).

3.4. Land application

The longstanding practice consists of the disposal of CW on land (Jones et al., 1993; Lehrsch and Robbins, 1996; Lehrsch et al., 2008; Robbins and Lehrsch, 1992, 1998; Robbins et al., 1996; Sharratt et al., 1959, 1962; Watson et al., 1977). This practice is based on the potential fertilizer nature of CW. Thus, this by-product contains salts, organic matter and nutrients such as phosphorus, nitrogen, calcium, sodium, potassium, magnesium, chloride, etc.

Due to the presence of suspended solids and high salinity content, CW disposal might affect the physical and chemical structure of soils (Dragone et al., 2009; Saddoud et al., 2007). In the first case, soil acts as a filter and the solids remain on the soil surface (soil fouling). The solids accumulation might provoke the decrease of soil permeation and gas exchange. However, some researches claim that the majority of solids are sugars and proteins susceptible of biodegradation, improving soil aggregation (Kelling and Peterson, 1981). Salinity content (NaCl) decreases the availability of water for plants, affecting plant growth and fruit production. Additionally, the increase of conductivity destroys soil structure, reducing the aeration extent and water infiltration. Robbins and Lehrsch (1998) suggested that CW must be diluted 1:20 with clean water to obtain an acceptable irrigation water quality (40–60 kg ha^{-1} addition of total salt).

CW application on soils should consider some precautions. Hence, besides the solids and salt contents, the location of water sources should be contemplated to prevent groundwater contamination (Ben-Hassan and Ghaly, 1994; Ghaly and Singh, 1985; Robbins and Lehrsch, 1998).

Some studies have demonstrated that CW application on the recuperation of sodic soils (sodium percentage above 15%) can be efficient by lowering soil pH, SAR (sodium adsorption ratio), ESP (exchangeable sodium percentage) (Jones et al., 1993), and increasing soil flocculation (Robbins and Lehrsch, 1998). Additionally, an increase of crop production can be obtained. In any case, an excessive whey application can lead to a yield decrease (Peterson et al., 1979; Sharratt et al., 1962).

The fertilizing properties of CW have been demonstrated on acid soils in high to moderate rainfall areas and also, on calcareous soils with neutral to alkaline properties (pH = 7.6–8.8) under irrigation in an arid climate (Robbins and Lehrsch, 1998). Lehrsch et al. (2008) obtained an increased aggregation stability between 14 and 25% and a 75% reduction of sediment losses from the degraded calcareous soil in irrigation furrows. These authors stated that CW can improve the structure of eroded or non-sodic soils, with increased aggregate stability (Brown et al., 1998).

Organic matter of the CW is biodegraded to CO_2, organic acids and nitrates. Due to the increased Ca solubility, polysaccharides and other organic extracellular compounds can help to stabilize the aggregates formed (Allison, 1968). Nevertheless, some studies observed crop damage due to the rapid consumption of soil oxygen and rapid drop in the redox potential (−350 mV) (Sharratt et al., 1959).

Table 9
Comparison of the different treatment alternatives: affluent characterization, effectiveness, reactors, recoverable products, by-products and effluent characterization.

Treatment	Cheese whey type	Reactor types or chemical reagents	COD_i (kg m^{-3})	Removal (%)	Recoverable products	By-products	Effluent (kg m^{-3})
Biological							
Aerobic digestion	Raw, diluted	AS, JLMBR, NRBC	0.55–70	COD = 53–99	–	Excess biomass sludge Effluent	COD = 0.04–24.0
Anaerobic digestion	Raw, diluted, powder solution, pre-treated	AUFFLR, ASDFA, UASB, AUFFR, DUHR, TSUAD, ARBC, CP, ASBR, TSMAMD, UAF	0.5–79	COD = 36–99	Gas (53–79% of methane)	Excess biomass sludge Effluent	COD = 0.1–33
Ferm. to ethanol	Raw, pasteurized, UF permeate, powder solution, deproteinized	Aerated and no-aerated pilot-scale batch, batch, fed-batch, aerated or airlift continuous, PCBR, continuous	35–200 as sugar	Sugar = 33–100	Ethanol (2.1–81 kg m^{-3})	Excess biomass sludge Effluent	Sugar ≈ 0–48
Ferm. to hydrogen	Raw, diluted, permeate powder, powder solution	Batch, CSTR, UASB	10–89	Sugar = 86–97	Hydrogen (20–88%)	Excess biomass sludge Effluent	Sugar = 0.1–6.1 COD = 4–28
Ferm. to lactic acid	Raw, deproteinized, pasteurized, UF permeate, pre-treated UF permeate	CPTR, batch, fed-batch, static flasks	30–100 as sugar	Sugar = 34–100	Lactic acid (3.8–52 kg m^{-3})	Excess biomass sludge Effluent	Sugar = 0–32
MFC	No-sterilized and diluted, filter-sterilized and diluted, raw, raw and inoculated, heat treated and inoculated	Two-chamber mediator-less	0.35–96.5	COD = 5–100	Electricity (18.4–16700 mW m^{-2})	Excess biomass sludge Effluent	COD = 0.02–91.7
Physicochemical							
Precipitation	Raw	Polyacrylic acid, trichloroacetic acid	–	Proteins = 62–87	Proteins	Precipitate Supernatant	–
Coagulation–flocculation	Raw, deproteinized, pre-treated	Chitosan, chitosan complexes, alginate, chitosan gel	–	Turbidity = 32–95 Proteins = 62–85 Lactose = 4.5–9.1 Fats = 70–80	Proteins	Precipitate Supernatant	Lactose = 42
Electrochemical	Raw, powder deproteinized and diluted	Iron electrode	27.6	Proteins = 74 COD = 53 Turbidity = 100	Proteins	Precipitate Supernatant	COD = 13
MF	Raw, centrifuged	–	–	Fat = 99 Lactose = 6.5–19.5 Protein = 28–85	Protein concentrate	Concentrate Permeate	Lactose = 31–47 Protein = 2–6 Fats = 0.08–0.6
UF	Raw, centrifuged, clarified, centrifuged and UF permeate	–	100	Fat = 100 Lactose = 3.2–40 Protein = 56–81 COD = 43	Protein and lactose concentrates	Concentrate Permeate	Lactose = 20–56 Protein = 0.2–2.5 Fats = 0 COD = 54
NF	Raw, UF permeate	–	53–100	Lactose = 89–99.8 Protein = 87–100 COD = 74–98	Lactose and protein concentrates	Concentrate Permeate	–
RO	Raw, NF permeate, heated	–	44–100	Protein = 94–96 COD = 90–94	Protein and lactose concentrates	Concentrate Permeate	COD = 2.5–7

Other disadvantages of using CW as a fertilizer source are the cost of transporting a material that is 92–93 percent of water and the limitation of the seasonal application conditions (Robbins and Lehrsch, 1998; Zall, 1980).

4. Discussion and conclusion

The optimal treatment selection, in order to minimize the negative environmental impact of cheese whey becomes very difficult, principally, due to the complexity of the matrix studied. Thus, the optimal treatment line depends on the cheese whey quality and quantity, available technologies, local disposal standards imposed by Environmental Legislations and removal efficiency of the process(es) selected. Additionally, the economic value and costs associated to the post-treatment of the recoverable products, and the requirement of treatment/valorization/elimination of the by-products obtained are other parameters that must be considered in the treatment line. Table 9 summarizes the main treatment alternatives studied, by taking into account cheese whey type, reactors or reagents used, process effectiveness, recoverable products, by-products obtained and effluent characterization.

With the exception of the aerobic digestion, conventional and emerging technologies simultaneously look for the valorization and treatment. The sludge coming from the aerobic digestion, after stabilization, may be contemplated as a viable alternative fertilizer. In this context, it can be noted that all the treatment alternatives lead to by-products which have to be characterized, treated/valorized or ultimately eliminated. Thus, the excess of biomass, chemical precipitates and lactose/protein concentrates are formed in biological processes, precipitation/coagulation–flocculation/electrochemical processes and membrane technologies, respectively. Information on characterization, treatment, valorization or disposal of the chemical precipitates and of the sludge obtained in the biological processes is rather scarce. Nevertheless, several studies include protein and/or lactose concentrates obtained in the membrane technologies. Additionally, the potential valorization of chemical precipitates after coagulation–flocculation processes with iron and aluminum salts in the cheese whey wastewater treatment has also been reported (Rivas et al., 2010).

The main obstacles of biological treatments with valorization are connected to the achievement of optimum conditions to

maximize the production of methane, ethanol, lactic acid, hydrogen or electricity. Differences in organic load, pH, temperature, complexity of biological activity, microbial competition, etc., limit the application and selection of these processes.

Physicochemical treatments (precipitation, electrochemical and coagulation–flocculation principally with chitosan) generally produce clarified supernatants with low fat and protein content. Additionally, protein recovery close to 90% can be achieved. However, these processes partially remove the lactose content (the main responsible of organic matter contamination). Membrane processes have become a viable alternative, specially, nanofiltration and reverse osmosis by two main reasons: firstly, high contamination removal efficiency with COD eliminations between 74 and 98% and secondly, production of protein/lactose concentrates, with protein and lactose recovery within the range 87–100% and 89–100%, respectively. Unfortunately, due to economic reasons, these technologies are not recommended for small-medium cheese factories. The post-treatment of concentrates, membrane fouling and the pollutant permeate production constitute limiting factors.

Concerning the effluent characterization, the majority of processes studied are very efficient in the removal of COD, solids, nutrients, oils and fats and/or protein and lactose recovery. Nevertheless, in most cases, a final effluent that cannot be discharged into the environment is generated. The aforementioned effluent normally exceeds the legal limits imposed by European Environmental Legislations, not only by considering the organic matter load (COD and BOD), but also because of the nutrient content. This drawback is of special concern in sensitive areas, where the N and P can cause the eutrophication of surface waters. Only few study cases presented the effluent with COD values below the limit discharge and in these instances the initial substrate used was diluted to apply:

- aerobic digestion by activated sludge, with initial COD = 0.547 kg m^{-3} (Cordi et al., 2007);
- anaerobic digestion, with initial COD = 0.5–4.0 kg m^{-3} (Mockaitis et al., 2006);
- MFC technology, with initial COD = 0.35–2.7 kg m^{-3} (Stamatelatou et al., 2011).

For these reasons, innovative treatments are unavoidable and imperatives to deal with strength of raw cheese whey and with the effluents obtained that exceed the discharge limit. In this context, there are some studies with post-treatment of pre-treated CW by biological digestion. Ebrahimi et al. (2010) studied the sequence aerobic-anaerobic of raw CW with a total COD reduction above 97%. The effluent obtained presented a residual COD of 1.6–2.6 kg m^{-3}. A notable HRT reduction was achieved in the second step. The physicochemical treatments constitute a viable alternative to cope with the recalcitrant organic matter before or after the biological digestion(s). Other sequences used can be mentioned, namely:

- Fermentation to lactic acid + lime neutralization + anaerobic process (Gannoun et al., 2008);
- Ultrafiltration + fermentation to ethanol (Domingues et al., 1999; Dragone et al., 2009; Sansonetti et al., 2009);
- Membrane process + fermentation to hydrogen (Yang et al., 2007);
- Fermentation to hydrogen + anaerobic digestion (Venetsaneas et al., 2009);
- Fermentation to hydrogen + photo-fermentation (Azbar and Dokgoz, 2010);
- Ultrafiltration + fermentation to lactic acid (Vasala et al., 2005);
- Coagulation–flocculation with chitosan + coagulation–flocculation with chitosan (Casal et al., 2006);
- Ultrafiltration + ultrafiltration (Souza et al., 2010);
- Ultrafiltration + nanofiltration (Cuartas-Uribe et al., 2006, 2009; Suárez et al., 2006);
- Nanofiltration + reverse osmosis (Yorgun et al., 2008);
- Ultrafiltration + reverse osmosis (Giacomo et al., 1997).

Precipitation (with NaOH, lime and H_2SO_4) or coagulation–flocculation (with iron or aluminum salts) as pre-treatment followed by aerobic digestion can constitute a viable alternative to small-medium factories. This treatment line was tested to treat cheese whey wastewater (Rivas et al., 2010, 2011) and presented several advantages:

- pre-treatment cheap and easy to monitor;
- organic matter is partially removed in the pre-treatment;
- the pre-treatment is efficient in the removal of fats, suspended solids, organic nitrogen and phosphorous;
- reduction of the aerobic digestion time;
- elimination of organic matter close to 100% after aerobic digestion;
- sludge obtained with agronomic value.
- recalcitrant organic matter can be reduced by oxidation processes.

On the other hand, coagulation with $FeCl_3$ or precipitation with NaOH appear as an encouraging pre-treatments for fermentation to lactic acid, hydrogen or ethanol. In this case the low removal efficiency of lactose in the pre-treatment produces a rich and biodegradable effluent that can be used as substrate for lactic acid, hydrogen or ethanol productions. Additionally, the effluent coming from coagulation–flocculation (with chitosan or salts of iron or aluminum), precipitation (with NaOH) and electrochemical processes can be potential options for membrane technologies. In this case the fouling problems of membranes are minimized, since the turbidity depletion in the range of 75–100% has been reported in the above processes (Casal et al., 2006; Güven et al., 2008; Mukhopadhyay et al., 2003; Rivas et al., 2010, 2011).

Ultrafiltration (or microfiltration) + fermentation to lactic acid (or hydrogen or alcohol) and Ultrafiltration (or microfiltration) + anaerobic digestion are other promising alternative treatment lines that can be studied. The pre-treatment allows not only the protein recovery in about 80% but also the substrate formation with high lactose content that can be sent for a second valorization by biological process. Thus, different combinations of the technologies must be considered to provide multiple alternatives taking into account the technical and economic potential of each individual cheese factory. In this sense, a bibliographic survey in the subject of post-treatments indicates a lack of studies in this direction, constituting a real challenge in the complete management of cheese whey.

Acknowledgment

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (grant SFRH/BD/47559/2008), Portugal under the QREN-POPH with co-participation of the Fundo Social Europeu and national funds of the MCTES. The financial support of the Laboratory of Water Quality Control (IPBeja – Portugal) is also acknowledged.

References

Aeschlimann, A., von Stockar, U., 1990. The effect of yeast extract supplementation on the production of lactic acid from whey permeate by *Lactobacillus helveticus*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 32 (4), 398–402.

Alkhatim, H.S., Alcaina, M.I., Soriano, E., Iborra, M.I., Lora, J., Arnal, J., 1998. "Poster: treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. Desalination 119 (1–3), 177–183.

Allison, F.E., 1968. Soil aggregation-some facts and fallacies as seen by a microbiologist. Soil Sci. 106 (2), 136–143.

Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Bebelis, S., Lyberatos, G., 2010. Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell. Biochem. Eng. J. 50 (1–2), 10–15.

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Prog. Energy Combust. Sci. 34 (6), 755–781.

Arasaratnam, V., Senthuran, A., Balasubramaniam, K., 1996. Supplementation of whey with glucose and different nitrogen sources for lactic acid production by *Lactobacillus delbrueckii*. Enzyme Microb. Technol. 19 (7), 482–486.

Axelsson, A., Nilsson, M., Zacchi, G., Hahn-Hägerdal, B., 1991. Performance of batch and continuous reactors with coimmobilized yeast and β-galactosidase. J. Chem. Technol. Biotechnol. 52 (2), 227–241.

Azbar, N., Dokgoz, F.T.Ç., 2010. The effect of dilution and L-malic acid addition on bio-hydrogen production with *Rhodopseudomonas palustris* from effluent of an acidogenic anaerobic reactor. Int. J. Hydrogen Energy 35 (10), 5028–5033.

Azbar, N., Dokgöz, F.T.Ç, Keskin, T., Korkmaz, K.S., Syed, H.M., 2009. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. Int. J. Hydrogen Energy 34 (17), 7441–7447.

Backus, B.D., Clanton, C.J., Goodrich, P.R., Morris, H.A., 1988. Carbon-to-nitrogen ratio and hydraulic retention time effect on the anaerobic digestion of cheese whey. Trans. ASABE 31 (4), 1274–1282.

Barford, J.P., Cail, R.G., Callander, I.J., Floyd, E.J., 1986. Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. Biotechnol. Bioeng. 28 (11), 1601–1607.

Ben-Hassan, R.M., Ghaly, A.E., 1994. Continuous propagation of *Kluyveromyces fragilis* in cheese whey for pollution potential reduction. Appl. Biochem. Biotechnol. 47 (1), 89–105.

Berruga, M.I., Jaspe, A., SanJose, C., 1997. Selection of yeast strains for lactose hydrolysis in dairy effluents. Int. Biodeterior. Biodegrad. 40 (2–4), 119–123.

Blonskaja, V., Vaalu, T., 2006. Investigation of different schemes for anaerobic treatment of food industry wastes in Estonia. Proc. Est. Acad. Sci. 55 (1), 14–28.

Bloor, J.C., Anderson, G.K., Willey, A.R., 1995. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. Water Res. 29 (5), 1217–1223.

Bough, W.A., Landes, D.R., 1976. Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. J. Dairy Sci. 59 (11), 1874–1880.

Brown, M.J., Robbins, C.W., Freeborn, L.L., 1998. Combining cottage cheese whey and straw reduces erosion while increasing infiltration in furrow irrigation. J. Soil Water Conserv. 53 (2), 152–156.

Browne, H.H., 1941. Ethyl alcohol from fermentation of lactose in whey. Chem. Eng. News 19 (22), 1272–1273.

Casal, E., Montilla, A., Moreno, F.J., Olano, A., Corzo, N., 2006. Use of chitosan for Selective removal of β-Lactoglobulin from whey. J. Dairy Sci. 89 (5), 1384–1389.

Castelló, E., Santos, C.G., Iglesias, T., Paulino, G., Wenzel, J., Borzacconi, L., Etchebehere, C., 2009. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance. Int. J. Hydrogen Energy 34 (14), 5674–5682.

Champagne, C.P., Goulet, J., 1988. Growth of baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) in lactose-hydrolyzed cheese-whey ultrafiltrate. Can. I. Food Sc. Tech. J. 21 (5), 545–548.

Chong, M.-L., Sabaratnam, V., Shirai, Y., Hassan, M.A., 2009. Review: biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation. Int. J. Hydrogen Energy 34 (8), 3277–3287.

Cordi, L., Almeida, E.S., Assalin, M.R., Duran, N., 2007. Intumescimento Filamentoso no Processo de Lodos Ativados Aplicado ao Tratamento de Soro de Queijo: Caracterização e Uso de Floculantes para melhorar a Sedimentabilidade. Engenharia Ambiental-Espírito Santo do Pinhal 4 (2), 26–37.

Cuartas-Uribe, B., Alcaina-Miranda, M.I., Soriano-Costa, E., Bes-Piá, A., 2006. Comparison of two nanofiltration membranes NF200 and Ds-5 DL to demineralize whey. Desalination 199 (1–3), 43–45.

Cuartas-Uribe, B., Alcaina-Miranda, M.I., Soriano-Costa, E., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, M.I., Lora-García, J., 2009. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. Desalination 241 (1–3), 244–255.

Davila-Vazquez, G., Alatriste-Mondragón, F., León-Rodríguez, A., Razo-Flores, E., 2008. Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: influence of initial substrate concentration and pH. Int. J. Hydrogen Energy 33 (19), 4989–4997.

Davila-Vazquez, G., Cota-Navarro, C.B., Rosales-Colunga, L.M., León-Rodríguez, A., Razo-Flores, E., 2009. Continuous biohydrogen production using cheese whey: improving the hydrogen production rate. Int. J. Hydrogen Energy 34 (10), 4296–4304.

De Wit, J.N., 2001. Lecturer's Handbook on Whey and Whey Products, first ed. European Whey Products Association, Brussels: Belgium.

Dilek, F.B., Anderson, G.K., Bloor, J., 1996. Investigation into the microbiology of a high rate jet-loop activated sludge reactor treating brewery wastewater. Water Res. 34 (5–6), 107–112.

Domingues, L., Lima, N., Teixeira, J.A., 1999. Novas Metodologias para a Fermentação Alcoólica do Soro de Queijo. In: Actas da 6.a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, vol. 3. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal. 271–280.

Donkin, M.J., 1997. Bulking in aerobic biological systems treating dairy processing wastewaters. Int. J. Dairy Technol. 50 (2), 67–72.

Dragone, G., Mussatto, S.I., Oliveira, J.M., Teixeira, J.A., 2009. Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. Food Chem. 112 (4), 929–935.

Dragone, G., Mussatto, S.I., Silva, J.B.A., Teixeira, J.A., 2011. Optimal fermentation conditions for maximizing the ethanol production by *Kluyveromyces fragilis* from cheese whey powder. Biomass Bioenerg. 35 (5), 1977–1982.

Ebrahimi, A., Najafpour, G.D., Mohammadi, M., Hashemiyeh, B., 2010. Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor following a three-stage RBC. Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 16 (2), 175–182.

Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N., 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. Waste Manage. 21 (7), 643–650.

Fang, H.H.P., Liu, H., 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. Bioresour. Technol. 82 (1), 87–93.

Farizoglu, B., Keskinler, B., 2006. Sludge characteristics and effect of crossflow membrane filtration on membrane fouling in a jet loop membrane bioreactor (JLMBR). J. Membr. Sci. 279 (1–2), 578–587.

Farizoglu, B., Keskinler, B., Yildiz, E., Nuhoglu, A., 2004. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. Process Biochem. 39 (12), 2283–2291.

Farizoglu, B., Keskinler, B., Yildiz, E., Nuhoglu, A., 2007. Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR). J. Hazard. Mater. 146 (1–2), 399–407.

Fauquant, J., Vieco, E., Brule, G., Maubois, J.L., 1985. Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matiere grasse résiduelle. Le lait 65 (647–648), 1–20.

Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G.-H., Hintz, W., Almadidy, A., 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. J. Biotechnol. 120 (4), 402–409.

Frigon, J.-C., Breton, J., Bruneau, T., Moletta, R., Guiot, S.R., 2009. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. Bioresour. Technol. 100 (18), 4156–4163.

Gannoun, H., Khelifi, E., Bouallagui, H., Touhami, Y., Hamdi, M., 2008. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. Bioresour. Technol. 99 (14), 6105–6111.

García Bilbao, J.L., 1981. Aprovechamiento de suero de leche desproteinizado y de materiales nitrogenados de desecho por algunas levaduras. Alimentaria 119, 65–69.

Gekas, V., López-Leiva, M., 1985. Hydrolysis of lactose: a literature review. Process Biochem. 20 (1), 2–12.

Ghaly, A.E., El-Taweel, A.A., 1995. Effect of nutrient supplements addition on ethanol production from cheese whey using *Candida pseudotropicalis* under batch condition. Appl. Biochem. Biotechnol. 53 (2), 107–131.

Ghaly, A.E., El-Taweel, A.A., 1997. Kinetic modelling of continuous production of ethanol from cheese whey. Biomass Bioenerg. 12 (6), 461–472.

Ghaly, A.E., Kamal, M.A., 2004. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. Water Res. 38 (3), 631–644.

Ghaly, A.E., Singh, R.K., 1985. Land application of cheese whey. In: Proc. the 5th Intl. Symp. on Agricultural Wastes. American Society of Agricultural Engineers, Michigan, Chicago, United States of America, pp. 546–553.

Ghaly, A.E., 1996. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. Bioresour. Technol. 58 (1), 61–72.

Giacomo, G. Di, Del Re, G., Spera, D., 1997. Milk whey treatment with recovery of valuable products. Desalination 108 (1–3), 273–276.

González, M.I., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R., 2007. Economic evaluation of an integrated process for lactic acid production from ultrafiltered whey. J. Food Eng. 80 (2), 553–561.

Guimarães, P.M.R., François, J., Parrou, J.L., Teixeira, J.A., Domingues, L., 2008. Adaptive evolution of a lactose-consuming *Saccharomyces cerevisiae* recombinant. Appl. Environ. Microbiol. 74 (6), 1748–1756.

Guimarães, P.M.R., Teixeira, J.A., Domingues, L., 2010. Research review paper: fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey. Biotechnol. Adv. 28 (3), 375–384.

Güven, G., Perendeci, A., Tanyolac, A., 2008. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology. J. Hazard. Mater. 157 (1), 69–78.

Guy, E.J., Bingham, E.W., 1978. Properties of β-galactosidase of *Saccharomyces lactis* in milk and milk products. J. Dairy Sci. 61 (2), 147–151.

Izaguirre, M.E., Castillo, F.J., 1982. Selection of lactose-fermenting yeast for ethanol production from whey. Biotechnol. Lett. 4 (4), 257–262.

Janczukowicz, W., Zieliński, M., Dębowski, M., 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. Bioresour. Technol. 99 (10), 4199–4205.

Janson, H.V., Lewis, M.J., 1994. Electrochemical coagulation of whey protein. Int. J. Dairy Technol. 47 (3), 87–90.

Jones, S.B., Robbins, C.W., Hansen, C.L., 1993. Sodic soil reclamation using cottage cheese (acid) whey. Arid Soil Res. Rehab. 7 (1), 51–61.
Joshi, M.S., Gowda, L.R., Bhat, S.G., 1987. Permeabilization of yeast cells (*Kluyveromyces fragilis*) to lactose by cetyltrimethylammonium bromide. Biotechnol. Lett. 9 (8), 549–554.
Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. Bioresour. Technol. 60 (1), 59–65.
Kapdan, I.K., Kargi, F., 2006. Review: bio-hydrogen production from waste materials. Enzyme Microb. Technol. 38 (5), 569–582.
Kargi, F., Ozmihci, S., 2006. Utilization of cheese whey powder (CWP) for ethanol fermentations: effects of operating parameters. Enzyme Microb. Technol. 38 (5), 711–718.
Kassongo, J., Togo, C.A., 2010. Full length research paper: the potential of whey in driving microbial fuel cells: a dual prospect of energy recovery and remediation. Afr. J. Biotechnol. 9 (46), 7885–7890.
Ke, S., Shi, Z., Fang, H.H.P., 2005. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. Int. J. Environ. Pollut. 23 (1), 65–80.
Kelling, K.A., Peterson, A.E., 1981. Using Whey on Agricultural Land: a Disposal Alternative. Cooperative Extension Programs, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin. Serial No. A3098.
Kisaalita, W.S., Lo, K.V., Pinder, K.L., 1990. Influence of whey protein on continuous acidogenic degradation of lactose. Biotechnol. Bioeng. 36 (6), 642–646.
Kosaric, N., Asher, Y.J., 1985. The utilization of cheese whey and its components. Adv. Biochem. Eng./Biotechnol. 32, 25–60.
Kosikowski, F.V., Wierzbicki, L.E., 1973. Research-article: lactose hydrolysis of raw and pasteurized milks by *Saccharomyces lactis* lactase. J. Dairy Sci. 56 (1), 146–148.
Kosikowski, F.V., 1979. Whey utilization and whey products. J. Dairy Sci. 62, 1149–1160.
Kotay, S.M., Das, D., 2008. Biohydrogen as a renewable energy resource–prospects and potentials. Int. J. Hydrogen Energy 33 (1), 258–263.
Kotoupas, A., Rigas, F., Chalaris, M., 2007. Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater. Desalination 213 (1–3), 238–252.
Kourkoutas, Y., Dimitropoulou, S., Kanellaki, M., Marchant, R., Nigam, P., Banat, I.M., Koutinas, A.A., 2002. High-temperature alcoholic fermentation of whey using *Kluyveromyces marxianus* IMB3 yeast immobilized on delignified cellulosic material. Bioresour. Technol. 82 (2), 177–181.
Krischke, W., Schröder, M., Trösch, W., 1991. Continuous production of L-lactic acid from whey permeate by immobilized *Lactobacillus casei* subsp. *casei*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 34 (5), 573–578.
Kulozik, U., Wilde, J., 1999. Rapid lactic acid production at high cell concentrations in whey ultrafiltrate by *Lactobacillus helveticus*. Enzyme Microb. Technol. 24 (5–6), 297–302.
Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D., 2010. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: parametric and disposal studies. Water Res. 44 (20), 5867–5874.
Lay, J.-J., Lee, Y.-J., Noike, T., 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. Water Res. 33 (11), 2579–2586.
Lee, H., Song, M., Yu, Y., Hwang, S., 2003. Production of *Ganoderma lucidum* mycelium using cheese whey as an alternative substrate: response surface analysis and biokinetics. Biochem. Eng. J. 15 (2), 93–99.
Lehrsch, G.A., Robbins, C.W., 1996. Cheese whey effects on surface soil hydraulic properties. Soil Use Manag. 12 (4), 205–208.
Lehrsch, G.A., Robbins, C.W., Brown, M.J., 2008. Whey utilization in furrow irrigation: effects on aggregate stability and erosion. Bioresour. Technol. 99 (17), 8458–8463.
Li, Q., Su, H., Tan, T., 2008. Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO_2 adsorbent and its multi-functional performances. Biochem. Eng. J. 38 (2), 212–218.
Malaspina, F., Cellamare, C.M., Stante, L., Tilche, A., 1996. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. Bioresour. Technol. 55 (2), 131–139.
Mawson, A.J., 1994. Bioconversions for whey utilization and waste abatement. Bioresour. Technol. 47 (3), 195–203.
Minhalma, M., Magueijo, V., Queiroz, D.P., Pinho, M.N., 2007. Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery. J. Environ. Manage. 82 (2), 200–206.
Mišún, D., Čurda, L., Jelen, P., 2008. Batch and continuous hydrolysis of ovine whey proteins. Small Ruminant Res. 79 (1), 51–56.
Mockaitis, G., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., Foresti, E., 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. J. Environ. Manage. 79 (2), 198–206.
Morr, C.V., Barrantes, L., 1998. Lactose-hydrolysed cottage cheese whey nanofiltration retentate in ice cream. Milchwissenschaft 53 (10), 568–572.
Morr, C.V., Ha, E.Y., 1993. Critical review: whey protein concentrates and isolates: processing and functional properties. Food Sci. Nutr. 33 (6), 431–476.
Mostafa, N.A., 1996. Production of lactic acid from whey with agar immobilized cells in a continuous packed tubular reactor. Energy Convers. Manage. 37 (3), 253–260.
Moulin, G., Galzy, P., 1984. Whey, a potential substrate for biotechnology. Biotechnol. Genet. Eng. 1, 347–374.
Muangrat, R., Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2011. Short Communication: alkaline subcritical water gasification of dairy industry waste (Whey). Bioresour. Technol. 102 (10), 6331–6335.
Mukhopadhyay, R., Talukdar, D., Chatterjee, B.P., Guha, A.K., 2003. Whey processing with chitosan and isolation of lactose. Process Biochem. 39 (3), 381–385.
Ozmihci, S., Kargi, F., 2007a. Effects of feed sugar concentration on continuous ethanol fermentation of cheese whey powder solution (CWP). Enzyme Microb. Technol. 41 (6–7), 876–880.
Ozmihci, S., Kargi, F., 2007b. Ethanol fermentation of cheese whey powder solution by repeated fed-batch operation. Enzyme Microb. Technol. 41 (1–2), 169–174.
Ozmihci, S., Kargi, F., 2008. Ethanol production from cheese whey powder solution in a packed column bioreactor at different hydraulic residence times. Biochem. Eng. J. 42 (2), 180–185.
Panesar, P.S., Kennedy, J.F., Gandhi, D.N., Bunko, K., 2007. Bioutilisation of whey for lactic acid production. Food Chem. 105 (1), 1–14.
Patel, C., Madamwar, D., 1997. Biomethanation of salty cheese whey using an anaerobic rotating biological contact reactor. J. Ferment. Bioeng. 83 (5), 502–504.
Patel, P., Desai, M., Madamwar, D., 1995. Biomethanation of cheese whey using anaerobic upflow fixed film reactor. J. Ferment. Bioeng. 79 (4), 398–399.
Pattnaik, R., Yost, R.S., Porter, G., Masunaga, T., Attanandana, T., 2007. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. Ecol. Eng. 32 (1), 1–10.
Pauli, T., Fitzpatrick, J.J., 2002. Malt combing nuts as a nutrient supplement to whey permeate for producing lactic by fermentation with *Lactobacillus casei*. Process Biochem. 38 (1), 1–6.
Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment. Water Sci. Technol. 24 (8), 35–59.
Pereira, C.D., Diaz, O., Cobos, A., 2002. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. Int. Dairy J. 12 (9), 773–783.
Perle, M., Kimchie, S., Shelef, G., 1995. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. Water Res. 29 (6), 1549–1554.
Pescuma, M., Hébert, E.M., Mozzi, F., Valdez, G.F., 2008. Whey fermentation by thermophilic lactic acid bacteria: evolution of carbohydrates and protein content. Food Microbiol. 25 (3), 442–451.
Peterson, A.E., Walker, W.G., Watson, K.S., 1979. Effect of whey applications on chemical properties of soils and crops. J. Agric. Food Chem. 27 (4), 654–658.
Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusébio, A., Federici, F., 2002. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet loop activated sludge reactor. Process Biochem. 37 (8), 821–829.
Petruy, R., Lettinga, G., 1997. Digestion of a milk-fat emulsion. Bioresour. Technol. 61 (2), 141–149.
Plessas, S., Bosnea, L., Psarianos, C., Koutinas, A.A., Marchant, R., Banat, I.M., 2008. Short communication: lactic acid production by mixed cultures of *Kluyveromyces marxianus*, *Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus* and *Lactobacillus helveticus*. Bioresour. Technol. 99 (13), 5951–5955.
Qureshi, N., Manderson, G.J., 1995. Bioconversion of renewable resources into ethanol: an economic evaluation of selected hydrolysis, fermentation and membrane technologies. Energ. Source 17 (2), 241–265.
Rachinski, S., Carubelli, A., Mangoni, A.P., Mangrich, A.S., 2010. Revisão: Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: uma perspectiva de futuro. Quim. Nova 33 (8), 1773–1778.
Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N., 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renewable Sustainable Energy Rev. 4 (2), 135–156.
Re, G.D., Di Giacomo, G., Aloisio, L., Terreri, M., 1998. RO treatment of waste waters from dairy industry. Desalination 119 (1–3), 205–206.
Rektor, A., Vatai, G., 2004. Membrane filtration of Mozzarella whey. Desalination 162 (1–3), 279–286.
Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., Beltrán, F., 2010. Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation–flocculation and aerobic biodegradation. J. Agric. Food Chem. 58 (13), 7871–7877.
Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., 2011. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. J. Agric. Food Chem. 59 (6), 2511–2517.
Robbins, C.W., Lehrsch, G.A., 1992. Effects of acidic cottage cheese whey on chemical and physical properties of a sodic soil. Arid Soil Res. Rehab. 6 (2), 127–134.
Robbins, C.W., Lehrsch, G.A., 1998. Cheese whey as a soil conditioner. In: Wallace, A., Terry, R.E. (Eds.), Handbook of Soil Conditioners: Substances that Enhance the Physical Properties of Soil. Marcel Dekker Inc., New York, United States of America, pp. 167–186.
Robbins, C.W., Hansen, C.L., Roginske, M.F., Sorensen, D.L., 1996. Extractable potassium and soluble calcium, magnesium, sodium and potassium in two whey-treated calcareous soils. J. Environ. Qual. 25 (4), 791–795.
Rogosa, M., Browne, H.H., Whittier, E.O., 1947. Ethyl alcohol from whey. J. Dairy Sci. 30 (4), 263–269.
Rosales-Colunga, L.M., Razo-Flores, E., Ordoñez, L.G., Alatriste-Mondragón, F., León-Rodríguez, A., 2010. Hydrogen production by *Escherichia coli* ΔhycA ΔlacI using cheese whey as substrate. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2), 491–499.
Roukas, T., Kotzekidou, P., 1991. Production of lactic acid from deproteinized whey by coimmobilized Lactobacillus casei and *Lactococcus lactis* cells. Enzyme Microb. Technol. 13 (1), 33–38.

Roukas, T., Kotzekidou, P., 1998. Lactic acid production from deproteinized whey by mixed cultures of free and coimmobilized *Lactobacillus casei* and *Lactococcus lactis* cells using fedbatch culture. Enzyme Microb. Technol. 22 (3), 199–204.

Roy, D., Goulet, J., LeDuy, A., 1986. Batch fermentation of whey ultrafiltrate by *Lactobacillus helveticus* for lactic acid production. Appl. Microbiol. Biotechnol. 24 (3), 206–213.

Saddoud, A., Hassaïri, I., Sayadi, S., 2007. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. Bioresour. Technol. 98 (11), 2102–2108.

Sansonetti, S., Curcio, S., Calabrò, V., Iorio, G., 2009. Bio-ethanol production by fermentation of ricotta cheese whey as an effective alternative non-vegetable source. Biomass Bioenerg. 33 (12), 1687–1692.

Savant, V.D., Torres, J.A., 2000. Chitosan-based coagulating agents for treatment of cheddar cheese whey. Biotechnol. Progr. 16 (6), 1091–1097.

Schepers, A.W., Thibault, J., Lacroix, C., 2006. Continuous lactic acid production in whey permeate/yeast extract medium with immobilized *Lactobacillus helveticus* in a two-stage process: model and experiments. Enzyme Microb. Technol. 38 (3–4), 324–337.

Sharratt, W.J., Peterson, A.E., Calbert, H.E., 1959. Research-article: whey as a source of plant nutrients and its effect on the soil. J. Dairy Sci. 42 (7), 1126–1131.

Sharratt, W.J., Peterson, A.E., Calbert, H.E., 1962. Effect of whey on soil and plant growth. Agron. J. 54 (4), 359–361.

Shi, L., Zhao, Y., Zhang, X., Su, H., Tan, T., 2008. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano-TiO_2 composite emulsion. Korean J. Chem. Eng. 25 (6), 1434–1438.

Silva, E.M., Yang, S.-T., 1995. Regular paper: kinetics and stability of a fibrous-bed bioreactor for continuous production of lactic acid from unsupplemented acid whey. J. Biotechnol. 41 (1), 59–70.

Silva, A.C., Guimarães, P.M.R., Teixeira, J.A., Domingues, L., 2010. Fermentation of deproteinized cheese whey powder solutions to ethanol by engineered *Saccharomyces cerevisiae*: effect of supplementation with corn steep liquor and repeated-batch operation with biomass recycling by flocculation. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 37 (9), 973–982.

Siso, M.I.G., 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresour. Technol. 57 (1), 1–11.

Souza, R.R., Bergamasco, R., Costa, S.C., Feng, X., Faria, S.H.B., Gimenes, M.L., 2010. Recovery and purification of lactose from whey. Chem. Eng. Process. 49 (11), 1137–1143.

Stamatelatou, K., Antonopoulou, G., Tremouli, A., Lyberatos, G., 2011. Production of gaseous biofuels and electricity from cheese whey. Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2), 639–644.

Staniszewski, M., Kujawski, W., Lewandowska, M., 2009. Semi-continuous ethanol production in bioreactor from whey with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product–Kinetic model predictions considering glucose repression. J. Food Eng. 91 (2), 240–249.

Sternberg, M., Chiang, J.P., Eberts, N.J., 1975. Cheese whey proteins isolated with polyacrylic acid. J. Dairy Sci. 59 (6), 1042–1050.

Su, H., Wang, Z., Tan, T., 2003. Adsorption of Ni^{2+} on the surface of molecularly imprinted adsorbent from *Penicillium chysogenum* mycelium. Biotechnol. Lett. 25 (12), 949–953.

Su, H., Wang, Z., Tan, T., 2005. Preparation of a surface molecular-imprinted adsorbent for Ni^{2+} based on *Penicillium chrysogenum*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (4), 439–444.

Su, H., Zhao, Y., Li, J., Tan, T., 2006. Short communication: biosorption of Ni^{2+} by the surface molecular imprinting adsorbent. Process Biochem. 41 (6), 1422–1426.

Suárez, E., Lobo, A., Álvarez, S., Riera, F.A., Álvarez, R., 2006. Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale. Desalination 198 (1–3), 274–281.

Tan, T.W., He, X.J., Du, W.X., 2001. Adsorption behaviour of metal ions on imprinted chitosan adsorbent. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76 (2), 191–195.

Tango, M.S.A., Ghaly, A.E., 1999. Effect of temperature on lactic acid production from cheese whey using *Lactobacillus helveticus* under batch conditions. Biomass Bioenerg. 16 (1), 61–78.

Tejayadi, S., Cheryan, M., 1995. Original paper: lactic acid from cheese whey permeate. Productivity and economics of a continuous membrane bioreactor. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43 (2), 242–248.

Vasala, A., Panula, J., Neubauer, P., 2005. Efficient lactic acid production from high salt containing dairy by-products by *Lactobacillus salivarius ssp. salicinius* with pre-treatment by proteolytic microorganisms. J. Biotechnol. 117 (4), 421–431.

Venetsaneas, N., Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Kornaros, M., Lyberatos, G., 2009. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. Bioresour. Technol. 100 (15), 3713–3717.

Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R., Lema, J.M., 2000. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. Bioresour. Technol. 74 (3), 231–239.

Vogelpohl, A., 2000. Wastewater treatment by the HCR-process. Acta Biotechnol. 20 (2), 119–128.

Watson, K.S., Peterson, A.E., Powell, R.D., 1977. Benefits of spreading whey on agricultural land. J. Water Pollut. Control Fed. 49 (1), 24–34.

Wildenauer, F.X., Winter, J., 1985. Anaerobic digestion of high-strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed film loop reactor. Appl. Microbiol. Biotechnol. 22 (5), 367–372.

Yan, J.Q., Lo, K.V., Liao, P.H., 1989. Anaerobic digestion of cheese whey using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. Biol. Waste. 27 (4), 289–305.

Yan, J.Q., Lo, K.V., Pinder, K.L., 1993. Instability caused by high strength of cheese whey in a UASB reactor. Biotechnol. Bioeng. 41 (7), 700–706.

Yang, P., Zhang, R., McGarvey, J.A., Benemann, J.R., 2007. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. Int. J. Hydrogen Energy 32 (18), 4761–4771.

Yorgun, M.S., Balcioglu, I.A., Saygin, O., 2008. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. Desalination 229 (1–3), 204–216.

Zafar, S., Owais, M., 2006. Short communication: Ethanol production from crude whey by *Kluyveromyces marxianus*. Biochem. Eng. J. 27 (3), 295–298.

Zall, R.R., 1980. Cost effective disposal of whey. Dairy Indus. Int. 45 (4), 30–39.

Zhang, T., Liu, H., Fang, H.H.P., 2003. Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. J. Environ. Manage. 69 (2), 149–156.

2.2.6. Água residual proveniente da indústria do queijo

ARTIGO 2. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment

2.2.6.1. Resumo

a) Soro de queijo, segundo soro de queijo e água residual proveniente da indústria do queijo são os efluentes resultantes do fabrico de queijo. Estes efluentes apresentam, geralmente, um nível de contaminação superior aos outros efluentes da indústria de lacticínios, os quais apresentam teor de matéria orgânica, monitorizada por CQO, inferior a 15 kg m^{-3}. A complexidade dos efluentes resultantes do fabrico de queijo torna a sua gestão difícil, por isso a importância de conhecer a composição química característica de cada efluente resultante do fabrico de queijo.

O segundo soro de queijo apresenta cerca de 60% da matéria seca do soro de queijo, assim a CQO pode atingir valores até 80 kg m^{-3}. De forma semelhante, a contaminação inorgânica, avaliada pela salinidade, pode atingir valores no intervalo de 7 – 23 dS m^{-1}, resultante da segunda adição de sais no processo de fabrico (cloreto de cálcio na produção de requeijão). A lactose (50 kg m^{-3}), tal como no caso do soro de queijo, constitui a principal responsável pelo teor de matéria orgânica (70%). Além disso, os teores de proteínas (0,5 – 8,0 kg m^{-3}), sólidos totais (6,8 kg m^{-3}) e azoto total (2 kg m^{-3}) apresentam também valores semelhantes aos observados no soro de queijo. Contudo, as concentrações de CQO (60 – 80 kg m^{-3}), CBO (30 kg m^{-3}), gorduras (0,5 – 8,0 kg m^{-3}) e SS (8,0 kg m^{-3}) são normalmente inferiores às observadas no soro de queijo. Este facto resulta da segunda coagulação realizada no fabrico de requeijão por aquecimento do soro de queijo a uma temperatura de aproximadamente 100 ºC, com formação de aglomerados que aprisionam SS, proteínas e gorduras.

No que diz respeito à ARIQ, usualmente, apresenta um nível de contaminação inferior ao soro de queijo e ao segundo soro de queijo. Adicionalmente, a sua composição e o volume produzido são bastante variáveis devido à possibilidade da recuperação de soro de queijo e/ou segundo soro de queijo, tipo e volume de leite utilizado, metodologia utilizada e consciência ambiental (Figura 13).

Figura 13. *Fossa séptica de águas residuais provenientes da indústria do queijo e requeijão produzidos a partir de leite de ovelha e vaca (Costa, 2011).*

O fluxo máximo de ARIQ pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$V_{CWW} = V_{H_2O}consumida + nV_{CW} \quad (\mathbf{1}), \text{ onde:}$$

V_{CWW} – volume de ARIQ produzido durante o processo de fabrico do queijo;
V_{H2O}consumida – volume de água consumida durante o processo de fabrico do queijo;
n – coeficiente de soro de queijo não valorizado, e
V_{CW} – volume de soro de queijo produzido durante o processo de fabrico do queijo.

A ARIQ também apresenta propriedades ácidas e salinas, como o soro de queijo e segundo soro de queijo. Contudo, tem-se observado a existência de ARIQ com propriedades básicas devido à utilização de reagentes químicos básicos durante a operação de lavagem das instalações. A variabilidade das suas características também é demonstrada na carga orgânica, com valores no intervalo compreendido entre 0,8 – 77,0 e 0,6 – 16,0 kg m^{-3} para a CQO e para a CBO, respetivamente. Além disso, apresenta elevada biodegradabilidade (CBO_5/CQO = 0,46 – 0,80) e altos teores de lactose, proteínas e gorduras que podem atingir valores de 45, 34 e 6 kg m^{-3}, respetivamente. A salinidade deve-se, principalmente, aos elevados teores de cloreto e sódio.

b) Tratamentos convencionais da água residual proveniente da indústria do queijo

b.1.) Tratamento biológico

Digestão anaeróbia. Alguns autores consideram a digestão anaeróbia como o único método viável para o tratamento de ARIQ. Assim, vários estudos aplicaram a digestão anaeróbia em ARIQ bruta e diluída (Figura 14) recorrendo ao reator *UASB*, com eficiências de remoção de matéria orgânica superiores a 80%. Contudo, o efluente obtido apresenta valor de CQO (0,2 – 11,4 kg m^{-3}) acima do valor limite de emissão imposto pela legislação ambiental. Por outro lado, o tempo de retenção hidráulica constitui também um fator limitante, que pode variar desde 2 a 13 dias. O reator *CSTR* constitui uma opção viável na degradação de matéria orgânica das ARIQ para valores de CQO superiores a 40 – 42 kg m^{-3} (Gavala *et al.*, 1999), comparativamente ao reator *UASB.* De forma similar ao soro de queijo, a degradação anaeróbia de ARIQ também apresenta um funcionamento instável do reator devido à baixa alcalinidade, acumulação de ácidos gordos voláteis, dificuldade de formação de lama com características sedimentáveis, etc.

Figura 14. *Descarga direta de ARIQ diluídas com efluentes urbanos em linhas de água (Costa, 2011).*

Digestão aeróbia. Alguns estudos têm sido desenvolvidos com degradação biológica aeróbia de ARIQ bruta, sendo a eficiência de remoção de CQO na maioria das situações superior a 90%. Todavia, o elevado tempo de retenção hidráulica (8 dias), as limitações na transferência de oxigénio e um valor de CQO no efluente obtido superior ao valor limite de emissão limitam a aplicabilidade prática da digestão aeróbia. A sequência de tratamento composta por digestão anaeróbia + digestão aeróbia constitui uma alternativa promissora com eficiências de remoção de CBO_5 de aproximadamente 99% (Fang, 1991). Consequentemente, conduz à produção de um efluente de acordo com a legislação ambiental.

b.2.) Tratamento físico-químico

Processos de oxidação. Estes processos apresentam-se como uma alternativa aos métodos de tratamento biológico. No entanto, não constituem uma técnica eficaz para o tratamento de ARIQ brutas devido à elevada carga orgânica. Por outro lado, a aplicação do processo *Fenton*, ozono, ozono/peróxido de hidrogénio e ozono/catalisadores, após degradação biológica aeróbia, apresentou uma eficiência de remoção de matéria orgânica considerável (CQO = 63 – 100%). Consequentemente, foi possível a obtenção de um efluente com CQO abaixo do valor limite de emissão para as seguintes linhas de tratamento: degradação biológica aeróbia + *Fenton* e degradação biológica aeróbia + ozono/peróxido de hidrogénio (Martins *et al*., 2010; Martins e Quinta-Ferreira, 2010).

b.3.) Zonas húmidas artificiais (ZHA)

A tecnologia de zonas húmidas artificiais utiliza plantas e comunidades de microrganismos da rizosfera para eliminar a contaminação orgânica e inorgânica, com reduzidos custos de construção e de operação (Figura 15). Contudo, a elevada carga orgânica, as gorduras e os sólidos em suspensão limitam a aplicação desta tecnologia em ARIQ brutas, sendo necessário a diluição ou a aplicação de um pré-tratamento. A aplicação de zonas húmidas artificiais em águas residuais de lacticínios (sem diluição) permite remoção de CQO em cerca de 80%. Contudo, uma eficiência de remoção de 94% pode ser alcançada por aplicação de um pré-tratamento de biodegradação anaeróbia (Travis *et al*., 2012). Independentemente da situação, o efluente obtido não apresenta características compatíveis com a descarga direta no meio hídrico. A reutilização agrícola do efluente tratado através de zonas húmidas artificiais pode constituir uma alternativa viável.

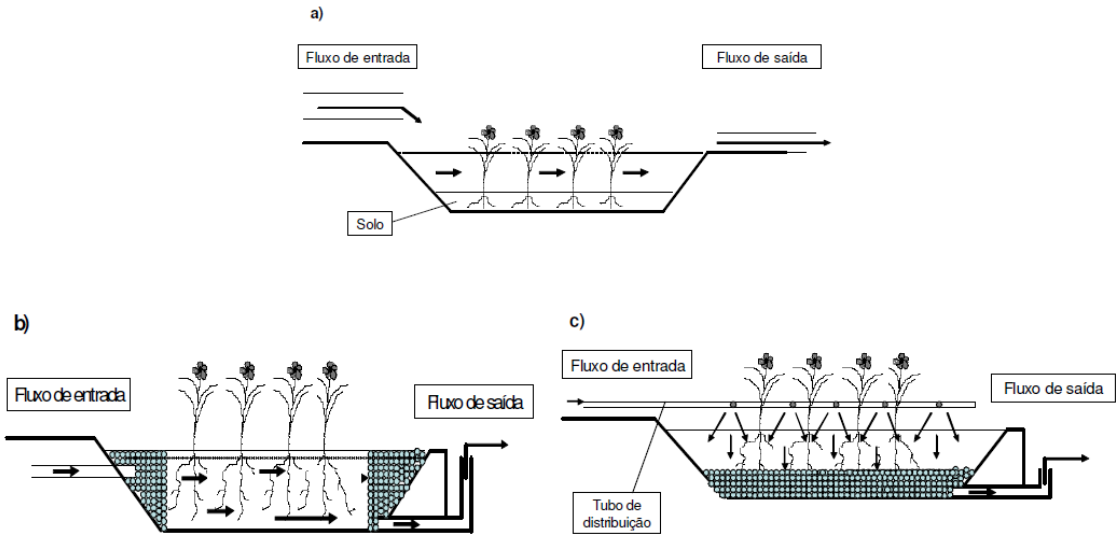


Figura 15. *ZHA para tratamento de águas residuais: a) com Fluxo Superficial; b) com Fluxo Sub Superficial Horizontal; c) com Fluxo Sub Superficial Vertical (adaptado de Vymazal, 2007 in Batista, 2010).*

Science of the Total Environment 445–446 (2013) 385–396

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Review

Cheese whey wastewater: Characterization and treatment

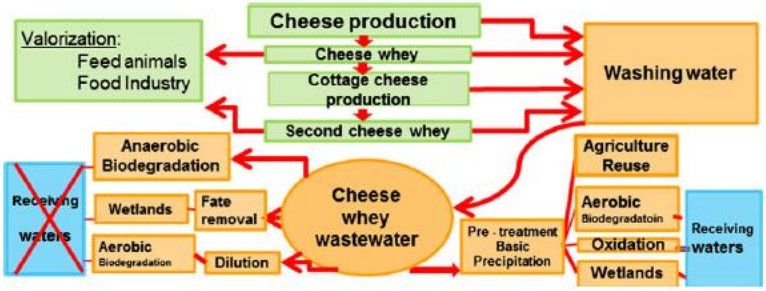
Fátima Carvalho [a,*], Ana R. Prazeres [a,b], Javier Rivas [b]

[a] Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

HIGHLIGHTS

- This research presents an exhaustive characterization of cheese and other dairy effluents.
- We focus our attention on cheese whey wastewater as a strong biodegradable saline effluent.
- We report on the biological and physicochemical treatments of cheese whey wastewater.
- We show that a pre-treatment with chemical precipitation is a viable solution for these effluents.
- The implementation of *zero discharge systems* is possible for agricultural reuse.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 October 2012
Received in revised form 12 December 2012
Accepted 12 December 2012
Available online xxxx

Keywords:
Dairy effluent characterization
Cheese whey wastewater
Biological treatment
Physicochemical treatment
Wetlands

ABSTRACT

Cheese whey wastewater (CWW) is a strong organic and saline effluent whose characterization and treatment have not been sufficiently addressed. CWW composition is highly variable due to raw milk used, the fraction of non valorized cheese whey and the amount of cleaning water used. Cheese whey wastewater generation is roughly four times the volume of processed milk. This research tries to conduct an exhaustive compilation of CWW characterization and a comparative study between the different features of CWW, cheese whey (CW), second cheese whey (SCW) and dairy industry effluents. Different CWW existing treatments have also been critically analyzed. The advantages and drawbacks in aerobic/anaerobic processes have been evaluated. The benefits of physicochemical pre-stages (i.e. precipitation, coagulation–flocculation) in biological aerobic systems are assessed. Pre-treatments based on coagulation or basic precipitation might allow the application of aerobic biodegradation treatments with no dilution requirements. Chemical precipitation with lime or NaOH produces a clean wastewater and a sludge rich in organic matter, N and P. Their use in agriculture may lead to the implementation of *Zero discharge systems*.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction . . . 386
2. Characterization of cheese effluents . . . 386
2.1. Cheese whey (CW) . . . 386

* Corresponding author. Tel.: +351 284314300.
E-mail address: mfcarvalho@ipbeja.pt (F. Carvalho).

0048-9697/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038

2.2. Second cheese whey (SCW) . . . 388
2.3. Cheese whey wastewater (CWW) . . . 388
3. Cheese whey wastewater treatments . . . 390
3.1. Biological treatments . . . 390
3.1.1. Anaerobic digestion . . . 390
3.1.2. Aerobic digestion . . . 390
3.2. Physicochemical treatment . . . 390
3.2.1. Coagulation/flocculation and precipitation . . . 390
3.2.2. Oxidation processes . . . 391
3.3. Constructed wetlands . . . 391
3.4. Agricultural reuse of pretreated CWW . . . 393
4. Final considerations . . . 394
Acknowledgment . . . 394
References . . . 395

1. Introduction

The dairy industry is one of the main sources of industrial effluent generation in Europe (Demirel et al., 2005). This industry is based on the processing and manufacturing of raw milk into products such as yogurt, ice cream, butter, cheese and various types of desserts by means of different processes, such as pasteurization, coagulation, filtration, centrifugation, chilling, etc. (Rivas et al., 2010). The characteristics of dairy effluents may vary significantly, depending on the final products, system type and operation methods used in the manufacturing plant (Gutiérrez et al., 1991). These wastewaters are mainly composed by different dilutions of milk (or transformed products), and washing water containing alkaline and acidic chemicals after the cleaning of bottles, tanks, process equipment (tools, pumps).

From an environmental point of view, among the dairy effluent key parameters, a considerable high organic load should be highlighted. Dairy effluents, other than cheese effluents (see Table 1) are characterized by an organic matter load below 15 g L^{-1} of COD and 5.0 g L^{-1} of BOD. Furthermore, typical intervals for fats and total suspended solids are 0.07–2.9 g L^{-1} and 0.2–5.1 g L^{-1}, respectively, also below the values reported for cheese effluents.

The generated volume of dairy wastewaters is quite variable depending on the different types of industry, techniques, processes and equipment. Table 2 summarizes the water consumption (L water per L of milk) in the manufacturing of different dairy products, include cheese products.

2. Characterization of cheese effluents

According to FAO (Food and Agricultural Organization) cheese is one of the main agricultural products worldwide. The European Union dominates its production and consumption, followed by the United States. Whatever type of cheese (Parmesan, Mozzarella, Gouda, Danish blue, Brie, Camembert, Feta, Serpa, etc.), the making factories generate effluents that represent a significant environmental impact (Ghaly and Singh, 1989; Comeau et al., 1996; Siso, 1996; Berruga et al., 1997; Lee et al., 2003). Cheese effluents exhibit COD values in the interval 0.8–102 g L^{-1} and BOD values in the range 0.6–60 g L^{-1} leading to a high consumption of dissolved oxygen in water bodies. The lactose and fat contents can be considered as the main responsible for COD and BOD. With their very high concentration of organic matter, these effluents may create serious problems of organic burden on the local municipal sewage treatment systems (Janczukowicz et al., 2008).

Normally, this effluent has a low pH, although basic pH's have also been reported in the wide interval 3.3–9.0. Suspended solids, TKN, and total phosphorus oscillate in the intervals (g L^{-1}) 0.1–22.0, 0.01–1.7 and 0.006–0.5, respectively. Due to the total nitrogen and phosphorus contents, cheese effluents pose a considerable risk of eutrophication in receiving waters (Prazeres et al., 2012) particularly in lakes and slow moving rivers. Eutrophication leads to many water quality problems including increased purification costs, interference with the recreational and conservation value of impoundments, loss of live-stock and the possible sublethal effects of algal toxins on animals and humans. Furthermore, the ammonium nitrogen (NH_4^+-N) value ranging from 60 to 270 mg L^{-1} can also cause toxic effects to aquatic life (Farizoglu et al., 2007).

In addition, cheese effluent composition can be approached to the following ratio for carbon, nitrogen and phosphorus C/N/P≈200/3.5/1 which may be considered as deficient in terms of nitrogen components for aerobic or anaerobic processes (Prazeres et al., 2012).

Regardless of the cheese type, the making cheese process involves common general procedures that can be summarized as follows. The milk used in cheese manufacturing is stored at a low temperature in stainless steel tanks. Thereafter milk is sent to coagulation by the addition of microbial or vegetable rennet. After the required time, the fermented milk produces the curds that are cut and converted to the commercial product. Part of the cheese whey (CW) resulting from hard cheese production is processed to obtain cottage cheese or curd cheese (Michaelis, 1995). The production of cottage cheese leads to the generation of the so called second cheese whey (SCW) or cottage cheese whey.

The cheese manufacturing industry is responsible for the three main types of effluents; cheese whey (resulting from cheese production), second cheese whey (resulting from cottage cheese production) and the washing water of pipelines, storage and tanks that generates a wastewater called cheese whey wastewater (CWW). This effluent also contains CW and SCW.

Nomenclature

AS	Activated sludge
CSTR	Continuously stirred tank reactors
SBR	sequencing batch reactor
UASB	up flow anaerobic sludge blanket
VMBS	Vertically moving biofilm system

2.1. Cheese whey (CW)

The whey is a by-product from the cheese or casein manufacturing. This effluent is a greenish-yellow liquid and can be considered as milk free of casein and fat (Daufin et al., 1998).

Casein precipitation leads to the formation of two whey types. Acidic whey (pH<5) is obtained after fermentation or addition of organic or mineral acids. Sweet whey (pH=6–7) is obtained by

Table 1
Physical and chemical characteristics of the dairy effluents.

Effluent type	pH/EC	BOD_5	COD	BOD_5/COD	TS	TSS	VS	VSS	Fats	TN	TKN	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_3^-$	Cl^-	TP	PO_4^{3-}	K	Reference
Butter	12.08	2.42	8.93	0.27	–	5.07	–	–	2.88	–	–	–	–	–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)
Dairy	6.69	–	15	–	0.0065	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Mendes and Castro (2005)
Dairy farm	6.8–7.4	–	2.20–10.45	–	0.23–1.32[b]	0.02–0.07[b]	–		–	0.054–0.899	–	–	–	–	0.015–0.041	–	0.338–0.805	Ali et al. (2007)
Ice–cream wastewater	5.2	2.45	5.2	0.47	3.9	3.1	2.6	2.1	–	–	0.06	0.015	–	–	–	0.014	–	Borja and Banks (1995)
Ice–cream wastewater	6.96 ± 0.33	–	4.94 ± 1.16	–	–	1.04 ± 0.40	–	0.99 ± 0.42	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Hawkes et al. (1995)
Milking shed	6.5–8.1	–	1.65–4.0[a]	–	–	–	–	–	–	0.074–1.15	–	0.048–0.82	0–0.56	–	–	–	–	Williamson et al. (1998)
Milk factory	6.23 ± 0.54	0.104 ± 0.009	0.183 ± 0.022	0.57	0.101 ± 0.006	–	–	–	–	–	–	0.005 ± 0.0002	0.584 ± 0.19	–	–	–	–	Mishra et al. (2000)
Milk factory	4.0–7.0	3.0–5.0	5.0–10.0	0.53	3.0–7.0	–	–	–	0.07–0.50	–	0.05–0.15	–	–	–	0.05–0.07	–	–	Sirianuntapiboon et al. (2005)
Milk factory	–	–	–	–	1.31	0.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Verheyen et al. (2011)
Milk reception point	7.18	0.80	2.54	0.31	–	0.65	–	–	1.06	–	–	–	–	–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)
Mixtures of dairy and domestic wastewater (2.33:1)	7.9 ± 1.2	1.94 ± 0.86	3.38 ± 1.35	0.57	–	0.83 ± 0.39	–	0.75 ± 0.21	0.263 ± 0.023	–	0.051 ± 0.006	–	–	–	0.022 ± 0.005	–	–	Tawfik et al. (2008)
Pumping station	8.35	1.75	4.44	0.39	–	1.07	–	–	0.57	–	–	–	–	–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)

Parameters expressed in g/L with exceptions: EC (mS/cm); BOD_5/COD (adimensional); $N\text{-}NO_3^-$ (mg/L); [a] (as TOC); [b] (%).

addition of proteolytic enzymes like chymosin (Panesar et al., 2007). The milk type used in the cheese production (cow, goat, sheep, buffalo and other mammals) also influences the characteristics of the produced cheese whey. As an example, in a dry basis, bovine whey contains 70–80% of lactose, 9% of proteins, 8–20% of minerals and other minor components, such as some hydrolyzed peptides of k-casein, lipids and bacteria (Daufin et al., 1998). Sheep whey has a ratio total nitrogen/dry matter much higher than the one existing in bovine whey, doubling the content in soluble proteins (Assenat, 1985).

From the valorization point of view, cheese whey has a high nutritional added value (Vasala et al., 2005; Prazeres et al., 2012). In addition, some authors have claimed that the processing of whey proteins can also be used for therapeutic purposes such as antioxidants and as antihypertensives (Macedo, 2010) because they release, by hydrolysis, bioactive peptides witch can trigger physiological effects in the human body. Madureira et al. (2010) describe some of those effects, such as: on the nervous system; on the cardiovascular system via their antithrombotic and antihypertensive activities; on the immune system via their antimicrobial and antiviral activities; and on the nutrition system via their digestibility and hypocholesterolemic effects.

As a rule of thumb, the acidic whey has a higher ash and lower protein content than sweet whey. Acid coagulation occurs close to the isoelectric pH of casein (pH 4.6), as a consequence, more milk protein precipitates. Acid whey has a limited use due to the acidic taste and high salt content (Weetal et al., 1974; Kosikowski, 1979; Mawson, 1994). Calcium (1.2–1.6 g L^{-1}) concentrations in acidic whey are approximately 2 times higher than the values observed in sweet whey. Thus, in the acidic coagulation, colloidal calcium contained in the casein micelles is solubilized and partitioned into the whey (Panesar et al., 2007). The lactose level is, however, higher in sweet whey than in acidic whey.

Cheese whey is considered the most important pollutant in dairy wastewaters, not only because of the high organic load, but also for the volume generated. The amount of whey produced is related to the productivity of cheese. This productivity is also related to the type of milk processed (Table 3).

The main physicochemical characteristics of CW are summarized in Table 4. Key parameters of cheese whey show a biological oxygen demand in the range 27–60 g L^{-1} and a chemical oxygen demand in the interval 50–102 g L^{-1}. Comparing the organic load of domestic wastewater (Metcalf and Eddy, 2003) with organic load of cheese whey, we can conclude that the load is equivalent to the pollution load of one hundred times the volume of common domestic wastewaters (Mockaitis et al., 2006). The BOD/COD ratio is normally above 0.5 constituting a substrate easily biodegradable by anaerobic or aerobic digestions (Prazeres et al., 2012). Total suspended solids have values within 1.3–22.0 g L^{-1}. The high CW salinity (conductivity in the proximity of 8 mS cm^{-1}) is the consequence of the type of whey produced in the process and NaCl addition during cheese production. Additionally, other minor components such as citric and lactic acids (0.02–0.05%), non-proteinic nitrogen compounds (urea and uric acid), and vitamins (B group), can also be found in CW (Kosikowski and Wierzbicki, 1973; Kosikowski, 1979; García Bilbao, 1981; Panesar et al., 2007).

Acidic pH favors the filamentous biomass growth (Ghaly, 1996). The low buffering capacity of CW is responsible for the rapid acidification in biological treatments (Castelló et al., 2009). The main mineral components (>50%) are NaCl, KCl and calcium salts (Dragone et al., 2009; Venetsaneas et al., 2009). The high sodium content of CW can cause problems when operating biological digesters (Backus et al., 1988). Lactose is the main responsible of the organic load, (Kisaalita et al., 1990; Ghaly and Kamal, 2004) and an extensive number of microorganisms cannot directly use it as a carbon source (Siso, 1996). In addition, microorganisms may require tight conditions and addition of some supplementary chemicals (Torija et al., 2003; Aktaş et al., 2006).

2.2. Second cheese whey (SCW)

As stated in Section 2, when cheese whey is used in cottage cheese production, it generates the second cheese whey (SCW).

Similarly to CW, this by-product is also a highly polluting effluent with a negative impact on aquatic environments. Second cheese whey has about 60% of the dry matter content of the original cheese whey (Pereira et al., 2002). Only few authors have reported studies featuring the second cheese whey. Table 5 depicts the main characteristics of SCW. This effluent maintains a significant organic matter content (COD values up to 80 g L^{-1}) and high salinity (7–23 mS cm^{-1}). This high salinity comes from the second addition of salts like calcium chloride in the cottage cheese production. Once more, lactose (around 50 g L^{-1}) is the principal constituent responsible of the high COD values (>70%).

The SCW has acidic characteristics with pH values within the range 3–6. A biodegradability value close to 0.5 makes these effluents suitable to undergo biological degradation. Protein (≈0.5–8 g L^{-1}), total solids (≈6.8 g L^{-1}) and total nitrogen (2 g L^{-1}) contents are similar to those reported for CW. The values of COD (60–80 g L^{-1}), BOD (≈30 g L^{-1}), fats (0.5–8 g L^{-1}) and total suspend solids (≈8.0 g L^{-1}) are normally below the maximum values observed in CW. These lower values are the consequence of the second flocculation carried out to obtain the cottage cheese. The second flocculation is accomplished by heating the CW at 100 °C. Formation of agglomerates that trap suspended solids, proteins and fats, occurs during the process. In any case, SCW still keeps a high lactose concentration similar to that observed in CW. SCW is normally free of amino acids and vitamins (Minhalma et al., 2007).

Some researches designate the second cheese whey as deproteinized CW. However, this term can be confounded with the cheese whey permeate coming from membrane processes (Domingues et al., 2001; Sansonetti et al., 2009; Dragone et al., 2009) or the supernatant obtained by heating/autoclaving/precipitation followed by centrifugation/filtration, (Mostafa, 1996; Roukas and Kotzekidou, 1998; Lee et al., 2003; Mukhopadhyay et al., 2003; Silva et al., 2010; Dragone et al., 2011). The main goal to be achieved when deproteinizing these effluents should be the reduction of protein and fat contents, maintaining a high level of lactose within the range 34–50 g L^{-1}. A second step would involve a fermentation stage to produce lactic acid, ethanol or hydrogen.

2.3. Cheese whey wastewater (CWW)

Cheese whey wastewater presents characteristics similar to CW; however, the contamination level of CWW is usually lower than CW. The pollution level of CWW is variable and can be explained by considering that CWW can be generated after different procedures:

1. Cheese whey is not used in the cottage cheese production and is directly added to washing water.
2. Cheese whey is used in cottage production and second cheese whey is added to washing water.
3. CW and CCW are valorized and are not added to the washing water.

Additionally, the variability can also be attributed to the raw milk characteristics (see Table 3) and volume of the washing water used (see Table 1). The amount of cheese whey wastewater varies according to the country, factory, methodology applied, type of milk labored or the environmental conscience.

Table 3
Production of whey volume, according to the yield of cheese, by type of milk labored.

Type of milkdabored	average density milk (g cm^{-3})	Yield kg cheese/ 100 kg milk)	Volume of whey produced (L L^{-1})	Reference
cow	1.032	9.86 -	0.873 0.85-0.90	Fox *etal*., 2000 Mizubuti, 1994; Serpa *et al*., 2009
sheep	1.036	14.78 -	0.822 0.85-0.90	Fox *et al*., 2000 Mizubuti, 1994 ; Serpa *et al*., 2009
goat	1.034	9.84 -	0.872 0,85-0,90	Fox *et al*., 2000 Mizubuti, 1994; Serpa *et al*., 2009

According to the considerations made earlier, the volume of CWW (V_{CWW}) generated during the production of cheese can be calculated by Eq. (1).

$$V_{CWW} = V_{H2Oconsumed} + n * V_{CW}. \quad (1)$$

In Eq. (1), $V_{H2Oconsumed}$ is the volume of water consumed in the process of cheese making and secondary activities (cleaning of facilities, equipment); V_{CW} is the volume of CW produced in the factory and n represents the coefficient of CW not valorized. If CW is not valorized and is added to washing wasters, n = 1.

Besides the dilution of CW and SCW components, cheese whey wastewater (CWW) still represents a negative environmental impact.

The main characteristics of CWW are shown in Table 6. Due to the presence of CW and/or SCW, cheese whey wastewater generally presents acidic characteristics; however basic pH's have also been reported. This parameter is logically affected by the volume of alkaline reagents used in washing stages. In general, CWW has an elevated concentration of organic matter, however values in a wide range from 0.8 to 77 (COD) and 0.6 to 16 g L^{-1} (BOD) can be found in the literature (Fang, 1991; Gutiérrez et al., 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997; Gavala et al., 1999; Yang et al., 2003; Lee et al., 2006; Janczukowicz et al., 2008; Martins et al., 2010; Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011). The high biodegradability index (BOD/COD ≈ 0.46–0.80) suggests the suitability of biological process application. Lactose, protein and fat contents average concentrations of 45, 34 and 6 g L^{-1}, respectively (Yang et al., 2003; Kalyuzhnyi et al., 1997). The low values of lactose and protein observed by some authors can be explained by the tendency to acidification due to the fermentation of lactose to lactic acid. As a result, the lowering of the initial pH causes the casein precipitation (Nemerow and Dasgupta, 1991) and a disagreeable odor of butyric acid (see Fig. 1). Additionally, the CWW fat content can bring about sludge floatation (see Fig. 1.) and the washout of active microbial biomass in biological processes (Perle et al., 1995). The level of total suspended solids is reported to be in the range 0.1–5.0 g L^{-1} (Fang, 1991; Gutiérrez et al., 1991; Gavala et al., 1999; Lee et al., 2006; Janczukowicz et al., 2008; Rivas et al., 2010)

Table 2
Bibliographic compilation:Water consumption (by milk received, L L^{-1}) for the manufacture of various dairy products.

Product	Australia	Belgium	Brazil	Finland	Denmark	Norway	New Zealand	Sweden	Portugal	Reference
butter	2.5	0.7-7.2	1.1	1.7-8.6	-	4.6-7	1.4-6.9	-	-	Saraiva et al., 2009
milkpowder	2.5	0.7-7.2	-	1.7-8.6	0.69-1.9	4.6-7	1.4-6.9	1.7-4.0	-	Saraiva et al., 2009
acid casein	-	-	-	-	-	-	1.7-3.2	-	-	Saraiva et al., 2009
yogurt	-	-	10	1.2-2.9	0.6-0.97	4.1	-	0.96-2.8	-	Saraiva et al., 2009
cheese	-	-	-	2.0-3.1	1.2-1.7	2.5-2.8	-	2.0-2.5	3.21	Djamila, 2011
	-	-	-	1.55	-	-	-	-	-	Saraiva et al., 2009
	-	-	-	-	-	-	-	-	5	Rivas *et al*., 2010
Cottage cheese	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-	Saraiva et al., 2009

Table 4
Physical and chemical characteristics of cheese whey.

pH/EC	Lactose/LA	Proteins	Fats and oils	Mineral salts	BOD_5	COD	BOD_5/COD	TS	TSS	TVS	TN	TKN	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_3^-$	TP	$P\text{-}PO_4^{3-}$	Reference
5	–	–	–	–	40–60	75.8	0.53–0.79	56.8	21.82	47.9	–	1.5	0.27	–	–	–	Ghaly and Singh (1989)
–	–	–	–	–	–	68.8 ± 11.5	–	3.19[b]	1.3 ± 1.14[b]	3.37[b]	–	1.46 ± 0.26	0.064	9.1	0.38 ± 0.05	–	Malaspina et al. (1996)
–	45–50/0.5	6–8	4–5[d]	8–10[a]	30–50	60–80	0.50–0.63	–	–	–		–	–	–	–	–	Siso (1996)
3.92	–	–	–	–	–	74.5 ± 0.4	–	–	9.4 ± 0.5	–	–	0.146	–	–	0.124	–	Ergüder et al. (2001)
4.9	50	–	–	–	–	74.2	–	66.83	22.15	–	–	1.49	0.17	–	–	–	Ghaly and Kamal (2004)
4.5–5.0	–	–	–	–	–	73–86	–	–	20–22	–	0.9–1.2	–	0.06–0.15	7–10	0.42–0.54	0.34–0.43	Farizoglu et al. (2004, 2007)
–	3.9[a]	0.72[a]	0.79[a]	0.46[a]	–	–	–	5.87[a]	–	–	–	–	–	–	–	–	Rektor and Vatai (2004)
4.2	49.2	–	–	–	–	102.1	–	70.9	–	–	1.76	–	–	–	–	–	Ferchichi et al. (2005)
3.8–6.3	–	–	–	–	35.5–46.0[c]	60.3–66.7	–	–	4.1–10.0	–	–	–	–	–	–	–	Blonskaja and Vaalu (2006)
4.9 ± 0.3	45.9 ± 0.88	2.71 ± 0.05	9.44 ± 1.14	–	37.7 ± 2.8	68.6 ± 3.3	0.55	5.93 ± 0.38[a]	1.35 ± 0.06	5.61 ± 0.36[a]	–	1.12 ± 0.01	–	–	0.5 ± 1.8×10^{-3}	–	Saddoud et al. (2007)
–	43.92	1.42	0[a]	6.1		100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Yorgun et al. (2008)
5.8	–	–	0.99	–	29.5	73.4	0.4	–	7.2	–	–	–	–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)
4.46 ± 0.3/7.6 ± 0.15	–	1.25 ± 2[b]	0.9 ± 0.5[a]	–	40 ± 2.55	60 ± 10	0.67	59 ± 0.5	1.5 ± 0.23	–	–	–	–	–	–	–	Gannoun et al. (2008)
4.7	42.6	–	–	–	–	86.3	–	–	6.9	–	0.2	–	–	–	–	–	Azbar et al. (2009)
6.0–6.5	50–60	–	–	–	27–36	50–70	0.51–0.54	55–65	10–15	–	–	0.01–0.02	–	–	–	–	Ebrahimi et al. (2010)

Parameters expressed in g/L with exceptions: EC (mS/cm); BOD_5/COD (adimensional); $N\text{-}NO_3^-$ (mg/L); [a](%); [b](g/kg); [c](as BOD_7); [d](as lipids).

Table 5
Physical and chemical characteristics of second cheese whey.

pH	EC	Lactose	Protein	Fats	TOC	COD	BOD_5	BOD_5/COD	TS	TSS	TN	TKN	NH_3-N	TP	Dry matter	Reference
4.5	–	45.0	8.2[c]	–	–	79.0	–	–	6.8[a]	–	2.0	–	0.7	–	–	Wildenauer and Winter (1985)
3.3	7.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–		–	–	1.58	–	Robbins and Lehrsch (1992)
–	–	–	0.49 ± 0.09[a]	0.53 ± 0.28[a]	–	–	–	–	–	–		–	–	–	6.71 ± 0.64[a]	Pereira et al. (2002)
6.2	23.3	50.6	8.3[b]	–	31.2	–	–	–	–	–		1.74	–	–	–	Minhalma et al. (2007)
5.4	–	–	–	0.49	–	58.5	26.8	0.46	–	8.3		–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)

Parameters expressed in g/L with exceptions: EC (mS/cm); BOD5/COD (adimensional); TP (g/kg); [a](%); [b]Protein and free amino acids; [c]Protein (g/l) = (total nitrogen − ammonia) × 6.25 (6.25 = factor for 16% N-content of protein).

while total solids average values of roughly 65 g L^{-1} (Yang et al., 2003; Janczukowicz et al., 2008).

The high salinity (11–14 mS cm^{-1}) is the result of previous salt addition in the cheese and cottage cheese production. As a result, sodium and chloride levels are extremely high (2.1–2.8 g L^{-1}). The values reported in total nitrogen (0.5–10.8 mg L^{-1}) and phosphorus (6–280 mg L^{-1}) indicate a serious risk of receiving water eutrophication.

3. Cheese whey wastewater treatments

3.1. Biological treatments

3.1.1. Anaerobic digestion

The conventional treatments of CWW effluents are based on anaerobic and aerobic digestion processes (see Table 7). A number of researchers have claimed that the anaerobic processes are essentially the only viable method of wastewater treatment with high organic load from cheese making-plants (Sayedm et al., 1988; Gutiérrez et al., 1991; Hawkes et al., 1995; Gavala et al., 1999). Accordingly, the majority of studies have been conducted under anaerobic conditions using Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors applied to raw CWW (Gutiérrez et al., 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997; Gavala et al., 1999) and diluted CWW (Gavala et al., 1999). COD removal values in the interval 81–99% (raw CWW) and 85–98% (diluted CWW) have been reported. Despite the significant COD removal obtained by the anaerobic digestion of raw CWW, in some cases, the residual COD of the effluent still presents unacceptable values as high as 11.4 g L^{-1}. The effluent obtained after treatment of diluted CWW presents a residual COD in the range 00.74–5 g L^{-1}. The required HRT seems to be highly dependent on initial COD concentration. Thus, COD values above 5 g L^{-1} require more than 2 days of digestion reaching up to 13 days.

Due to their highly flocculation capacity with elevated sludge settling and compaction, the use of the up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors to treat CWW has been recommended. However, this reactor configuration is not the best option to deal with CWW with high initial COD > 40–42 g L^{-1}. In the latter case the CSTR configuration is suggested (Gavala et al., 1999).

The continuously stirred tank reactors (CSTR) and vertically moving biofilm system (VMBS) configurations have been used to treat diluted (Yang et al., 2003) and synthetic (Rodgers et al., 2004) CWW, respectively. In the first case, a COD conversion in the range 94.6–96.4% could be achieved under thermophilic conditions and 10 days of hydraulic retention time. However the effluent presents residual COD values 4 times higher than the legal limit. Regarding the synthetic CWW treatment, 89% of COD elimination was obtained under mesophilic conditions and 1 day of Hydraulic retention time. The residual COD of the effluent obtained showed values close to 4 g L^{-1}. These authors achieved a 63–70% of methane in the biogas. The methane yield in the range 0.30–0.35 m^3 CH_4 kg^{-1} COD was close to the theoretical methane production (0.35 m^3 m^3 CH_4 kg^{-1} COD).

The biological degradation of CWW is characterized by unstable operation. Supplementation of alkalinity is necessary during the start-up period, (Gutiérrez et al., 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997) or during the process (Gavala et al., 1999; Yang et al., 2003; Rodgers et al., 2004). Additionally, when the CWW has a high content of CW, the production of volatile acids by acetogenic bacteria is faster than the consumption by the methanogenic bacteria and VFA accumulates in the reaction media (Gutiérrez et al., 1991). This effect causes a reduction of the pH and COD elimination extent (Rodgers et al., 2004). Another disadvantage of CWW anaerobic biodegradation is the difficulty of granular sludge formation when acidification occurs (Yang et al., 2003). The partial-acidification with formation of the best precursors of methane (acetate and butyrate) in a two-phase reactor decreases the reactor volume and the required HRT. The two-phase reactor increases the COD removal and the methane production compared to a single-phase reactor (Yang et al., 2003).

3.1.2. Aerobic digestion

Some studies have been carried out under aerobic conditions to treat raw CWW, mainly by activated sludge (Fang, 1991; Martins and Quinta-Ferreira, 2010; Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011) with high eliminations of the principal contaminant indicators (see Table 7). In the majority of cases the process has been conducted by using high HRTs (8 days). High HRTs sometimes involve limitations in oxygen transfer rates (Gutiérrez et al., 1991). The biodegraded effluent obtained presented a residual COD higher than the legal limit.

Fang (1991), reported a reduced HRT (≈19.8 h) by using a low initial COD cheese wastewater. This author completed some activated sludge experiments in three stages achieving a residual BOD lower than the value legally permitted for direct discharge. The aerobic digestion achieved an 89% of COD elimination. The consecutive anaerobic + aerobic digestions were tested thereafter. This sequence led to COD removals close to 99% and an effluent in accordance with the legal limit value. Similar results were reported by Frigon et al. (2009), when treating a reconstituted CW in a SBR system. The COD reduction was 98% and the residual COD was only 33 mg L^{-1}. However the initial COD of the reconstituted CW (2.0 g L^{-1}) does not approximate to the actual organic load of typical CWW.

Rivas et al. (2010, 2011), stated that when CWW was firstly pretreated by a coagulation–flocculation process ($FeCl_3$ and $Al_2(SO_4)_3$) or by alkaline precipitation (lime or NaOH), the HRT of an activated sludge system could be reduced 4–5 times if compared to raw CWW for similar COD removals (94–97%). The effluent obtained presented a residual COD value between 0.27 and 0.45 g L^{-1}. Normally, the aerobic biodegradation is limited by excessive sludge formation (Gutiérrez et al., 1991); however Rivas et al. (2010), minimized this effect when applying the aerobic digestion to a precoagulated CWW.

3.2. Physicochemical treatment

3.2.1. Coagulation/flocculation and precipitation

Among the different physicochemical processes available (see Table 8), coagulation–flocculation is likely the most simple and economical system. The existence of proteins (mainly casein with an isoelectric point of 4.6) and further pH increase involve the precipitation of these species. In fact a higher COD removal has been reported by using $FeSO_4$ at pH 8.5 than $FeCl_3$ utilized at pH 4.5 (Rivas et al., 2010). Rivas et al. (2010), compared the performance of two

Table 6
Physical and chemical characteristics of cheese whey wastewater.

pH/EC	Lactose	Proteins	Fats and oils	BOD	COD	TOC	BOD_5/COD	TS	TSS/turbidity	VS	TN[a]	TKN	$N\text{-}NH_4^{+a}$	TP[a]	Cl	Reference
7.0 ± 2.0	–	–	–	0.90 ± 0.31	1.62 ± 0.56	0.55 ± 0.17	0.55 ± 0.09	–	0.26 ± 0.18	–	–	0.11 ± 0.08	8.5 ± 6.3	–	–	Fang (1991)
5.5–7.7	–	–	0.075–0.60	–	0.79–6.55	–	–	1.1–6.4	–	0.89–4.16	10.82	–	–	6–47	–	Gutiérrez et al. (1991)
4.3–8.7	–	2.3–33.5	0.4–5.7	–	5.4–77.3	–	–	3.9–58.9	–	3.1–48.7	0.5–5.6	–	–	–	–	Kalyuzhnyi et al. (1997)
4.7	–	–	–	–	40–60	–	–	–	1–5	–	–	0.83	–	280	–	Gavala et al. (1999)
5.92	44.37 ± 0.88	9.06	–	–	71.41	35.4	–	62.44 ± 2.9	–	–	–	1.61 ± 0.11	161 ± 1	–	–	Yang et al. (2003)
–	16.35 ± 0.71	1.88 ± 0.08	–	–	19.73 ± 0.62	–	–	20.13 ± 0.06	1.12 ± 0.07	18.4 ± 0.02	–	0.34 ± 0.02	–	–	–	Lee et al. (2006)
7.83–7.90	–	–	0.33–0.95	2.6–3.5	11.8–17.6	–	0.15–0.29	–	0.94–3.38	–		–	–	–	–	Janczukowicz et al. (2008)
4.1		–	–	5.1 ± 1	11.2 ± 1.1	2.5 ± 0.05	0.46	–	–	–		–	–	–	–	Martins et al. (2010); Martins and Quinta-Ferreira (2010)
4.0–4.6/11.3–13.5	0.178–0.182	(938–947) × 10^{-6}	1.83–3.76	10–12.5	8.8–25.6	–	0.79–1.17	7.0–8.3	1.6–4.8/1331–2004	–	–	0.31–0.36	52–71	6.6–7.2	2.1–2.8	Rivas et al. (2010)
–	0.18 ± 0.003	(943 ± 6) x 10^{-6}	–	14.8 ± 1.5	18.5 ± 1.4	–	0.8	7.7 ± 0.6	–/1331 ± 219	–	–	0.34 ± 0.02	56.4 ± 7.3	6.6 ± 0.3	2.41 ± 0.25	Rivas et al. (2011)

Parameters expressed in g/L with exceptions: EC (mS/cm); redox potential (mV); BOD5/COD (adimensional); turbidity (NTU); [a](mg/L).

coagulants based on ferrous and ferric iron. These authors found a similar optimum reagent dose in both systems (0.25 g L^{-1}). However a better BOD removal was obtained by using Fe (II) instead of Fe (III). Both systems showed acceptable phosphorus and turbidity removals. The supernatants still maintained a significant biodegradable character enabling a post-aerobic biodegradation with a short HRT.

Also Rivas et al. (2011), checked the viability of a precipitation process under alkaline conditions by using lime or NaOH. Almost 50% of COD was removed in the process. Similarly to the coagulation–flocculation stages with iron salts, the supernatant was highly biodegradable. Moreover, the pre-treated CWW presented an odorless and colorless aspect with low fat (0.2 g L^{-1}) and TSS (60–80 mg L^{-1}) contents (see Fig. 2). The high values of nutrients such as total nitrogen (= 1804.4 ± 126.2 mg N L^{-1}), calcium (Ca^{2+} = 402.2 ± 0.9 mg L^{-1}), magnesium (Mg^{2+} = 14.0 ± 1.6 mg L^{-1}), potassium (272.0 mg L^{-1}), phosphorus (49.7 mg L^{-1}) and organic matter (COD = 1804.4 ± 126.2 mg L^{-1} O_2), suggest its use in agriculture. The high salinity is the limiting factor for agricultural use. It can be used as fertilizer in fertigation, after the correct addition with irrigation water, according to crop tolerance and nutrient needs.

3.2.2. Oxidation processes

Oxidation processes are not recommended when dealing with raw CWW. Oxidation is suggested to perform better as a post-treatment process, after biodegradation (Martins and Quinta-Ferreira, 2010). Thus, the Fenton oxidation, as a post-treatment process presents leads to a significant COD removal (final COD = 20 mg L^{-1}) using a high concentration of hydrogen peroxide, 0.5 M and 2 g/L of Fe^{3+} and a pretreated effluent with low COD, 00.5 g/L. This need for high reactants concentration leads to the high operational costs. The single ozonation and catalytic ozonation have also been tested, as pos-treatment, allowing a very good COD removal (Martins et al., 2010) using an ozone concentration of 10 mg/L.

3.3. Constructed wetlands

Typically the small and medium cheese factories are isolated from centralized wastewater treatment facilities, and in some cases, located next to ecologically sensitive areas, which exacerbates environmental risks. Land application is often the only viable option for wastewater disposal. The presence of suspended solids and high salinity content might affect the physical and chemical structures of soils (Dragone et al., 2009; Saddoud et al., 2007) and eventually pollute the groundwater.

Fig. 1. Cheese whey wastewater of the Guilherme "Serpa cheese" making plant.

Table 7
Bibliographic compilation: biological treatment of CWW.

Experimental conditions							Results				Residual concentration (g/L)	Reference
Substrate	Reactor/process type	COD_i (g/L)	pH	T (°C)	HRT (day)	loading ($kg/m^3 \cdot d$)	Gas production ($LCH_4/L_r d$)	% CH_4	CH_4 yield ($m^3CH_4/KgCOD$)	% COD removal	COD	
CWW	UASB	2.05	7.2–7.3	35	0.071	31	0.32 m^3CH_4/kg COD	–	–	90	0.215	Gutiérrez et al. (1991)
CWW	Anaerobic Pilot plant	1.62 ± 0.56	7.0 ± 2.0	26	2	–	–	–	–	89[a]	0.141[a]	Fang (1991)
CWW	Anaerobic + aerobic	1.62 ± 0.56	7.0 ± 2.0	21	2.33	–	–	–	–	99[a]	0.012[a]	Fang (1991)
CWW	AS (three stage)	1.62 ± 0.56	7.0 ± 2.0	21–24	0.825	–	–	–	–	99[a]	0.009[a]	Fang (1991)
CWW	UASB	5–77	7–8	35	2.3–11.6	1–28.5	–	–	–	95–99	1–1.5	Kalyuzhnyi et al. (1997)
CWW	Laboratory UASB	47–55	6–7	22–30	5.4–6.8	7–9.5	–	–	–	90–94	3–4	Kalyuzhnyi et al. (1997)
CWW	Pilot UASB	16–50	6.8–7.0	20–29	3.3–12.8	1–6.7	–	–	–	90–95	4–6	Kalyuzhnyi et al. (1997)
Diluted CWW	UASB	37	7.0–7.3	35	6	6.2	–	–	–	98	0.74	Gavala et al. (1999)
Diluted CWW	UASB	42	7.0–7.3	35	6	7.5	–	–	–	85–90	5	Gavala et al. (1999)
CWW	UASB	57–60	6.6	35	10	1.5–1.9	–	–	–	81	11.4	Gavala et al. (1999)
Diluted CWW	CSTR single-phase	10	7	55	10	0.95	0.33	67.6	0.35	94.6	0.54	Yang et al. (2003)
Diluted CWW	CSTR two-phase	10	7	55	10	0.97	0.29	70.1	0.30	96.4	0.36	Yang et al. (2003)
Synthetic wastewater	VMBS	5.1–17.0	7.0–7.8	35	1	11.6	–	63	0.33	89	≤4.25	Rodgers et al. (2004)
Reconstituted CWW	SBR	2.0	7.3	20	4	0.78	–	–	–	98	0.033	Frigon et al. (2009)
CWW	AS	11.2	–	–	–	–	–	–	–	95.4	0.52	Martins and Quinta-Ferreira (2010)
CWW	AS	9.5	7.0	10–12	7.9	–	–	–	–	97	0.29	Rivas et al. (2010)
Pre-coagulated CWW with $FeSO_4$	AS	8.2	7.0	10–12	7.3	–	–	–	–	95	0.41	Rivas et al. (2010)
Pre-coagulated CWW with $FeCl_3$	AS	7.7	7.0	10–12	2.1	–	–	–	–	96	0.31	Rivas et al. (2010)
Pre-coagulated CWW with $AlAl2Al_2(SO_4)_3$	AS	7.5	7.0	10–12	2.1	–	–	–	–	94	0.45	Rivas et al. (2010)
Pre-precipited CWW with lime	AS	5.4	7.5	17	1.7	–	–	–	–	95	0.27	Rivas et al. (2011)
Pre-precipited CWW with NaOH	AS	6.4	–	–	2.0	–	–	–	–	96	0.29	Rivas et al. (2011)

UASB – upflow anaerobic sludge blanket; CSTR – continuously stirred tank reactors; VMBS – vertically moving biofilm system; AS – activated sludge.
[a] As BOD_5.

Table 8
Bibliographic compilation: physiochemical treatment of CWW.

Experimental conditions							Removal (%)					Residual concentration (g/L)		Reference
Effluent Type	Process type	COD_i (g/L)	Reagent Concentration (g/L)	pH	T (°C)	Time (h)	COD	BOD	Turbidity	TKN	P	COD		
Raw CWW	Coagulation–flocculation with $FeSO_4$	13.6–14.2	0.25	8.5	10–15	–	43	67	97	43	89	7.9		Rivas et al. (2010)
Raw CWW	Coagulation–flocculation with $FeCl_3$	13.6–14.2	0.25	4.4	10–15	–	32	23	72	19	14	9.5		Rivas et al. (2010)
Raw CWW	Coagulation–flocculation with $Al_2(SO_4)_3$	13.6–14.2	1.0	7.0	10–15	–	35	36	96	44	77	9.0		Rivas et al. (2010)
Pretreated with AS CWW	O_3	0.520	10 g O_3/Nm^3	10	Room	7	63	53	–	–	–	0.2		Martins and Quinta-Ferreira (2010)
Pretreated with AS CWW	$O_3 + H_2O_2$	0.520	$[H_2O_2] = 33.0$ mM; 10 g O_3/Nm^3	7.5	Room	7	100	100	–	–	–	0		Martins and Quinta-Ferreira (2010)
Pretreated with AS CWW	O_3 + N-150 (Fe_2O_3-MnOx)	0.520	Catalyst load = 10 g/dm^3; 10 g O_3/Nm^3	7.5	Room	1	66	21	–	–	–	0.18		Martins and Quinta-Ferreira (2010)
Pretreated with AS CWW	O_3 + Mn–Ce–O (70/30)	0.520	Catalyst load = 10 g/dm^3; 10 g O_3/Nm^3	7.5	Room	1	70	0.7	–	–	–	0.16		Martins and Quinta-Ferreira (2010)
Pretreated with AS CWW	Fenton	0.520	$[H_2O_2] = 0.5$ M; H_2O_2]: $[Fe^{2+}] = 2$	3	–	3	96	100	—	–	–	0.02		Martins et al. (2010)
Raw CWW	Precipitation with lime	18.5	3.8–5.0	11.5	–	–	47	55	76	55	97	9.9		Rivas et al. (2011)
Raw CWW	Precipitation with NaOH	18.5	2.7	11.0	–	–	50	46	80	34	46	9.3		Rivas et al. (2011)

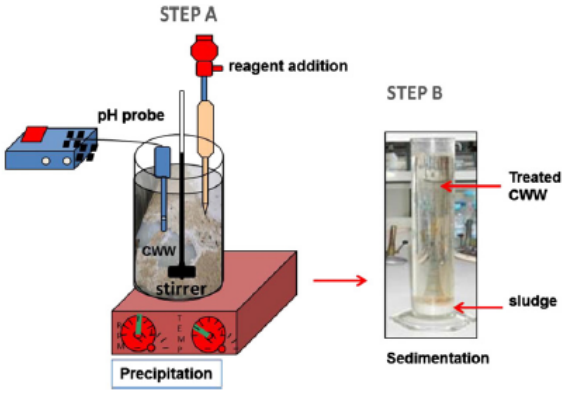


Fig. 2. Precipitation system: precipitation and sedimentation steps.

Constructed wetlands are an emerging technology which uses plants and microbial communities from the rhizosphere to eliminate various organic and/or inorganic chemical contaminants (see Table 9 and Fig. 3). Theoretically, this technology could be a good environmental-friendly solution. The technology does not need a full time monitoring strategy, presents low construction and operating costs with good ecological and landscape integration. Nevertheless, due to the especial characteristics of CWW, the use of constructed wetlands to treat CWW presents some limitations. Thus, this wastewater needs a pre-treatment for previous fat removal (Comino et al., 2011), or even fat removal plus dilution with domestic wastewater (Farnet et al., 2008).

The use of constructed wetlands to treat cheese effluents in combination with other wastewaters, like cheese-dairy farm effluents, can be possible depending on the volumes of domestic wastewater, washing water and cheese whey produced in the farm. Farnet et al. (2009), reported 76% of COD removal in the treatment of dairy farm wastewater without dilution.

The pretreatment of dairy farm wastewater by anaerobic biodegradation may increase the COD removal to 94% (Travis et al., 2012).

In constructed wetland studies (Dragone et al., 2009; Saddoud et al., 2007; Farnet et al., 2009; Travis et al., 2012) the final effluent is not compatible with direct discharge, but can be used in the agriculture. From this point of view, constructed wetlands can be considered *zero discharge systems*.

Chemical pretreatment with lime (Rivas et al., 2010; Prazeres et al., 2012) can be a solution to allow the use of wetlands in the CWW treatment. This pretreatment can simultaneously reduce the fat and the organic load. Additionally, chemical precipitation is an easy and low cost technology adaptable to the small and medium cheese factories.

3.4. Agricultural reuse of pretreated CWW

The agricultural reuse of pretreated CWW and sludges, resulting in basic precipitation with lime, can be a management mechanism that

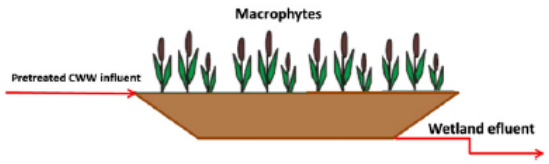


Fig. 3. Constructed wetland: macrophytes and wetland beds.

Table 9
Bibliographic compilation: Constructed wetland treatment of CWW.

Experimental conditions								Results (% removal)				Residual concentration (g/L)		Reference
Effluent type	Species	Reactor/ process type	Filling media	Surface area HF/SV (m^2)	Inflow m3/d	COD_i (g/L)	BOD_5 (g/L)	BOD_5	COD	Total phosphorus	TSS	Total nitrogen	COD	
Pretreated CWW for the reduction of the fat	–	Hybrid System	Gravel + sand	344/858	20	1.8	0.9	31–80	53–80	10–73	28–88	40–51	0.53 BOD_5 (mean value)	Comino et al. (2011)
Pretreated CWW for the reduction of the fat + domestic pretreated water in a septic tank	*Phragmites australis*	Surface horizontal flow	Calcareous gravel	169	–	–	–	84	–	–	75	–	–	Farnet et al. (2008)
Cheese-dairy farm wastewater	*P. australis*	Subsurface wetlands	–	160	–	–	–	–	91	–	–	76	–	Farnet et al. (2009)
Cheese-dairy farm wastewater, pretrated by anaerobic process	*Canna indica* and *Salvia arizonica*	Vertical flow	Crushed limestone sand and gravel	40	2.6	2.7 ± 0.14	0.84 ± 1.7	96	94	73	97	73	0.16	Travis et al. (2012)

presents several economic advantages and pollution control (Carvalho et al., 2012). The high content of biodegradable organic matter and nutrients can be used as growth factors for plants. The high salinity is a limiting factor and the use of plants with moderate to elevated salinity tolerance is required. The reuse of this sludge and pretreated CWW can allow this system to be a *zero discharge system*. The tomato fruit fertigated with tap water and pretreated CWW by basic precipitation presents a viable culture to be developed (Carvalho et al., 2012). Six different treatments were constituted: T_0-drinking water was used as control with average salinity level = 1.44 mS cm^{-1}. T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5-pretreated cheese whey wastewater and different portions of drinking water (average salinity level of 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 mS cm^{-1}, respectively). Two cultivars of the tomato plant *Lycopersicon esculentum Mill.* (cv. Roma and cv. Rio Grande) were exposed to different salinity conditions for 72 days. The results show that the tomato irrigated with cheese whey wastewater is a sweet tomato enriched with proteins, potassium and antioxidants (lycopene), with improved organoleptic and nutritional properties, thus benefiting consumers.

The evaluation of physical–chemical characteristics of the sludge resulting from basic chemical precipitation with lime, showed their high content in organic matter, nitrogen, phosphorus and pH (Rivas et al., 2010). These characteristics are compatible with agricultural use, especially for the correction of acid soils. This sludge was used on lettuce crop, since this is a very demanding and very sensitive to acidity organic material. The results showed that doses of sludge did not affect the chlorophyll content or leaf area of the lettuce. The levels of iron and potassium increased with the doses of sludge applied and the levels of sodium and nitrogen decreased (Carvalho et al., 2012).

4. Final considerations

Small and medium-scale cheese making plants are dispersed and have low daily CWW flow. The existing technologies are not appropriate for these plants and, in most of cases; wastewaters are stored without any treatment. The development of easy and economic operating technologies seems to be of paramount importance. The high content of salt and organic matter of the CWW is mainly due to the addition of whey or SCW to the washing waters. The salt content is a serious drawback at the time of CWW reclamation for agricultural purposes.

Fig. 4 shows a summarized and schematic overview of the production, treatment and reuse of cheese industry effluents. The current treatment systems show the impossibility of discharge into the receiving waters. The physicochemical pre-treatments like chemical precipitation or coagulation/flocculation could be an alternative solution in the future of CWW management. These treatments are easy, cheap and adaptable to operating fluctuations. Physicochemical processes render an effluent suitable for a simple activated sludge biodegradation. Additionally, under controlled conditions, the pre-treated effluent and sludge can be used as fertilizer. The increase in nutrition properties of tomato and lettuce observed in agriculture farm trials, suggested that the use of basic precipitation to treat this effluent can transform a problem (CWW) in a solution with added value (sludge and fertilizer).

In the future, it will be necessary to widen these agricultural studies to other cultures to complete the studies about CWW effects.

Acknowledgment

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain), Laboratory of Water Quality Control (IPBeja, Portugal) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN–POPH.

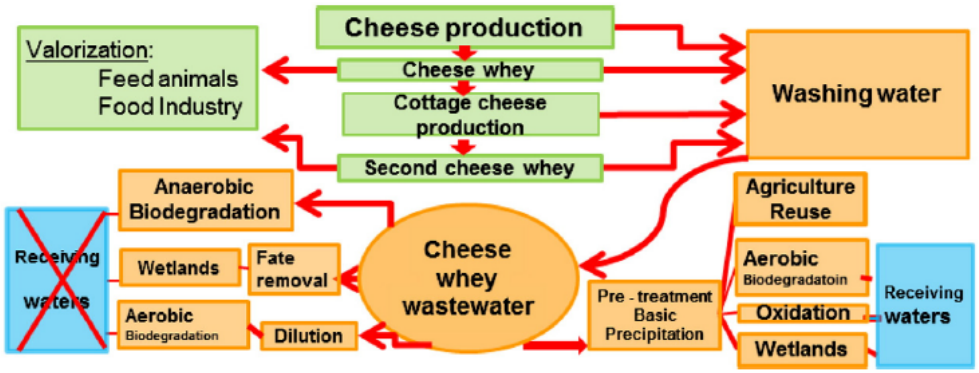


Fig. 4. Overview of the production of cheese industry effluents. Main forms of valorization. Resume of current treatment systems and future solutions.

References

Aktaş N, Boyaci IH, Mutlu M, Tanyolaç A. Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by *Kluyveromyces marxianus* using response surface methodology (RSM). Bioresour Technol 2006;97(18):2252–9.

Ali I, Barrington S, Bonnell R, Whalen J, Martinez J. Surface irrigation of dairy farm effluent, part II: system design and operation. Biosyst Eng 2007;96(1):65–77.

Assenat L. Le lait de brebis: composition et propriétés. In: Luquet FM, editor. Laits et Produits Laitiers: vache, brebis, chèvre. Paris, France: Technique et Documentation Lavoisier; 1985.

Azbar N, Dokgöz FTÇ, Keskin T, Korkmaz KS, Syed HM. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. Int J Hydrogen Energy 2009;34(17):7441–7.

Backus BD, Clanton CJ, Goodrich PR, Morris HA. Carbon-to-nitrogen ratio and hydraulic retention time effect on the anaerobic digestion of cheese whey. Trans ASABE 1988;31(4):1274–82.

Berruga MI, Jaspe A, SanJose C. Selection of yeast strains for lactose hydrolysis in dairy effluents. Int Biodeterior Biodegrad 1997;40(2–4):119–23.

Blonskaja V, Vaalu T. Investigation of different schemes for anaerobic treatment of food industry wastes in Estonia. Proc Est Acad Sci 2006;55(1):14–28.

Borja R, Banks CJ. Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. J Biotechnol 1995;39(3):251–9.

Carvalho F, Prazeres A, Rivas FJ. Management of cheese whey wastewater. Revista Indústria e Ambiente; 2012. p. 76. [November/December].

Castelló E, Santos CG, Iglesias T, Paulino G, Wenzel J, Borzacconi L, et al. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance. Int J Hydrogen Energy 2009;34(14):5674–82.

Comeau Y, Lamarre D, Roberge F, Terrier M, Desjardins G, Hadet C, et al. Biological nutrient removal from a phosphorus-rich pre-fermented industrial wastewater. Water Sci Technol 1996;34(1–2):169–77.

Comino E, Riggio V, Rosso M. Mountain cheese factory wastewater treatment with the use of a hybrid construted wetland. Ecol Eng 2011;37:1673–80.

Daufin G, René F, Aimar P. Les separations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Paris, France: Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires; 1998.

Demirel B, Yenigun O, Onay TT. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. Process Biochem 2005;40(8):2583–95.

Djamila CC. Caracterização e tratamento de efluentes resultantes da actividade de produção de queijo. Dissertação apresentada na Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente. Lisboa; 2011.

Domingues L, Lima N, Teixeira JA. Alcohol production from cheese whey permeate using genetically modified flocculent yeast cells. Biotechnol Bioeng 2001;72(5):507–14.

Dragone G, Mussatto SI, Oliveira JM, Teixeira JA. Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. Food Chem 2009;112(4):929–35.

Dragone G, Mussatto SI, Silva JBA, Teixeira JA. Optimal fermentation conditions for maximizing the ethanol production by *Kluyveromyces fragilis* from cheese whey powder. Biomass and Bioenergy 2011;35(5):1977–82.

Ebrahimi A, Najafpour GD, Mohammadi M, Hashemiyeh B. Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor following a three-stage RBC. Chem Ind Chem Eng Q 2010;16(2):175–82.

Ergüder TH, Tezel U, Güven E, Demirer GN. Anaerobic biotransformation and methane generation potencial of cheese whey in batch and UASB reactors. Waste Manage 2001;21(7):643–50.

Fang HHP. Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. J Dairy Sci 1991;74(6):2015–9.

Farizoglu B, Keskinler B, Yildiz E, Nuhoglu A. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. Process Biochem 2004;39(12):2283–91.

Farizoglu B, Keskinler B, Yildiz E, Nuhoglu A. Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR). J Hazard Mater 2007;146(1–2):399–407.

Farnet AM, Prudent P, Cigna M, Gros R. Soil microbial activities in a construted soil reed-bed under cheese-dairy farm effluents. Bioresour Technol 2008;99:6198–260.

Farnet AM, Prudent P, Ziarelli F, Domeizel M, Gros R. Solid state ^{13}CNMR to assess organic matter transformation in a subsurface wetland under cheese-dairy farm effluents. Bioresour Technol 2009;100:4899–902.

Ferchichi M, Crabbe E, Gil GH, Hintz W, Almadidy A. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. J Biotechnol 2005;120(4):402–9.

Fox P, Guinee T, Cogan T, McSweeney P. Fundamentals of Cheese Science. USA: Aspen Publishers Inc.; 2000.

Frigon J-C, Breton J, Bruneau T, Moletta R, Guiot SR. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. Bioresour Technol 2009;100(18):4156–63.

Gannoun H, Khelifi E, Bouallagui H, Touhami Y, Hamdi M. Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. Bioresour Technol 2008;99(14):6105–11.

García Bilbao JL. Aprovechamiento de suero de leche desproteinizado y de materiales nitrogenados de desecho por algunas levaduras. Alimentaria 1981;119:65–9.

Gavala HN, Kopsinis H, Skiadas IV, Stamatelatou K, Lyberatos G. Treatment of dairy wastewater using an upfow anaerobic sludge blanket reactor. J Agric Eng Res 1999;73(1):59–63.

Ghaly AE. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and wairy wanure in a two-stage reactor. Bioresour Technol 1996;58(1):61–72.

Ghaly AE, Kamal MA. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. Water Res 2004;38(3):631–44.

Ghaly AE, Singh RK. Pollution potential reduction of cheese whey through yeast fermentation. Appl Biochem Biotechnol 1989;22(2):181–203.

Gutiérrez JLR, Encina PAG, Polanco FF. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using UASB reactor. Bioresour Technol 1991;37(3):271–6.

Hawkes FR, Donnelly T, Anderson GK. Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. Water Res 1995;29(2):525–33.

Janczukowicz W, Zielin ski M, D bowski M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. Bioresour Technol 2008;99(10):4199–205.

Kalyuzhnyi SV, Martinez EP, Martinez JR. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. Bioresour Technol 1997;60(1):59–65.

Kisaalita WS, Lo KV, Pinder KL. Influence of whey protein on continuous acidogenic degradation of lactose. Biotechnol Bioeng 1990;36(6):642–6.

Kosikowski FV. Whey utilization and whey products. J Dairy Sci 1979;62:1149–60.

Kosikowski FV, Wierzbicki LE. Research-article: lactose hydrolysis of raw and pasteurized milks by *Saccharomyces lactis* lactase. J Dairy Sci 1973;56(1):146–8.

Lee H, Song M, Yu Y, Hwang S. Production of *Ganoderma lucidum* mycelium using cheese whey as an alternative substrate: response surface analysis and biokinetics. Biochem Eng J 2003;15(2):93–9.

Lee C, Kim J, Hwang S. Optimization of adenosine 5′-triphosphate extraction for the measurement of acidogenic biomass utilizing whey wastewater. Biodegradation 2006;17(4):347–55.

Macedo A. Fraccionamento de Lactosoro de Ovelha por Tecnologias de Membranas e Estudos das Possíveis Utilizações dos Concentrados Obtidos. Tese de Dotoramento. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior de Agronomia; 2010.

Madureira AR, Tavares T, Gomes AMP, Pintado ME, Malcata FX. Invited review: physiological properties of bioactive peptides obtained from whey proteins. J Dairy Sci 2010;93(2):437–55.

Malaspina F, Cellamare CM, Stante L, Tilche A. Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. Bioresour Technol 1996;55(2):131–9.

Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Final remediation of post-biological treated milk whey wastewater by ozone. Int J Chem React Eng 2010;8. [Article A142].

Martins RC, Rossi AF, Castro-Silva S, Quinta-Ferreira RM. Fenton's process for post-biologically treated cheese production wastewaters final remediation. Toxicity assessment. Int J Chem React Eng 2010;8. [Article A84].
Mawson AJ. Bioconversions for whey utilization and waste abatement. Bioresour Technol 1994;47(3):195–203.
Mendes AA, Castro HF. Effect on the enzymatic hydrolysis of lipids from dairy wastewater by replacing Gum Arabic emulsifier for sodium chloride. Braz Arch Biol Technol 2005;48(special n):135–42.
Metcalf, Eddy. Wastewater engineering treatment and reuse. 4th Ed. McGraw-Hill International Editions; 2003.
Michaelis. Illustrated dictionary—Portuguese–English G–Z, IV. Lisboa, Portugal: Edições Melhoramentos; 1995.
Minhalma M, Magueijo V, Queiroz DP, Pinho MN. Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery. J Environ Manage 2007;82(2):200–6.
Mishra S, Barik SK, Ayyappan S, Mohapatra BC. Fish bioassays for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. Bioresour Technol 2000;72(3):213–8.
Mizubuti MY. Soro de leite: composição, processamento e utilização na alimentação. Semina Ci Agr 1994;15(1):80–94. [mar.].
Mockaitis G, Ratusznei SM, Rodrigues JAD, Zaiat M, Foresti E. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. J Environ Manage 2006;79(2):198–206.
Mostafa NA. Production of lactic acid from whey with agar immobilized cells in a continuous packed tubular reactor. Energy Convers Manage 1996;37(3):253–60.
Mukhopadhyay R, Talukdar D, Chatterjee BP, Guha AK. Whey processing with chitosan and isolation of lactose. Process Biochem 2003;39(3):381–5. [28].
Nemerow NL, Dasgupta A. Industrial and hazardous waste treatment. Environmental Engineering Series. New York: Van Nostrand Reinhold; 1991.
Panesar PS, Kennedy JF, Gandhi DN, Bunko K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. Food Chem 2007;105(1):1-14.
Pereira CD, Díaz O, Cobos A. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. Int Dairy J 2002;12(9):773–83.
Perle M, Kimchie SH, Shelef G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. Water Res 1995;29(6):1549–54.
Prazeres AR, Carvalho F, Rivas FJ. Cheese whey management: a review. J Environ Manage 2012;110:48–68.
Rektor A, Vatai G. Membrane filtration of mozzarella whey. Desalination 2004;162(1–3):279–86.
Rivas J, Prazeres AR, Carvalho F, Beltrán F. Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation–flocculation and aerobic biodegradation. J Agric Food Chem 2010;58(13):7871–7.
Rivas J, Prazeres AR, Carvalho F. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. J Agric Food Chem 2011;59(6):2511–7.
Robbins CW, Lehrsch GA. Effects of acidic cottage cheese whey on chemical and physical properties of a sodic soil. Arid Soil Res Rehabil 1992;6(2):127–34.
Rodgers M, Zhan Xin-Min, Dolan B. Mixing characteristics and whey wastewater treatment of a novel moving anaerobic biofilm reactor. J Environ Sci Health, Part A Toxic/Hazard Subst Environ Eng 2004;A39(8):2183–93.
Roukas T, Kotzekidou P. Lactic acid production from deproteinized whey by mixed cultures of free and coimmobilized *Lactobacillus casei* and *Lactococcus lactis* cells using fedbatch culture. Enzyme Microb Technol 1998;22(3):199–204.
Saddoud A, Hassaïri I, Sayadi S. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. Bioresour Technol 2007;98(11):2102–8.
Sansonetti S, Curcio S, Calabrò V, Iorio G. Bio-ethanol production by fermentation of ricotta cheese whey as an effective alternative non-vegetable source. Biomass and Bioenergy 2009;33(12):1687–92.
Saraiva CB, Mendonça RCS, Santos AL, Pereira DA. Cândido Tostes, 64. Rev. Inst. Latic.; 2009. p. 10–8. [Mar./Jun. no. 367/368].
Sayedm S, Zanden J, Wijffels R, Lettinga G. Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater. Biol Waste 1988;23(2):117–42.
Serpa L, Priamo WL, Reginatto V. Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica. 2nd International Workshop|Advances in Cleaner Production. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. São Paulo–Brazil; 2009. [May 20 th -22 nd].
Silva AC, Guimarães PMR, Teixeira JA, Domingues L. Fermentation of deproteinized cheese whey powder solutions to ethanol by engineered *Saccharomyces cerevisiae*: effect of supplementation with corn steep liquor and repeated-batch operation with biomass recycling by flocculation. J Ind Microbiol Biotechnol 2010;37(9):973–82.
Sirianuntapiboon S, Jeeyachok N, Larplai R. Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. J Environ Manage 2005;76(2):177–83.
Siso MIG. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. Bioresour Technol 1996;57(1):1-11.
Tawfik A, Sobhey M, Badawy M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). Desalination 2008;227(1–3):167–77.
Torija MJ, Beltran G, Novo M, Poblet M, Rozès N, Guillamón JM, et al. Research note: effect of the nitrogen source on the fatty acid composition of *Saccharomyces cerevisiae*. Food Microbiol 2003;20(2):255–8.
Travis MJ, Weisbrod N, Gross A. Decentralized wetland-based treatment of oil rich farm wastewater for reuse in an arid environment. Ecol Eng 2012;30:81–9.
Vasala A, Panula J, Neubauer P. Efficient lactic acid production from high salt containing dairy by-products by *Lactobacillus salivarius* ssp. *salicinius* with pre-treatment by proteolytic microorganisms. J Biotechnol 2005;117(4):421–31.
Venetsaneas N, Antonopoulou G, Stamatelatou K, Kornaros M, Lyberatos G. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. Bioresour Technol 2009;100(15):3713–7.
Verheyen V, Cruickshank A, Wild K, Heaven MW, McGee R, Watkins M, et al. Case study: characterization of organic particulates present in milk factory process waters used for reuse along with aerobically digested effluent wastewater. Bioresour Technol 2011;102(2):2118–25.
Weetal HH, Havewala NB, Pitcher WH, Detar CC, Van WP, Yaverbaum S. The preparation of immobilized lactase and its use in the enzymatic hydrolysis of acid whey. Biotechnol Bioeng 1974;16(3):295–313.
Wildenauer FX, Winter J. Anaerobic digestion of high-strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed film loop reactor. Appl Microbiol Biotechnol 1985;22(5):367–72.
Williamson JC, Taylor MD, Torrens RS, Vojvodic-Vukovic M. Reducing nitrogen leaching from dairy farm effluent — irrigated pasture using dicyandiamide: a lysimeter study. Agric Ecosyst Environ 1998;69(1):81–8.
Yang K, Yu Y, Hwang S. Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. Water Res 2003;37(10):2467–77.
Yorgun MS, Balcioglu IA, Saygin O. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. Desalination 2008;229(1–3):204–16.

2.2.7. Legislação Europeia aplicável aos efluentes provenientes da indústria do queijo

A gestão dos recursos hídricos, visando a sua proteção tem sido uma preocupação de vários organismos de forma a garantir o desenvolvimento sustentável e integrado na utilização dos recursos dos ecossistemas por todas as partes intervenientes. Assim, a declaração do Rio sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (Junho de 1992) das Nações Unidas reconhece a importância da intervenção de todas partes (Estados, setores-chaves da sociedade e indivíduos), veiculando princípios de:
- cooperação, responsabilidade diferenciada, transversalidade, igualdade,
- controlo de danos, definição de prioridades, participação ativa,
- contextualização, adaptabilidade, internacionalização, precaução, interdependência entre setores, e
- difusão e acessibilidade de conhecimentos e dados científicos e tecnológicos em matéria de proteção do ambiente e da saúde pública.

Assim, vários instrumentos têm surgido com o objetivo de proteção e preservação do meio ambiente e de todas as partes integrantes do mesmo. Neste contexto, destacar-se-ão alguns atos legislativos aplicáveis à temática de águas residuais industriais (designadamente da indústria de lacticínios) ao nível europeu, ou que tenham desempenhado um papel fundamental nesta temática.

2.2.7.1. Produção de águas residuais e a sua descarga no meio hídrico

A **Directiva 91/271/CEE** do Conselho das Comunidades Europeias (21 de Maio de 1991), relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (alterada pela **Directiva 98/15/CE**), diz respeito à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e ao tratamento e descarga de águas residuais de determinados setores industriais (Artigo 1.º). Assim, a Directiva estabeleceu os prazos para a recolha de águas residuais e construção das estações de tratamento de acordo com o tamanho das aglomerações, mecanismos e frequência de amostragem e requisitos para a descarga de águas residuais (SST, CBO_5, CQO, fósforo total e azoto total) (Anexo I), bem como, a implementação do tratamento secundário nos aglomerados com equivalente de população acima de 2000 (Artigo 4.º). A identificação dos meios recetores em sonas sensíveis e zonas menos sensíveis, condiciona o nível de tratamento das águas residuais. No que diz respeito aos efluentes industriais, a Directiva exigiu aos Estados-Membros que estabelecessem (até 31 de Dezembro de 1993) a regulamentação e/ou autorizações específicas para a descarga de águas residuais industriais nos sistemas coletores e nas estações de tratamento de águas residuais urbanas (Artigo 11.º), sendo necessário em alguns casos a aplicação de um pré-tratamento de forma a proteger a saúde dos trabalhadores, o funcionamento e os equipamentos dos sistemas coletores e das estações de tratamento das águas residuais, e a eliminação das lamas (Anexo I, ponto C). Adicionalmente, de acordo com a Directiva, os Estados-Membros deviam garantir (até 31 de Dezembro de 2000) que as águas residuais industriais biodegradáveis provenientes de instalações pertencentes aos setores industriais enumerados no Anexo III (industrialização do leite, produtos elaborados do setor hortofrutícola, industrialização da batata, produção de álcool e bebidas alcoólicas, etc.) obedecessem às condições estabelecidas nas regulamentações e/ou autorizações específicas, quanto a todas as descargas provenientes de instalações que representem 4000 equivalentes de população ou mais (Artigo 13.º). A deposição no solo, como referido anteriormente, constitui uma prática antiga para os efluentes provenientes da indústria do queijo. Neste contexto, a Directiva também incentivou à reutilização das águas residuais tratadas sempre que adequado, no entanto, deve-se garantir que as vias de eliminação (sujeitas a regulamentação e/ou autorizações específicas) minimizem os efeitos nocivos para o ambiente (Artigo 12.º). A União Europeia tem lançado outros mecanismos de incentivo à reutilização, nomeadamente, a **COM(2007) 414** Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu e ao Conselho (18 de Julho de 2007): Enfrentar o desafio da escassez de água e das secas na União Europeia. Nesta Comunicação, a dessalinização e a reutilização de águas residuais são apresentadas como mecanismos

alternativos de gestão para mitigar o problema ambiental mundial de escassez de água e das secas, e consequentemente da União Europeia. Contudo, deve-se efetuar uma avaliação dos riscos e impactos das soluções alternativas, tendo em conta as condições específicas dos Estados-Membros e das regiões. Nesta mesma Comunicação da Comissão, a reutilização de "água cinzenta" (resultante da lavagem e de máquinas de lavar) para a rega de jardins e as descargas de sanitas é contemplada como uma boa prática adotada pelos agregados familiares do Chipre. No entanto, o solo deve ser protegido da contaminação veiculada pela reutilização de águas residuais, bem como os alimentos (**COM(2006) 231** Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (22 de Setembro de 2006): Estratégia temática de proteção do solo). Assim, na Comunicação **COM(2006) 231**, a proteção e a utilização sustentável do solo constitui o objetivo geral, para isso é necessário um nível de intervenção local, nacional e europeu com adoção de ações e meios, tais como: legislação-quadro, investigação, integração e sensibilização. Na Comunicação também são apresentadas as razões para a atuação dos Estados-Membros: a degradação do solo afeta outras áreas ambientais, o impacto transfronteiras, a dimensão internacional, a segurança dos alimentos e a distorção do funcionamento no mercado interno.

A **Directiva 2000/60/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (23 de Outubro de 2000), que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água (designada como Directiva Quadro da Água – DQA), apresentou como objetivo principal a proteção das águas de superfície interiores, as águas de transição, as águas costeiras e as águas subterrâneas (Artigo 1.º). Para a concretização deste objetivo, cada Estado-Membro deve, nomeadamente, elaborar um registo das zonas protegidas (Artigo 6.º) e programas de monitorização do estado das águas (Artigo 8.º), aplicar o princípio do poluidor-pagador e adotar medidas preventivas ou corretivas específicas (Artigo 9.º). Por outro lado, deve controlar as descargas para as águas de superfície e estabelecer valores-limite de emissão (Artigo 10.º). Neste contexto, pode-se referir a **Directiva 2006/11/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (15 de Fevereiro de 2006), relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático da Comunidade e a **Directiva 2006/118/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (12 de Dezembro de 2006), relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. Assim, de acordo com a **Directiva 2006/11/CE**, a descarga de qualquer substância enumerada na Lista I e na Lista II de famílias e grupos de substâncias apresentadas no Anexo I (por exemplo, compostos orgânicos de fósforo, bioácidos, substâncias que têm um efeito prejudicial no gosto e/ou no cheiro dos produtos para o consumo do homem derivados do meio aquático, substâncias que exercem uma influência desfavorável no balanço de oxigénio, etc.) deve ser submetida a uma autorização prévia onde constem as normas de emissão, de forma a proteger o meio aquático (águas interiores superficiais, águas de mar territoriais e águas interiores do litoral). No que se refere à **Directiva 2006/118/CE**, deve-se direta ou indiretamente evitar, prevenir ou reduzir as concentrações dos poluentes (azoto amoniacal, cloreto, condutividade, etc.) com criação de zonas de proteção, monitorização, fixação de limiares para os poluentes e indicadores de poluição das águas subterrâneas, identificação de substâncias perigosas relevantes e adoção de medidas suplementares caso seja necessário.

2.2.7.2. Prevenção e controlo integrados da poluição

Os impactos das atividades produtivas sobre os diversos compartimentos ambientais foram regulamentados com o objetivo de estabelecer a prevenção e controlo integrados da poluição (PCIP). A PCIP veio preconizar uma nova perspetiva às tradicionais estratégias setoriais de combate à poluição, reconhecendo que a abordagem integrada na prevenção e controlo da poluição favorece a proteção do ambiente no seu todo. Neste contexto, a **Directiva 2008/1/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (15 de Janeiro de 2008), relativa à prevenção e controlo integrados da poluição de determinadas atividades (apresentadas no Anexo I), define as medidas para evitar ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e as medidas relativas aos resíduos (Artigo 1.º). Assim, no Anexo III é definida a Lista indicativa das

principais substâncias poluentes a ter obrigatoriamente em conta se forem pertinentes para a fixação dos valores-limite de emissão para a atmosfera e para a água e no Anexo IV são apresentados os elementos para a determinação das melhores técnicas disponíveis (MTD), tendo em conta cada situação. A **Directiva 2008/1/CE** revogou a **Directiva 96/61/CE** (*in* Directiva 2008/1/CE), que marcou o início da concretização da politica de PCIP. No que se refere à indústria de lacticínios, independentemente do setor estudado, encontrava-se abrangida pelo ponto 6.4., alínea C do Anexo I da **Directiva 2008/1/CE**, que corresponde ao tratamento e transformação de leite, sendo a quantidade de leite recebida superior a 200 ton dia^{-1} (valor médio anual).

No entanto, a **Directiva 2008/1/CE** foi alterada pela **Directiva 2010/75/UE** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (24 de Novembro de 2010), relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição), definindo as regras para evitar ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e evitar a produção de resíduos (Artigo 1.º). As atividades industriais com maior potencial de contaminação continuam a encontrar-se definidas no Anexo I, como acontecia na **Directiva 2008/1/CE**. Assim, na **Directiva 2010/75/UE**, a indústria de lacticínios encontra-se abrangida pelo ponto 6.4., alínea C do Anexo I, que corresponde ao tratamento e transformação exclusivamente de leite, sendo a quantidade de leite recebida superior a 200 ton dia^{-1} (valor médio anual). No Anexo II da Directiva apresenta-se a Lista das substâncias poluentes para a atmosfera e para a água. Os valores-limite de emissão para as substâncias poluentes, os parâmetros e as medidas técnicas equivalentes baseiam-se nas melhores técnicas disponíveis (ponto 2 do Artigo 15.º), sendo definidos os critérios para a sua determinação no Anexo III. No entanto, a Directiva incentiva ao desenvolvimento e aplicação de técnicas emergentes (Artigo 27.º). O funcionamento das instalações está condicionado à adoção das medidas de PCIP adequadas para a proteção de todos os componentes do ambiente através da obtenção de uma Licença Ambiental (Artigos 4.º e 5.º da **Directiva 2010/75/UE**).

O **Regulamento (CE) N.º 166/2006** do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (18 de Janeiro de 2006), relativo à criação do Registo Europeu das Emissões e Transferências de Poluentes e que altera as Directivas 91/689/CEE e 96/61/CE do Conselho, constitui também um mecanismo importante na política de PCIP. Assim, o regulamento estabelece um registo integrado contendo as emissões de poluentes para os diferentes compartimentos do ambiente (ar, água e solo), assim como, as transferências fora do local dos resíduos perigosos e dos poluentes presentes em águas residuais. No anexo I são enumeradas as atividades abrangidas e o respetivo limiar de capacidade e no Anexo II estão enumerados 91 poluentes, nomeadamente, gases com efeito de estufa, metais pesados, pesticidas, compostos orgânicos clorados, azoto total, fósforo total, cloretos, etc. Assim, a indústria de lacticínios encontra-se abrangida pelo N.º 8, alínea C do Anexo I, que corresponde a atividade de tratamento e transformação do leite, com capacidade para receber 200 ton dia^{-1} de leite (valor médio anual).

2.2.8. Tratamentos físico-químicos e biológicos aplicados nesta tese

2.2.8.1. Coagulação-floculação

a) Considerações gerais

As tecnologias químicas e biológicas de tratamento de águas residuais estão em constante desenvolvimento, contudo, a coagulação continua a ser a tecnologia mais popular e amplamente aplicada (Smoczyński *et al.*, 2009). A coagulação-floculação é um processo unitário essencial na eliminação de partículas coloidais e de matéria orgânica natural (MON) na água (Jones *et al.*, 2002) e no tratamento de águas residuais (Zhao *et al.*, 2000). Além disso, a coagulação-floculação permite a clarificação da água (Zeng *et al.*, 2007); a redução de contaminantes industriais não biodegradáveis; a eliminação de SS, pesticidas, metais pesados, cor, turvação, nutrientes, e o espessamento de lamas, etc. Por outro lado, apresenta menor sensibilidade às variações de caudal e grande flexibilidade de adaptação às características da água (carga

orgânica), comparativamente aos processos biológicos. Adicionalmente, pode constituir um tratamento complementar dos processos de oxidação e/ou biológicos.

b) Natureza das partículas coloidais na água residual: Teoria da dupla camada elétrica

As partículas da água residual podem ser classificadas em partículas em suspensão (diâmetro > 1,0 μm) e coloidais (diâmetro = 0,01 – 1,0 μm), podendo as partículas em suspensão ser removidas por sedimentação gravítica. As partículas coloidais apresentam carga elétrica negativa superficial por dissociação de grupos ionizáveis e/ou adsorção de iões (cargas primárias) que atraem os iões positivos da água (contra-iões) para que exista eletroneutralidade. Estes iões aderem fortemente às partículas (formação da capa aderida ao coloide – camada compacta, comprimida ou fixa) e atraem iões negativos (co-iões) e uma quantidade reduzida de iões positivos que aderem debilmente, formando a camada difusa. Assim, existe um gradiente eletrostático entre a superfície da partícula e a solução, designado como potencial Zeta ou eletrocinético (Z). Este potencial é máximo na superfície da partícula coloidal, diminuindo ao princípio muito rapidamente e depois lentamente com o aumento da distância à superfície da partícula, até alcançar um potencial Z teoricamente nulo (distribuição de cargas uniforme).

c) Fases da coagulação-floculação

A coagulação-floculação apresenta duas fases principais. Na primeira, ocorre a destabilização das partículas coloidais que se encontram carregadas eletricamente, por adição de agentes químicos (sais de alumínio e ferro) e velocidade de agitação rápida durante um intervalo de tempo curto, com formação de coágulos. A destabilização das partículas coloidais consiste na neutralização das forças eletrostáticas repulsivas, com formação de núcleos microscópicos. A segunda fase corresponde ao contacto e à agregação das partículas destabilizadas, coágulos formados na primeira fase, em aglomerados de maiores dimensões (flóculos) que sedimentam por ação da gravidade. Esta segunda fase ocorre com uma velocidade de agitação lenta num intervalo de tempo longo, de forma a permitir as colisões entre os coágulos e evitar a rotura e a desagregação dos flóculos formados.

d) Mecanismos da coagulação-floculação

As partículas coloidais não sedimentam de forma natural devido ao seu reduzido peso e à sua estabilidade em solução, uma vez que as forças de atração (*Van der Waals*) são superadas pelas forças de repulsão eletrostáticas, consequentemente as partículas não se aglomeram. A destabilização das partículas coloidais pode obter-se pelos seguintes mecanismos físico-químicos:

- Compressão da dupla camada elétrica
A interação entre as camadas difusas das partículas coloidais gera forças de repulsão que diminuem com o aumento de iões de carga oposta às partículas, resultado da adição de coagulante. Assim, as forças de atração de *Van der Waals* tornam-se dominantes, com consequente diminuição do volume da camada iónica e a aglomeração das partículas, mantendo a neutralidade elétrica. Este efeito é influenciado pela valência do ião adicionado, sendo a compressão da camada tanto maior quanto maior a valência do ião.

- Adsorção e neutralização de cargas
A adição de coagulante em excesso permite a formação de iões aquametálicos com consequente adsorção dos iões metálicos positivos na superfície das partículas coloidais (destabilização). A neutralização das cargas facilita a aglomeração das partículas. A reestabilização da carga da partícula pode ocorrer, uma vez que os coloides tornam-se carregados positivamente, contrariamente à sua carga original.

- Aprisionamento das partículas num precipitado
A adição de coagulantes (principalmente sais de metais trivalentes) em quantidade suficiente pode permitir a formação de hidróxidos metálicos $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ precipitáveis com características floculentas, amorfas e gelatinosas (Alves, 2005). Consequentemente, ocorre o aprisionamento no flóculo e no precipitado das partículas coloidais destabilizadas, que desempenham o papel de anel durante a formação do flóculo.

- Adsorção e formação de pontes poliméricas
Os polímeros naturais ou sintéticos (aniónicos, catiónicos ou não iónicos) de longa cadeia ou ramificada contêm grupos químicos ativos que permitem a adsorção das partículas coloidais, formando pontes entre si. Consequentemente, a agregação em rede aumenta a sedimentabilidade.

e) Fatores que afetam a coagulação-floculação

Para obter a qualidade adequada da água no processo de coagulação-floculação torna-se necessário realizar estudos de tratabilidade, de forma a otimizar a dose e o pH de operação. As características da água residual determinam o tipo de coagulante e a quantidade necessária, particularmente, a alcalinidade, o pH, a turvação, a temperatura, os sais dissolvidos, a concentração de contaminantes, e a relação entre as frações (hidrofóbica e hidrofílica) da matéria orgânica, dado que o carbono orgânico hidrofóbico existente nos compostos húmicos é mais suscetível de coagulação. Subsistem outros fatores a ponderar, a velocidade e tempo de agitação, mecanismo de aplicação do coagulante, etc. Desta forma, destacar-se-á os fatores mais importantes no processo de coagulação-floculação:

e.1.) Natureza do coagulante-floculante. É o fator mais importante no processo de coagulação, pois influencia, a concentração a aplicar, o intervalo de pH e os efeitos de toxicidade no que diz respeito ao alumínio (efeitos neurológicos) ou de corrosão relativamente às soluções de ferro (Alonso *et al*., 2004). Os sais de alumínio (sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e aluminato de sódio) e ferro (sulfato ferroso, cloreto férrico e sulfato férrico) constituem os coagulantes metálicos mais utilizados no tratamento de águas residuais. Na remoção de MON presente em águas de abastecimento tem-se notado uma ligeira superioridade dos sais de ferro (Filho, 2002), relativamente aos sais de alumínio. De forma geral, os sais de ferro são também mais eficazes na eliminação de carbono orgânico dissolvido (Liang *et al*., 2009), cor, turvação, carbono total e não apresentam problemas de toxicidade como os iões de alumínio (Xing e Sun, 2009). Por outro lado, os sais de ferro também formam coágulos mais pesados e com maior velocidade de sedimentação que os sais de alumínio (Alonso *et al*., 2004). Quanto aos floculantes podem utilizar-se floculantes naturais (argilas bentoníticas e sílica ativada) ou floculantes sintéticos (polímeros aniónicos, catiónicos e não iónicos) que permitem aumentar a velocidade de sedimentação dos flóculos. Para melhorar o processo de coagulação-floculação também podem utilizar-se coadjuvantes, tais como a sílica ativada, o carvão ativado e o carbonato cálcico precipitado, que apresentam um poder floculante superior ao coagulante.

e.2.) pH. Um dos principais problemas na coagulação-floculação está relacionado com o pH ótimo de operação, podendo solubilizar ferro ou alumínio, com consequente redução da eficiência da clarificação da água. O valor de pH influencia as características e a formação do próprio flóculo. Para cada tipo de água existe um pH ótimo de coagulação em que a precipitação dos complexos hidróxidos metálicos insolúveis formados é máxima e o potencial Z é mínimo. Por outro lado, as reações de formação destes hidróxidos são reversíveis. Assim, se a coagulação não ocorrer no intervalo de pH ótimo pode dar lugar à formação de sais básicos ou ácidos de alumínio (aluminatos) bastante complexos e solúveis. Por outro lado, quando os ensaios não ocorrem na faixa de pH ótimo torna-se necessário aumentar a dose de coagulante a aplicar, e consequentemente os custos do tratamento. A faixa de pH de coagulação mais efetiva situa-se entre 5,0 e 6,0 para ambos os tipos de coagulantes (Semmens e Field, 1980; Dempsey *et al.*, 1984; Jacangelo *et al.*, 1995; Krasner e Amy, 1995; Frederico *et al.*, 1999). Contudo, os

valores de pH variam muito de acordo com os autores. Na Tabela 3 apresenta-se os intervalos de pH ótimo para diferentes coagulantes.

Tabela 3. *Intervalo de pH ótimo para diferentes coagulantes*.

Coagulante	Intervalo de pH ótimo	Referência
Sulfato de alumínio	4,0 – 7,0 5,5 – 7,8, mas na maior parte das águas é 6,8 – 7,5	Alves, 2005 Trindade e Manuel, 2006
Sulfato ferroso	≥ 8,5	Alves, 2005
Cloreto férrico	3,5 – 6,5 e ≥ 8,5	Alves, 2005
Sulfato férrico	3,5 – 7,0 e ≥ 9,0 4 – 11	Alves, 2005 Trindade e Manuel, 2006
Sulfato ferroso clorado	3,5 – 6,5 e ≥ 8,5	Alves, 2005

e.3.) Dose de coagulante. A dose de coagulante depende da turvação, do pH e da alcalinidade, assim, quanto maior a dose aplicada maior será o intervalo de pH eficaz, enquanto, o valor de pH ótimo se mantém praticamente constante (http://potablewater.iespana.es). Por outro lado, a quantidade de coagulante influencia diretamente a eficiência da coagulação: reduzida quantidade de coagulante não neutraliza totalmente a carga da partícula. Assim, a formação de flóculos é escassa e a turvação residual é elevada. Contrariamente, uma quantidade elevada de coagulante produz a inversão da carga da partícula, conduz à formação de grande quantidade de microflóculos com tamanho muito pequeno e cujas velocidades de sedimentação são muito baixas (a turvação residual também é elevada) (Cárdenas, 2000). As doses aplicadas de sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e sulfato férrico em águas residuais correspondem aos seguintes intervalos: 100 – 300, 100 – 500, 250 – 350 e 200 – 400 mg L^{-1}, respetivamente (Alonso *et al*., 2004).

e.4.) Temperatura. A temperatura influencia o tamanho e a taxa de formação dos flóculos. Assim, a diminuição da temperatura da água conduz à formação de correntes de densidade que afetam a energia cinética das partículas em suspensão, e consequentemente, a coagulação ocorre a uma velocidade mais lenta. Adicionalmente, a diminuição da temperatura da água conduz a um aumento da viscosidade, reduzindo também a sedimentação dos flóculos. Temperaturas muito elevadas desfavorecem igualmente a coagulação (Cárdenas, 2000).

e.5.) Sais dissolvidos. Os sais dissolvidos existentes na água residual a tratar influenciam o intervalo de pH ótimo, o tempo de coagulação ou floculação, a quantidade de coagulante necessária e a quantidade residual de coagulante no efluente (Cárdenas, 2000; Alonso *et al*., 2004).

e.6.) Mistura. A agitação deve ser uniforme em toda a massa de água de forma a evitar gradientes de concentração, com uma mistura energética num curto espaço de tempo na primeira fase e uma mistura lenta num espaço de tempo longo na segunda fase.

e.7.) Turvação. De forma geral, quando a turvação é elevada a probabilidade de colisão entre as partículas é superior, beneficiando o processo de coagulação-floculação. Contrariamente, uma reduzida turvação da água torna necessário aumentar a dose de coagulante.

f) Formação de hidróxidos de ferro e alumínio insolúveis durante a coagulação-floculação

Quando se adiciona coagulantes à água, as reações resultantes são bastante complexas e dependem das características da água. Assim, as reações seguintes demonstram a formação de

hidróxidos de ferro e alumínio insolúveis quando se adiciona os coagulantes (sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico e sulfato férrico) e estes reagem com a alcalinidade da água na coagulação-floculação, permitindo a formação de precipitados:

Sulfato de alumínio

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow \textbf{(2)}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow + 6CO_2 \textbf{(3)}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow \textbf{(4)}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \textbf{(5)}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6Na_2CO_3 + 6H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow + 6NaHCO_3 \textbf{(6)}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaHCO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow + 6CO_2 \textbf{(7)}$$

Sulfato ferroso

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + Fe(OH)_2 \downarrow \textbf{(8)}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow \textbf{(9)}$$

$$FeSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaSO_4 + Fe(OH)_2 \downarrow + 2CO_2 \textbf{(10)}$$

Cloreto férrico

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3 \downarrow \textbf{(11)}$$

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6CO_2 \textbf{(12)}$$

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + Fe(OH)_3 \downarrow \textbf{(13)}$$

Sulfato férrico

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Fe(OH)_3 \downarrow \textbf{(14)}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6CO_2 \textbf{(15)}$$

g) Remoção de fósforo e microrganismos na coagulação-floculação

De acordo com a EPA e a AID – *Agency for International Development* (2004), a remoção química de fósforo (por adição de ferro, alumínio, ou sais de cálcio) pode produzir um efluente com uma concentração de ortofosfato inferior a 0,1 mg L^{-1}, enquanto a remoção biológica de fósforo produz normalmente uma concentração de fósforo no efluente entre 1,0 e 2,0 mg L^{-1}. Assim, quando se utiliza os coagulantes $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$, as eficiências de remoção de fósforo obtidas correspondem a 90 e 95%, respetivamente (Ramalho, 1996). Contudo, os custos associados à utilização de $Al_2(SO_4)_3$ são mais elevados. A eliminação de fósforo na coagulação-floculação resulta da reação do coagulante com iões fosfato, através das seguintes reações:

$$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 \downarrow \textbf{(16)}$$

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4 \downarrow \textbf{(17)}$$

A operação de coagulação-floculação também permite remover organismos vivos (bactérias, algas, vegetais em decomposição, vírus, etc.). O processo de coagulação ao remover turvação, consequentemente, permite eliminar microrganismos em aproximadamente 60 – 90%. Contudo, a remoção de vírus não está associada ao processo físico-químico de forma direta, podendo-se referir eficiências de remoção superiores a 90% para o vírus da Hepatite A e do rotavírus

(McGhee, 1991 *in* Alves, 2005). O aprisionamento nos flóculos, a sedimentação e a decantação apresentam-se também como mecanismos de redução da percentagem de microrganismos.

2.2.8.2. Precipitação em meio básico

A adição de bases, como a cal ($Ca(OH)_2$) e o hidróxido de sódio (NaOH), origina a formação de espécies insolúveis que podem ser removidas por sedimentação ou filtração, e cuja velocidade depende do tamanho e da densidade das partículas. A aplicação de pH´s elevados (na gama de 8,2 a 11,5) em água destinada ao consumo humano ocorre, principalmente, como processo de amaciamento e leva à precipitação quase total de carbonato e hidróxido ferroso, carbonato e hidróxido de manganês. Pode-se referir também a precipitação de carbonato e sulfato de magnésio, bem como, sulfato de cálcio (Alves, 2005). Alguns autores sugerem a utilização de cal como pré-tratamento de águas residuais urbanas antes da aplicação de tratamento biológico (Marani *et al*., 1997). As principais desvantagens deste tipo de processo de tratamento constituem a obtenção de sobrenadantes com elevado pH e a dificuldade de manuseamento dos reagentes utilizados (Alonso *et al*., 2004).

A quantidade de reagente a adicionar depende das características da água a tratar, nomeadamente, concentração e tipo de matéria orgânica, cálcio, magnésio, ferro, alcalinidade, etc. Quando se adiciona $Ca(OH)_2$ e a água apresenta quantidades suficientes de alcalinidade (bicarbonatos), dureza e fosfatos podem ocorrer as seguintes reações (Ramalho, 1996; Eckenfelder, 2000; Metcalf e Eddy, 2003; Semerjian e Ayoub 2003; Renou *et al*., 2008):

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow +2H_2O \quad (\mathbf{18})$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow 2CaCO_3 \downarrow +2H_2O \quad (\mathbf{19})$$

$$Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow MgCO_3 \downarrow +CaCO_3 \downarrow +2H_2O \quad (\mathbf{20})$$

$$Ca(OH)_2 + MgCO_3 \leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow +CaCO_3 \downarrow \quad (\mathbf{21})$$

$$3Ca(OH)_2 + 2PO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow +6OH^- \quad (\mathbf{22})$$

$$4Ca(OH)_2 + 3PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow Ca_4H(PO_4)_3 \downarrow +9OH^- \quad (\mathbf{23})$$

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \downarrow \quad (\mathbf{24})$$

A adição de $Ca(OH)_2$ permite a precipitação de carbonato de cálcio (reações 18 – 21), carbonato e hidróxido de magnésio (reações 20 e 21) e fosfatos (reações 22 – 24), os quais aprisionam e arrastam as partículas em suspensão e coloidais (coagulação por varrimento), aumentando as eficácias de eliminação de matéria orgânica e turvação. O $Ca(OH)_2$ atua como agente de ponderação "*weighting agent*", aumentando a densidade das partículas, e consequentemente a sua fixação e a clarificação da água. O aumento da dose de $Ca(OH)_2$ aplicada resulta no aumento de iões Ca^{2+} e espécies de carbono inorgânico (HCO_3^-), consequentemente permite aumentar a possibilidade de formação de precipitados. O $Ca(OH)_2$ atua eficazmente na precipitação de fosfatos, metais, microrganismos, CBO_5, CQO, SST, fósforo total, dureza temporária e compostos orgânicos de elevado peso molecular (ácidos húmicos e fúlvicos) (Semerjian e Ayoub, 2003; Renou *et al.*, 2008).

As reações de precipitação da água com NaOH ocorrem, principalmente, devido à formação de hidróxido de magnésio e cálcio (reações 25 e 26) (Semerjian e Ayoub, 2003). Assim, a menor possibilidade de formação de precipitados conduz a uma menor fixação e arraste das partículas coloidais e em suspensão, com menor eficácia de remoção em comparação com a ação de $Ca(OH)_2$.

$$2NaOH + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow +2NaHCO_3 \quad (\mathbf{25})$$

$$2NaOH + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca(OH)_2 \downarrow + 2NaHCO_3 \quad (\mathbf{26})$$

Os autores Semerjian e Ayoub (2003) referem que a eficácia de remoção de fosfatos e algas é menor quando se utiliza NaOH, comparativamente à utilização de $Ca(OH)_2$. No entanto, a remoção de fósforo por adição de $Ca(OH)_2$ é muito dependente do pH, uma vez que a pH = 8,0 os carbonatos presentes competem com os iões fosfatos pelo ião cálcio, reduzindo a quantidade de iões cálcio livre, e consequentemente a taxa de precipitação de fosfato, o que não ocorre a pH = 9,0. Para valores de pH entre 9 e 11, ocorre a co-precipitação de carbonato e fosfato, no entanto, o conteúdo de fósforo no precipitado é reduzido (de-Bashan e Bashan, 2004). De acordo com Ramalho (1996), a cal no intervalo de pH = 10,5 – 11,0 é menos eficaz na remoção de fósforo do que o $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$, obtendo-se um rendimento de apenas 50% e um maior volume de lamas. Contudo, combinações de cal com $FeCl_3$ podem conduzir a rendimentos de eliminação de fósforo de cerca de 95%.

As lamas obtidas, nos processos de precipitação, apresentam elevadas concentrações de carbonato de cálcio e hidróxido de ferro/magnésio, são densas, estáveis, compactas, apresentando um pH superior a 10,5 e elevado teor em sólidos (Alves, 2005). O tratamento de lamas, resultantes da precipitação, para recuperação de metais, como o ferro, o cálcio, o magnésio, entre outros compostos é de considerar, assim como na fase de coagulação para recuperar o alumínio e o ferro. A recirculação de lamas pode permitir a redução do consumo de produtos químicos, uma vez que as lamas obtidas no tratamento com cal podem ser facilmente espessadas, desidratadas e calcinadas, convertendo o carbonato de cálcio em cal (Alonso *et al*., 2004). Pode-se ainda referir outos tratamentos, tais como, lagunagem, filtração a vácuo, centrifugação, filtração sob pressão ou deposição no solo.

De acordo com Alves (2005), os ácidos e as bases podem ser definidos como agentes químicos de desinfeção. Por outro lado, um tratamento que proporcione formação de precipitados por sedimentação permite a redução de organismos patogénicos (Meyer, 1994). As condições de pH obtidas, quer nas lamas, quer ao nível da fase líquida, permitem a eliminação ou inativação de microrganismos patogénicos.

2.2.8.3. Precipitação em meio ácido

A precipitação por acidificação não constitui um processo comum no tratamento de águas residuais. Contudo, de forma semelhante à precipitação em meio básico, o sistema de acidificação das amostras de água por adição de um precipitante como o H_2SO_4 (até pH próximo de 1,0) leva à formação de espécies insolúveis de determinadas dimensões, quando as amostras são sujeitas a uma agitação rápida. Após a interrupção da agitação, as espécies insolúveis formadas precipitam por gravidade, devido à baixa solubilidade. Este processo torna-se eficiente para a remoção de compostos orgânicos, principalmente, para substâncias húmicas, devido às características das suas cadeias, permitindo a "protonação dos grupos carboxílicos". Por outro lado, este processo também permite a precipitação de outras substâncias, particularmente, aminoácidos aromáticos, compostos policíclicos aromáticos, hidratos de carbono, naftaleno e derivados (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004). Rivas *et al*. (2004) referem três razões principais para a formação de precipitados em condições ácidas:

1) A existência de espécies metálicas anfotéricas que precipitam na forma de óxidos ou hidróxidos

$$M^{n+}(OH)_m^{(m-n)-} + (m-n)H^+ \rightarrow M(OH)_n \downarrow + (m-n)H_2O \quad (\mathbf{27})$$

2) Deslocamento de complexos solúveis pelos correspondentes óxidos ou hidróxidos insolúveis

$$M^{n+}(L)_m^{(m-n)-} + (m-n)H^+ \xrightarrow{H_2O} M(OH)_n \downarrow + (m-n)LH \quad (\mathbf{28})$$

3) A existência de compostos solúveis em meio básico e insolúveis em meio ácido, como a fração das substâncias húmicas.

2.2.8.4. Sedimentação

A operação de sedimentação pretende separar graviticamente as partículas em suspensão na água depois dos processos de tratamento, como a coagulação-floculação, a precipitação em meio ácido, a precipitação em meio básico e as lamas ativadas, de modo que a água clarificada, situada próximo da superfície, seja enviada para a operação seguinte e as partículas que se acumulam no fundo sejam extraídas. Esta operação é influenciada não só pela natureza das partículas, que normalmente apresentam dimensão e peso insuficientes para sedimentar por ação da gravidade, mas também pelo próprio meio onde se encontram, uma vez que estão sujeitas a perturbações, tais como, turbulências hidráulicas, correntes de convecção térmica, correntes de densidade, vento, etc. As correntes de convecção térmica resultam do aumento ou da diminuição da temperatura, que na primeira situação implica uma diminuição da densidade das partículas, e consequentemente uma menor sedimentação das mesmas, logo a água apresenta mais partículas em suspensão do que deveria. Considera-se que existem quatro tipos de sedimentação (Ramalho, 1996; Alves, 2005):

Tipo I – Sedimentação de partículas discretas: a velocidade de sedimentação é independente da concentração de partículas, as quais conservam as suas propriedades físicas iniciais (dimensão, forma, peso específico, etc.) sem sofrer processos de coalescência.

Tipo II – Sedimentação de partículas floculentas: as propriedades físicas das partículas são modificadas, uma vez que se aglomeram durante o processo de sedimentação com alteração da densidade e da velocidade de sedimentação.

Tipo III – Sedimentação "em manto" ou sedimentação por zonas: as partículas aglomeram-se, formando massas de dimensão apreciável que sedimentam como um todo (manto), verificando-se uma separação distinta entre a água e a lama. Durante a sedimentação formam-se diferentes zonas (zona de água clarificada, zona interfacial, zona de transição e zona de compactação) com concentração de lama e velocidade de sedimentação específicas. Após um determinado intervalo de tempo, ocorre a coalescência das interfaces, iniciando-se a compactação da lama que apresenta uma concentração de sólidos uniforme. No final da compactação, ocorreu o espessamento máximo da lama e atingiu-se uma concentração final de sólidos (ver Figura 16).

Tipo IV – Sedimentação em compressão: sedimentação de partículas com consolidação muito lenta no fundo dos sedimentadores.

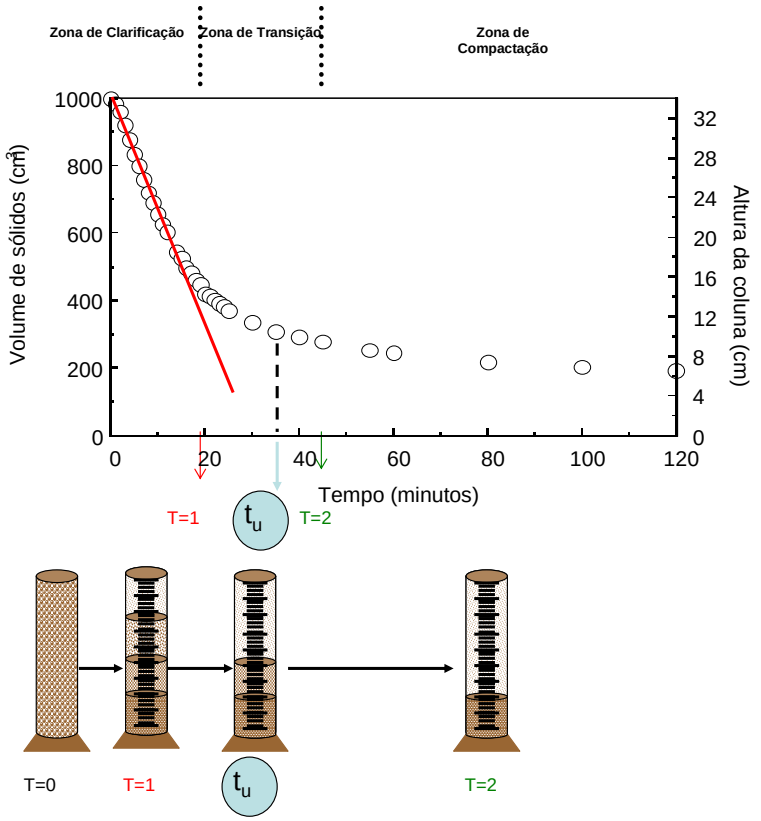


Figura 16. *Sedimentação por zonas.*

2.2.8.5. Digestão biológica aeróbia (Lamas ativadas)

a) Objetivos do processo biológico

O tratamento secundário ou biológico tem como objetivo a eliminação da matéria orgânica biodegradável presente em águas residuais (CQO, CBO, COT – carbono orgânico total), assim como, a redução da toxicidade para a vida aquática (Alonso *et al*., 2004), da quantidade de sólidos em suspensão (Souza *et al*., 2007), de microrganismos patogénicos e odores (Cardoso, 2007). Por outro lado, o desenvolvimento tecnológico dos processos biológicos, nomeadamente, no processo de lamas ativadas, tem permitido o aumento da eficiência de remoção de compostos orgânicos perigosos, designadamente, alguns disruptores endócrinos (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). A redução do nível de nutrientes também pode conseguir-se no tratamento biológico, de realçar a redução de fósforo no processo de lamas ativadas no intervalo compreendido entre 10 – 30% (Ramalho, 1996). Contudo, o tratamento biológico apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, custos de operação elevados em alguns casos, a necessidade de pré-tratamento, a possibilidade de inibição dos microrganismos e a libertação de compostos voláteis para a atmosfera. Os tratamentos biológicos supõem a aplicação dos processos naturais de autodepuração (Poetsch e Koetz, 1998), conduzidos em condições controladas (Alonso *et al*., 2004), sendo a relação substrato/microrganismos um dos fatores mais importantes a considerar no tratamento (Souza *et al*., 2007).

b) Classificação dos processos biológicos

Os processos biológicos podem agrupar-se em duas grandes categorias, de acordo com a natureza dos microrganismos que intervêm: processos anaeróbios e processos aeróbios (Gamero, 2001; Alonso *et al*., 2004; Souza *et al*., 2007). No entanto, pode-se encontrar outra categoria em alguma bibliografia: processos facultativos.

- *Processo ou digestão aeróbio(a)*: realiza-se quando os microrganismos atuam em presença de oxigénio livre dissolvido em água (Gamero, 2001; Jenkins *et al*., 1993 e Jiménez *et al*., 1998 *in* Alonso *et al*., 2004). Neste processo, os microrganismos transformam a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e novas células (Franco, 2002; Winkler, 1986 *in* Alonso *et al*., 2004; Souza *et al*, 2007).

- *Processo ou digestão anaeróbio(a)*: os microrganismos requerem ausência de oxigénio livre (Poetsch e Koetz, 1998; Gamero, 2001), degradando a matéria orgânica (ácidos, álcoois, aldeídos) com produção de dióxido de carbono, amónio, metano e novas células (Ramalho, 1996; Poetsch e Koetz, 1998; Eckenfelder, 2000; Franco, 2002; Souza *et al.*, 2007). As moléculas inorgânicas, como o nitrato, o sulfato ou o nitrito são utilizadas como aceitadores finais de eletrões. As reações de síntese realizam-se com reduzida extensão o que obriga à utilização de sistemas de retenção de microrganismos.

- *Processo ou digestão facultativo(a)*: quando as condições do meio permitem que atuem microrganismos aeróbios e anaeróbios.

c) Aplicação do processo de Lamas Ativadas em águas residuais provenientes da indústria do queijo pré-tratadas

A aplicação do processo de digestão aeróbia (lamas ativadas) constitui um tratamento comum para efluentes da indústria do queijo, contudo, não foi encontrada a sua aplicação após coagulação-floculação ou precipitação. As principais vantagens da aplicação de um pré-tratamento de coagulação-floculação/precipitação consistem na redução do tempo de retenção hidráulica, do fenómeno de *bulking* (crescimento de microrganismos filamentoso – ver Figura 17) e aumento da transferência de oxigénio e da estabilidade do processo, fatores limitantes na aplicação de lamas ativadas.

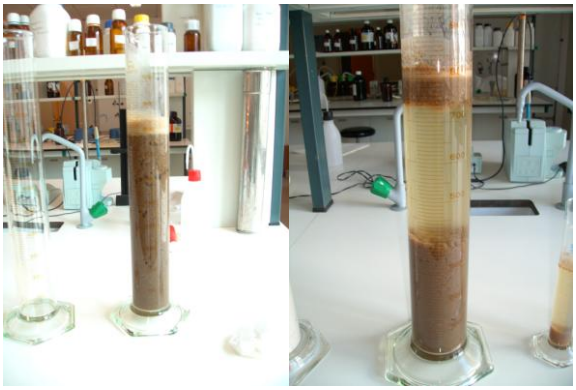


Figura 17. *Formação de espumas e fenómeno de bulking durante a sedimentação de lamas provenientes do processo de lamas ativadas da ARIQ bruta estudada.*

O processo de lamas ativadas consiste na adsorção, fixação e degradação de matéria orgânica biodegradável dissolvida e/ou em suspensão (e nutrientes) em dióxido de carbono, água e células através da ação enzimática de uma grande variedade de microrganismos (que se mantém em suspensão em flóculos biológicos – biomassa ativa), na presença de oxigénio (ver Figura 18). O oxigénio consumido durante o processo é utilizado na degradação do substrato para a síntese e crescimento dos microrganismos, e na respiração endógena. A concentração mínima de oxigénio dissolvido no reator deve estar compreendida entre 1 e 2 mg L^{-1} (Franco, 2002). Na síntese de novas células é necessário a presença de macro e micronutrientes, tais como, azoto, enxofre, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, ferro, molibdénio, etc. Assim, em alguns casos, torna-se necessário a utilização de suplementos ricos em nutrientes. Após um determinado tempo de retenção ocorre a sedimentação das lamas, geralmente, sedimentação por

zonas. A sedimentação nos processos biológicos permite a separação da fase sólida e líquida, com possível recirculação de uma fração das lamas para o reator biológico aeróbio, mantendo a concentração de células desejada no reator. A lama em excesso é extraída do processo e sujeita a um(a) tratamento/eliminação adequado(a). A concentração de sólidos suspensos voláteis – SSV (microrganismos) na descarga do decantador secundário varia normalmente no intervalo compreendido entre 10000 – 15000 mg L^{-1}, o qual permite a retenção de aproximadamente 100% de SSV, consequentemente, a sua concentração no efluente é desprezável (Ramalho, 1996).

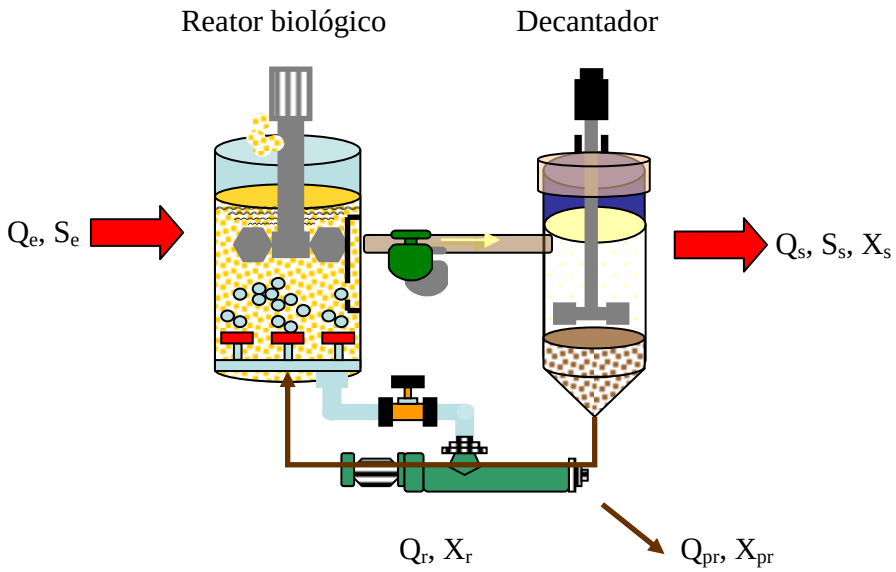


Figura 18. *Processo de Lamas Ativadas. Q – Caudal; S – Concentração de substrato; X – Concentração de microrganismos; e – Entrada; s – Saída; r – Recirculação; pr – Purga.*

A sedimentação de lamas no processo de lamas ativadas constitui uma etapa bastante importante, uma vez que determina as características do efluente. A redução da qualidade do efluente no processo de sedimentação das lamas pode resultar do desenvolvimento excessivo de microrganismos filamentosos com formação de flóculos de grandes dimensões, espumas e flotação da lama (fenómeno de *bulking*); da formação de flóculos de reduzidas dimensões não sedimentáveis; da flotação da lama devido ao arraste provocado por gases (desnitrificação) e/ou condições de temperatura e pH. As características de sedimentabilidade das lamas biológicas são avaliadas pela determinação da velocidade de sedimentação por zonas e pelo índice volumétrico de lamas – IVL (volume ocupado por 1 g de sólidos em suspensão no licor misto ao fim de 30 minutos de sedimentação) (Ramalho, 1996):

$$\textit{Índice volumétrico de lamas } (IVL) = \frac{V_{30}}{SST} \quad \textbf{(29)}$$

As características da água residual (alcalinidade, constituintes tóxicos, flutuações na carga orgânica, pH, temperatura, desinfetantes, óleos e gorduras, disponibilidade de oxigénio, presença de sais) e as condições locais determinam também a eficiência e a velocidade do processo na eliminação de matéria orgânica. A relação F/M e a idade da lama (Θ_c) constituem os parâmetros mais utilizados no controlo do processo de lamas ativadas. Assim, os valores típicos para a relação F/M e para a Θ_c variam nos intervalos de 0,05 – 1,0 kg CBO_5 kg^{-1} SSVLM d^{-1} (SSVLM = sólidos suspensos voláteis no licor misto) e 3 – 15 dias, respetivamente (Franco, 2002). De acordo com Ramalho (1996), relações F/M compreendidas entre 0,3 e 0,6 d^{-1} permitem a formação de uma lama floculante com boas características de sedimentabilidade,

enquanto que as relações elevadas (> 0,6 d^{-1}) ou baixas (< 0,3 d^{-1}) conduzem ao crescimento de microrganismos filamentosos (*Sphaerotilus*) e flóculos dispersos, respetivamente.

O processo de lamas ativadas pode ser classificado em processo de alta carga, média carga (convencional) ou baixa carga (arejamento prolongado) (Ramalho, 1996). No processo convencional a remoção de CBO varia entre 85 – 95% e o teor de SSV no reator está compreendido entre 2000 – 3000 mg L^{-1}. Porém, no processo de alta carga a eliminação de CBO e o teor de SSV no reator variam nos intervalos de 60 – 75% e 600 – 1000 mg L^{-1}, respetivamente. No que diz respeito ao processo de baixa carga, a eliminação de CBO e o teor de SSV no reator variam nos intervalos de 75 – 95% e 3000 – 6000 mg L^{-1}, respetivamente (Ramalho, 1996; Franco, 2002). Adicionalmente, a velocidade de degradação do substrato por ordem crescente nos processos de lamas ativadas é: processo de alta carga > processo convencional > processo de baixa carga, apresentando o tempo de retenção um comportamento contrário.

d) Microrganismos que participam nos processos biológicos

A eficácia de degradação da matéria orgânica nos processos biológicos depende do tipo e concentração de microrganismos presentes. Assim, os microrganismos que atuam nos processos biológicos constituem um consórcio de diferentes grupos, os quais se alteram durante o processo de tratamento e consoante a composição do meio. Os microrganismos presentes são provenientes principalmente do solo, onde os mais frequentes são os seguintes (Gamero, 2001; Souza *et al*, 2007):

- **Bactérias**: seres unicelulares que podem ser aeróbios (bactérias *Subtilis*), anaeróbios e facultativos, com formas e tamanhos diferentes, reproduzindo-se por fissão binária (Villanueva, 2005). As bactérias, exceto algumas formas especializadas, possuem uma parede celular que é responsável pela rigidez. Esta parede rodeia o citoplasma que, por sua vez, está rodeado de uma delicada membrana citoplasmática. Outros componentes celulares importantes, mas que não aparecem em todas as bactérias, são os flagelos, as cápsulas e os endósporos (Villanueva, 2005). As bactérias metabolizam a maioria dos compostos orgânicos e sintetizam um gel de polissacarídeos, que permite a sua aglomeração em flóculos (lama ativa) (Gamero, 2001). Estes microrganismos podem classificar-se em heterotróficos pois as fontes de carbono são produtos orgânicos. Além disso, podem desenvolver-se em diversos pH´s e temperaturas, de acordo com o intervalo ótimo. O pH ótimo ocorre no intervalo de 6,5 – 7,5. De acordo com a temperatura, podem ser psicrofílicos (4 – 25 ºC), mesofílicos (10 – 40 ºC) e termofílicos (45 – 70 ºC) (Di-Berardino, 2001; Cardoso, 2007). Os principais géneros são: *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, etc. (Franco, 2002).

- **Fungos**: seres multicelulares que não estão diferenciados em raízes, caules e folhas (sem clorofila) (Villanueva, 2005), exceto algumas leveduras, que são unicelulares. Adicionalmente, apresentam múltiplas formas e podem metabolizar diversos compostos orgânicos. Em determinadas condições, predominam relativamente às bactérias: pH baixos (< 6), défice de azoto e concentração de oxigénio dissolvido reduzida (0 – 0,5 mg L^{-1}), o que não acontece quando as condições são ótimas (Gamero, 2001). Além disso, são heterotróficos, com pH ótimo de 4,5 – 6,0; enquanto as leveduras têm um intervalo de pH ótimo mais estreito (4,5 – 5,0).

- **Algas**: organismos autotróficos (com clorofila), maioritariamente unicelulares, utilizando como fonte de carbono o CO_2 atmosférico e como fonte de energia a luz solar (fotossíntese). Estes microrganismos não estabilizam a matéria orgânica, mas produzem oxigénio, o qual é utilizado por bactérias e fungos. As bactérias metabolizam a matéria orgânica dando origem a CO_2 e NH_3, que por sua vez, são consumidos pelas algas (mais fosfatos) para formar novas células e libertar oxigénio (Gamero, 2001).

- **Protozoários**: organismos unicelulares, sendo maioritariamente heterotróficos. A matéria orgânica presente nas águas residuais não é suficiente para o seu desenvolvimento, necessitam das bactérias para concentrar a matéria orgânica no protoplasma e alimentar-se destas. A principal função é reduzir o excesso de bactérias não floculadas, aumentando a clarificação do efluente (Gamero, 2001) e permitindo a sobrevivência de outras espécies.

- **Rotíferos**: animais microscópicos superiores, apenas aparecem nos sistemas muito purificados (Gamero, 2001), contribuindo também para a clarificação do efluente por redução das bactérias.

e) Cinética do processo biológico: crescimento dos microrganismos e consumo do substrato

O estudo cinético do processo de crescimento dos microrganismos e da velocidade de degradação/consumo do substrato é bastante complexo, uma vez que se trata de um sistema com várias reações, variáveis e componentes. Assim, consideram-se equações matemáticas simplificadas que descrevam as características médias dos processos de crescimento dos microrganismos e de degradação/consumo do substrato em determinadas condições ambientais. O modelo de crescimento geral dos microrganismos tem quatro fases distintas (Metcalf e Eddy, 2003):

- ***Fase de latência,*** corresponde ao tempo necessário para os microrganismos se adaptarem às condições do meio onde se encontram (pH, temperatura, nutrientes, substrato, etc.). Durante este período, o número de microrganismos sofre ligeiras alterações, existindo reduzida ou ausência de divisão celular, contudo, a atividade metabólica é intensa, principalmente com o objetivo de síntese de *DNA* (ou ADN – ácido desoxirribonucleico) e enzimas (http://www.ebah.com.br).

- ***Fase de crescimento exponencial,*** após a adaptação às condições do meio, as células começam a dividir-se a uma determinada velocidade que depende da capacidade para degradar o substrato e do tempo de produção celular. Durante este período, a reprodução celular é bastante ativa e o substrato é suficiente para manter o crescimento dos microrganismos. Contudo, nesta fase os microrganismos são muito sensíveis às alterações ambientais (pH e temperatura). A velocidade de consumo do substrato (Eckenfelder e Musterman, 1995 *in* Alonso *et al*., 2004) e a velocidade específica de crescimento dos microrganismos (Aiba *et al*., 1973 *in* Alonso *et al*., 2004) na fase exponencial podem ser dadas pelas expressões 30a e 30b, respetivamente:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}}\frac{dX}{dt} \quad (\mathbf{30a}) \qquad \mu = \frac{dX}{X.dt} \quad (\mathbf{30b}), \text{ onde:}$$

S – concentração de substrato limitante, avaliada pela CBO da água residual (mg L^{-1}). Quando as águas são bastante biodegradáveis pode-se utilizar a CQO, que constitui uma análise mais rápida e precisa;
t – tempo (h^{-1});
$Y_{X/S}$ – coeficiente de rendimento celular, corresponde à massa de células formadas por unidade de massa de substrato consumido (mg SSV mg^{-1} CQO);
X – concentração de microrganismos, avaliados como sólidos suspensos voláteis (mg SSV L^{-1}), e
μ – velocidade específica de crescimento dos microrganismos, corresponde à velocidade de crescimento por unidade de massa de microrganismos (h^{-1}).

Para a determinação da velocidade específica de crescimento dos microrganismos têm sido propostos diversos modelos. O modelo proposto por Monod (1949) constitui um dos modelos

mais importante e mais utilizado, sendo baseado na equação de Michaelis-Menten. Desta forma, pode ser representado pela expressão 31:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (\mathbf{31}) \qquad \mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S} \quad (\mathbf{32}) \qquad \mu = \mu_{max} \quad (\mathbf{33})$$

$K_S >> S$ $K_S << S$, onde:

$\mu_{máx}$ – velocidade específica de crescimento dos microrganismos máxima (h^{-1}), e
K_S – constante de saturação, que representa a concentração de substrato limitante quando a velocidade específica de crescimento é metade da velocidade máxima de crescimento (mg L^{-1}).

Este modelo apresenta duas situações extremas:

1) quando a constante de saturação é muito superior à concentração de substrato, o modelo simplifica-se a uma cinética de primeira ordem (equação 32). Desta forma, a velocidade de consumo do substrato é diretamente proporcional à concentração de substrato, diminuindo com o tempo e com a redução da concentração de substrato;
2) quando a constante de saturação é muito inferior à concentração de substrato, o modelo simplifica-se a uma cinética de ordem zero (equação 33). Assim, a velocidade de consumo do substrato é constante e independente da concentração de substrato.

Em águas residuais, principalmente industriais, é frequente a ocorrência de fenómenos de inibição devido aos microrganismos, ao substrato, aos produtos de reação ou aos metabólitos acumulados (Franco, 2002; Alonso *et al*., 2004). Desta forma, têm sido propostos modelos para descrever a inibição provocada por cada um destes fatores ou pela interação entre fatores. Neste contexto, destaca-se o modelo de Contois (1959) que descreve a inibição do metabolismo dos microrganismos com o aumento da concentração das células através da seguinte expressão:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S X + S} \quad (\mathbf{34})$$

- ***Fase estacionária,*** durante esta fase o número de células novas que se formam é equivalente ao número de células que morrem devido à diminuição do substrato disponível e à acumulação de produtos tóxicos formados durante a fase de crescimento exponencial.

- ***Fase de metabolismo endógeno,*** nesta fase a concentração de substrato diminui até valores que não permitem manter o crescimento de microrganismos (CBO ≈ 0). Desta forma, os microrganismos começam a consumir-se (autoxidação do protoplasma celular) e a mortalidade das células é superior à síntese de novas células. Nesta fase, a diminuição da massa celular é proporcional a sua concentração, sendo representada pela seguinte expressão (Alonso *et al*., 2004):

$$-\frac{dX}{dt} = k_d . X \quad (\mathbf{35}), \text{ onde:}$$

k_d – coeficiente de respiração endógena, corresponde à fração de microrganismos (SSV) oxidada por unidade de tempo (h^{-1}).

2.2.8.6. Processo *Fenton*

a) Considerações gerais

Os processos de oxidação avançada (POAs) constituem tecnologias limpas efetivas para uma grande variedade de poluentes orgânicos devido à formação de espécies transitórias livres altamente reativas (radical hidroxilo – $HO^{\bullet}$; radical peridroxilo – $HO_2^{\bullet}$; radical superóxido – $O_2^{\bullet-}$), principalmente o radical hidroxilo. A oxidação da matéria orgânica através dos POAs pode conduzir à formação de produtos simples como o dióxido de carbono e a água e/ou iões/compostos orgânicos oxigenados/ácidos de baixo peso molecular (Britto e Rangel, 2008). No entanto, as reações sucessivas de oxidação também podem formar intermediários ou subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais (Salgado *et al*., 2009).

Os POAs têm sido utilizados eficazmente como pré-tratamento ou pós-tratamento de processos biológicos, devido ao aumento de substâncias refratárias/recalcitrantes para os microrganismos em águas residuais (Gogate e Pandit, 2004), nomeadamente, pesticidas, agentes tensioativos, corantes, produtos farmacêuticos e disruptores endócrinos (Stasinakis, 2008). Contudo, a sua aplicabilidade é limitada pelos custos económicos associados aos oxidantes utilizados. Por isso, devem ser aplicados preferencialmente em substâncias refratárias aos processos biológicos e/ou para concentrações de poluentes < 5,0 kg m^{-3} em que outros processos não são viáveis (Britto e Rangel, 2008), caso contrário podem exigir elevado consumo de reagentes (Pera-Titus *et al*., 2004). Assim, a combinação integrada dos POAs com outras tecnologias físico-químicas e/ou biológicas constitui uma opção viável.

Os POAs podem ser classificados tendo em conta a forma do catalisador (homogéneos – catalisador dissolvido ou heterogéneos – catalisador sólido), o método de produção de radicais hidroxilo (químico, eletroquímico, fotoquímico), etc. Vários trabalhos têm incidido na aplicação de POAs com múltiplas combinações de produtos químicos e/ou outras formas de energia (Ortega-Gómez *et al*., 2012), designadamente, *Fenton* (Fe^{2+}/H_2O_2 ou Fe^{3+}/H_2O_2), foto-*Fenton* (Fe^{2+}/H_2O_2/UV – Ultravioleta), H_2O_2/UV, foto-ozonização (O_3/UV e O_3/H_2O_2/UV), O_3/H_2O_2, O_3/dióxido de titânio/H_2O_2, fotocatálise semicondutora (dióxido de titânio/UV e dióxido de titânio/H_2O_2/UV), fotoeletrocatálise, oxidação húmida ativada, oxidação supercrítica, ultrassons, etc.

b) Radicais hidroxilo

Os radicais hidroxilo formados nos POAs apresentam um elevado potencial de redução padrão (Tabela 4), apresentando velocidades nas reações de oxidação mais rápidas do que a maioria dos oxidantes convencionais, tais como, ozono, H_2O_2, $KMnO_4$, cloro e dióxido de cloro. Assim, os radicais hidroxilo são eficazes na destruição de compostos químicos orgânicos, uma vez que são eletrófilos reativos que reagem rapidamente e de forma não seletiva com quase todos os compostos orgânicos ricos em eletrões (Stasinakis, 2008), com exceção de alguns compostos orgânicos simples como o ácido acético, maleico e oxálico, a acetona ou derivados simples de cloreto (Bigda, 1995). O radical hidroxilo pode atacar os compostos orgânicos (R) através das seguintes reações (adaptado de Stasinakis, 2008):

$$R + HO^{\bullet} \rightarrow ROH^{\bullet}$$ (adição do radical – adição eletrofílica) (**36**)

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$ (abstração de átomos de hidrogénio) (**37**)

$$R^n + HO^{\bullet} \rightarrow R^{n-1} + HO^{-}$$ (transferência de eletrões) (**38**)

Tabela 4. *Potencial de redução padrão de alguns compostos oxidantes em meio ácido (Hunsberger, 1977 in Pera-Titus et al., 2004).*

Oxidante	Potencial de redução padrão (V vs EHN)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxilo ($HO^{\bullet}$)	2,80
Oxigénio atómico (O)	2,42
Ozono (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogénio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio ($KMnO_4$)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

V – Volume; EHN – Elétrodo de hidrogénio padrão normal.

c) Aplicabilidade do processo *Fenton*

O peróxido de hidrogénio foi descoberto por Thenard em 1818, sendo usado pela primeira vez para reduzir o odor em estações de tratamento de águas residuais. Contudo, a sua eficiência é aumentada por combinação com radiação UV, ozono ou sais de metais específicos (Pera-Titus *et al*., 2004). Neste último caso, pode-se referir que o processo *Fenton* se baseia na formação de radicais livres altamente reativos, resultantes da reação de espécies de ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) que funcionam como catalisadores da reação e peróxido de hidrogénio (como agente oxidante) em meio ácido.

O primeiro estudo com o reagente *Fenton* ocorreu no final do século XIX quando Henry J.H. Fenton descobriu a oxidação do ácido tartárico na presença de espécies de ião ferroso (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogénio (Fenton, 1894), mas a sua utilidade só foi reconhecida em 1934 por Haber e Weiss quando o seu mecanismo baseado na formação do radical hidroxilo foi proposto (Walling, 1975; Prousek, 1995; Herney-Ramírez *et al*., 2010). Este processo constitui um recurso valioso devido não só às vantagens económicas (equipamentos e reagentes), simplicidade e facilidade do processo, mas também pela elevada eficiência de eliminação de uma grande variedade de compostos orgânicos, redução da cor, odores e turvação, aumento da biodegradabilidade, redução da toxicidade, inativação/destruição de microrganismos, etc. Neste último caso, pode-se referir que o processo *Fenton* constitui uma ferramenta fundamental na desinfeção de águas, quer pelas condições ácidas, quer pelo H_2O_2 e pelo ferro que podem migrar para o interior da célula das bactérias causando danos nas funções das células, uma vez que catalisam a produção de radicais de oxigénio reativos (Michael *et al.*, 2012). Consequentemente, nas últimas décadas o recurso ao processo *Fenton* tem recebido um importante destaque no tratamento de águas residuais domésticas/urbanas e industriais, águas superficiais e subterrâneas, solos, sedimentos, lamas, etc. No entanto, o processo *Fenton* apresenta alguns inconvenientes, designadamente, a necessidade de condições ácidas, a necessidade de pós-tratamento para permitir a precipitação de ferro, a formação de lamas ricas em ferro, a interferência de algumas espécies que reduzem a eficiência do processo, a toxicidade de algumas espécies ao oxidante utilizado, etc.

A eficiência do processo *Fenton* depende de várias variáveis, designadamente, complexidade da matriz, carga orgânica, temperatura, concentração e tipo de espécies catalisadoras (Fe^{2+}/Fe^{3+}), concentração de oxidante, pH inicial, tempo de reação, presença de outros iões (Gogate e

Pandit, 2004; Rodríguez-Chueca *et al*., 2012), etc. O pH ótimo para o processo *Fenton* varia no intervalo compreendido entre 2 – 4, uma vez que para pH superior a 4, os iões Fe^{2+} são instáveis e são facilmente transformados em iões Fe^{3+}, formando complexos precipitáveis com o hidroxilo (Stasinakis, 2008; Ortega-Gómez *et al*., 2012) ou espécies férricas coloidais (Pera-Titus *et al*., 2004). Por outro lado, a concentração de oxigénio mantém-se estável a pH = 1,0; dado que o peróxido de hidrogénio liberta protões para formar iões oxónio ($H_3O_2^+$), que aumentam a estabilidade do peróxido de hidrogénio e reduzem a sua reatividade com os iões ferrosos (Pera-Titus *et al*., 2004). Adicionalmente, o oxidante H_2O_2 em condições neutras a alcalinas decompõe-se em oxigénio e água (Niaounakis e Halvadakis, 2006; Ortega-Gómez *et al*., 2012):

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (\mathbf{39})$$

O pH no processo *Fenton* tende a diminuir à medida que os reagentes são adicionados, (iões ferrosos e H_2O_2) e durante a formação de ácidos orgânicos. A diminuição de pH no caso da adição dos iões ferrosos ($FeSO_4$) deve-se ao conteúdo de H_2SO_4 residual que a água geralmente contém (Pera-Titus *et al*., 2004). O aumento da concentração de catalisador e de peróxido de hidrogénio pode aumentar a eficiência do processo e/ou reduzir o tempo de reação, contudo, a partir de determinados intervalos não se verifica vantagens resultantes do incremento da dose de reagentes. A relação entre as concentrações de H_2O_2/Fe^{2+} determina o tipo de reações que podem ocorrer em presença de excesso de oxidante (oxidação) ou excesso de ferro (oxidação + coagulação química). Os sais de ferro mais utilizados no processo *Fenton* são o sulfato de ferro (II), nitrato de ferro (III) e cloreto de ferro (III), porém neste último caso podem ser geradas grandes quantidades de cloretos. A utilização do Fe^{3+} no processo designa-se *Fenton-like*, sendo mais lento que o processo *Fenton* e permite a regeneração de Fe^{2+} (Neyens e Baeyens, 2003). A interferência de algumas espécies (fosfato, sulfato, fluoreto, brometo, cloreto, etc.) pode reduzir a eficiência do processo/velocidade de oxidação dos compostos orgânicos devido à precipitação de ferro, à eliminação de radical $HO^{\bullet}$ ou à formação de complexos menos reativos com o Fe^{3+} dissolvido (Pignatello *et al*., 2006).

d) Mecanismo químico do processo *Fenton*

Vários mecanismos foram propostos para explicar as vias de oxidação da matéria orgânica através do processo *Fenton*, existindo ainda hoje uma argumentação polémica sobre o mecanismo de reação do processo *Fenton* para oxidar os compostos (Rossi *et al*., 2012). Por outro lado, o estudo das reações e a cinética de degradação dos compostos orgânicos em matrizes complexas, como as águas residuais, torna-se uma tarefa difícil. Contudo, o mecanismo químico simplificado do processo *Fenton* pode ser representado pelas seguintes reações (adaptado de Pera-Titus *et al*., 2004):

d.1.) Reações de iniciação

Os radicais hidroxilo resultam da decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio na presença de iões metálicos dissolvidos (Fe^{2+}) – reação 40. O ião ferroso pode ser regenerado pelas reações 41 e 42, com formação dos intermediários $Fe(OOH)^{2+}$ e $Fe(OH)^{2+}$, redução do Fe^{3+} e formação de radical peridroxilo e hidroxilo.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet} \quad (\mathbf{40})$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OOH)^{2+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad (\mathbf{41})$$

$$Fe^{3+} + HO^- \rightarrow Fe(OH)^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (\mathbf{42})$$

d.2.) Reações de propagação

Nas reações de propagação, o radical hidroxilo formado é sequestrado pelo H_2O_2 (inibição provocada pelo oxidante) formando o radical peridroxilo e água (reação 43), que por sua vez pode regenerar o radical hidroxilo através das reações 44 e 45.

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (\mathbf{43})$$
$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \quad (\mathbf{44})$$
$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{-} \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{-} + O_2 \quad (\mathbf{45})$$

d.3.) Reações de terminação

Na reação 46, o radical hidroxilo é sequestrado pelo Fe^{2+} (inibição provado pelo catalisador) com formação de Fe^{3+} que reage com o radical peridroxilo para regenerar Fe^{2+} (reação 47). Os radicais hidroxilo reagem com o radical peridroxilo para formar água e oxigénio (reação 48) e entre si para regenerar H_2O_2 (reação 49).

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} \quad (\mathbf{46})$$
$$HO_2^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2 \quad (\mathbf{47})$$
$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (\mathbf{48})$$
$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (\mathbf{49})$$

d.4.) Reações dos compostos orgânicos

Os compostos orgânicos podem ser oxidados pelos radicais hidroxilo com formação do radical do composto orgânico – reação 50 (Stasinakis, 2008; Ortega-Gómez *et al*., 2012), com posterior propagação em cadeia (reações 51 – 53) e regeneração do radical hidroxilo (reação 53).

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (\mathbf{50})$$
$$Fe^{3+} + R^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+} \quad (\mathbf{51})$$
$$Fe^{2+} + R^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + R^{-} \quad (\mathbf{52})$$
$$H_2O_2 + R^{\bullet} \rightarrow ROH + HO^{\bullet} \quad (\mathbf{53})$$

De forma geral, os radicais formados ($R^{\bullet}$) são bastante instáveis e podem ainda participar em meio aquoso em 3 tipos de reações (Carvalho, 2006):

- Dimerização na ausência de oxigénio dissolvido

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R - R \quad (\mathbf{54})$$

- Propagação com outros compostos orgânicos na ausência de oxigénio dissolvido

$$R^{\bullet} + R'H \rightarrow RH + R' \quad (\mathbf{55})$$

- Reação rápida com oxigénio para formar radicais peróxido orgânicos

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \quad (\mathbf{56})$$

Os radicais $ROO^{\bullet}$ podem apresentar um mecanismo em cadeia que conduz à oxidação do composto orgânico inicial ou à formação de intermediários (Carvalho, 2006):

$$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet} \quad (57)$$

$$ROOH \xrightarrow{M} RO^{\bullet} + HO^{\bullet} \quad (58)$$

$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow ROH + R^{\bullet} \quad (59)$$

e) Aplicação de processos de oxidação em águas residuais provenientes da indústria do queijo

A combinação integrada de processos biológicos anaeróbios (reator *UASB*) e POAs tem-se mostrado eficiente no tratamento de águas residuais da indústria alimentar (Sigge *et al.*, 2002). No caso das águas residuais da indústria de lacticínios, pode-se mencionar o estudo reportado por Banu e colaboradores (2008), os quais utilizaram a combinação de processo anaeróbio e processo de fotocatálise solar com recurso a semicondutores – TiO_2 (Figura 19), com remoção de 95% de CQO. Contudo, poucos estudos incidem na aplicação de POAs em ARIQ brutas ou pré-tratadas. Neste contexto, pode-se referir os trabalhos realizados por Martins e Quinta-Ferreira (2010) e Martins e colaboradores (2010) que testaram várias alternativas, obtendo valores de CQO finais compatíveis com a Legislação Ambiental Europeia para a descarga no meio hídrico nos efluentes provenientes das seguintes combinações:

- digestão aeróbia (lamas ativadas) + (O_3/H_2O_2), e
- digestão aeróbia (lamas ativadas) + processo *Fenton*.

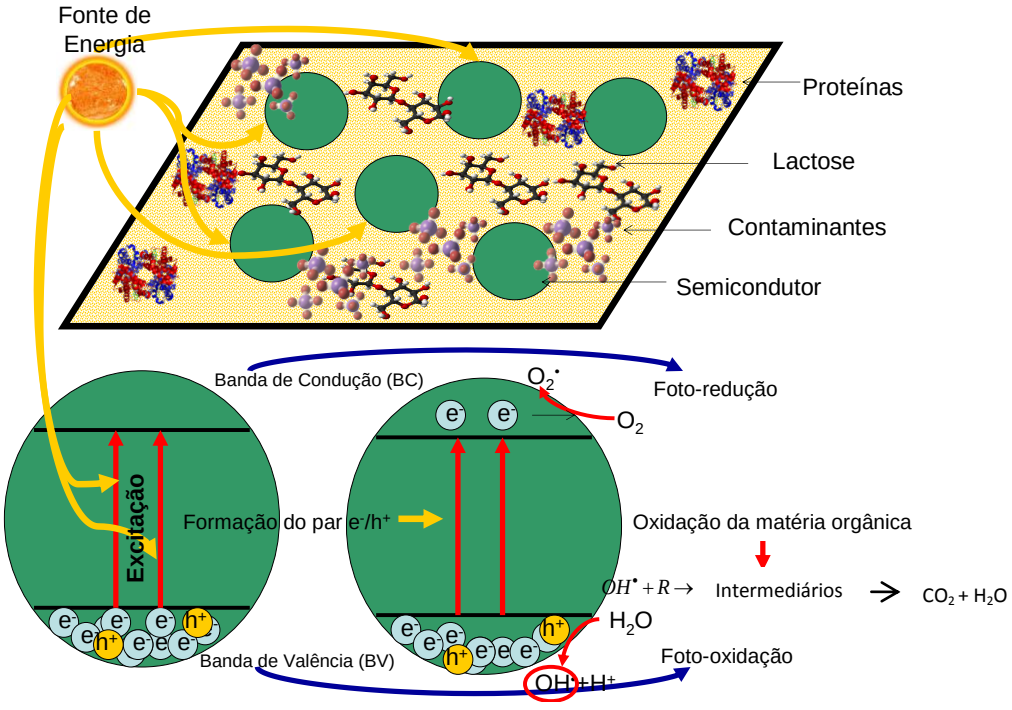


Figura 19. *Mecanismo do processo fotocatalítico sobre partícula semicondutora. Fonte: Lactose (http://en.wikipedia.org/wiki/File:Alpha-lactose-from-xtal-3D-balls.png); Contaminantes (http://www.definicionabc.com); Proteínas (http://pt.wikipedia.org/wiki/Prote%C3%ADna_globular).*

2.2.9. Reutilização de águas residuais

A reciclagem/reutilização de água constitui um componente essencial na gestão integrada do ciclo da água, de forma a garantir vários benefícios sociais, económicos e ambientais. Para isso, a sua implementação deve ser realizada de forma segura (QG – *Queensland Government* e EPA,

2005). Atualmente, a reutilização de águas residuais para a irrigação agrícola é praticada em quase todas as áreas áridas do mundo (EPA e AID, 2004), devido aos restritos requisitos impostos pela legislação e à menor disponibilidade de fontes de água potável. Neste contexto, pode-se referir que a escassez de água afeta mais de 40% da população mundial (Pera-Titus *et al*., 2004). A utilização de água residual na agricultura, designada como "*sewage farming*", iniciou-se na Austrália, França, Alemanha, Índia, Reino Unido e nos Estados Unidos da América na última parte do século XIX e no México em 1904 (WHO – *World Health Organization*, 1989).

A reutilização de águas residuais urbanas em campos de golfe constitui também uma aplicação crescente na Europa, sendo a reposição de caudais dos rios para fins recreativos bastante popular em Espanha e no Japão (EPA e AID, 2004). Em Espanha, a reutilização de água residual tornou-se uma opção viável como consequência do Primeiro Simpósio Internacional sobre Recuperação de Água e Reutilização realizada em Costa Brava em 1991 (IAWPRC – *International Association on Water Pollution Research and Control*, 1991 *in* EPA e AID, 2004). Em 1996, a recuperação e a reutilização de águas residuais tiveram uma grande expansão quando vários projetos de reutilização de água foram aprovados e parcialmente (80%) financiados pela União Europeia. Cerca de 3 anos mais tarde, o Ministério das Obras Públicas, Transportes e Meio Ambiente (Espanha) propôs um conjunto de padrões físico-químicos e microbiológicos para 14 possíveis aplicações de água residual tratada (EPA e AID, 2004). No entanto, desde 1989 que a WHO considerava a água residual como um recurso valioso e um substituto para a água natural, quer na irrigação, quer na aquacultura, e que com uma gestão adequada o rendimento das culturas podia aumentar por irrigação com água residual bruta ou com efluentes que tenham sido sujeitos a tratamento primário e secundário. Em 2004, a EPA e a AID estimaram que o volume de reutilização de água em Espanha aumentaria cerca de 150% em 2012.

Em Portugal, o Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais (2000 – 2006) apresentou-se como um motor para a adoção do mecanismo de reutilização de efluentes tratados. Deste modo, existem vários atos, mecanismos, normas, Leis e Decretos-Lei que contribuíram para a promoção segura da reutilização da água residual tratada em Portugal, dos quais se podem enumerar: Decreto-Lei n.º 152/97, Programa de Acompanhamento e Mitigação dos Efeitos da Seca (2005), Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (2005), Lei da Água (Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro), Norma Portuguesa n.º 4434 (2006), Decreto-Lei n.º 226-A/2007, Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais (2007 – 2013) e Guia Técnico da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos n.º 14 – Reutilização de Águas Residuais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

Além da WHO e da EPA, mundialmente, outras organizações têm fornecido diretrizes na utilização de água residual na irrigação, nomeadamente: *World Bank*, *United Nations Development Programme*, *United Nations Environment Programme*, *International Development Research Centre* (*Canada*), *International Reference Centre for Waste Disposal* (*Switzerland*) e *FAO (United Nations)*.

A reutilização de águas residuais apresenta inúmeras vantagens, das quais se podem referir a redução da contaminação de águas superficiais e subterrâneas, o valor comercial obtido nas culturas produzidas, a redução da dependência e dos custos na aquisição de fertilizantes comerciais, a redução das descargas de efluentes nos recursos hídricos e no solo, o aparecimento de fontes alternativas de água em zonas áridas e semiáridas, a melhoria das propriedades do solo (por exemplo, a matéria orgânica aumenta a capacidade de armazenamento de água no solo), etc. Além disso, para minimizar os riscos na saúde pública, a reutilização de água residual deve ter em conta uma série de fatores, nomeadamente, o tratamento da água residual, a restrição de culturas, o controlo da aplicação de água residual e o controlo da exposição e promoção de higiene (WHO, 1989). Contudo, para a reutilização segura de uma água residual pode tornar-se

necessário aplicar uma linha de tratamento com custos económicos muito elevados, com implementação de um plano de reutilização para identificar e analisar os custos-benefícios associados. Os custos elevados podem dever-se à reduzida eficiência na eliminação de microrganismos patogénicos dos tratamentos convencionais.

Por outro lado, a cobertura de tratamento de águas residuais permanece inferior à cobertura de abastecimento de água, o que dificulta a implementação da reutilização de água residual tratada (Homsi, 2000 *in* EPA e AID, 2004). No caso dos países desenvolvidos, a cobertura da rede de esgotos constitui cerca de 76%, exceto para o Japão (54%). Nos países em desenvolvimento, a cobertura de rede de esgotos constitui cerca de 35%, exceto para o Chile, com mais de 90%. No caso da cobertura de tratamento de águas residuais, os países desenvolvidos apresentam cerca de 75% e os países em desenvolvimento apresentam uma cobertura superior a 10% (EPA e AID, 2004). Em 2009, Portugal continental apresentava uma cobertura dos sistemas de recolha e tratamento de águas residuais de 83% e 72%, respetivamente (INAG – Instituto Nacional da Água, 2011).

2.2.9.1. Características químicas e biológicas das águas residuais tratadas

Os compostos orgânicos (CBO, CQO, COT), os SS, os compostos orgânicos estáveis, o pH, os metais pesados, etc. afetam a qualidade e o tratamento da água residual, podendo tornar inviável a sua reutilização para os diferentes usos. Por outro lado, os nutrientes como azoto, fósforo e potássio e os constituintes inorgânicos dissolvidos (Ca e Mg) aumentam a qualidade da água residual tratada aquando da absorção pelas plantas e/ou para a estrutura do solo. Contudo, em quantidades excessivas, quer os nutrientes, quer os constituintes inorgânicos dissolvidos, podem provocar graves danos ambientais e nas culturas. A Tabela 5 mostra os principais problemas encontrados durante o tratamento e reutilização de água resultantes da presença de determinados constituintes orgânicos e inorgânicos.

Tabela 5. *Constituintes orgânicos e inorgânicos de preocupação no tratamento e reutilização de água (adaptado de Pettygrove e Asano, 1985 in EPA e AID, 1992; 2004).*

Constituinte	Parâmetros de medição	Razões para preocupação
Sólidos suspensos	Sólidos suspensos (SS), incluindo sólidos voláteis e fixos	Os contaminantes orgânicos, os metais pesados, etc. são adsorvidos nas partículas. A matéria suspensa pode proteger os microrganismos dos desinfetantes. Quantidades excessivas de sólidos em suspensão causam entupimento dos sistemas de irrigação.
Orgânicos biodegradáveis	Carência química e biológica de oxigénio (CQO e CBO), Carbono orgânico total (COT)	Os constituintes orgânicos fornecem alimento para os microrganismos, afetam negativamente os processos de desinfeção, tornam a água inadequada para certas utilizações industriais ou outras, consomem oxigénio, e podem resultar em efeitos agudos ou crónicos se a água tratada é usada para fins potáveis.
Nutrientes	Azoto, Fósforo, Potássio	O azoto, o fósforo e o potássio são nutrientes essenciais para o crescimento da planta e a sua presença aumenta normalmente o valor da água para irrigação. Quando descarregados no meio aquático, o azoto e o fósforo podem conduzir ao crescimento de vida aquática indesejável. Quando aplicado em níveis excessivos no solo, o azoto pode também levar à acumulação de nitrato na água subterrânea.
Orgânicos estáveis	Compostos específicos (por exemplo, pesticidas, hidrocarbonetos clorados)	Alguns destes compostos tendem a resistir aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais. Alguns compostos orgânicos são tóxicos no ambiente, e a sua presença pode limitar a aptidão da água tratada para a irrigação ou para outros usos.
Concentração do ião hidrogénio	pH	O pH da água residual afeta a desinfeção, a coagulação, a solubilidade dos metais, assim como, a alcalinidade dos solos. O intervalo normal de pH em água residual urbana é 6,5 – 8,5; mas os resíduos industriais podem afetar o pH significativamente.

Tabela 5 (continuação). *Constituintes orgânicos e inorgânicos de preocupação no tratamento e reutilização de água (adaptado de Pettygrove e Asano, 1985 in EPA e AID, 1992; 2004).*

Constituinte	Parâmetros de medição	Razões para preocupação
Metais pesados	Elementos específicos (por exemplo, Cd, Zn, Ni, e Hg)	Alguns metais pesados acumulam-se no ambiente e são tóxicos para as plantas e animais. A sua presença pode limitar a aptidão da água tratada para a irrigação ou para outros usos.
Inorgânicos dissolvidos	Sólidos dissolvidos totais, condutividade elétrica, elementos específicos (por exemplo, Na, Ca, Mg, Cl, e B)	Salinidade excessiva pode danificar algumas culturas. Iões específicos, tais como, o cloreto, o sódio e o boro são tóxicos para algumas culturas. O sódio pode provocar problemas na permeabilidade do solo.
Cloro residual	Cloro livre e combinado	Excessiva quantidade de cloro livre disponível (> 0,05 mg L^{-1}) pode causar a queimadura da extremidade da folha e danificar algumas culturas sensíveis. No entanto, grande parte do cloro na água tratada encontra-se na forma combinada, o que não provoca danos nas culturas. Algumas preocupações são expressas como efeitos tóxicos de compostos orgânicos clorados em relação à contaminação da água subterrânea.

As características da água residual tratada dependem de vários fatores, nomeadamente, do tipo e qualidade das matérias-primas utilizadas no processo de fabrico, do tipo e eficiência dos processos de tratamentos utilizados (linha de tratamento), dos mecanismos de gestão utilizados, etc. Os principais constituintes químicos preocupantes numa água residual tratada destinada à irrigação agrícola são a salinidade, o sódio, os elementos vestigiais (cobre, cádmio, molibdénio, níquel e zinco), o cloro residual excessivo e os nutrientes (EPA e AID, 2004). No que diz respeito à contaminação físico-química, deve-se também considerar a matéria orgânica não biodegradável (tóxica para os seres vivos), o alumínio, o boro (constituinte de detergentes sintéticos), os cloretos, a dureza, os metais pesados, a cor, o cheiro, a turvação, os SS, os pesticidas, os poluentes orgânicos persistentes (POP), os compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX), os disruptores endócrinos, os antibióticos, etc. Na Tabela 6 apresenta-se os valores limites recomendados para alguns constituintes químicos em água residual tratada destinada à irrigação. Os efeitos resultantes da reutilização da água residual dependem das culturas selecionadas, do solo, do clima, do tipo de rega, dos volumes de rega, da frequência de aplicação, etc.

Tabela 6. *Valores limites recomendados para os constituintes químicos em água residual tratada destinada à irrigação (adaptado de Rowe e Abdel-Magid, 1995 in Fipps, 2003; EPA e AID, 2004).*

Constituinte químico	Uso a longo/curto prazo (mg L^{-1})		Observações
	Longo	Curto	
Alumínio (Al)	5,0	20	Pode causar improdutividade em solos ácidos, mas em solos com pH de 5,5 a 8,0 o ião irá precipitar e eliminar a toxicidade.
Arsénio (As)	0,10	2,0	A toxicidade para as plantas varia amplamente, variando de 12 mg L^{-1} para a relva do Sudão a menos de 0,05 mg L^{-1} para o arroz.
Berílio (Be)	0,10	0,5	A toxicidade para as plantas varia amplamente, variando de 5 mg L^{-1} para a couve a 0,5 mg L^{-1} para as sementes de arbusto.
Boro (B)	0,75	2,0	Essencial para o crescimento das plantas, com rendimentos ótimos obtidos em alguns décimos de mg L^{-1} em soluções nutritivas. Tóxico para muitas plantas sensíveis (por exemplo, citrinos) em 1 mg L^{-1}. Geralmente, em quantidades suficientes na água tratada para corrigir as deficiências do solo. A maioria das gramíneas é relativamente tolerante de 2,0 a 10 mg L^{-1}.

Tabela 6 (continuação). *Valores limites recomendados para os constituintes químicos em água residual tratada para a irrigação (adaptado de Rowe e Abdel-Magid, 1995 in Fipps, 2003; EPA e AID, 2004).*

Constituinte químico	Uso a longo/curto prazo (mg L^{-1})		Observações
	Longo	Curto	
Cádmio (Cd)	0,01	0,05	Tóxico para feijão, beterrabas e nabiças em concentrações tão baixas como 0,1 mg L^{-1} em solução nutritiva. Os limites conservadores são recomendados.
Crómio (Cr)	0,1	1,0	Não é, geralmente, reconhecido como um elemento essencial para o crescimento. Os limites conservadores são recomendados devido à falta de conhecimento sobre a toxicidade para as plantas.
Cobalto (Co)	0,05	5,0	Tóxico para plantas de tomate em 0,1 mg L^{-1} na solução nutritiva. Tende a ser inativado em solos neutros e alcalinos.
Cobre (Cu)	0,2	5,0	Tóxico para um certo número de plantas de 0,1 a 1,0 mg L^{-1} na solução nutritiva.
Fluoreto (F^-)	1,0	15,0	Inativado em solos neutros e alcalinos.
Ferro (Fe)	5,0	20,0	Não é tóxico para as plantas em solos arejados, mas pode contribuir para a acidificação do solo e para a perda de fósforo essencial e molibdénio.
Chumbo (Pb)	5,0	10,0	Pode inibir o crescimento das células da planta em concentrações muito elevadas.
Lítio (Li)	2,5	2,5	Tolerado pela maioria das culturas em concentrações até 5 mg L^{-1}; móvel no solo. Tóxico para citrinos em doses baixas – limite recomendado é de 0,075 mg L^{-1}.
Manganês (Mn)	0,2	10,0	Tóxico para um certo número de culturas de alguns décimos a alguns mg L^{-1} em solos ácidos.
Molibdénio (Mo)	0,01	0,05	Não é tóxico para plantas em concentrações normais no solo e na água. Pode ser tóxico para o gado se a forragem é cultivada em solos com altos níveis de molibdénio disponível.
Níquel (Ni)	0,2	2,0	Tóxico para um certo número de plantas de 0,5 a 1,0 mg L^{-1}; toxicidade reduzida a pH neutro ou alcalino.
Selénio (Se)	0,02	0,02	Tóxico para plantas em baixas concentrações e para o gado se a forragem é cultivada em solos com baixos níveis de selénio.
Estanho (Sn), tungsténio (W) e titânio (Ti)	-	-	Efetivamente excluídos pelas plantas; níveis de tolerância específicos desconhecidos.
Vanádio (V)	0,1	1,0	Tóxico para muitas plantas em concentrações relativamente baixas.
Zinco (Zn)	2,0	10,0	Tóxico para muitas plantas em concentrações amplamente variadas; toxicidade reduzida a pH elevado (6 ou superior) e em solos de textura fina ou orgânicos.
pH (Escala de Sorensen)	6,0		A maioria dos efeitos do pH sobre o crescimento das plantas é indireta.
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	500 – 2000		Abaixo de 500 mg L^{-1} não se observa normalmente efeitos negativos. Entre 500 e 1000 mg L^{-1}, os SDT na água de irrigação podem afetar as plantas sensíveis. De 1000 a 2000 mg L^{-1}, os níveis de SDT podem afetar muitas culturas e práticas de gestão cuidadosas devem ser seguidas. Acima de 2000 mg L^{-1}, a água pode ser utilizada regularmente apenas para plantas tolerantes em solos permeáveis.
Cloro residual livre (Cl_2)	< 1		Concentrações superiores a 5 mg L^{-1} causam danos severos para a maioria das plantas. Algumas plantas sensíveis podem ser danificadas em níveis tão baixos como 0,05 mg L^{-1}.

Além da contaminação química que pode resultar da reutilização de águas residuais tratadas, deve-se prestar especial atenção à contaminação biológica, nomeadamente, algas, fungos,

bactérias patogénicas, ovos de helmintas, protozoários e vírus entéricos (ftp://ftp.fao.org; Rodríguez-Chueca *et al.*, 2012). Os principias microrganismos encontrados em águas residuais urbanas tratadas são (Rodríguez-Chueca *et al*., 2012):
- bactérias de putrefação (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Enterobacter cloacae*);
- indicadores fecais (*E. coli*, *Enterococcus* sp., *Clostridium sulphite-reducting*);
- outros microrganismos patogénicos humanos (*Salmonella* sp., *Shigella* sp., *Mycobacterium* sp., *Brucella* sp., *Legionella* sp., *Vibrio* sp., *Clostridium* sp., Bactéria *sulpho-reducting*, etc.), e
- fungos e leveduras.

De forma geral, as bactérias sobrevivem mais tempo no solo ou na água do que na superfície da parte aérea da planta, sendo as raízes mais suscetíveis de contaminação (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). A contaminação humana pode ocorrer por contacto com a água residual, solo e plantas; ingestão direta dos frutos e vegetais irrigados com a água residual; ingestão indireta por consumo de animais consumidores dos vegetais irrigados com água residual ou por inalação de aerossóis, principalmente quando se utiliza irrigação por aspersão. O risco de saúde depende de vários fatores, nomeadamente, da concentração e das características epidemiológicas (persistência, latência e dose infetante) dos microrganismos patogénicos na água residual tratada, e do tipo e tempo de exposição (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Os coliformes totais e fecais são os indicadores de contaminação fecal mais utilizados na água residual tratada como uma medida de eficiência da desinfeção nos Estados Unidos da América, sendo indicadores adequados para muitos patogénicos bacterianos e menos eficientes como indicadores de parasitas, vírus (EPA e AID, 2004), protozoários e ovos de helmintas (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Assim, outros indicadores de qualidade microbiológica têm sido propostos pela WHO, nomeadamente, a presença de ovos de parasitas (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

A maioria dos processos de tratamento primário e secundário, tais como, sedimentação, lamas ativadas, biofiltração, lagoas arejadas, valas de oxidação e desinfeção em linha podem não ser suficientes para garantir a eliminação eficaz de ovos bacterianos e helmínticos. Nestes casos, é necessário a implementação de desinfeções complementares (ozonização, radiação UV, processo *Fenton*, oxidação fotocatalítica) e filtração (tratamento terciário) de forma a garantir uma qualidade de água com níveis aceitáveis para cumprir as recomendações (ftp://ftp.fao.org). O ozono, o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogénio constituem os processos de oxidação mais utilizados na desinfeção de água (QG e EPA, 2005). Alguns sistemas de lagoas de estabilização (lagoas de maturação) podem conseguir a remoção eficaz de patogénicos (bactérias, vírus, cistos de protozoários e ovos de helmintas) com um tempo de retenção mínimo de 11 dias, dependendo da temperatura (ftp://ftp.fao.org). Contudo, as tecnologias de membranas tornam-se mais eficientes para a remoção elevada e simultânea de sólidos em suspensão, compostos vestigiais e microrganismos (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

2.2.9.2. Critérios de qualidade para a reutilização de águas residuais tratadas de acordo com o uso agrícola

A qualidade da água residual tratada para reutilização depende do objetivo pretendido, nomeadamente, rega de espaços e pavimentos exteriores, lavagem de viaturas, instalações sanitárias, circuitos de refrigeração, etc. (Costa, 2011). A EPA e a AID (2004) sugerem algumas orientações no que diz respeito ao tratamento adequado, à qualidade da água residual tratada, à monitorização da água residual tratada e à distância de segurança de acordo com o tipo de reutilização, designadamente, reutilização urbana, irrigação de área de acesso restrito, reutilização agrícola de culturas alimentares (culturas de alimentos não processados comercialmente, culturas de alimentos processados comercialmente e irrigação de superfície de pomares e vinhas), reutilização agrícola de culturas não alimentares (pastagem para animais leiteiros e forragens, fibras e culturas de sementes), usos na construção, reutilização potável indireta, recarga de águas subterrâneas, reutilização ambiental, reutilização industrial, etc.

Na Tabela 7 apresenta-se as orientações da EPA e da AID (2004) sugeridas para a reutilização agrícola de água residual tratada. No entanto, estas diretrizes devem ser adaptadas às condições locais, tecnologias disponíveis, qualidade da água residual bruta, meios técnicos e económicos existentes nas empresas, necessidades das culturas, normas legislativas existentes, etc. Neste contexto, o *Real Decreto* 1620/2007 (7 de Dezembro de 2007) estabelece o regime jurídico de reutilização de águas tratadas em Espanha (*régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*), definindo os usos admitidos e os critérios de qualidade para a reutilização das águas de acordo com o uso – Anexo I.A. (usos urbanos, usos agrícolas, usos industriais, usos recreativos e usos ambientais). Além disso, definem-se os usos em que não é permitida a reutilização de águas tratadas, dos quais se podem destacar o consumo humano, usos próprios da indústria alimentar, instalações hospitalares e semelhantes, cultivo de moluscos filtradores na aquacultura, fins recreativos como água de banho (ponto 4, Artigo 4), etc. No caso da reutilização para o uso agrícola, são definidos os seguintes critérios de qualidade das águas tratadas: ovos de nemátodos intestinais, *E. coli*, sólidos em suspensão e turvação, e informação adicional das características da água tratada (condutividade elétrica, boro, vanádio, níquel, cobre, crómio, cádmio, etc.).

Em Portugal, o Decreto-Lei n.º 236/98 (1 de Agosto de 1998) estabelece os critérios de qualidade das águas destinadas à rega (Anexo XVI:), no que diz respeito a alguns parâmetros, nomeadamente, cloretos, nitratos, salinidade (CE e SDT – sólidos dissolvidos totais), SAR, SST, pH, coliformes fecais, ovos de parasitas intestinais, etc. Neste mesmo Decreto-Lei podem-se encontrar os Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Anexo XVIII). A Norma Portuguesa 4434 (2006) apresenta-se inovadora relativamente ao Decreto-Lei n.º 236/98 no que diz respeito (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010):

- aos requisitos de qualidade microbiológica que dependem do uso das culturas regadas (consumo em cru, consumo animal, floresta, culturas industriais, relvados desportivos, etc.) e do método de rega, e
- à monitorização do biossistema água-solo-planta, não só com a quantificação da quantidade de adubo completar aos nutrientes presentes na água de rega, mas também com a avaliação do efeito da água de rega sobre as propriedades químicas do solo e das águas subterrâneas.

Tabela 7. *Orientações sugeridas para a reutilização agrícola de água residual tratada (adaptado de EPA e AID, 2004).*

Tipo de reutilização	Tratamento	Qualidade da água tratada[a]	Monitorização da água tratada	Distância de Segurança[b]	Comentários
Reutilização agrícola – Culturas alimentares não processados comercialmente[c] Irrigação de superfície ou por aspersão de qualquer cultura alimentar, incluindo as culturas consumidas cruas	Secundário[d] Filtração[e] Desinfeção[f]	pH = 6 – 9; $CBO_5 \leq$ 10 mg L^{-1}; Turvação $\leq$ 2 NTU[g]; Coliformes fecais/100 mL não detetável[h,i]; Cl_2 residual mínimo = 1 mg L^{-1}[j]	pH e CBO – semanalmente; Turvação – contínua; Coliformes – diariamente; Cl_2 residual – contínuo	50 pés (15 m) para poços de abastecimento de água potável	A adição química (coagulante e/ou polímero) antes da filtração pode ser necessária para satisfazer as recomendações de qualidade da água. A água tratada não deve conter níveis mensuráveis de patogénicos viáveis[l]. Um valor de cloro residual superior e/ou um tempo de contacto mais longo pode ser necessário para assegurar que os vírus e os parasitas são inativados ou destruídos. Níveis elevados de nutrientes podem afetar negativamente algumas culturas durante determinadas fases de crescimento.
Reutilização agrícola – Culturas alimentares processados comercialmente[c] Irrigação de superfície de pomares e vinhas	Secundário[d] Desinfeção[f]	pH = 6 – 9; $CBO_5 \leq$ 30 mg L^{-1}; SST $\leq$ 30 mg L^{-1}; Coliformes fecais/100 mL < 200[h, m, n]; Cl_2 residual mínimo = 1 mg L^{-1}[j]	pH e CBO – semanalmente; SST e Coliformes – diariamente; Cl_2 residual – contínuo	300 pés (90 m) para poços de abastecimento de água potável; 100 pés (30 m) para as áreas acessíveis ao público (se a irrigação for por aspersão)	Se a irrigação for por aspersão, um conteúdo de SST < 30 mg L^{-1} pode ser necessário para evitar o entupimento dos aspersores. Níveis elevados de nutrientes podem afetar negativamente algumas culturas durante determinadas fases de crescimento.
Reutilização agrícola – Culturas não alimentares Pastagem para animais leiteiros; forragens, fibras e culturas de sementes	Secundário[d] Desinfeção[f]	pH = 6 – 9; $CBO_5 \leq$ 30 mg L^{-1}; SST $\leq$ 30 mg L^{-1}; Coliformes fecais/100 mL < 200[h, m, n]; Cl_2 residual mínimo = 1 mg L^{-1}[j]	pH e CBO – semanalmente; SST e Coliformes – diariamente; Cl_2 residual – contínuo	300 pés (90 m) para poços de abastecimento de água potável; 100 pés (30 m) para as áreas acessíveis ao público (se a irrigação for por aspersão)	Se a irrigação for por aspersão, um conteúdo de SST < 30 mg L^{-1} pode ser necessário para evitar o entupimento dos aspersores. Níveis elevados de nutrientes podem afetar negativamente algumas culturas durante determinadas fases de crescimento. Os animais leiteiros devem ser proibidos de pastar durante 15 dias após a irrigação. Um maior nível de desinfeção (por exemplo, para conseguir Coliformes fecais/100 mL $\leq$ 14) deve ser aplicado se este período de espera não é respeitado.

CBO – Carência bioquímica de oxigénio; SST – Sólidos suspensos totais.

[a]Salvo indicação contrária, os limites de qualidade recomendados aplicam-se à água tratada no ponto de descarga da instalação de tratamento.

[b]As distâncias de segurança são recomendadas para proteger as fontes de abastecimento de água potável da contaminação e para proteger os seres humanos de riscos irracionais para a saúde devido à exposição de água tratada.

[c]As culturas alimentares processadas comercialmente são aquelas que, antes da venda ao público ou outros, passaram por transformação química ou física suficiente para destruir os microrganismos patogénicos.

[d]Os processos de tratamento secundário incluem processos de lamas ativadas, filtros biológicos, *contactors* biológicos rotativos, e podem incluir sistemas de lagoas de estabilização. O tratamento secundário deve produzir um efluente em que tanto a CBO como os SST não excedam 30 mg L^{-1}.
[e]A filtração significa a passagem de águas residuais através de solos naturais inalterados ou meios filtrantes como areia e/ou antracite, filtro de pano, ou a passagem de águas residuais através de microfiltros ou outros processos de membrana.
[f]A desinfeção significa a destruição, inativação, ou remoção de microrganismos patogénicos por agentes químicos, físicos, ou biológicos. A desinfeção pode ser realizada por cloração, radiação UV, ozonização, outros desinfetantes químicos, processos de membrana, ou outros processos. O uso de cloro definindo o nível de desinfeção não exclui a utilização de outros processos de desinfeção, como um meio aceitável para a desinfeção da água tratada.
[g]O limite recomendado de turvação deve ser cumprido antes da desinfeção. A turvação média deve basear-se num período de tempo de 24 horas. A turvação não deve exceder 5 NTU a qualquer momento. Se o parâmetro SST é usado em vez da turvação, os SST não devem exceder 5 mg L^{-1}.
[h]Salvo indicação contrária, os limites recomendados de coliformes são valores medianos determinados a partir de resultados bacteriológicos dos últimos 7 dias para os quais as análises foram concluídas. Qualquer técnica de filtro de membrana ou técnica de tubo de fermentação podem ser usadas.
[i]O número de organismos coliformes fecais não deve exceder 14/100 mL em qualquer amostra.
[j]O valor de cloro residual livre deve ser cumprido após um tempo de contacto mínimo de 30 minutos.
[l]É aconselhável caracterizar completamente a qualidade microbiológica da água tratada antes da implementação de um programa de reutilização.
[m]O número de organismos coliformes fecais não deve exceder 800/100 mL em qualquer amostra.
[n]Alguns sistemas de lagoas de estabilização podem ser capazes de responder a este limite de coliformes sem desinfeção.

2.2.9.3. Reutilização de água de irrigação salina

A elevada salinidade das águas residuais tratadas provenientes do fabrico de queijo constitui o principal fator limitante da sua aplicação agrícola. De acordo com a EPA e a AID (2004), as culturas devem ser escolhidas cuidadosamente para garantir que podem tolerar a salinidade da água de irrigação, condição que pode prejudicar principalmente a germinação e o desenvolvimento das plantas jovens. Os principais impactes da salinização estão relacionados com:
- a redução do potencial osmótico do solo, e com a consequente diminuição da absorção de água,
- a toxicidade de iões específicos;
- os desequilíbrios nutricionais;
- a competição interespecífica;
- a deterioração das condições físicas do solo;
- a redução do crescimento das plantas e diminuição do rendimento (Fipps, 2003; EPA e AID, 2004);
- a redução da permeabilidade de água e gases, e
- a lixiviação, e a posterior contaminação de águas subterrâneas e/ou superficiais.

Assim, em condições adversas, as plantas desenvolvem mecanismos de tolerância (estratégias bioquímicas), das quais se podem referir, a acumulação/exclusão de iões, controlo da entrada de iões pela raiz e transporte até às folhas, síntese de osmólitos e enzimas, compartimentação de iões a nível celular, etc. No entanto, os níveis de tolerâncias à salinidade e aos iões específicos dependem das condições climáticas, das características do solo, das cultivares utilizadas, da fase de crescimento da planta, do tipo de irrigação, das características da água utilizada, etc.

Uma concentração muito elevada de sais no solo resulta numa seca fisiológica em que as plantas não conseguem ou têm muita dificuldade de absorver água a partir da solução do solo, devido ao aumento da pressão osmótica da solução do solo (ftp://ftp.fao.org). A avaliação do impacte ambiental da irrigação com água salina pode ser determinada por dois indicadores principais. O primeiro, designado como rácio *Wilcox* (W_r), indica a concentração de sódio relativamente à concentração total de catiões (sódio, magnésio, cálcio e potássio). Este rácio pode ser calculado pela seguinte expressão (Wilcox, 1948):

$$W_r = \frac{Na}{Na + Mg + Ca + K} \quad (\mathbf{60})$$

A SAR constitui outro indicador importante para monitorizar o efeito da concentração de sódio e é definido por (concentrações dos iões expressas em meq L^{-1}):

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}} \quad (\mathbf{61})$$

De acordo com a EPA e a AID (2004), quando o sódio excede o cálcio numa proporção superior a 3:1 contribui para a dispersão das partículas do solo, devido à substituição dos iões polivalentes (como o cálcio e o magnésio) pelo sódio que é atraído pelas partículas do solo carregadas negativamente (processo reversível de troca catiónica). O valor de SAR da água de irrigação indica aproximadamente o valor de percentagem de sódio de troca (ESP) de um solo. Quando a ESP > 15, o solo é seriamente afetado pelo sódio adsorvido (ftp://ftp.fao.org). Em águas que contêm quantidades significativas de bicarbonato, a razão de adsorção de sódio ajustada é usada algumas vezes (Fipps, 2003), uma vez que o cálcio e o magnésio podem reagir com o bicarbonato e precipitar como carbonato. Nestes casos, a concentração de cálcio utilizada no cálculo da SAR não é determinada por análise mas sim substituída por Ca_x, que corresponde ao cálcio que não precipita, permanecendo em solução (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Os valores de Ca_x estão tabelados, dependendo da condutividade elétrica da água e da relação entre as concentrações de cálcio e bicarbonato. Assim, nestes casos, a concentração de sódio relativa no complexo de troca aumenta, com consequente dispersão do solo, aumento do pH do solo (> 8,5) e redução da disponibilidade de alguns micronutrientes (ferro e fósforo) (ftp://ftp.fao.org).

Os impactes negativos do sódio aumentam com o incremento do carbonato de sódio residual (RSC = (CO_3 + HCO_3) - (Ca + Mg)) (Fipps, 2003). Assim, quando o valor de RSC < 1,25 meq L^{-1}, a água é considerada de qualidade boa e quando o valor de RSC > 2,5 meq L^{-1}, a água é considerada prejudicial. No entanto, o sódio consegue substituir o potássio em funções importantes, nomeadamente, na regulação da abertura e fecho dos estomas, no aumento do volume do vacúolo durante a expansão celular e na regulação da síntese do amido. A acumulação mais rápida de sódio nos vacúolos, comparativamente ao potássio, resulta numa expansão celular mais precoce e numa formação de maior área foliar, com consequente, aumento da intensidade da fotossíntese e crescimento vigoroso nos primeiros estágios de desenvolvimento da planta (Varennes, 2003). Adicionalmente, distúrbios na concentração dos iões cálcio e magnésio também podem provocar sintomas de toxicidade nas culturas, e elevadas concentrações de potássio podem levar a deficiências de magnésio e clorose de ferro. Porém, os efeitos tóxicos do magnésio e potássio podem ser reduzidos por elevadas concentrações de cálcio (Fipps, 2003). Os efeitos da salinidade e de determinados iões específicos dependem das características de tolerância/sensibilidade das plantas, das características físico-químicas do solo, das condições climáticas, das necessidades específicas das cultivares selecionadas, da frequência e do volume de irrigação, das características das águas residuais utilizadas (presença de elementos tóxicos), etc.

2.2.9.4. Classificação da água de irrigação salina

A água de irrigação pode ser classificada quanto às suas características salinas, tendo em conta a concentração de sólidos dissolvidos (através da medição da concentração gravimétrica ou da condutividade elétrica) e o Risco de sódio (através da determinação dos valores da razão de adsorção de sódio). Nas Tabelas 8 e 9 encontram-se representadas às classificações da água de irrigação, quanto ao teor de sólidos dissolvidos, e quanto ao Risco de sódio na água. Todavia, existem outros sistemas de classificação, nomeadamente, o sistema *U.S. Salinity Laboratory classifications* que utiliza um diagrama para classificar a água de irrigação de acordo com a condutividade elétrica (Risco de salinidade, representado no eixo das abcissas) e os valores de SAR (Risco de sódio, representado no eixo das ordenadas). Neste caso, as águas de irrigação

podem ser classificadas em 4 classes quanto ao Risco de salinidade (C1 – água de salinidade baixa, C2 – água de salinidade média, C3 – água de salinidade elevada e C4 – água de salinidade muito elevada) e quanto ao Risco de sódio (S1 – água com teor de sódio baixo, S2 – água com teor de sódio médio, S3 – água com teor de sódio elevado e S4 – água com teor de sódio muito elevado) (Glover, 2001).

Tabela 8. *Limites admissíveis para as classes de água de irrigação com base no teor de sólidos dissolvidos totais (Fipps, 2003).*

Classe de água	Sólidos dissolvidos totais	
	Condutividade elétrica (dS m^{-1})	Concentração (mg L^{-1})
Classe 1. Excelente	0,250	175
Classe 2. Boa	0,250 – 0,750	175 – 525
Classe 3. Permissível[a]	0,750 – 2,000	525 – 1400
Classe 4. Duvidosa[b]	2,000 – 3,000	1400 – 2100
Classe 5. Insustentável[b]	3,000	2100

[a]Quando se utiliza esta classe de água é necessário lixiviação.
[b]Quando se utiliza esta classe de água é necessário uma boa drenagem e as plantas sensíveis têm dificuldade.

Tabela 9. *Risco de sódio na água baseado nos valores da razão de adsorção de sódio (Fipps, 2003).*

Valores de SAR	Risco de sódio na água	Comentários
1 – 10	Baixo	O uso em culturas sensíveis ao sódio como abacates deve ser advertido.
10 – 18	Médio	Correções (por exemplo gesso) e lixiviação necessárias.
18 – 26	Alto	Geralmente insustentável para uso contínuo.
> 26	Muito Alto	Geralmente insustentável para uso.

SAR – Razão de adsorção de sódio.

O método de avaliação da FAO baseia-se em 4 parâmetros: salinidade total (Tabela 10), resposta da cultura à salinidade (redução esperada no rendimento para cada cultura de acordo com a sua sensibilidade/tolerância ao sal: sensíveis, moderadamente sensíveis, moderadamente tolerantes, tolerantes, insustentável para as culturas), Risco de Sódio (Tabela 11) e problemas de toxicidade (cloreto, sódio, boro, bicarbonato, nitratos e pH, etc.) (ftp://ftp.fao.org). Adicionalmente, as restrições (Grau 1 – sem restrições, Grau 2 – restrições ligeiras a moderadas e Grau 3 – restrições severas) na utilização da água de irrigação podem ser avaliadas de acordo com as orientações da FAO (Tabela 12).

Tabela 10. *Classificação da água pela salinidade (ftp://ftp.fao.org).*

Tipo de água	Condutividade elétrica (dS m^{-1})	Sólidos dissolvidos totais (mg L^{-1})
Não salina	< 0,7	< 500
Salina	0,7 – 42	500 – 30000
Ligeiramente salina	0,7 – 3,0	500 – 2000
Medianamente salina	3,0 – 6,0	2000 – 4000
Altamente salina	> 6,0	> 4000
Muito/Extremamente salina	> 14,0	> 9000
Salobra	> 42	> 30000

Tabela 11. *Problemas de infiltração potenciais devido ao sódio na água de irrigação (classificação baseada em Rhoades, Oster e Schroer in ftp://ftp.fao.org).*

Níveis de salinidade da água de irrigação (dS m^{-1})	**Sem redução**	**Redução ligeira**	**Redução média**	**Redução severa**
	SAR (Razão de adsorção de sódio)			
0,7	< 1	1 – 5	5 – 11	> 11
0,7 – 3,0	< 10	10 – 15	15 – 23	> 23
3,0 – 6,0	< 25	> 25	Sem efeito	Sem efeito
6,0 – 14,0	< 35	> 35	Sem efeito	Sem efeito
> 14,0	Sem efeito	Sem efeito	Sem efeito	Sem efeito

Tabela 12. *Critérios de qualidade da água de rega recomendados pela FAO (adaptado de Ayers e Westcot, 1985).*

Problemas e fatores associados	**Parâmetros e Unidades**	**Sem restrições Grau 1**	**Restrições ligeiras a moderadas Grau 2**	**Com restrições severas Grau 3**
Salinidade – Afeta a disponibilidade da água para as culturas	Condutividade elétrica da água – CEA (dS m^{-1})	< 0,7	0,7 – 3,0	> 3,0
	Sólidos dissolvidos totais – SDT (mg L^{-1})	< 450	450 – 2000	> 2000
Infiltração – Degradação da permeabilidade do solo. Avaliação usando simultaneamente a CEA e a SAR – Razão de adsorção de sódio[a]	SAR 0 – 3 3 – 6 6 – 12 12 – 20 20 – 40	CE= > 0,7 > 1,2 > 1,9 > 2,9 > 5,0	CE= 0,7 – 0,2 1,2 – 0,3 1,9 – 0,5 2,9 – 1,3 5,0 – 2,9	CE= < 0,2 < 0,3 < 0,5 < 1,3 < 2,9
Toxicidade de alguns iões específicos – Afeta as culturas sensíveis	Sódio (Na) - Rega por sulcos (SAR) - Rega por aspersão (mg L^{-1})	 < 3 < 69	 3 – 9 > 69	 > 9
	Cloreto (Cl) (mg L^{-1}) - Rega por sulcos - Rega por aspersão	 < 142 < 106	 142 – 355 > 106	 > 355
	Boro (B) (mg L^{-1})	< 0,7	0,7 – 3,0	> 3,0
Outros problemas – Afeta culturas suscetíveis	Nitratos (NO_3^-) (mg L^{-1})[b]	< 5	5 – 30	> 30
	Bicarbonato (HCO_3^-) – aspersão foliar (meq L^{-1})	< 1,5	1,5 – 8,5	> 8,5
	pH	Intervalo normal: 6,5 – 8,4		

[a]Para determinado valor de SAR, a taxa de infiltração aumenta à medida que aumenta a salinidade da água.
[b]No caso da água de irrigação ser água residual, o azoto na forma N-Orgânico e N-NH_4^+ deve ser considerado.

Para determinados níveis de salinidade pode tornar-se necessário a lixiviação dos sais da zona da raiz da planta, fornecendo uma quantidade de água em excesso, de forma a manter o crescimento e a produtividade das culturas. A fração da água de irrigação aplicada que deve ser lixiviada através da zona da raiz, mantendo o nível de salinidade desejado, é designada como *leaching fraction* (LF) ou *leaching requirement* (LR) e pode ser calculada usando a equação 62 (Fipps, 2003) ou a equação 63 (ftp://ftp.fao.org):

$$LF = \frac{CE_{AI}}{CE_S} \quad (\mathbf{62}) \qquad LR = \frac{CE_{AI}}{5(CE_{SS}) - CE_{AI}} \quad (\mathbf{63}), \text{ onde:}$$

CE_{AI} – condutividade elétrica da água de irrigação;
CE_S – condutividade elétrica do solo na zona da raiz, e
CE_{SS} – condutividade elétrica admissível na solução do solo, relacionada com a tolerância da cultura à salinidade e que permita um rendimento potencial de 100%.

2.2.9.5. Reutilização de águas residuais tratadas provenientes da indústria de lacticínios

Como referido anteriormente, a utilização de efluentes resultantes do fabrico de queijo como fertilizante é uma prática comum. Contudo, a sua reutilização ocorre, principalmente, sem a aplicação de um tratamento prévio, prejudicando a permeabilização de gases e água no solo. Por isso, há a necessidade de reutilizar ARIQ após a aplicação de um tratamento prévio. Neste contexto, existem poucos estudos que incidem na reutilização de águas residuais de lacticínios tratadas. Sarkar e colaboradores (2006) obtiveram um efluente com grande qualidade (ver Tabela 13), com possibilidade de reciclagem e reutilização. Este efluente foi obtido após tratamento de águas residuais provenientes de uma indústria de lacticínios por coagulação com quitosona (10 mg L^{-1} a pH = 4,0), adsorção com carvão ativado em pó (1,5 kg m^{-3} a pH = 4,0) e processo de membranas (microfiltração e osmose inversa de fluxo cruzado). Resultados semelhantes foram obtidos por Hamoda e Al-Awadi (1996) quando utilizaram a coagulação com alumínio numa água residual de lacticínios, obtendo um efluente com qualidade para a reutilização em rega.

Tabela 13. *Caracterização da água utilizada no processo de fabrico, do afluente e do efluente obtido no tratamento de águas residuais de lacticínios (coagulação + adsorção + processos de membranas) (Sarkar et al., 2006).*

Parâmetro	Água utilizado no processo de fabrico	Água residual bruta	Água residual tratada
pH	7,3	5,5 – 7,5	6,55
Condutividade (μS cm^{-1})	242	–	40
Turvação (NTU)	0,2	15 – 30	0,0
SDT (mg L^{-1})	128	800 – 1200	33
Dureza (mg L^{-1})	88	–	3
Óleos e gorduras (mg L^{-1})	0	–	0
Cloreto (mg L^{-1})	58	–	16
CQO (mg L^{-1})	24,7	1500 – 3000	16,5
CBO_5 (mg L^{-1})	–	350 – 600	8

SDT – Sólidos dissolvidos totais; CQO – Carência química de oxigénio; CBO_5 – Carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia.

2.2.10. Reutilização de lamas provenientes do tratamento de águas residuais

A maioria dos processos convencionais de tratamento de águas residuais conduz à formação de lamas residuais, cuja composição físico-química (pH, alcalinidade, nutrientes, metais pesados, pesticidas, hidrocarbonetos, ácido orgânicos, etc.) e quantidade produzida dependem, principalmente, das características do efluente, dos processos utilizados e da eficiência da linha de tratamento. A lama resultante do tratamento de águas residuais é, geralmente, líquida ou líquida semissólida, contendo uma concentração de sólidos no intervalo de 0,25 – 12% em peso (Metcalf e Eddy, 1991 *in* Fytili e Zabaniotou, 2008). As lamas primárias resultam dos processos físicos e/ou químicos de separação sólido-liquido (decantação, flotação, coagulação,

precipitação, etc.) e são constituídas por partículas sólidas, principalmente orgânicas. No que diz respeito as lamas secundárias, provêm do tratamento biológico e são fundamentalmente biomassa em excesso (Ramalho, 1996), enquanto as lamas provenientes do tratamento terciário têm como objetivo principal a remoção de nutrientes (Fytili e Zabaniotou, 2008).

O tratamento/eliminação das lamas obtidas deve ser sempre considerado como uma parte integrante do tratamento das águas residuais (Fytili e Zabaniotou, 2008). Os mecanismos clássicos de gestão das lamas obtidas no tratamento de águas residuais têm sido a deposição/aplicação no solo, o enterro, a incineração e a descarga no mar (WHO, 1989). Contudo, desde 1998 que a União Europeia proibiu a descarga de lamas no mar (Hospido *et al*., 2010). De forma similar, existe a tentativa de eliminar progressivamente a deposição das lamas em aterro, contudo, ainda cerca de 35 – 45% das lamas produzidas na Europa são depositadas em aterro (Fytili e Zabaniotou, 2008). Apesar da incineração reduzir significativamente o volume de lamas, esta tecnologia gera cinzas e apresenta elevados custos para controlar a poluição atmosférica (dioxinas, furanos, mercúrio e outros metais pesados, NO_x, N_2O e CO) (Fytili e Zabaniotou, 2008). Assim, a reutilização das lamas na agricultura tornou-se um mecanismo de gestão a considerar, uma vez que as lamas constituem fontes de nutrientes e matéria orgânica para as plantas, com consequentes benefícios na qualidade físico-química e na estrutura do solo. Adicionalmente, a reutilização de lamas permite reduzir o uso excessivo e exclusivo de fertilizantes inorgânicos (Acosta *et al*., 1998). O valor das lamas como fertilizante depende de vários fatores, dos quais se podem destacar, as condições climáticas, o nível de mecanização da agricultura, as características físicas do solo, as quantidades disponíveis (Hosetti e Frost, 1995), a composição físico-química das lamas, a taxa de aplicação, etc.

Mundialmente, são produzidas cerca de 30 kg de lama seca habitante^{-1} ano^{-1} nas estações de tratamento (Hospido *et al*., 2010). Aproximadamente 37% das lamas produzidas estão a ser utilizadas na agricultura, 11% incineradas, 40% depositadas em aterro e 12% são usadas em outras áreas, tais como, silvicultura, recuperação de solos, etc. (Fytili e Zabaniotou, 2008). Antes da sua reutilização, pode ser necessário aplicar um tratamento adequado de acordo com as características físico-químicas e microbiológicas. Alguns dos tratamentos que podem ser aplicados são a filtração, a digestão aeróbia e anaeróbia, as lagoas de estabilização, a centrifugação, o espessamento, a secagem, etc. Por outro lado, os processos térmicos, tais como, pirólise, oxidação húmida, gaseificação, combustão e co-combustão, constituem tecnologias emergentes na gestão das lamas residuais. A secagem térmica e a estabilização química (adição de cal) reduzem o conteúdo de agentes patogénicos e vírus em 100%, contrariamente à digestão anaeróbia. Contudo, os processos térmicos conduzem a elevadas emissões de dióxido de carbono. A conversão das lamas em óleo, o qual é posteriormente queimado no próprio lugar para produzir eletricidade constitui uma opção vantajosa, devido não só a destruição dos agentes patogénicos, vírus e compostos organoclorados, mas também à imobilização dos metais pesados no material agregado construído (Bridle and Skrypski-Mantele, 2000).

Os processos típicos de tratamento de lamas provenientes do tratamento de águas residuais urbanas são os seguintes (Metcalf e Eddy, 1991 *in* Fytili e Zabaniotou, 2008):
- tratamento preliminar (triagem, trituração),
- espessamento primário (por gravidade, flotação, drenagem, centrifugação),
- estabilização da lama líquida (digestão anaeróbia, digestão aeróbia, adição de cal),
- espessamento secundário (por gravidade, flotação, drenagem, centrifugação),
- condicionamento (químico, térmico),
- desidratação (leito de prensa, centrifugação, leito de secagem),
- tratamento final (compostagem, secagem, incineração, oxidação húmida, desinfeção, pirólise)
- armazenamento (lama líquida, lama seca, composto, cinza),
- transporte (rodoviário, mar),
- destino final (aterro sanitário, agricultura/horticultura, floresta, solo recuperado, construção de terra, outros usos).

2.2.10.1. Critérios de qualidade para a reutilização de lamas residuais

De forma semelhante à água residual tratada para reutilização, torna-se necessário investigar a presença de determinados contaminantes químicos e biológicos nas lamas, nomeadamente, bactérias patogénicas, vírus, metais pesados, POP, produtos farmacêuticos, disruptores endócrinos, etc. Os principais elementos que restringem a utilização de lamas na agricultura constituem os metais pesados como o zinco, o cobre, o níquel, o cádmio, o chumbo, o mercúrio e o crómio (Hsiau e Lo, 1998), devido à sua acumulação no ambiente e nos seres vivos. A reutilização de lamas também pode conduzir à contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, com consequente propagação na cadeia alimentar (contacto com as lamas, ingestão de culturas e águas contaminadas, ingestão de animais que pastaram em zonas contaminadas, etc.). Na avaliação da sustentabilidade a longo prazo da reutilização de lamas deve-se considerar quatro critérios, designadamente, proteção do ambiente/saúde, recuperação de recursos (nutrientes e energia), recursos recuperados versus recursos investidos (custos do processo, custos dos recursos recuperados e energia) e benefício versus impacte total (impacte ambiental, social e económico) (Bridle e Skrypski-Mantele, 2000). De acordo com a EPA, as "lamas limpas" ("*clean sludge*") podem ser aplicadas nos solos agrícolas até uma dose de 10 ton ha^{-1} durante 100 anos para alcançar os níveis de contaminação do solo máximos aceitáveis (Bridle e Skrypski-Mantele, 2000).

A União Europeia tem aprovado várias Directivas e fornecido metas na temática de gestão de resíduos, das quais se podem enumerar:

- Directiva 75/442/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (15 de Julho de 1975), relativa aos resíduos. A Directiva-Quadro de resíduos exigiu aos Estados Membros a gestão dos resíduos, incentivando a prevenção, o tratamento para posterior reciclagem e reutilização, a transformação, a recuperação de matérias-primas (Artigo 3.º) e a eliminação ecológica dos resíduos (Artigo 4.º). Durante qualquer etapa do ciclo de vida dos resíduos (recolha, transporte, tratamento, armazenamento e deposição) deve ser garantida a proteção da saúde humana e do ambiente.

- Directiva 78/319/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (20 de Março de 1978), relativa aos resíduos tóxicos e perigosos. Esta Directiva aplica-se às lamas residuais quando contenham ou estejam contaminadas por qualquer substância ou matérias constantes no anexo da Directiva (*in* **Directiva 86/278/CEE).**

- Directiva 86/278/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (12 de Junho de 1986), relativa à proteção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. A Directiva procura incentivar o uso correto de lama residual na agricultura, evitando qualquer potencial efeito nocivo para o solo, vegetação, animais, seres humanos, ambiente, produção agrícola, e águas superficiais e subterrâneas. O uso de lamas não tratadas na agricultura é proibido, exceto quando injetadas ou enterradas no solo. A Directiva estabelece os valores-limite de concentração de metais pesados nos solos (Anexo IA), valores-limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à estrumação na agricultura (Anexo IB), valores-limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de 10 anos (Anexo IC), etc. A **COM(2005) 666** Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (21 de Dezembro de 2005) – Avançar para uma utilização sustentável dos recursos: Estratégia temática de prevenção e reciclagem de resíduos prevê a revisão da Directiva 86/278/CEE.

- Directiva 91/271/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (21 de Maio de 1991), relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (alterada pela Directiva 98/15/CE) – Implementação da recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e do tratamento e descarga de águas residuais de determinados setores industriais (Artigo 1.º). No Artigo 14.º, a

Directiva incentiva à reutilização sempre que possível da lama resultante do tratamento de águas residuais e obrigou os Estados Membros a eliminar o lançamento de lamas em águas superficiais até 31 de Dezembro de 1998.

- Directiva 91/689/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (12 de Dezembro de 1991), relativa aos resíduos perigosos. Esta Directiva substitui a **Directiva 78/319/CEE** e estabelece as regras para a gestão correta dos resíduos perigosos, sendo posteriormente revogada pela Directiva 2008/98/CE.

- COM(2002) 179 Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões (16 de Abril de 2002): Para uma estratégia temática de proteção do solo. A proteção do solo (dimensão nacional e comunitária) contribui também para a proteção das outras componentes do ambiente, nomeadamente, a água, os alimentos e a saúde humana. Nesta Comunicação, as lamas de depuração são mencionadas como produtos finais do tratamento das águas residuais potencialmente contaminadas com riscos para os microrganismos, plantas, fauna e seres humanos. Por outro lado, as lamas contêm matéria orgânica e nutrientes (azoto, fósforo e potássio) com possível aplicação em solos agrícolas. Assim, a Comissão irá propor várias medidas ambientais de proteção do solo relativamente aos resíduos de exploração mineira, às lamas de depuração e ao composto.

- Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (19 de Novembro de 2008) relativa aos resíduos e que revoga certas Directivas, com o objetivo de prevenir ou reduzir os impactos resultantes da produção e gestão de resíduos (Artigo 1.º), através da prevenção e redução, reutilização, reciclagem, valorização energética e da correta eliminação (Artigo 4.º) sem colocar em risco o ambiente e a saúde humana (Artigo 13.º). No Anexo I e no Anexo II são enumeradas algumas operações de eliminação e valorização, respetivamente. As características que tornam os resíduos perigosos são encontradas no Anexo III.

- A meta de reduzir a eliminação final de resíduos em 20%, em comparação com 2000, até 2010 e em 50% até 2050. Para a realização deste objetivo, foram definidas as seguintes prioridades: prevenção de resíduos; valorização de resíduos através de reutilização, reciclagem e recuperação de energia; melhoria das condições de tratamento e regulamentação do transporte (Fytili e Zabaniotou, 2008).

Capítulo III. Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os equipamentos, as instalações experimentais e os métodos analíticos utilizados para o desenvolvimento experimental do trabalho de investigação.

3.1. Instalações e procedimentos experimentais

3.1.1. Recolha de águas residuais provenientes da indústria do "Queijo Serpa"

A água residual bruta utilizada foi proveniente de uma pequena a média empresa (Queijaria Guilherme, Monte Vale de Faia – Cruz da Cigana, Cidade de Serpa, Distrito de Beja, sub-região do Baixo Alentejo, Portugal) localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" e que produz queijos de ovelha e cabra. As amostras foram recolhidas nas lagoas de armazenamento (Figura 20) e no tanque de equalização no período compreendido entre 2008 e 2011. Para a recolha das amostras foram utilizados recipientes de PVC (cloreto de polivinila) de 5 a 500 litros de capacidade. A recolha de água residual ocorreu em diferentes situações da gestão do soro de queijo:

- ARIQ sem valorização de soro de queijo (recolhida a partir da lagoa de armazenamento);
- ARIQ com cerca de 60% de valorização de soro de queijo (recolhida a partir da lagoa de armazenamento);
- ARIQ com cerca de 80% de valorização de soro de queijo (recolhida a partir da lagoa de armazenamento); e
- ARIQ fresca com cerca de 80% de valorização de soro de queijo (recolhida no tanque de equalização após descarga diária do efluente, de forma a evitar as flutuações na qualidade do efluente durante o fabrico do queijo).

Figura 20. *Sistema de lagoas da indústria "Queijaria Guilherme".*

O sistema de tratamento é composto por equalização e lagoas de armazenamento em série. As lagoas apresentavam camadas de gorduras espessas que impossibilitavam a recolha das amostras, principalmente no período de gestão sem valorização de soro de queijo. De forma a permitir a recolha das amostras eliminou-se parcialmente a camada de gorduras (Figura 21). A água residual recolhida foi transportada até ao laboratório e congelada, de forma a evitar a degradação biológica pela comunidade intrínseca.

Figura 21. *Camada de gorduras nas lagoas do sistema de tratamento.*

3.1.2. Ensaios de coagulação-floculação

Os ensaios de coagulação-floculação foram desenvolvidos em três etapas: correção do pH da água residual, coagulação-floculação, sedimentação e recolha de amostras. Na figura 22 apresenta-se o diagrama esquemático da instalação experimental dos ensaios de coagulação-floculação.

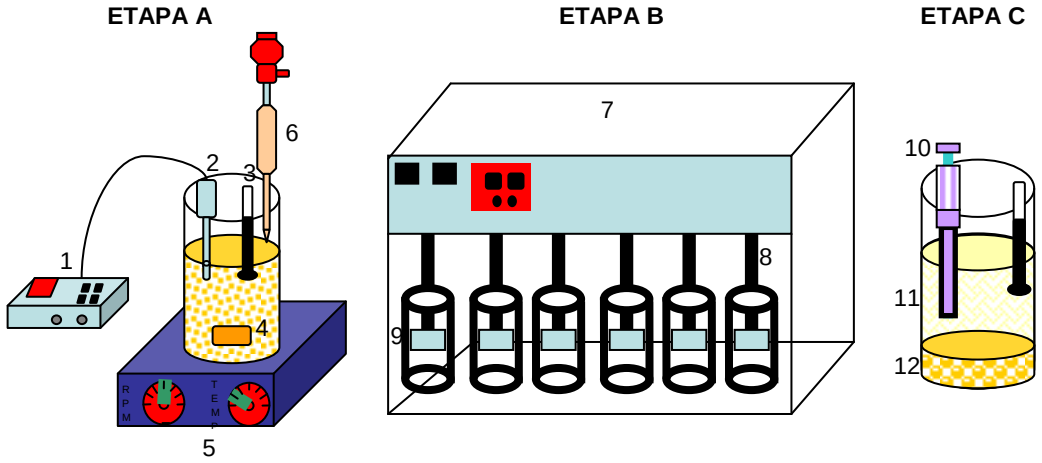


Figura 22. ***Diagrama esquemático da instalação experimental dos ensaios de coagulação-floculação. Etapa A – Correção do pH***: (1) medidor de pH; (2) elétrodo de pH; (3) termómetro de vidro; (4) agitador magnético; (5) placa de agitação; (6) substância para a correção do pH. ***Etapa B – Coagulação-floculação***: (7) *jar test*; (8) sistema de agitação; (9) copo com a água residual + adição da dose de coagulante. ***Etapa C – Sedimentação e Recolha de amostras***: (10) recolha de amostras; (11) água clarificada; (12) precipitado formado.

Os ensaios de coagulação-floculação ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e $FeSO_4$) foram realizados em copos de precipitação de 1 L de capacidade num equipamento *jar test Qlabo ISCO* (Figura 23), determinando-se as condições ótimas de operação: concentração de coagulante, pH e substância utilizada para a correção do pH. O equipamento dispõe de seis agitadores com velocidade e tempo de agitação reguláveis. A coagulação-floculação ocorreu em duas fases: agitação rápida de 150 rpm durante 2 minutos e em seguida uma agitação lenta de 20 rpm durante 20 minutos. Para alterar o pH de operação utilizou-se o ácido H_2SO_4 ou as bases: NaOH ou $Ca(OH)_2$.

Figura 23. *Equipamento de jar test Qlabo ISCO utilizado na coagulação-floculação.*

3.1.3. Ensaios de precipitação em meio básico

Os ensaios de precipitação em meio básico foram realizados com adição de $Ca(OH)_2$ (Figura 24) ou NaOH à ARIQ para a obtenção de pH no intervalo pretendido (pH = 8,6 – 13,0) e com agitação rápida de 200 rpm. Após a obtenção do pH de operação pretendido, a agitação foi interrompida para permitir a sedimentação e a recolha das amostras.

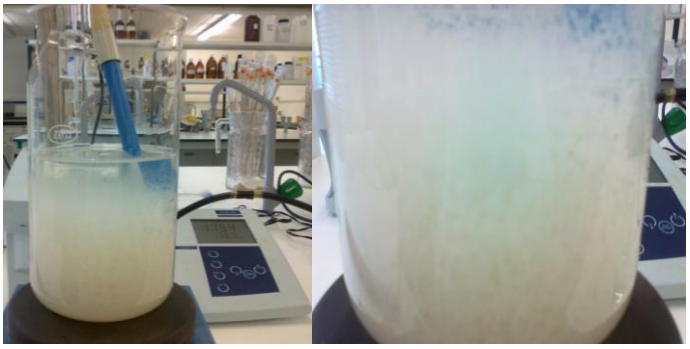


Figura 24. *Tratamento de ARIQ por precipitação básica com $Ca(OH)_2$.*

3.1.4. Ensaios de precipitação em meio ácido

Os ensaios de precipitação em meio ácido foram conduzidos com adição de H_2SO_4 à ARIQ no intervalo de pH pretendido (pH = 1 – 3) sob agitação rápida de 200 rpm. Após a obtenção do pH de operação pretendido, a agitação foi interrompida para permitir a sedimentação e a recolha das amostras.

3.1.5. Ensaios de sedimentação

Os ensaios de sedimentação por zonas foram realizados em provetas normalizadas, com 34 cm de altura e 1 litro de capacidade, lendo-se o volume de sólidos ao longo do tempo (Figura 25).

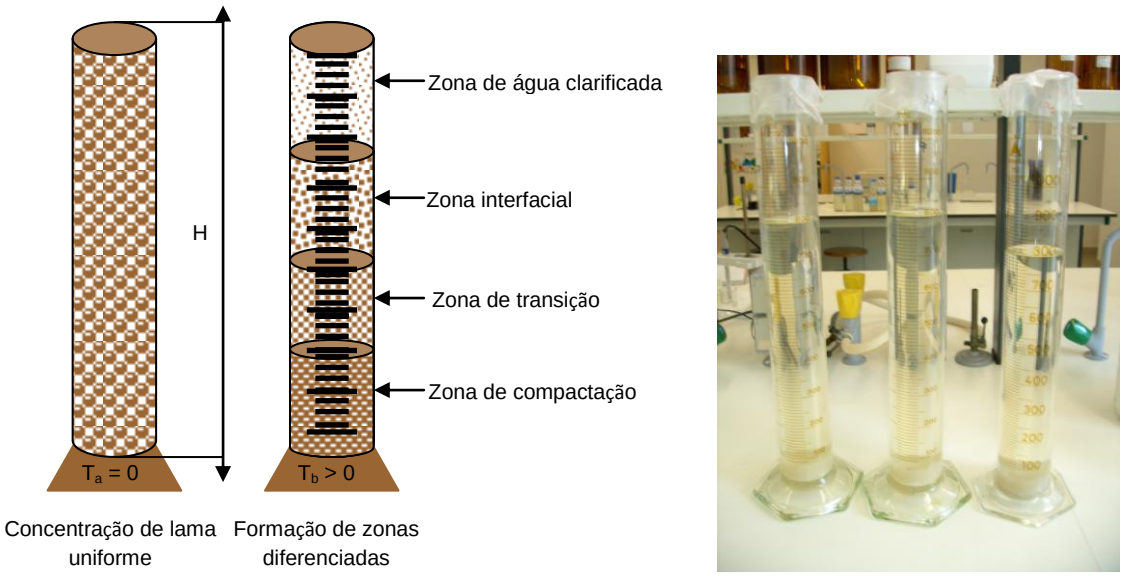


Figura 25. *Coluna normalizada de sedimentação por zonas (à esquerda) e compactação/compressão de lamas obtidas na precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ (à direita).*

Os ensaios de sedimentação floculenta foram realizados em coluna de sedimentação com as seguintes características: altura = 150 cm, raio = 5 cm e área da base = 78,54 cm^2. A coluna dispõe de 8 saídas, sendo as profundidades selecionadas no ensaio de sedimentação de: -140; -120; -40 e -20 cm (representadas na Figura 26). As amostras foram recolhidas nas válvulas em intervalos de tempo estabelecidos para avaliação da turvação. Os SST foram determinados nas amostras recolhidas na válvula 1.

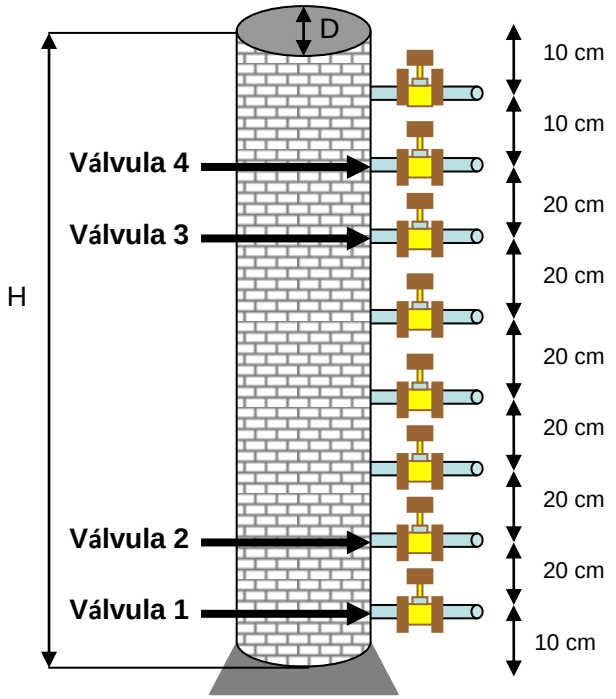


Figura 26. *Coluna modelo de sedimentação floculenta.*

3.1.6. Ensaios de neutralização do sobrenadante da precipitação em meio básico

O sobrenadante da precipitação básica com adição de $Ca(OH)_2$ foi sujeito a ensaios de neutralização, utilizando um volume de amostra compreendido entre 2,5 – 3,5 L e sem agitação para permitir a formação e a sedimentação do precipitado. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e em contacto com a atmosfera, sendo a área superficial de contacto de 0,0162 m^2. As amostras foram extraídas ao longo do tempo para determinação de: pH, potencial redox, condutividade, CQO, alcalinidade à fenolftaleína, alcalinidade ao alaranjado de metilo, dureza total e cálcica. No final dos ensaios, determinou-se a massa seca de precipitado formado e procedeu-se à sua caracterização (matéria orgânica, cálcio, magnésio, fósforo, sódio e potássio).

3.1.7. Ensaios de digestão biológica aeróbia (Lamas ativadas)

Os ensaios de degradação biológica aeróbia foram realizados em modo descontínuo no que se refere ao fluxo de água residual, com um volume de água residual de 2,0 L; um fluxo de ar contínuo de 40 L h^{-1}; pH próximo da neutralidade (com adição de H_2SO_4 ou NaOH consoante as propriedades iniciais da água a estudar), e agitação magnética para permitir a mistura completa. O fluxo de ar e a concentração desejada de microrganismos foram introduzidos simultaneamente no reator biológico. Os microrganismos foram provenientes de uma estação de tratamento de águas residuais urbanas (sistema de lamas ativadas) e aclimatados durante 2 – 5 dias. Em intervalos de tempo estabelecidos (de acordo com a degradação do substrato e com o crescimento dos microrganismos) foi extraído um volume de 50 mL de licor misto e mediu-se a temperatura. Após extração, deixou-se sedimentar a lama biológica durante 30 minutos para

avaliação do volume de lama biológica sedimentável. Finalmente, procedeu-se à centrifugação do licor misto a 3500 rpm durante 10 minutos, com o objetivo de determinar:
- na fase sólida: volume de lama centrifugada, SST e SSV, e
- na fase líquida: pH, potencial redox, condutividade elétrica, absorvâncias características (Abs 220, 254, 292, 386, 410 nm, etc.), CBO_5, CQO e turvação. No final de cada ensaio determinou-se a velocidade de sedimentação por zonas da lama biológica.

3.1.8. Ensaios do processo *Fenton*

Os ensaios do processo *Fenton* (modo descontínuo) foram realizados num reator de vidro de 1L de capacidade em contacto com a atmosfera e na presença de oxigénio, utilizando um volume de água residual compreendido entre 300 – 500 mL (Figura 27). Todos os ensaios foram continuamente agitados para permitir uma mistura completa e conduzidos à temperatura ambiente (19,7±2,3 ºC após a etapa de coagulação-floculação com $FeCl_3$ e 21,4±1,3 ºC após precipitação básica com $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia).

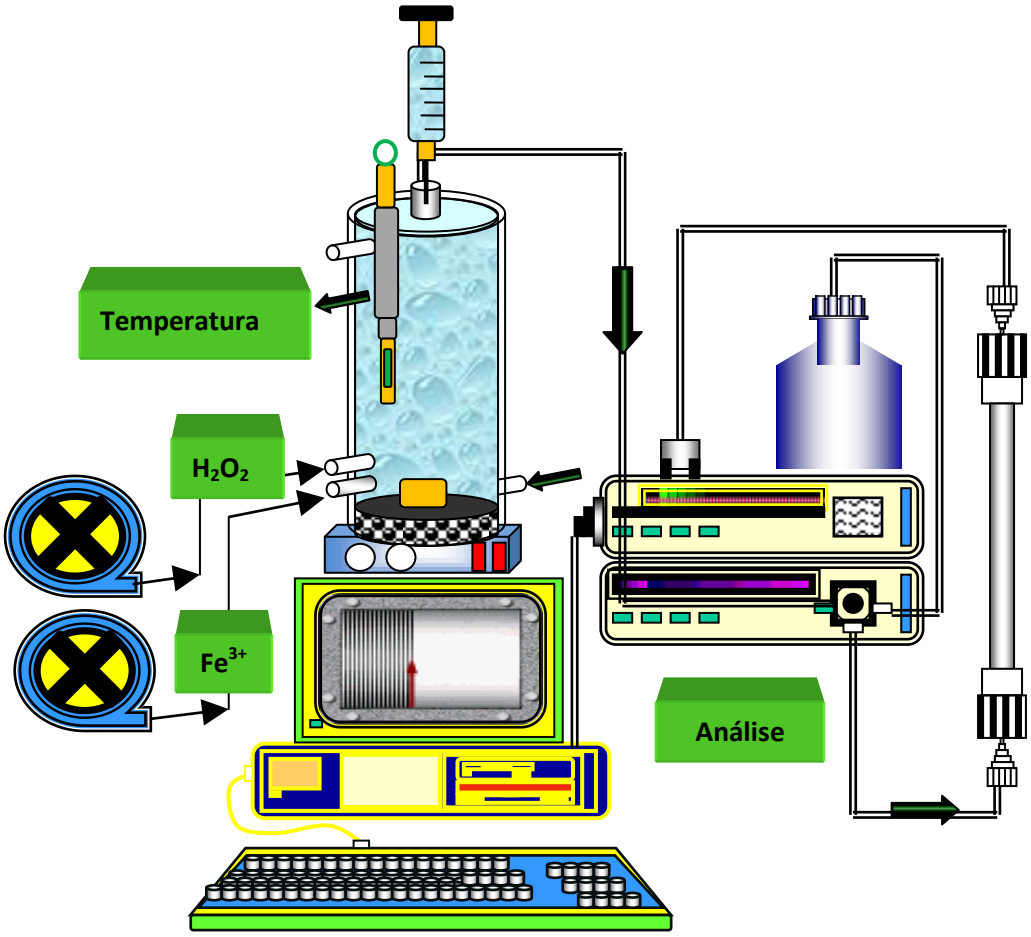


Figura 27. *Diagrama esquemático do reator utilizado no processo Fenton.*

As amostras foram extraídas regularmente, consoante a velocidade de degradação do substrato e o consumo de oxidante, e analisadas imediatamente. Os parâmetros analisados ao longo do tempo foram a CQO, o peróxido de hidrogénio, a temperatura, as espécies de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}) e as absorvâncias características (Abs 220, 254 e 410 nm) (ver Figura 28). O parâmetro pH foi analisado no início e no final dos ensaios. No caso do sobrenadante da degradação biológica aeróbia foi necessário implementar uma etapa de ajuste do pH por adição de solução de H_2SO_4.

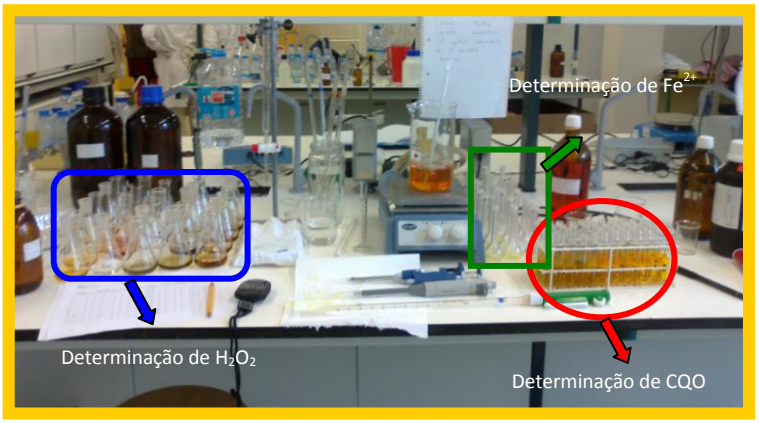


Figura 28. *Alguns parâmetros determinados durante o processo Fenton.*

As concentrações de ferro (Fe^{3+}) e peróxido de hidrogénio pré-estabelecidas foram adicionadas à água a estudar em duas sequências diferentes:

- a primeira série dos ensaios de *Fenton-like* foram conduzidas a uma concentração de peróxido de hidrogénio constante ≈ 0,20 M e diferentes concentrações de Fe^{3+} (0,010; 0,025; 0,050; 0,075 e 0,100 M) a um pH inicial = 4,22 (após a etapa de coagulação-floculação com $FeCl_3$) ou um pH inicial = 4,21±0,03 (após precipitação com $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia).

- a segunda série dos ensaios de *Fenton-like* teve como objetivo determinar a concentração de peroxido de hidrogénio ótima. Assim, estes ensaios foram realizados a uma concentração de ferro constante (0,05 M) e diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio no intervalo compreendido entre 0,4 e 1,1 M.

Adicionalmente, foram implementados ensaios de sedimentação do ferro existente em solução por precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ após o processo *Fenton-like*.

3.1.9. Ensaios de reutilização de águas e lamas residuais

3.1.9.1. Filtração de lamas residuais

A filtração das lamas foi realizada após sedimentação e espessamento por gravidade, de acordo com a metodologia proposta por Ramalho (1996). Os ensaios foram realizados numa coluna com 42 cm de altura e um diâmetro interno e externo de 6,1 e 6,8; respetivamente. Os filtros de areia foram construídos com um fundo falso preenchido com cascalho grosseiro (altura da coluna = 2,1 cm), o qual foi perfurado para permitir a drenagem e a recolha da água filtrada (água de drenagem). O meio de filtração consistiu em cascalho (16 cm, cujo diâmetro diminuiu de 4 em 4 cm); areia grossa (2 cm), areia intermédia (4 cm) e areia fina (2 cm). Os ensaios dos

filtros de areia foram realizados em triplicado, com um volume de lama de 500 ml (altura da coluna = 15,7 – 16,2 cm). Durante a etapa de filtração determinou-se: o volume de água filtrada, a altura da lama húmida que permanecia na coluna e a altura de água que se formava acima da lama húmida. A água de drenagem foi caracterizada ao longo do tempo de filtração (CBO_5, CQO, turvação, pH, temperatura, condutividade, potencial redox, Abs 220, 254, 292, 386, 385 e 410 nm). Quando a etapa de filtração terminou, a lama foi removida da coluna e foi colocada num prato aberto, iniciando-se a etapa de evaporação à temperatura ambiente (23,7±0,4 °C). A matéria seca e orgânica das lamas foi determinada no início da etapa de evaporação e verificada periodicamente até que a lama mostrou a humidade desejada.

3.1.9.2. Reutilização de águas residuais provenientes do processo de precipitação química com NaOH

a) Agronomia

Os ensaios de irrigação foram conduzidos de Abril a Setembro no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja, Portugal (38º01`37.28``N e 7º52`10.75``O; altitude de 240 m). A área experimental é influenciada pelo clima mediterrânico, caracterizado por invernos suaves e verões quentes e secos, com frequentes e longos períodos de seca. As condições ambientais foram monitorizadas na estação meteorológica da Quinta da Saúde, na cidade de Beja (COTR – Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio).

Nos ensaios de irrigação foram utilizadas duas cultivares de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill*. inscritas no Catálogo Europeu como cv. Roma e cv. Rio Grande. As plantas foram transplantadas no final de Abril com uma distância em linha de 0,20 m e entre linhas de 1 m. A área experimental e o período de exposição às condições de salinidade da ARIQ pré-tratada foram 36 m^2 e 72 dias, respetivamente. A irrigação foi realizada por gravidade em sulcos de 1 m de comprimento e aplicada em média três vezes por semana. O volume de água de irrigação foi estimado com base no potencial matricial do solo, monitorizado por sondas *watermark* instaladas em duas profundidades diferentes (20 e 35 cm). Os ensaios foram realizados num solo de textura média, com baixo conteúdo salino (condutividade elétrica = 0,455 dS m^{-1}) e de natureza ligeiramente alcalina (pH = 8,3). Além disso, o solo utilizado é pobre em matéria orgânica (1,28%) e apresenta os seguintes teores de nutrientes (mg kg^{-1}): fósforo (135), potássio (> 200), magnésio (> 125), sódio (77), cloreto (266,3), etc. As amostras de solo foram recolhidas em profundidades no intervalo de 0 – 30 cm. O condicionamento do solo (com pousio como precedente cultural) incluiu uma primeira mobilização por grades de discos, mobilização com escarificador, aplicação de adubo de fundo (800 kg ha^{-1} de 8-12-12) e uma mobilização final com fresa. Outras técnicas culturais aplicadas por ordem cronológica constituíram:

- aplicação de adubo Nitrolusal 27%, 200 kg ha^{-1};
- aplicação de fungicida Ortho Phaltan (50% folpete), 250 g hl^{-1};
- aplicação de adubo Nitrato de Potássio 15,5% (15% de azoto e 27,5% de oxicloreto de cálcio), 290 kg ha^{-1};
- aplicação de inseticida Karate Zeon (9,5% (p/p) de lambda-cialotrina), 25 ml ha^{-1}; e
- aplicação de fungicida Ortiva (23,1% azoxistrobina), 100 ml hl^{-1}.

A maturação dos frutos iniciou-se na última semana de Julho, que correspondeu a 34 dias após o início da irrigação salina com ARIQ pré-tratada e 82 dias após a transplantação. O fruto foi colhido semanalmente.

b) Delineamento experimental

O desenho experimental foi um bifatorial com duas repetições por cada cultivar e com uma média de 4 plantas produtoras de tomate por cada repetição, tendo como fatores de estudo: a cultivar, o tratamento (nível de salinidade da ARIQ tratada por precipitação química básica com NaOH) e a interação cultivar x tratamento. No ensaio de irrigação de tomate foram constituídos 6 tratamentos, com níveis de salinidade compreendidos entre 1,44 – 10,02 dS m^{-1}:

- Níveis de Tratamento $T_1 – T_5$ foram obtidos por diluição da ARIQ pré-tratada com água superficial nas proporções de 1:50, 1:22, 1:10, 1:5 e 1:2, as quais correspondem a valores médios de condutividade elétrica de 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 dS m^{-1}, respetivamente. Estes níveis de salinidade foram selecionados com base nos rendimentos potenciais das culturas de tomate (Fipps, 2003).
- Nível de Tratamento T_0 corresponde à água superficial utilizada para diluição da ARIQ pré-tratada, tendo sido usada como ensaio de controlo com uma condutividade elétrica média de 1,44 dS m^{-1}.

O efeito do nível de salinidade da ARIQ pré-tratada foi avaliado por determinação:

1) da produção total, comercializável, com desordem fisiológica de podridão apical, com deformação na epiderme por exposição solar, etc.;
2) do desenvolvimento e caracterização do fruto, monitorizando-se o peso fresco, o calibre, a resistência da epiderme, a acidez, o antioxidante licopeno, etc.;
3) da caracterização do sumo (condutividade elétrica, sódio, potássio, ºBrix, açúcares redutores e proteínas totais);
4) do comportamento das partes vegetativas da planta (folhas, caule e raiz), monitorizando-se a matéria seca e orgânica, comprimento da raiz e da planta, área foliar específica, teores de Ca, Mg, K, Cl, Na, P e N, etc., e
5) da composição físico-química do solo (Ca, Mg, K, Cl, Na, P e N, etc.) analisada no Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (Lisboa, Portugal).

3.1.9.3. Reutilização de águas e lamas residuais provenientes do processo de precipitação química com $Ca(OH)_2$

Nestes ensaios pretendeu-se determinar o efeito da valorização das águas/lamas residuais na produção total e comercializável de alface, na avaliação biométrica, na composição química da planta (folhas) e nas características organoléticas através da realização de prova sensorial. Adicionalmente, também foram avaliadas a quantidade de lama a aplicar, a qualidade do solo/substrato e das águas de lixiviação.

a) Valorização de águas/lamas residuais

Os ensaios de irrigação/adubação foram realizados numa estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) durante dois meses (Figura 29). As plantas foram transplantadas para um substrato com as seguintes características físico-químicas: pH (H_20) = 7,66; condutividade elétrica (dS m^{-1}) = 0,90; matéria seca (%) = 86,4; matéria orgânica (%) = 30,4; N (g kg^{-1}) = 2,5; Ca (g kg^{-1}) = 9,4; Mg (g kg^{-1}) = 3,7; K (g kg^{-1}) = 1,14; P (g kg^{-1}) = 0,19 e Na (g kg^{-1}) = 0,55.

Figura 29. *Preparação do ensaio de reutilização de águas e lamas residuais obtidas por precipitação química básica com $Ca(OH)_2$. 1 – Colocação de argila expandida para permitir a drenagem da água; 2 – Colocação da malha de tecido; 3 – Colocação da primeira camada de substrato; 4 – Colocação da segunda camada de substrato; 5 – Plantas de alface transplantadas; 6 – Plantas de alface após a primeira irrigação.*

A quantidade de água de irrigação adicionada/dose de lama aplicada baseou-se nas necessidades nutricionais da planta durante o seu ciclo de vida, tendo-se efetuado recolhas semanais da água de lixiviação. A primeira irrigação com água residual pré-tratada ocorreu cinco dias após a transplantação das alfaces para aos vasos, sendo realizada uma vez nas duas primeiras semanas e duas vezes nas semanas seguintes. Nestes ensaios foram constituídos 5 tratamentos com 5 repetições (Figura 30):

- T_0 – alface irrigada com água subterrânea (Tabela 14) e sem adubação (ensaio testemunha);
- T_1 – alface irrigada com vinhaça pré-tratada;
- T_2 – alface irrigada com ARIQ pré-tratada;
- T_3 – alface adubada com lama proveniente do tratamento de vinhaça (4 repetições e 8,4 ton ha^{-1}), e
- T_4 – alface adubada com lama proveniente do tratamento de ARIQ (6 ton ha^{-1}).

Figura 30. *Alfaces dos ensaios de reutilização de águas e lamas residuais obtidas por precipitação química básica com $Ca(OH)_2$.*

Tabela 14. *Caracterização da água subterrânea utilizada nos ensaios de irrigação/adubação.*

Parâmetros	Média	Intervalo
pH	7,49±0,40	7,00 – 7,94
Condutividade (dS m^{-1})	0,476±0,072	0,368 – 0,577
DT (mg L^{-1} $CaCO_3$)	296,8±64,7	203,5 – 384,0
DC (mg L^{-1} $CaCO_3$)	147,0±41,4	99,8 – 207,4
DM (mg L^{-1} $CaCO_3$)	149,8±38,7	103,7 – 215,1
Ca (mg L^{-1})	58,9±16,6	40,0 – 83,1
Mg (mg L^{-1})	36,4±9,4	25,2 – 52,3
Na (mg L^{-1})	18,2±2,9	12,0 – 21,5
K (mg L^{-1})	< LD	–
Cl (mg L^{-1})	45,8±17,4	18,0 – 71,3
P (mg L^{-1})	1,2±0,6	0,4 – 1,9

DT – Dureza total; DC – Dureza cálcica; DM – Dureza magnesiana; LD – Limite de deteção. Resultados após 7 réplicas.

b) Valorização de diferentes doses de lama provenientes do tratamento de água residual proveniente da indústria do queijo

Os ensaios de adubação foram realizados numa estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) num solo de textura média, com as seguintes características físico-químicas: pH (H_20) = 7,5; matéria orgânica (%) = 0,9; K (mg kg^{-1}) > 200 e P (mg kg^{-1}) > 200. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e 4 tratamentos:

- T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha);
- T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama proveniente do tratamento de ARIQ correspondentes a 6, 9 e 12 ton ha^{-1}, respetivamente.

3.2. Métodos e técnicas experimentais

3.2.1. Caracterização físico-química de água residual bruta, tratada e de água de irrigação

Seguidamente, descrevem-se os métodos de análise utilizados na caracterização físico-química de água, nomeadamente, CQO, CBO, turvação, ST, SST, SDT, pH, potencial redox, condutividade elétrica, absorvâncias características (Abs 220, 254, 410 nm, etc.), óleos e gorduras, azoto *Kjeldahl* e amoniacal, fósforo total, lactose, proteínas totais, cloretos, etc.

3.2.1.1. Absorvâncias características

Determinados compostos apresentam elevada capacidade para absorver radiação em determinada região (Tabela 15), assim procedeu-se à determinação da absorvância a determinados comprimentos de onda, tais como, Abs 220, 254 e 292 nm para a região ultravioleta em células de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Para a região visível mediu-se a absorvância para os seguintes comprimentos de onda: 385, 386 e 410 nm em células de vidro de 1 cm de caminho ótico. As leituras foram efetuadas em espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* e com diluição das amostras com água ultra pura do Sistema *Milli-Q^{50} QPAK®2*.

Tabela 15. *Comprimento de onda característico para determinadas substâncias.*

Comprimento de onda (nm)	Substância mais provável	Referência
220	Compostos de baixo peso molecular (moléculas simples) formados a partir de moléculas complexas (ácidos húmicos). As moléculas formadas têm maior biodegradabilidade comparativamente às moléculas inicias. Podem ser promotoras de crescimento bacteriológico.	Świetlik *et al*., 2004 Kasprzyk-Hordern *et al*., 2006
254	Compostos orgânicos de elevado peso molecular com alto grau de aromaticidade, elevado número de duplas e triplas ligações, e grupos fenólicos. Estabelecem reações de substituição e oxidação com o cloro para formação de subprodutos de desinfeção (substâncias húmicas, fúlvicas e compostos aromáticos).	APHA, 1998 Ivancev-Tumbas *et al*., 1999 Filho, 2002 Metcalf e Eddy, 2003 Rivas *et al*., 2004 Świetlik *et al*., 2004 Rivas *et al*., 2005 Kasprzyk-Hordern *et al*., 2006 Iriarte-Velasco *et al*., 2007
292	Aminoácidos aromáticos e compostos voláteis de cadeia alifática altamente conjugada.	Peuravuori *et al*., 2002 Pacheco e Peralta-Zamora, 2004
386	Hidratos de carbono.	Pacheco e Peralta-Zamora, 2004
385 e 410	Compostos responsáveis pela cor.	APHA, 1998 Mendes e Oliveira, 2004 Rivas *et al*., 2004 Rivas *et al*., 2005

3.2.1.2. pH, potencial redox e condutividade elétrica

O pH e o potencial redox determinaram-se potenciometricamente em medidor de pH *WTW inoLab* com elétrodo *SenTix 41* (para um intervalo de pH compreendido entre 0 – 14 unidades e temperatura 0 – 80 ºC) e com elétrodo *SenTix ORP* (para temperatura 0 – 100 ºC). A condutividade elétrica determinou-se num condutivímetro *JENWAY 4510*.

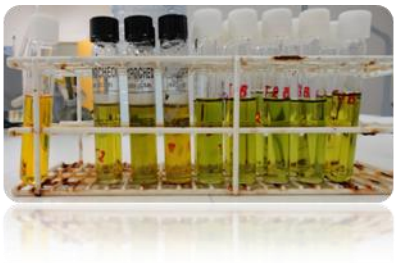
3.2.1.3. Turvação

A turvação deve-se a sustâncias orgânicas e inorgânicas não dissolvidas de diversas dimensões. Para a medição da turvação utilizou-se um turbidímetro *WTW Turb550*, por comparação da luz branca transmitida pelas amostras e por suspensões padrões de formazina (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003). A formazina foi preparada a partir de uma solução de sulfato de hidrazina (5 mL) e uma solução de hexametilenetetramina (5 mL), as quais permaneceram em repouso durante 24 horas a 25±3 ºC em banho-maria *P SELECTA® PRECISTERM*, completando-se posteriormente o volume até 100 mL.

3.2.1.4. Sólidos

Os sólidos (totais, suspensos e dissolvidos totais e voláteis) determinaram-se pelo método gravimétrico. O procedimento para os sólidos totais baseou-se na determinação da diferença de massas, antes e depois da evaporação de um volume conhecido de amostra em estufa *memmert* a 105 ºC, até massa constante, em cadinho de porcelana. Os sólidos suspensos e dissolvidos totais determinaram-se por filtração de um volume conhecido de amostra em papel de filtro de microfibra de 47 mm *WHATMAN 934-AH*. O filtrado (SDT) introduziu-se num cadinho de porcelana para evaporação a 180 ºC. Os sólidos retidos no filtro constituem os SST, que foram colocados num pesa-filtro de vidro, e posteriormente em estufa a 105 ºC até massa constante (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003). Os sólidos voláteis foram determinados por calcinação a 550 ºC.

3.2.1.5. Carência química de oxigénio



A CQO determinou-se através do método espectrofotométrico em células de quartzo a 600 nm, baseado na oxidação com dicromato de potássio (redução do ião dicromato para ião crómio de cor verde) em meio acidificado por ácido sulfúrico à temperatura de 150±2 ºC durante 2 horas em digestor *WPA Hydrocheck HC 6016* e em presença de sulfato de prata como catalisador (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998). Para evitar as interferências do ião cloreto presente, a digestão ocorre na presença de sulfato de mercúrio (II) com precipitação de cloreto de mercúrio, o qual se elimina por sedimentação, filtração ou centrifugação. A reta de calibração foi determinada utilizando hidrogenoftalato de potássio seco a 105 ºC durante 2 horas como solução padrão.

3.2.1.6. Carência bioquímica de oxigénio

A CBO determinou-se utilizando o método respirométrico (Sistema manométrico) (Metcalf e Eddy, 2003), num sistema *WTW OxiTop*® com condições controladas de temperatura (20±1 ºC), pH (6,5 – 7,5), microrganismos aclimatados, ausência de luz e agitação magnética em placa *WTW OxiTop*®*IS 12* (ver Figura 31). O período de incubação (5 ou 20 dias) ocorreu em presença de microrganismos provenientes de um sistema de lamas ativadas de uma estação de tratamento de águas residuais urbanas. O sistema *WTW OxiTop*® dispõe de um sistema de registo e armazenamento das leituras de CBO por conversão da medida de pressão por sensores eletrónicos. O consumo de oxigénio pelos microrganismos durante a oxidação da matéria orgânica conduz à libertação de dióxido de carbono, adsorvido pelo hidróxido de sódio, o qual se adiciona na tampa de borracha no início da análise. O resultado da CBO obtém-se multiplicando a leitura pelo fator de correção correspondente, fornecido pelo fabricante (Tabela 16). Em alguns casos particulares determinou-se a CBO ao pH natural da água residual em estudo.

Figura 31. *Sistema WTW OxiTop® utilizado para a determinação da CBO.*

Tabela 16. *Relação entre a CBO estimada, o volume de água residual incubado e o fator de correção.*

Intervalo de CBO (mg O_2 L^{-1})	Volume de amostra (mL)	Fator de correção
0 – 40	432	1
0 – 80	365	2
0 – 200	250	5
0 – 400	164	10
0 – 800	97	20
0 – 2000	43,5	50
0 – 4000	22,7	100

CBO – Carência bioquímica de oxigénio.

3.2.1.7. Fósforo total

O conteúdo de fósforo total determinou-se por medição da intensidade de coloração amarela a 470 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* desenvolvida pelas amostras através do método espectrofotométrico. Este método baseia-se na reação dos ortofosfatos com a solução de Vanadato-Molibdato (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), com formação de ácido vanadomolibdofosfórico. Para converter os polifosfatos e fosfatos orgânicos a ortofosfatos as amostras foram sujeitas a digestão seca com ácido clorídrico 6 M, depois de calcinação a 600 ºC em mufla *Stuart CB 300*.

3.2.1.8. Óleos e gorduras

Para a determinação de óleos e gorduras utilizou-se o método gravimétrico. O procedimento seguido consistiu em filtrar as amostras em filtros *Whatman 40* sobre suspensão de terra de diatomácea com recurso a um sistema de vácuo e secagem em estufa *memmert* a 105 ºC durante 2 horas, com posterior extração em aparelho *Soxhlet* (Sawyer *et al*., 1994) usando éter de petróleo e determinação da massa em balança *METTLER TOLEDO AB204-S* (Figura 32).

Figura 32. *Filtração e Sistema de Soxhlet para a extração de óleos e gorduras das amostras.*

3.2.1.9. Cloretos

A concentração de cloretos nas amostras foi determinada através do método de *Mohr*, que se baseia na titulação com nitrato de prata em presença de indicador de cromato de potássio. No ponto final da titulação ocorre alteração da coloração amarela para vermelho tijolo de cromato de prata, Ag_2CrO_4. O título do nitrato de prata foi determinado com uma solução padrão de cloreto de sódio.

3.2.1.10. Proteínas totais

As proteínas totais foram determinadas pelo método de *Lowry*, que se baseia na formação de um complexo de coloração azul com absorção máxima a 750 nm, resultante da reação do reagente *Folin* e das ligações peptídicas, em meio alcalino e na presença de catalisador – cobre II (mistura cupro-alcalina).

3.2.1.11. Lactose e açúcares redutores

Na quantificação da lactose utilizou-se o método colorimétrico por reação com reagente *Tell*, que se baseia na leitura de absorvância a 520 nm em espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro*, devido ao desenvolvimento de coloração amarela resultante da reação de fenol, hidróxido de sódio, ácido pícrico e bissulfito de sódio com a lactose a quente durante 6 minutos (Teles *et al*., 1978). A interferência das proteínas eliminou-se por precipitação com adição de 2 mL de sulfato de zinco a

5% e 0,2 mL de hidróxido de bário a 4,5%; com posterior centrifugação em centrífuga *Jouan CR 1000_S5* a 3500 rpm/5 minutos. Os açúcares redutores foram determinados pelo método do ácido dinitrosalicílico, que se baseia na reação do reagente (ácido dinitrosalicílico, sais de *Rochelle* e metabissulfito de sódio) com os açúcares redutores em meio alcalino (NaOH) e banho-maria com água em ebulição durante 5 minutos, seguindo-se um arrefecimento em banho de água gelada e a adição de água destilada durante um tempo de contato de 20 minutos, sendo a leitura de absorvância efetuada a 540 nm.

3.2.1.12. Azoto *Kjeldahl*

O azoto (orgânico e amoniacal, não incluindo nitritos e nitratos) foi determinado através do método *Kjeldahl* (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003), que se baseia na mineralização dos compostos orgânicos contidos nas amostras em meio ácido (ácido sulfúrico concentrado), a quente e na presença de um catalisador metálico (sulfato de cobre, óxido de titânio, ácido esteárico e sulfato de potássio). A digestão em *DIGESTION SYSTEM 6 1007 Tecator* conduziu à conversão de todo o azoto em azoto amoniacal, o qual foi posteriormente destilado em meio alcalino e corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*. O azoto foi recolhido numa solução de ácido bórico (2%) com indicador de *Tashiro*, sendo depois doseado por titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

3.2.1.13. Azoto amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316*, depois de alcalinização do meio (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003) até pH de aproximadamente 9,5 com recurso a uma solução tampão de tetraborato de sódio 0,0125 M e hidróxido de sódio 6 N. O azoto é recolhido numa solução de ácido bórico (2%) na presença de indicador de *Tashiro*, para posterior titulação com ácido clorídrico de título conhecido.

3.2.1.14. Dureza total, cálcica e magnesiana: cálcio e magnésio

O cálcio e o magnésio foram determinados por volumetria de complexação com ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (APHA, 1998). A determinação total dos dois iões foi realizada com recurso à determinação da dureza total, na presença de indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de dureza (EDTA + sulfato de magnésio + NH_4Cl + amónia concentrada + água destilada). A avaliação da dureza cálcica foi efetuada na presença de indicador *Calcon* em condições básicas (adição de 5 mL de NaOH com obtenção de pH de aproximadamente 12), após precipitação de hidróxido de magnésio e adição de trietanolamina para minimizar as interferências de ferro, cobre e manganês. A dureza magnesiana foi determinada pela diferença entre a dureza total e cálcica.

3.2.1.15. Sódio e potássio

O sódio e o potássio foram determinados em fotómetro *CORNING 410* após digestão ácida e filtração em filtros *Whatman 40*, tendo-se utilizado soluções de cloreto de sódio (seco a 140 ºC durante 3 horas) e cloreto de potássio (seco a 110 ºC durante 3 horas) como soluções padrão, respetivamente.

3.2.1.16. Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi efetuada por volumetria, utilizando uma solução padronizada de ácido clorídrico (APHA, 1998), em duas fases. A primeira fase ocorreu na presença de indicador de fenolftaleína (alcalinidade à fenolftaleína) com alteração de coloração rosa para incolor. Seguindo-se, a adição de indicador de alaranjado de metilo e titulação

novamente com ácido clorídrico (alteração de coloração amarela para alaranjado), permitindo a determinação da alcalinidade total.

3.2.1.17. Peróxido de hidrogénio

A concentração de peroxido de hidrogénio foi determinada através do método iodométrico (AOAC, 1984), que se baseia na titulação do iodo formado em meio ácido (H_2SO_4) com uma solução padronizada de tiossulfato de sódio na presença de iodeto de potássio, molibdato de amónio (catalisador) e amido como indicador.

3.2.2. Caracterização físico-química de lamas, substrato e plantas

3.2.2.1. Matéria seca

A matéria seca determinou-se pelo método gravimétrico, que se baseia na determinação da diferença de massa das amostras, antes e depois de evaporação em estufa *memmert* a 105 ºC (65 – 70 ºC para a análise de plantas) até massa constante em cadinho de porcelana (Sawyer *et al*., 1994; Varennes, 2003).

3.2.2.2. Matéria orgânica

A matéria orgânica determinou-se através do método de calcinação a 550 ºC em mufla *P SELECTA-HORN 186331* durante 6 horas, baseando-se na perda de massa das amostras depois de evaporação em estufa (Sawyer *et al*., 1994) a 105 ºC (65 – 70 ºC para a análise de plantas – Figura 33).

Figura 33. *Secagem em estufa de folhas, caules e raízes de plantas de tomate Lycopersicon Esculentum Mill.*

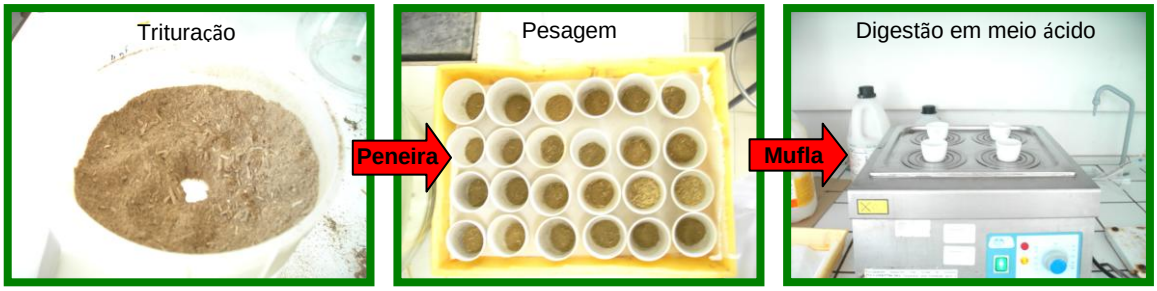
3.2.2.3. pH e condutividade elétrica

O pH e a condutividade elétrica das lamas determinaram-se potenciometricamente usando uma relação de lama:água = 1:2,5 em massa (depois de um tempo de contacto de 1 hora, agitando a mão frequentemente) em medidor de pH *WTW inoLab* com elétrodo *SenTix 41* (para um

intervalo de pH compreendido entre 0 – 14 unidades e temperatura 0 – 80 ºC) e condutivímetro *JENWAY 4510*.

3.2.2.4. Preparação das amostras para determinação de P, Na, K, Ca e Mg

As amostras secas foram trituradas e passadas através de uma peneira com malha de 1 mm de diâmetro (Nag, 2006). Seguidamente, as amostras secas foram calcinadas a 550 ºC durante 6 horas em mufla *P SELECTA-HORN 186331*. O resíduo calcinado foi digerido em meio ácido com HCl 3 N a quente em banho de anéis *P-SELECTA® PRECISTERM* e filtrado através de filtros *Whatman 40*. O filtrado permitiu a determinação dos níveis de P, Na, K, Ca, e Mg. Os elementos Ca, Mg, Na e K foram determinados pelos métodos descritos na subsecção 3.2.1.14 e 3.2.1.15.



3.2.2.5. Fósforo total

O fósforo total determinou-se utilizando-se o método espectrofotométrico de absorção molar. O filtrado obtido a partir do resíduo calcinado digerido foi tratado com reagente vanadomolíbdico para desenvolvimento de cor amarela e posterior determinação da absorvância a 430 nm num espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro*.

3.2.2.6. Azoto *Kjeldahl*

O azoto (orgânico e amoniacal, não incluindo nitritos e nitratos) foi determinado através do método *Kjeldahl*, que se baseia na mineralização dos compostos orgânicos contidos nas amostras em meio ácido (ácido sulfúrico concentrado), a quente e na presença de um catalisador metálico (sulfato de cobre e sulfato de potássio). A digestão em *DIGESTION SYSTEM 6 1007 Tecator* conduziu à conversão de todo o azoto em azoto amoniacal, o qual foi destilado em *BÜCHI Distillation Unit B-316* (Figura 34) em corrente de vapor e recolhido numa solução de ácido bórico (4%) e solução indicadora (verde de bromocresol e vermelho de metilo), sendo posteriormente determinado por titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

Figura 34. *Equipamento de destilação usado para a determinação do azoto Kjeldahl das lamas.*

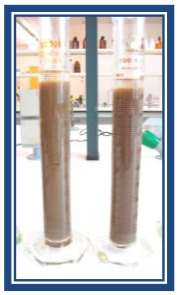
3.2.2.7. Azoto amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor em *BÜCHI Distillation Unit B-316* e foi recolhido numa solução de ácido bórico e indicador de *Tashiro*. Seguidamente, o azoto recolhido foi doseado com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

3.2.2.8. Cloretos

O teor de cloreto foi obtido a partir das amostras secas após extração com uma solução de nitrato de cálcio em agitador horizontal *P SELECTA UNITRONIC 320 OR* durante 15 minutos. O extrato filtrado foi titulado com uma solução aferida de nitrato de prata na presença de indicador de cromato de potássio até ao aparecimento da cor vermelha, resultante da formação de cromato de prata depois de toda a precipitação de cloreto de prata (http://www.editora.ufla.br).

3.2.3. Caracterização dos microrganismos ativos no processo de lamas ativadas



A concentração de microrganismos ativos foi avaliada através da determinação de SSV, que consistiu na incineração em mufla *P SELECTA-HORN 186331* (550 ºC durante 2 horas) dos sólidos suspensos totais depois de secos a 105 ºC até massa constante. Os sólidos suspensos totais foram extraídos do licor misto (água residual + lama biológica) através de centrifugação em centrífuga *Jouan CR 1000_S5* a 3500 rpm durante 10 minutos.

Capítulo IV. Resultados e Discussão

4.1. Coagulação-floculação + degradação biológica aeróbia

ARTIGO 3. Treatment of cheese whey wastewater: Combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation

COMUNICAÇÃO 1. Tratamiento de aguas residuales de la industria del queso: coagulación con hierro III a diferentes pH

COMUNICAÇÃO 2. Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes

4.1.1. Resumo

A aplicação de pré-tratamento de coagulação-floculação à ARIQ (Figura 35) apresenta-se como uma alternativa aos tratamentos convencionais de degradação biológica, uma vez que constituem tecnologias capazes de reduzir parcialmente os conteúdos de matéria orgânica, SST, gorduras e nutrientes. Por outro lado, os processos biológicos apresentam elevado tempo de retenção hidráulica e funcionamento instável. Embora, a aplicabilidade de coagulantes no tratamento de águas residuais ser um procedimento comum, a sua utilização em ARIQ é bastante limitada. Assim, este estudo (***Artigo 3***) iniciou-se com a aplicação de processos de coagulação-floculação, utilizando sais de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e sais de ferro ($FeCl_3$ e $FeSO_4$) com determinação das condições ótimas de operação (concentração de coagulante – Figura 36 e pH de coagulação-floculação). Como a água residual em estudo apresenta características ácidas, tornou-se necessário a implementação de uma etapa de correção de pH para os processos com $FeSO_4$ (pH = 8,5) e $Al_2(SO_4)_3$ (pH = 7,0), exceto para o coagulante $FeCl_3$. Neste último caso, utilizou-se as condições naturais da água estudada. O estudo de uma ampla faixa de concentrações dos coagulantes permitiu encontrar as seguintes concentrações ótimas: $FeSO_4$ (250 mg L^{-1}), $Al_2(SO_4)_3$ (1000 mg L^{-1}) e $FeCl_3$ (250 mg L^{-1}). O segundo grupo de ensaios tinha como objetivo a determinação do pH ótimo de operação, obtendo-se um pH ótimo de 8,5; 7,0 e 4,4 para $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, respetivamente. As eficiências de remoção de CQO, nas condições ótimas de operação, foram de aproximadamente 50, 40 e 60% para os processos com $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, respetivamente.

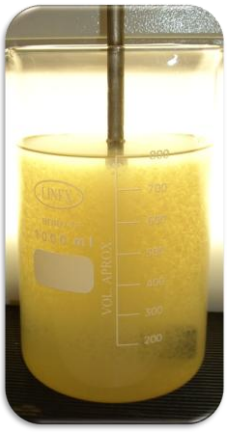


Figura 35. *Água residual proveniente da indústria do queijo bruta (em cima) e aplicação de processo de coagulação-floculação com $FeCl_3$ à ARIQ (em baixo).*

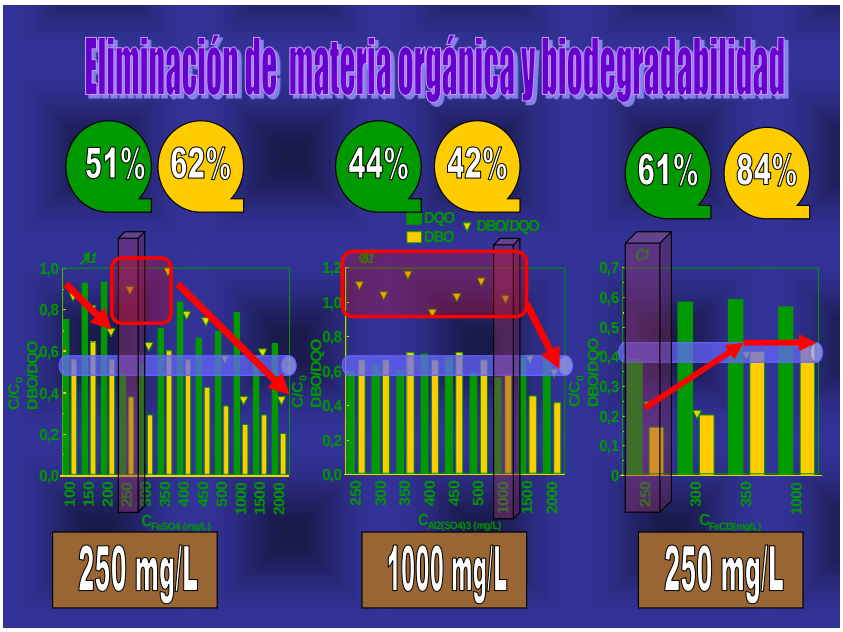


Figura 36. *Eliminação de matéria orgânica para diferentes concentrações de coagulantes.*

O processo com $FeSO_4$ permite obter eficiências de remoção ≥ 90% para os seguintes parâmetros: turvação, SST, fósforo total, óleos e gorduras (ver Figura 37).

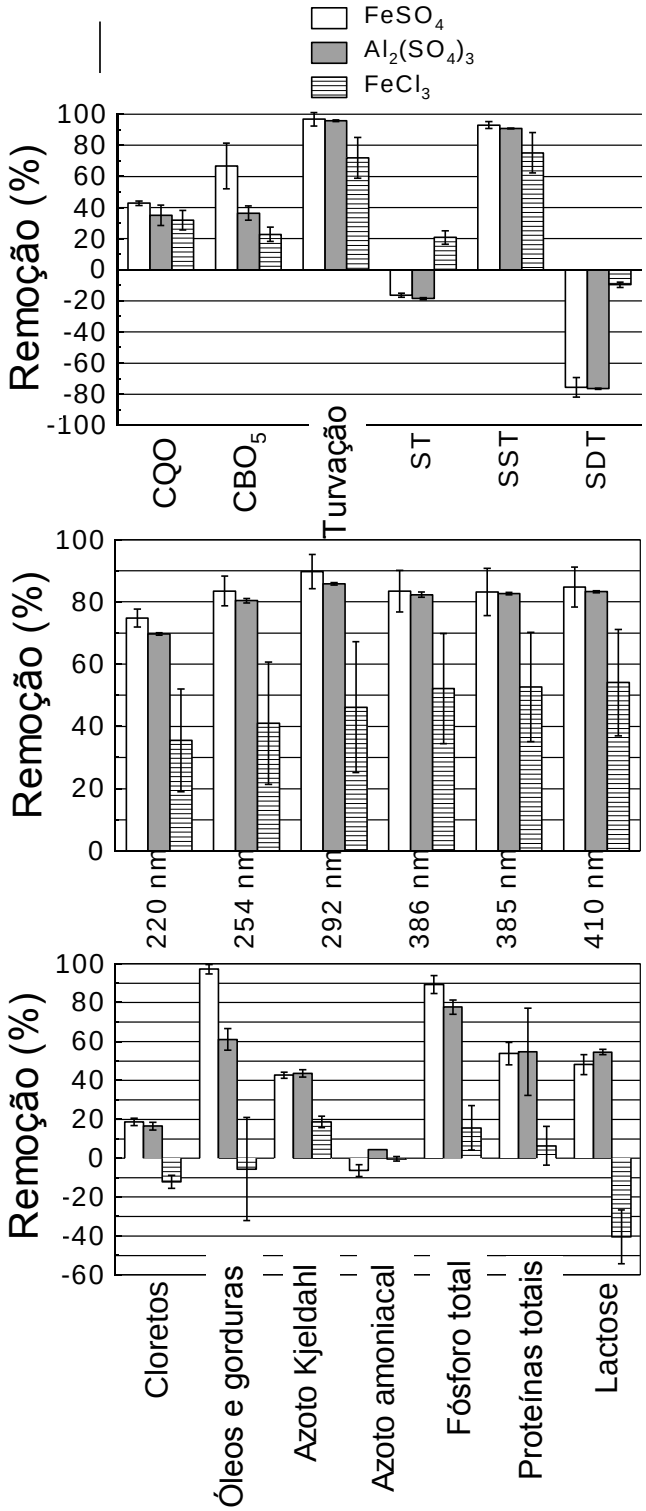
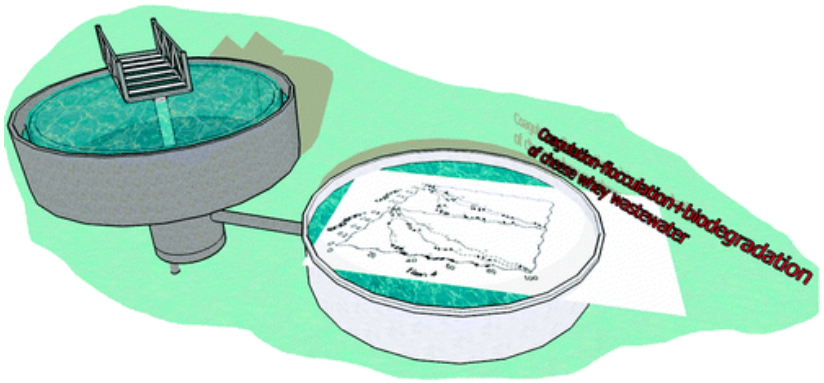


Figura 37. *Efeito do processo de coagulação-floculação/sedimentação otimizado para os coagulantes: $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$ sobre vários parâmetros. CQO – Carência química de oxigénio; CBO_5 – Carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia; ST – Sólidos totais; SST – Sólidos suspensos totais; SDT – Sólidos dissolvidos totais.*

Os processos com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ apresentaram sedimentação por zonas, enquanto o processo com $FeCl_3$ apresentou sedimentação floculenta, obtendo-se um volume de lamas superior no processo com $Al_2(SO_4)_3$ (resultado da maior concentração de coagulante aplicada). As lamas obtidas apresentam pH próximo da neutralidade para os processos com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$, contrariamente às propriedades ácidas apresentadas pelas lamas obtidas no processo com $FeCl_3$. Os valores de matéria orgânica nas amostras de lamas secas são similares aos obtidos por Acosta *et al*. (1998) ao estudar lama residual urbana (69% de matéria orgânica). Contudo, o conteúdo de fósforo nas lamas resultantes da coagulação-floculação de ARIQ foi muito superior ao observado em lamas residuais urbanas. Por outro lado, a quantidade de matéria orgânica é superior ao valor mínimo exigido (500 g kg^{-1}) pela Norma Portuguesa 1048-2 (1990) para se catalogarem como adubos orgânicos. O conteúdo significativo de matéria orgânica, fósforo e azoto são condições suficientes para a sua utilização agrícola. Os sobrenadantes obtidos na etapa de coagulação-floculação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ apresentaram pH próximo da neutralidade e elevada biodegradabilidade, tornando-os atrativos para a implementação posterior de um processo de degradação biológica. No que diz respeito ao processo com $FeCl_3$, a aplicação de um processo com o reagente *Fenton* constitui uma alternativa promissora, resultado das condições ácidas do sobrenadante. Adicionalmente, verificou-se que o processo de coagulação-floculação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ foram bastante eficientes na remoção de turvação, sólidos suspensos totais, óleos e gorduras, azoto *Kjeldahl*, fósforo total, proteínas totais, lactose e absorvâncias medidas (Abs 220, 254, 292, 386, 385 e 410 nm). A implementação de uma etapa seguinte de degradação biológica aeróbia permitiu reduzir o tempo de retenção hidráulica em aproximadamente 81 e 71% nos sobrenadantes provenientes da coagulação-floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, comparativamente a degradação biológica aeróbia de ARIQ bruta. No caso do processo com $FeSO_4$, a redução do tempo de retenção hidráulica foi de apenas 17%. A redução de matéria orgânica, monitorizada por CQO e CBO_5, apresentou valores no intervalo de 94 – 100%.



O coagulante $FeCl_3$ apresenta efetividade, quer em condições ácidas, quer em condições básicas. Assim, realizaram-se estudos de otimização da concentração de coagulante em ambas as situações (***Comunicação 1***), tendo-se obtido maior eficiência de remoção de CQO em condições ácidas (61% de CQO e 84% de CBO_5) do que em condições básicas (56% de CQO e 94% de CBO_5), mas pouco significativa. Contudo, a coagulação com $FeCl_3$ em condições básicas constitui uma tecnologia eficaz na produção de um efluente clarificado, com eficiências de remoção de turvação de 99% e das absorvâncias estudadas (Abs 254, 292 e 410 nm) ≥ 93%.

Como referido anteriormente, é necessário a implementação de uma etapa de correção do pH nos processos de coagulação-floculação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$. Desta forma, no ***Artigo 3***, esta etapa foi realizada com a adição de $Ca(OH)_2$ (mais barato). No entanto, a possibilidade de correção de pH com o auxílio de outra substância também foi investigada, especificamente na ***Comunicação 2*** (ver Figura 38). Assim, foram analisadas quatro alternativas diferentes: ($Al_2(SO_4)_3$+NaOH, $Al_2(SO_4)_3$+$Ca(OH)_2$, $FeSO_4$+NaOH e $FeSO_4$+$Ca(OH)_2$) com o objetivo de determinar a influência e a importância da etapa de correção de pH na eficiência de remoção de matéria orgânica, turvação e absorvâncias estudadas. O processo $Al_2(SO_4)_3$+$Ca(OH)_2$ apresentou-se mais eficiente na remoção de matéria orgânica (CQO e CBO_5 ≈ 36%), comparativamente ao processo $Al_2(SO_4)_3$+NaOH, onde as eficiências de remoção de CQO e CBO_5 apresentaram valores no intervalo de 13 – 21%. Contudo, o processo mais eficiente na

remoção de matéria orgânica (43 – 67%) foi o processo de $FeSO_4$+$Ca(OH)_2$, permitindo simultaneamente a remoção total da turvação. A utilização de NaOH na correção do pH apresenta algumas vantagens, nomeadamente, maior biodegradabilidade e menor condutividade elétrica do sobrenadante, menor volume de lama produzido e menor quantidade de corretor necessário.

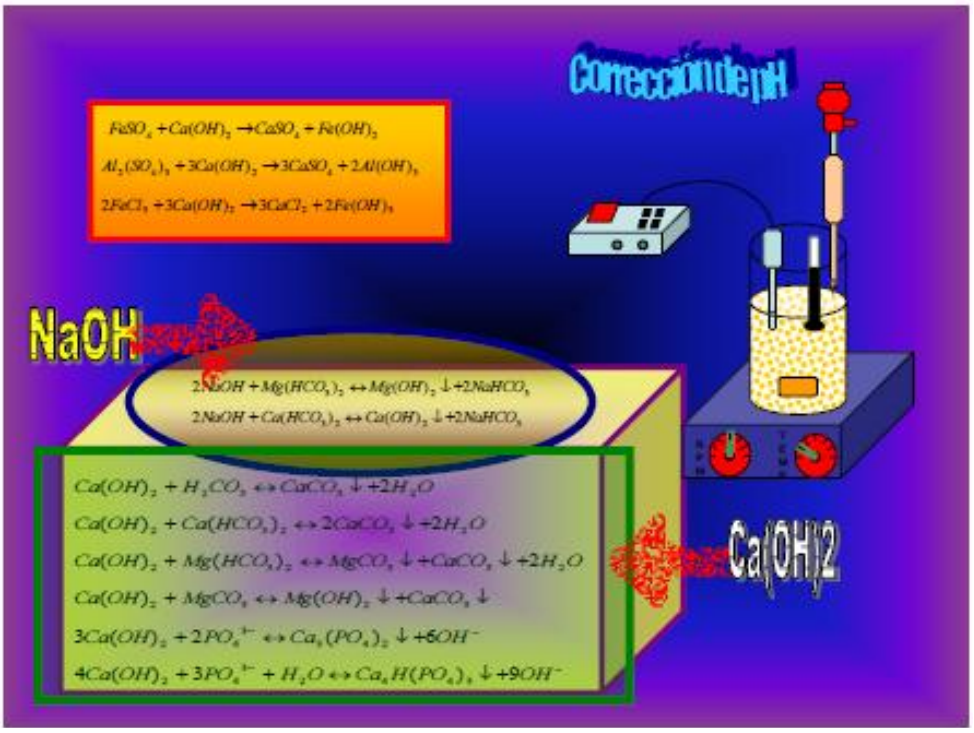


Figura 38. *Reações resultantes da adição de diferentes substâncias utilizadas para a correção do pH no processo de coagulação-floculação.*

A velocidade de sedimentação também é influenciada pela substância utilizada para a correção do pH (Figura 39), sendo maximizada quando se utiliza $Ca(OH)_2$ na coagulação com $FeSO_4$ (2,9 cm min^{-1}) e cuja velocidade diminuiu cerca de 6 vezes quando se utilizou NaOH. Contudo, a velocidade de sedimentação é favorecida cerca de 1,4 vezes no processo $Al_2(SO_4)_3$+NaOH, comparativamente ao processo $Al_2(SO_4)_3$+$Ca(OH)_2$ (1,0 cm min^{-1}).

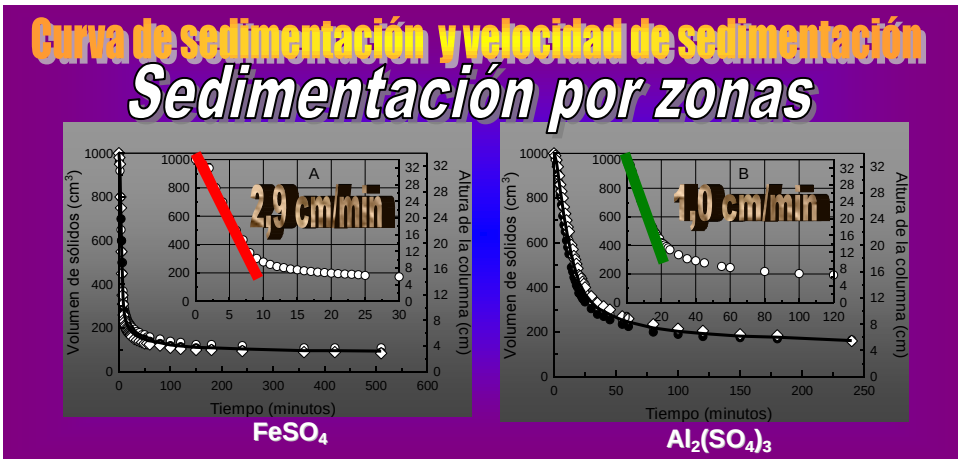


Figura 39. *Curvas e velocidades de sedimentação obtidas no processo de coagulação-floculação utilizando $Ca(OH)_2$ como substância para a correção do pH.*

JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY
ARTICLE

J. Agric. Food Chem. **2010,** *58,* 7871–7877 **7871**
DOI:10.1021/jf100602j

Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation−Flocculation and Aerobic Biodegradation

JAVIER RIVAS,*,† ANA R. PRAZERES,‡ FATIMA CARVALHO,‡ AND FERNANDO BELTRÁN†

†Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Avenida de Elvas s/n, 06071 Badajoz, Spain, and ‡Escola Superior Agrária de Beja, Rua Pedro Soares, 7801-902 Beja, Portugal

Cheese wastewater has been treated by means of a coagulation−flocculation process. Three different coagulants have been used, namely, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, and $FeCl_3$. When $FeSO_4$ was used, the optimum conditions were obtained using 250 ppm of the salt at pH 8.5. At these conditions, 50 and 60% of chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD) were reduced, respectively. $Al_2(SO_4)_3$ achieved slightly lower reductions of COD and BOD; however, the amount needed was significantly higher (1000 ppm). When $FeCl_3$ was added, similar results to those obtained with $FeSO_4$ were experienced; again, 250 ppm was enough to eliminate COD and BOD contents in the range of 40−60%, depending upon operating conditions. The sludge formed in the coagulation−flocculation process did show acceptable settling properties, which is crucial in settling tank design. A first approach to sedimentation tank design is also conducted on the basis of experimental results. The aerobic biodegradation of cheese whey wastewater achieves the reduction of the main contaminant indicators (COD and BOD) to values close to 100%; however, effluents coming from the coagulation−flocculation pre-stage necessitate half of the time required by the non-pretreated raw wastewater.

KEYWORDS: Cheese whey wastewater; coagulation−flocculation; dairy effluents; sedimentation; aerobic biodegradation

INTRODUCTION

The dairy industry involves the processing and manufacturing of raw milk into products such as yogurt, butter, cheese, etc. by means of different processes (pasteurization, chilling, etc.).

The dairy industry is the source of a significant amount of wastewater characterized by a relatively high organic load. Thus, a typical dairy agro-industry generates around 500 m^3 of wastes per day on average (*1*). Key parameters of dairy effluents show a biological oxygen demand (BOD) of 0.8−2.5 kg/metric ton of milk, a chemical oxygen demand (COD) of around 1.5 times the BOD, 10^2−10^3 ppm of total suspended solids (TSS), etc. Specific milk constituents contribute to contamination in the following way: 1 kg of milk fat = 3 kg of COD, 1 kg of lactose = 1.13 kg of COD, and 1 kg protein = 1.36 kg of COD.

Properties and characterization of dairy effluents depend upon the type of product manufactured, season, methodology of production, plant size, extent of pipelines, equipment washing, etc.

Cheese whey (CW) and secondary cheese whey (SCW) are characterized by a high nutritional content (lactose, soluble proteins, fats, etc.) and other components such as citric acid, lactic acid, vitamins, etc. Cheese whey wastewater (CWW) is composed of CW, SCW, and washing water. This effluent is normally treated by biological processes (*2*), in either anaerobic (*2*−*10*) or aerobic (*2*, *11*, *12*) conditions. Nevertheless, some drawbacks can be enumerated. For instance, when aerobic processes are applied, high dilution ratios and hydraulic retention times are required. The uncertainty in achieving stabilized operational conditions as a result of variations in CWW composition, flow rate, or a high content in lactose might dissuade the use of aerobic biotreatment in small−medium cheese manufacturing industries (*2*, *13*, *14*). Additionally, anaerobic operational conditions exhibit the problem of sludge floatation because of the presence of fat (*15*) and the potential washout of active microbial biomass (*2*). Moreover, caseine necessitates specific microorganisms for its degradation and is not normally applied to small−medium plants.

As a consequence, alternative/complementary combinations of physical−chemical−biological processes are needed for the adequate treatment of CWW. Thus, the combination of coagulation−flocculation and aerobic biotreatment might substantially reduce the hydraulic retention time of the latter process. Hence, this work is focused on investigating the efficiency of a pretreatment coagulation−flocculation stage under different operating conditions, keeping in mind a final biological polishing step implemented in a posterior stage.

MATERIALS AND METHODS

CWW. CWW was collected from a small industry located in the Alentejo region of Portugal. This small plant produces the so-called "Serpa cheese" typical from this area in the south of Portugal. Wastewater was characterized and immediately frozen to avoid biological activity. The main properties of this effluent are displayed in **Table 1**. The relatively low pH and high salinity of the effluent are the consequence of the type of whey produced in this industry ("acid" whey) and NaCl addition during cheese production. The low lactose and protein content results for the absence of oxygen in the aeration lagoon of the cheese plant. Thus, lactose is converted to lactic acid, and caseine is precipitated because of the acidic

*To whom correspondence should be addressed. Telephone: 0034-924-289300-6951. Fax: 0034-924-289385. E-mail: fjrivas@unex.es.

©2010 American Chemical Society

Published on Web 06/17/2010

Table 1. Characterization of Wastewater from the Production of "Serpa Cheese"[a]

parameter	units	interval	average value
pH		4.01−4.55	4.23 ± 0.11
redox potential	mV	−436.5−148.6	5.8 ± 169.1
temperature	°C	10−15	12 ± 1
conductivity	mS cm^{-1}	11.25−13.47	12.39 ± 1.11
COD	mg of O_2 L^{-1}	8838−25583	13494 ± 4270
BOD_5 at pH 7.0	mg of O_2 L^{-1}	10000−12500	11686 ± 962
BOD_5 at non-modified pH	mg of O_2 L^{-1}	2350−8400	6342 ± 2351
BOD_{20} at non-modified pH	mg of O_2 L^{-1}	1200−12400	9520 ± 4692
BOD_5/COD at pH 7.0		0.79−1.17	1.05 ± 0.16
BOD_5/COD at non-modified pH		0.31−0.41	0.38 ± 0.05
turbidity	NTU	1331−2004	1557 ± 219
total solids	mg L^{-1}	7016−8348	7910 ± 613
total suspended solids	mg L^{-1}	1628−4780	3317 ± 1269
total dissolved solids	mg L^{-1}	4256−4850	4729 ± 264
chloride	mg L^{-1}	2119−2838	2501 ± 248
oil and fat (soluble in petroleum ether)	mg L^{-1}	1830−3758	2489 ± 711
Kjeldahl nitrogen	mg L^{-1} N−Kj	309.9−355.5	323.7 ± 18.4
ammonium nitrogen	mg L^{-1} N−NH_3	51.9−70.5	62.9 ± 7.3
phosphorus	mg of P L^{-1}	6.6−7.2	6.9 ± 0.3
total proteins	μg L^{-1}	938−947	943 ± 6
lactose	mg L^{-1}	178−182	180 ± 3
absorbance at 220 nm	1:50 dilution	0.609−0.878	0.736 ± 0.105
absorbance at 254 nm	1:50 dilution	0.324−0.470	0.370 ± 0.045
absorbance at 292 nm	1:50 dilution	0.248−0.359	0.285 ± 0.035
absorbance at 386 nm	1:50 dilution	0.162−0.207	0.186 ± 0.011
absorbance at 385 nm	1:50 dilution	0.156−0.207	0.172 ± 0.016
absorbance at 410 nm	1:50 dilution	0.142−0.190	0.158 ± 0.016

[a] Number of measurements: 34 for pH, 26 for COD, 16 for absorbance and turbidity, and 7 for the rest of the parameters.

conditions in the lagoon (*16*). Thus, the strong odor of the effluent is the result of the butyric acid formation from caseine decomposition and lactose degradation. Finally, the BOD/COD ratio of the effluent at pH 7 close to the maximum value of 1 indicates the biodegradability of the effluent if enough time is applied to the biotreatment.

Analytical Procedures. COD was monitored by the absorbance of the sample after dichromate digestion at 150 °C for 2 h in the presence of silver and mercury sulfates (*17*). BOD was obtained by a respirometric method (WTW OxiTop) under controlled conditions of temperature, agitation, and light absence. Microorganisms were taken from a municipal wastewater treatment plant. Turbidity was measured by a WTW Turb550 turbidimeter. Solids were analyzed after filtration of a determined volume of sample. TSS were obtained from the residue in the filtration paper (Whatman 934-AH), while total dissolved solids were calculated after evaporation of the filtrate (*17*). Both pH and redox potential were monitored in a WTW InoLab apparatus (pH electrode SenTix 41 and redox electrode SenTix RP). Conductivity was obtained in a Jenway 4510 conductivity meter. Total phosphorus was quantified by the absorbance of the sample after the reaction of orthophosphates and a solution of vanadate−molibdate (*18*). Oil and fat were determined after extraction by means of a Sohxlet apparatus, using petroleum ether as the extracting agent (*19*). Chlorides were titrated with silver nitrate in the presence of potassium chromate. Lactose was analyzed by means of the Tell reagent (*20*). Total proteins were monitored by Lowry's method. This method is based on the blue coloration of a complex formed in the reaction of Folin's reagent and proteins in alkaline conditions and in the presence of copper as a catalyst. Ammonium and Kjedahl nitrogen were quantified by following the standard methods (*17*). Absorbance at different wavelengths was measured in a Ultrospec 2100pro spectrophotometer. Wavelengths used are indicative of low-molecular-weight compounds (220 nm), aromatic and unsaturated compounds (254 nm), aromatic amino acids and aliphatic volatile compounds with a conjugated chain (292 nm), carbohydrates (385−386 nm), and color (410 nm) (*21*−*24*).

Reagents and Procedure. Coagulation−flocculation experiments were carried out in a jar test apparatus (Olabo ISCO) equipped with six speed regulated stirrers. Runs were completed in 0.4 L beakers under initial fast agitation (150 rpm) for 2 min and further slow agitation (20 rpm) for 20 min.

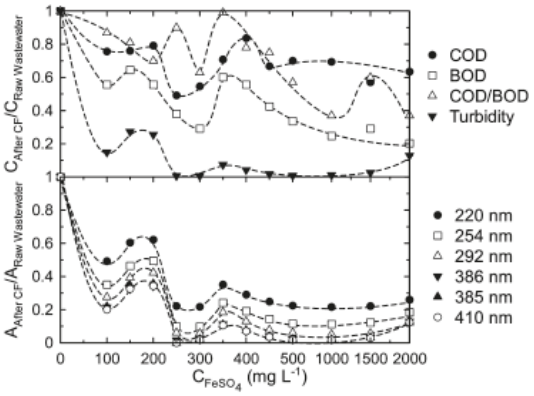


Figure 1. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese". Effect of the $FeSO_4$ dose. (Bottom) Absorbance values after 1:50 dilution.

Sedimentability tests were conducted in a normalized 1 L glass probet at 34 cm high. Some runs were also conducted in a 13 L column (150 cm high and 10 cm in diameter) equipped with several sampling ports located at different positions in the column.

Activated sludge aerobic biodegradation experiments (10−12 °C at pH 7) were conducted in batch mode. The biological reactor was a 2.0 L glass recipient, continuously oxygenated by an air flow stream (40 L/h). The gaseous stream was capable of maintaining the solution well-agitated, although magnetical stirring was used to ensure the homogeneity of suspended solids. Microorganisms were taken from an activated sludge municipal wastewater plant and used after 2 days of acclimation to raw CWW.

Ferric chloride, ferrous sulfate, and aluminum sulfate were obtained from Sigma-Aldrich and used as received.

RESULTS AND DISCUSSION

Ferrous Sulfate Addition. Ferrous sulfate is a common coagulant used in wastewater treatment plants. The action of $FeSO_4$ is based on the formation of ferric hydroxides according to

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + CaSO_4 \quad (1)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3 \quad (2)$$

High pH (above 8.5) can be achieved by NaOH or $Ca(OH)_2$ addition; for economic reasons, the latter was used in this work.

A first squence of coagulation−flocculation experiments was conducted using different amounts of ferrous sulfate at pH 8.5. This pH value was initially used on the basis of bibliographic recommendations (*25*). **Figure 1** shows the main results obtained in terms of the removal percentage for some of the main global parameters measured (COD, BOD, turbidity, biodegradability, etc.). As inferred from this figure, it seems that an optimum in iron sulfate concentration does exist in the interval 250−325 ppm. Hence, maximum COD removals in the proximity of 50% were achieved when 250 ppm of $FeSO_4$ was used. These conditions also induced a significant decrease in BOD (60%), while the ratio BOD/COD was kept close to 0.9; i.e., the effluent can still be considered suitable for a final biodegradation stage. Turbidity was almost depleted to zero (TSS were reduced from ≈2500 to ≈100 ppm), similar to the absorbances in the ultraviolet (UV) and visible regions.

Once the optimum dose of coagulant was obtained, a second succession of experiments was conducted by varying the initial

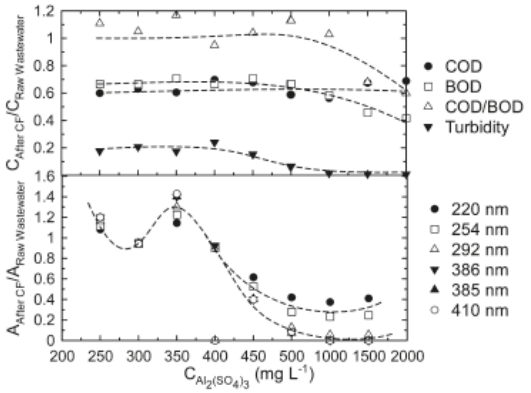


Figure 2. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese". Effect of the $Al_2(SO_4)_3$ dose. (Bottom) Absorbance values after 1:50 dilution.

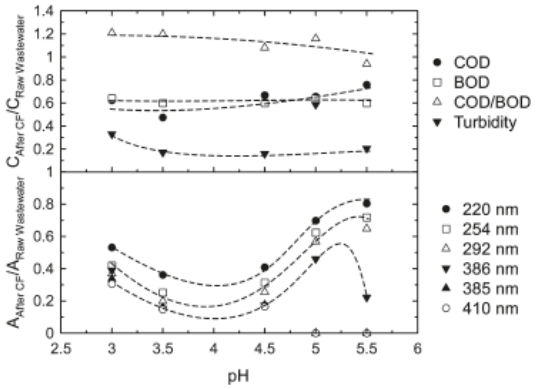


Figure 3. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese" by $FeCl_3$ (250 ppm). Effect of the pH adjustement. (Bottom) Absorbance values after 1:50 dilution.

pH of the raw wastewater previous to the coagulation−flocculation process. The pH interval was studied between 8.5 and 12.5. The results obtained (not shown) did not appreciably differ in the range of pH values investigated, averaging 45 and 55% of COD and BOD removals, respectively. As a consequence, pH 8.5 and 250 ppm of $FeSO_4$ were considered as the best conditions used in this work, in terms of both organic load removal and possibilities for the application of a post-biological treatment.

Aluminum Sulfate Addition. Aluminum sulfate is the most commonly used coagulant in water treatment. It is an effective coagulant for pH values ranging from 5.5 to 8.0 and can be applied as a solid or liquid. The action of aluminum sulfate comes from the following reactions:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3CaSO_4 + 6CO_{2(g)} \quad (3)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3CaSO_4 \quad (4)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3Na_2SO_4 \quad (5)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3Na_2SO_4 + 3CO_{2(g)} \quad (6)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6Na_2CO_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 3Na_2SO_4 + 6NaHCO_3 \quad (7)$$

Figure 2 shows the results obtained when $Al_2(SO_4)_3$ was used as a coagulant agent at pH 7.0. As observed, the coagulant dose did not significantly affect the process efficiency. Average COD depletion was in the proximity of 40%, regardless of the amount of aluminum sulfate added. Similar results were obtained when BOD was measured, although a slight increase in BOD depletion was experienced when the highest coagulant doses were used. On the basis of absorbance and turbidity removals, the best conditions used in this work were obtained when adding around 1000 ppm of $Al_2(SO_4)_3$. Again, varying the initial pH of the sedimentation process in the interval of 6.8−7.2 did not exert any appreciable influence on the process efficacy.

Ferric Chloride Addition. Finally, $FeCl_3$ was tested in the coagulation−flocculation treatment of CWW. Initially, the wastewater pH was not modified and was kept at the natural value (pH 4.4) found in the lagoon.

Reactions associated with ferric chloride addition are

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} + 3CaCl_2 + 6CO_2 \quad (8)$$

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} + 3CaCl_2 \quad (9)$$

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3NaCl \quad (10)$$

Results obtained in this work at different pH values are displayed in **Figure 3**. The effect of the coagulant dose (results not shown) revealed a negligible effect of the coagulant dose (in the range of 250−1000 ppm) when COD was analyzed (a slight improvement was observed when 250 ppm of $FeCl_3$ was added, although this enhancement was not statistically significant). The pH effect was not remarkable with the exception of absorbance depletion profiles. It seems that the unmodified water pH is the best option to carry out the process.

From **Figures 1−3**, it is inferred that the three coagulants behave similarly; i.e., similar organic load removals (in terms of COD) are obtained. However, use of aluminum implies a higher coagulant dose to obtain the same results achieved when applying iron-based salts. **Table 2** shows the quality of the supernatant in replication experiments conducted under the best conditions found in this work. Runs were conducted in triplicate.

Sludge Sedimentability. Another important aspect to deal with in coagulation−flocculation processes is the settling properties of the sludge. **Figure 4** illustrates the sedimentation curves obtained after sludge formation by the addition of ferrous sulfate (left) and aluminum sulfate (right). In both cases, the sedimentation process could be catalogued as zone-settling type. From **Figure 4**, a higher sedimentation rate of iron hydroxide flocs is observed if compared to aluminum hydroxide flocs. When the $FeCl_3$ coagulant was used, the sedimentation was flocculent; the profiles of solid concentration−time for different heights in a cylindrical column (30 cm diameter × 150 cm height) are shown in **Figure 5**. As seen from this figure, solids at the top of the column are continuously removed throughout the whole process. The time taken to achieve complete clarification diminishes as the column zone becomes closer to the top. In contrast, solids start to accumulate in those zones located at the column bottom until a maximum in concentration is achieved; thereafter, the sedimentation velocity is faster than the accumulation rate.

Table 2. Characterization of the Supernatant after Coagulation–Flocculation of Wastewater from the Production of "Serpa Cheese"[a]

	$FeSO_4$		$Al_2(SO_4)_3$		$FeCl_3$		raw wastewater	
	interval	average	interval	average	interval	average	interval	average
pH	6.96–7.01	6.99 ± 0.03	6.30–6.38	6.33 ± 0.04	4.19–4.20	4.20 ± 0.01	4.24–4.27	4.25 ± 0.02
redox potential (mV)	from −486.7 to −30.7	−304.0 ± 178.2	54.0–73.2	60.7 ± 10.9	153.2–179.8	166.4 ± 13.3		86.0
conductivity (mS cm^{-1})	16.70–17.18	16.94 ± 0.24	16.92–17.34	17.14 ± 0.21	14.58–14.88	14.73 ± 0.15		13.47
COD (mg of O_2/L)	7713–8088	7942 ± 201	8213–10025	9046 ± 915	8838–10463	9463 ± 875	13588–14213	13900 ± 442
BOD_5 at pH 7.0 (mg of O_2 L^{-1})	2500–5500	3667 ± 1607	6500–7500	7000 ± 500	8000–9000	8500 ± 500		11000
BOD/COD at pH 7.0	0.32–0.69	0.46 ± 0.20	0.70–0.84	0.78 ± 0.07	0.76–1.02	0.91 ± 0.13		0.79
turbidity (NTU)	4.5–140.1	55.4 ± 73.8	61.0–78.5	72.0 ± 9.6	225.8–648.8	482.6 ± 225.5		1714.7
total solids (mg L^{-1})	9520–9728	9635 ± 106	9756–9864	9823 ± 58	6188–6908	6561 ± 361	8204–8348	8283 ± 73
total suspended solids (mg L^{-1})	108–200	163 ± 48	204–220	212 ± 8	320–908	577 ± 301	1973–2520	2324 ± 305
total dissolved solids (mg L^{-1})	8264–8848	8504 ± 306	8528–8564	8549 ± 19	5220–5372	5312 ± 81	4840–4850	4847 ± 6
chlorides (mg L^{-1})	2128.5–217.2	2187.6 ± 51.2	2217.2–2305.8	2246.7 ± 51.2	2926.7–3104.0	3015.3 ± 88.7	2571.9–2838.0	2690.2 ± 135.5
oil and fat (mg L^{-1})	0–86	55 ± 48	694–900	773 ± 111	1502–2505	2097 ± 527	1830–2162	1987 ± 167
Kjeldahl nitrogen (mg L^{-1})	175.7–185.4	180.3 ± 4.8	170.1–181.2	177.1 ± 6.0	247.6–265.6	255.9 ± 9.1	309.9–320.9	314.5 ± 5.8
ammonium nitrogen (mg L^{-1})	71.9–76.1	73.8 ± 2.1	66.4–66.4	66.4 ± 0.0	69.2–70.5	69.6 ± 0.8	68.5–70.5	69.4 ± 1.0
phosphorus (mg L^{-1})	0.5–1.1	0.8 ± 0.3	1.3–1.7	1.6 ± 0.3	5.3–6.8	6.0 ± 0.8	6.7–7.2	7.0 ± 0.2
total proteins (μg L^{-1})	378–487	436 ± 55	246–660	427 ± 212	778–960	883 ± 94	938–947	943 ± 6
lactose (mg L^{-1})	83–101	93 ± 9	79–83	82 ± 2	225–273	253 ± 25	178–182	180 ± 3
absorbance at 220 nm	0.147–0.183	0.162 ± 0.019	0.192–0.197	0.194 ± 0.003	0.293–0.489	0.414 ± 0.106		0.642
absorbance at 254 nm	0.046–0.080	0.061 ± 0.017	0.070–0.075	0.072 ± 0.003	0.134–0.265	0.217 ± 0.072		0.368
absorbance at 292 nm	0.016–0.046	0.029 ± 0.016	0.039–0.041	0.040 ± 0.001	0.083–0.191	0.151 ± 0.059		0.280
absorbance at 366 nm	0.020–0.043	0.030 ± 0.012	0.030–0.033	0.032 ± 0.002	0.049–0.104	0.086 ± 0.032		0.179
absorbance at 385 nm	0.020–0.046	0.030 ± 0.014	0.031–0.032	0.031 ± 0.001	0.049–0.104	0.086 ± 0.032		0.181
absorbance at 410 nm	0.017–0.037	0.025 ± 0.011	0.027–0.028	0.027 ± 0.001	0.043–0.092	0.075 ± 0.028		0.164

[a] Results after three replicates.

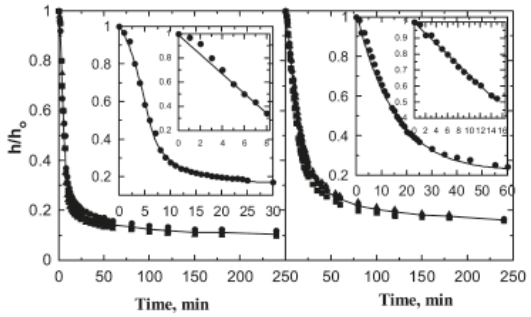


Figure 4. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese". Solids sedimentation velocity. (Left) $FeSO_4$ (250 ppm). (Right) $Al_2(SO_4)_3$ (1000 ppm).

Table 3 shows the main characteristics of the sludge obtained. As expected, given the differences between the doses added, the volume of sludge after iron-based coagulant addition is lower than the one obtained after aluminum sulfate addition. Values of organic content in the sludge (dry basis) are similar to other sludge generated in normal municipal wastewater plants (*26*). The content in organic matter, phosphorus, and nitrogen allows for the possibility of using the sludge as a fertilizer. Some studies are now being completed.

Additionally, from **Figure 4**, some previous calculations can be conducted for the design of a continuous clarifier. Thus, when the sedimentation can be catalogued as "zone-settling" type, the methods of Talmadge−Fitch or Coe−Clevenger can be applied. In the latter case, the first stage is the fitting of the curve height−time to a mathematical expression, such as the one proposed by Renko and Sirviö (*27*)

$$h(t,h_o) = \frac{\alpha X_o h_o}{\beta} + \left[h_o - \frac{\alpha X_o h_o}{\beta}\right]\exp\left(-\frac{\beta}{X_o h_o}t\right) \qquad (11)$$

where t stands for time, $h(t, h_o)$ is the sludge height at time t, h_o is the initial sludge height, α and β are adjustable parameters for the sedimentation process, and X_o is the initial total solid concentration. Thus, from data taken from the left panel of **Figure 4** and the initial conditions, $h_o = 34$ cm and $X_o = 9635$ mg L^{-1}, the following values for the adjustable parameters were obtained: $\alpha = 0.73$ cm min^{-1} and $\beta = 5 \times 10^4$ mg L^{-1} cm min^{-1} ($R^2 \approx 0.98$). The solid concentration as a function of time and height can be calculated by the following expression (*28*):

$$X(t,h) = \frac{X_o h_o}{h(t,h_o) - \left[\alpha - \frac{\beta}{X_o h_o}h(t,h_o)\right]t} \qquad (12)$$

To proceed with the design of a suitable sedimentation tank, two different criteria are first taken into consideration: the volumetric flow rate of wastewater and solids fed to the clarifier (m^3 day^{-1}) and the solid flow rate per surface unit in the settling tank (kg m^{-2} day^{-1}). The latter factor should be contemplated for effluents with a high solid content (> 500 ppm).

The Coe−Clevenger method involves a plot of G_B against $X(t, h)$. G_B is the solid flow rate in the clarifier because of gravity and is given by

$$G_B = X(t,h)v(t,h) \qquad (13)$$

where $v(t, h)$ is the settling velocity corresponding to a sludge height of concentration $X(t, h)$. The plot G_B versus $X(t, h)$ for

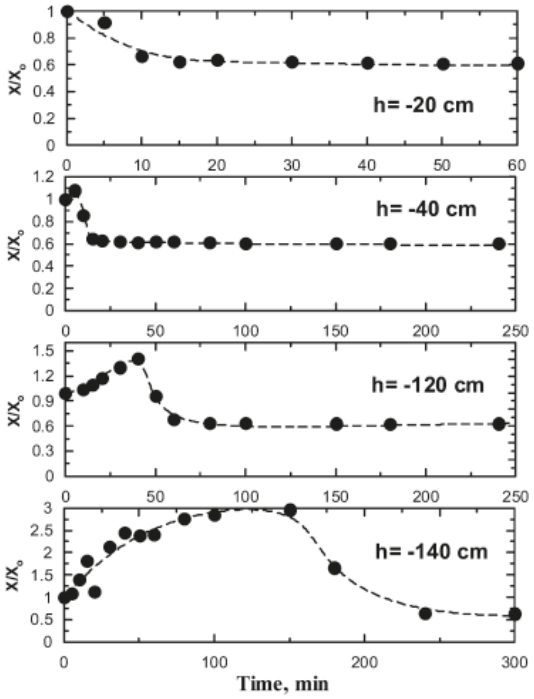


Figure 5. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese" by $FeCl_3$ (250 ppm). Solids sedimentation in a column at different heights.

CWW treated with ferrous sulfate is shown in the top panel of **Figure 6**. Next, G_B was fitted to an adequate mathematical expression.

The design of a continuous clarifier depends upon the compacting index, γ, a design variable set from the beginning. This parameter is defined as the ratio of the solid concentration fed (X_o) to the solid concentration in the concentrated sludge (X_u) withdrawn from the clarifier. Thus, if $\gamma = 5.2$ ($X_u \approx 50\,000$ mg L^{-1}), the following step consists of plotting the tangent to the G_B curve containing the point (50 000, 0), that is, intercepting the abscise axis at $X = 50000$ mg L^{-1}. Now, the y-axis intercept of this tangent gives the value G_T, which accounts for the global solid flow rate ($G_T = G_B + G_U$) because of gravity (G_B) plus the one because of the movement resulting from sludge outlet at the clarifier bottom (G_U). For $\gamma = 5.2$, this value was analytically obtained by an optimization process using Excel. Thus, a value of $G_T = 257$ kg m^{-2} day^{-1} was calculated (see the top panel of **Figure 6**).

The minimum area needed for the clarifier is given by $A_T = Q_o X_o / G_T$, with Q_o being the volumetric CWW flow rate fed. Thus, if Q_o is assumed to be 1000 m^3 day^{-1}, $A_T = 37.5$ m^2; that is, the diameter of a cylindrical clarifier should be approximately 7.0 m with an average height of 2.2 m (a 2.0 hydraulic retention time is considered).

The same calculations were carried out in the case of using aluminum sulfate. Values of $\alpha = 0.30$ cm min^{-1} and $\beta = 18.5 \times 10^3$ mg L^{-1} cm min^{-1} ($R^2 \approx 0.99$) where obtained. The $G_B - X$ plot is shown in the bottom panel of **Figure 6**. Now, assuming a similar compacting index ($X_u \approx 50\,000$ mg L^{-1}), a value for $G_T = 74$ kg m^{-2} day^{-1} was calculated. Considering the same value of Q_o, the following results were obtained, $A_T = 133.5$ m^2; that is, the diameter of a cylindrical clarifier should be approximately

Table 3. Sludge Characterization after Coagulation−Flocculation of Wastewater from the Production of "Serpa Cheese"[a]

	$FeSO_4$		$Al_2(SO_4)_3$		$FeCl_3$	
	interval	average	interval	average	interval	average
sludge volume (mL of sludge/L of wastewater)	80−95	87 ± 8	130−130	130 ± 0		86
pH (ratio of sludge/water = 1:2.5)	6.67−6.97	6.81 ± 0.15	6.17−6.44	6.28 ± 0.14	4.12−4.72	4.36 ± 0.32
temperature (°C)	14−14	14 ± 0	14−14	14 ± 0	14−14	14 ± 0
conductivity (ms/cm, ratio of sludge/water = 1:2.5)	5.80−5.92	5.86 ± 0.06	5.34−5.65	5.49 ± 0.16	4.12−4.87	4.45 ± 0.38
percent dry weight (%)	4.0−4.6	4.4 ± 0.4	3.0−3.4	3.2 ± 0.2	1.5−2.0	1.7 ± 0.2
percent organic content (dry basis) (%)	65.9−69.2	67.7 ± 1.6	66.3−70.0	68.5 ± 1.9	58.2−70.6	64.4 ± 6.2
percent organic content (wet basis) (%)	2.6−3.2	3.0 ± 0.3	2.0−2.4	2.2 ± 0.2	0.9−1.4	1.1 ± 0.2
percent phosphorus (g of P/100 g of dry basis) (%)	2.7−3.1	2.9 ± 0.2	2.4−2.6	2.5 ± 0.1	1.0−1.3	1.1 ± 0.2
percent phosphorus (g of P/100 g of wet basis) (%)	0.080−0.089	0.086 ± 0.005	0.046−0.061	0.055 ± 0.008	0.010−0.019	0.013 ± 0.005
percent Kjeldahl nitrogen (g of N−Kj/100 g of wet basis) (%)	0.078−0.086	0.083 ± 0.005	0.070−0.096	0.081 ± 0.013	0.059−0.073	0.066 ± 0.007
percent ammonium nitrogen (g of N−NH_3/100 g of wet basis) (%)	0.050−0.052	0.051 ± 0.001	0.016−0.018	0.017 ± 0.001	0.003−0.005	0.004 ± 0.001
sedimentation type	zone settling		zone settling		flocculent	

[a] Results after three replicates.

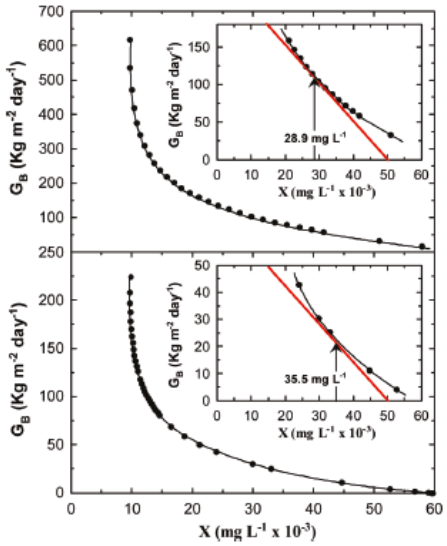


Figure 6. Coagulation−flocculation of wastewater from the production of "Serpa cheese". Solids flux (G_B). (Top) $FeSO_4$ (250 ppm). (Bottom) $Al_2(SO_4)_3$ (1000 ppm).

13.0 m with an average height of 0.6 m (a 2.0 hydraulic retention time is considered). From the previous calculations, a clear advantage of using $FeSO_4$ instead of $Al_2(SO_4)_3$ is inferred.

Aerobic Biodegradation of Supernatants. The supernatants obtained in the coagulation−flocculation pre-stage were aerobically biodegraded by microorganisms typically found in a municipal wastewater plant. The results were compared to the biodegradation of raw wastewater.

Figure 7 shows the evolution profiles of COD and BOD for the aforementioned experiments. As observed, the pretreatment of CWW with Fe^{III} or Al^{III} involves a significant increase in the final biodegradation rate, halving the time needed to achieve almost complete elimination of COD or BOD. In contrast, when Fe^{II} was used, the biological process was slightly inhibited if compared to results obtained with raw wastewater. The reason is not clear and seems to relay on the properties of the supernatant. Thus, it can be hypothesized that the fraction of easily biodegradable material removed in the Fe^{II} coagulation−flocculation step was higher than that for the other two coagulants (lowest BOD/COD ratio

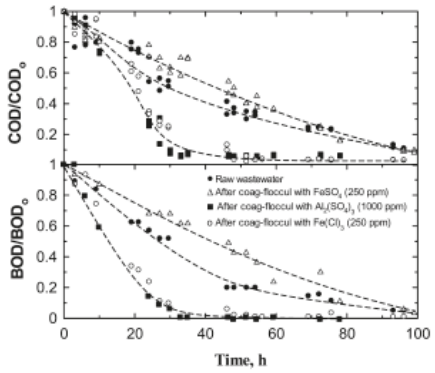


Figure 7. Aerobic biodegradation of wastewater from the production of "Serpa cheese".

when using Fe^{II}). Phosphorus and oil and fat concentrations are the two parameters showing major differences after a comparison of supernatant quality between Fe^{II}-treated CW and Fe^{III}- or Al^{III}-treated CW.

An additional advantage of the biological process is that the formation of sludge excess is avoided. Thus, in all cases, volatile suspended solids (VSS) hardly varied at the end of the process. Hence, variations of 1, −25, and 19% in VSS were experienced after the aerobic biodegradation of effluents pretreated with Fe^{III}, Fe^{II}, and Al^{III}, respectively. This low microbial growth avoids the post-stage of sludge disposal and management.

Table 4 shows the reductions achieved in other parameters after application of the biological process. As depicted in this table, the biodegradation of CWW constitutes an attractive option in terms of contamination removal efficiency. Thus, parameters such as COD and BOD are reduced to values suitable for direct discharge. Application of a coagulation−flocculation pre-stage involves a significant decrease of the time required by the biological process.

A rigorous approach to process economy cannot be conducted because data on aeration costs, mechanical agitation, initial capital costs, etc. do depend upon plant size and regulatory limits to be fulfilled. However, it is worthy to say that, at lab scale, the costs associated with coagulation−flocculation reagents and pH modifiers are very low. Thus, in the case of using $FeCl_3$ to treat 1 L of raw wastewater, just 0.25 g of this reagent was used ($0.15/lb) plus 1.62 g of NaOH ($ 0.8/lb) to modify the pH previous to biodegradation (cheaper $CaOH_2$ can be used instead of NaOH).

Table 4. Characterization of the Supernatant after the Combined Coagulation−Flocculation and Biodegradation of Wastewater from the Production of "Serpa Cheese"[a]

	$FeSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	$FeCl_3$	raw
process time (h)	175	80	80	190
pH	7.7 (−20%)	7.4 (−23%)	7.6 (−16%)	8.5 (−8%)
redox potential (mV)	21.3 (184%)	74.8 (−22%)	−430 (115%)	
conductivity (mS cm^{-1})	12.6 (−7.8%)	13.3 (4%)	12.5 (−3%)	11.3 (−11%)
COD (mg of O_2/L)	8213 (95%)	7463 (94%)	7713 (96%)	9525 (97%)
BOD at pH 7.0 (mg of O_2 L^{-1})	7900 (99%)	7400 (100%)	7900 (99%)	9400 (100%)
turbidity (NTU)	71 (79%)	43 (81%)	210 (99%)	824 (99%)
total suspended solids (mg L^{-1})	3184 (18%)	3090 (−9%)	5518 (−19%)	4400 (89%)
volatile dissolved solids (mg L^{-1})	2390 (25%)	2082 (−19%)	3410 (−2%)	3116 (93%)
sludge volume (mL L^{-1})[b]	40 (−25%)	40 (−25%)		20 (−100%)
absorbance at 220 nm[c]	0.528−1.016	0.378−0.730	0.441−0.556	0.932−0.69
absorbance at 254 nm[c]	0.176−0.382	0.114−0.263	0.168−0.245	0.456−0.272
absorbance at 292 nm[c]	0.078−0.282	0.04−0.195	0.094−0.180	0.336−0.198
absorbance at 386 nm[c]	0.066−0.070	0.05−0.014	0.074−0.041	0.242−0.071
absorbance at 410 nm[c]	0.060−0.05	0.040−0.006	0.07−0.04	0.226−0.057

[a] Initial value and percentage removal in parentheses (regarding effluent after coagulation−flocculation). [b] After centrifugation. [c] Initial value (1:25 dilution) − final value (1:3 dilution).

LITERATURE CITED

(1) Demirel, B.; Yenigun, O.; Onay, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A review. *Process Biochem.* **2005**, *40* (8), 2583–2595.

(2) Arvanitoyannis, I. S.; Giakoundis, A. Current strategies for dairy waste management: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2006**, *46*, 379–390.

(3) Jihen, T.; Hassib, B.; Moktar, H.; Said, N. Improvement of dairy manufacture effluent anaerobic digestion with biological waste addition using a Chinese dome digester. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 3743–3746.

(4) Gutierrez, J. L.; Garcia, E. P.; Polanco, F. F. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using UASB reactor. *Bioresour. Technol.* **1991**, *37*, 271–276.

(5) Oztûrk, I.; Eroglu, V.; Ubay, G.; Demir, I. Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy efluents. *Water Sci. Technol.* **1993**, *28* (2), 77–85.

(6) Yan, J. Q.; Lo, K. V.; Zinder, K. L. Instability caused by high-strength of cheese whey in a UASB reactor. *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 700–706.

(7) Wang, S.; Chandrasekhara Rao, N.; Qiu, R.; Moletta, R. Performance and kinetic evaluation of anaerobic moving bed biofilm reactor for treating milk permeate from dairy industry. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5641–5647.

(8) Kalyuzhnyi, S. V.; Martinez, E. P.; Martinez, J. R. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresour. Technol.* **1997**, *60*, 59–65.

(9) Dugba, P. N.; Zhang, R. H. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems—Thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresour. Technol.* **1999**, *68*, 225–233.

(10) Vidal, G.; Carvalho, A.; Méndez, R.; Lema, J. M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresour. Technol.* **2000**, *74*, 231–239.

(11) Orhon, D.; Görgün, E.; Germirli, F.; Artan, N. Biological treatability of dairy wastewater. *Water Res.* **1993**, *27*, 625–633.

(12) Kosseva, M. R.; Kent, C. A.; Lloyd, D. R. Thermophilic bioremediation strategies for a dairy waste. *Biochem. Eng. J.* **2003**, *15*, 125–130.

(13) Hasar, H.; Kinaci, C.; Unlu, A. An alternative for pre-treatment of high-strength raw whey wastewaters: Submerged membrane bioreactors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79*, 1361–1365.

(14) Gonzalez-Siso, M. I. The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresour. Technol.* **1996**, *57*, 1–11.

(15) Perle, M.; Kimchie, S.; Shelef, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Res.* **1995**, *29* (6), 1549–1554.

(16) Nemerow, N. L.; Dasgupta, A. *Industrial and Hazardous Waste Treatment*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1991; Environmental Engineering Series.

(17) American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; APHA: Washington, D.C., 1998.

(18) Metcalf, L.; Eddy, H. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, 4th ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 1993.

(19) Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 1994.

(20) Teles, F. F.; Young, C. K.; Stull, J. W. A method for rapid determination of lactose. *J. Dairy Sci.* **1978**, *61*, 506–508.

(21) Kasprzyk-Hordern, B.; Raczyk-Stanislawiak, U.; Swietlik, J.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Appl. Catal., B* **2006**, *62*, 345–358.

(22) Pacheco, J. R.; Peralta-Zamora, P. G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Eng. Sanit. Ambient.* **2004**, *9*, 306–311.

(23) Peuravuori, J.; Koivikko, R.; Pihlaja, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* **2002**, *36*, 4552–4562.

(24) Rivas, F. J.; Beltrán, F.; Carvalho, F.; Gimeno, O.; Frades, J. Study of different integrated physical−chemical + adsorption processes for landfill leachate remediation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2871–2878.

(25) Alves, C. *Tratamento de Águas de Abastecimento*, 2nd ed.; Publindústria Edições Técnicas: Porto, Portugal, 2007.

(26) Acosta, G. Y.; Ramírez, E.; Gutiérrez, E. Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*; Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS), Gestión Ambiental en el Siglo XXI, Lima, Peru, Nov 1−20, **1998**.

(27) Renko, E.; Sirviö, H. Optimal sampling design for a sludge blanket interface settling model. *Water Res.* **1997**, *31*, 1148–1154.

(28) Renko, E. Modelling hindered batch settling Part II: A model for computing solids profile of calcium carbonate slurry. *Water SA* **1998**, *24*, 331–336.

Received for review February 17, 2010. Revised manuscript received April 15, 2010. Accepted June 9, 2010. The authors thank the economic support received from the Research Group Trataguas (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência Tecnologia e Ensino Superior (Portugal).

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL QUESO: COAGULACIÓN CON HIERRO III A DIFERENTES pH

Carvalho, M.F.N. [1], Rivas F.J. [2], Prazeres A.R.S. [1,2]

[1]Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.
[2]Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.

Resumen

Las aguas residuales de la industria de queso (*ARIQ*) resultan de una mezcla del suero resultante de la producción de queso y del agua de lavado de las instalaciones y recipientes usados para la producción de queso, en proporciones normalmente de 1:5. Esta agua residual presenta elevada carga orgánica con elevados valores de DQO y DBO_5 que impiden su descarga directa en el medio ambiente. Los tratamientos biológicos son los más utilizados para su tratamiento, pero necesitan de un tiempo de retención hidráulico elevado. Por otro lado, la lactosa no es siempre una fuente de carbono adecuada para algunos microorganismos y algunas proteínas, como la caseína, son resistentes a la degradación biológica. Los procesos de membrana se presentan como una alternativa, pero exigen elevados costos de inversión y manutención, esencialmente costos energéticos y la presencia de grasas, etc. tornan esas tecnologías inadaptadas para pequeñas y medianas empresas productoras de queso.

Otras tecnologías, basadas en procesos físico-químicos son más eficaces para hacer frente a la elevada carga orgánica. Una de esas tecnologías es la precipitación química con hierro en condiciones básicas y ácidas, la cual se presenta como una tecnología de fácil aplicación y atractiva desde el punto de vista económico.

La precipitación química con sales de hierro, en condiciones ácidas o básicas, resulta en la formación de precipitado y consecuentemente constituye una solución alternativa para la remoción de materia orgánica (DQO y DBO_5), turbidez, etc., presentes en las ARIQ provenientes de industrias de pequeña y mediana escala.

En el presente trabajo, los ensayos para optimización de la concentración de Fe III fueron realizados a 13 ºC. Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: pH = 4,2, DQO = 20.000 mg/L, 11686 mg/L de DBO_5 y 1416 NTU de turbidez. La precipitación con Fe III (250 ppm), en condiciones ácidas (pH = 4,2) permite la reducción de carga orgánica, alrededor de 61% en DQO y 84% en DBO_5 y simultáneamente contribuye para la clarificación del sobrenadante, con remoción de 71% de turbidez, 34% de Abs 254 nm, 38% de Abs 292 y 54% de Abs 410 nm.

Cuando la precipitación ocurre a condiciones básicas (pH= 11,5), son obtenidas eficiencias de eliminación de 56% de DQO, 94% de DBO_5 y 99% de turbidez. El sobrenadante presenta descensos medios de 93, 95 y alrededor de 100% para absorbancia a 254, 292 y 410 nm, respectivamente. El sobrenadante resultante de condiciones básicas, en comparación al obtenido en condiciones ácidas, se presenta más clarificado, pero este proceso presenta mayores costos económicos por necesitar de cambio de pH.

Los resultados muestran que el aumento de la concentración de Fe III en condiciones ácidas, conlleva a un aumento de remoción de turbidez y absorbancias medidas. Se observa comportamiento contrario, cuando se monitoriza DQO y DBO_5. Los lodos producidos en los dos procesos (precipitación ácida y básica) presentan propiedades de sedimentación aceptables.

Palabras Clave: Aguas Residuales de la Industria de Queso (ARIQ); Precipitación Química; Cloruro de hiero III.

1. Introducción

Las *ARIQ* son un subproducto de la industria láctea que se caracteriza por alto contenido en materia orgánica (Demanda Biológica y Química de Oxígeno), hidrocarburos biodegradables, lactosa, proteínas, sales minerales [Oztûrk *et al.*, 1993; Perle *et al.*, 1995; Gonzalez-Siso, 1996; Berruga *et al.*, 1997; Urbina *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2003; Kotoupas *et al.*, 2007; Janczukowicz *et al.*, 2008], sólidos en suspensión y elementos biogénicos [Janczukowicz *et al.*, 2008]. Por otra parte, las grasas presentes contribuyen a la formación de espumas y los altos niveles de fósforo y nitrógeno pueden dar lugar a la eutrofización en los medios receptores [Farizoglu *et al.*, 2007].

La cantidad y calidad de aguas residuales de la industria láctea varía mucho en función de la producción y características de la planta productora de quesos [Rico *et al.*, 1991]. El tratamiento del agua residual de queso se ha convertido en un problema cada vez más importante [Mawson, 1994; Farizoglu *et al.*, 2007]. En la figura 1 se presentan los principales tratamientos y tecnologías de valorización para los subproductos de la industria del queso.

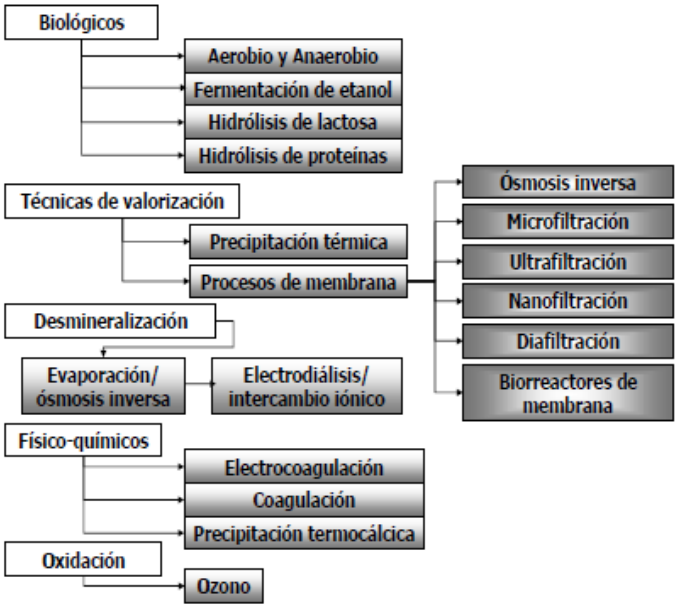


Figura 1. ***Tratamientos y tecnologías de valorización aplicados a los subproductos de industria del queso.***

El método de tratamiento convencional se basa en procesos biológicos: aerobio [Orhon *et al.*, 1993; Carta *et al.*, 1999; Monroy *et al.*, 1995], anaerobio [Fang, 1990; Kalyuzhnyi *et al.*, 1997; Dugba y Zhang, 1999; Vidal *et al.*, 2000], fermentación de etanol [Champagne y Goulet, 1988 ; Axelsson *et al.*, 1991; Mawson, 1994; Gonzalez-Siso, 1996], hidrólisis de lactosa [Kosaric y Asher, 1985; Berruga *et al.*, 1997; Gonzalez-Siso, 1996] y proteínas [Mišún *et al.*, 2008]. El gran tiempo de retención hidráulico (TRH´s) [Kalyuzhnyi *et al.*, 1997; Hasar *et al.*, 2004, la difícil biodegradación de lactosa [Gonzalez-Siso, 1996], lípidos [Petruy y Lettinga, 1997] y algunas proteínas, por ejemplo la caseína (principal proteína-80%) limitan la aplicación de tratamientos biológicos. Así, es necesario la utilización de microorganismos específicos, como *Kluyveromyces fragilis* responsables de la fermentación de etanol [Gonzalez-Siso, 1996].

El suero, componente principal del *ARIQ*, posee un elevado valor nutritivo [Gonzalez-Siso, 1996; Pintado y Malcata, 1999; Lee *et al.*, 2003; Vasala *et al.*, 2005; Kotoupas *et al.*, 2007], por eso las tecnologías de valorización han proporcionado oportunidades a gran escala para el tratamiento de suero con gestión más limpia, así como, la recuperación de proteínas y lactosa. El método más simple para recuperar las proteínas es la precipitación térmica, que consiste en fenómenos de agregación debidos a la desnaturalización de las proteínas [Hill *et al.*, 1982; Mulvihill y Kinsella, 1987; Pearce, 1989; Kella *et al.*, 1989]. Sin embargo, se puede

referir que la desnaturalización de las proteínas del suero no afecta su valor nutricional, pero su aplicación como aditivo en la industria alimentaria está limitada por su baja solubilidad, elevada granularidad y bajas propiedades funcionales [Wingerd *et al.*, 1970]. Por otro lado, los procesos de membrana se presentan como alternativa a los procesos biológicos. Entre estos se puede referir la nanofiltación, ultrafiltración, microfiltración, ósmosis inversa utilizados en la industria de lácteos [Maubois, 1991; Rektor y Vatai, 2004; Akoum e*t al.*, 2004; Rektor y Vatai, 2004; Atra *et al.*, 2005; Vourch *et al.*, 2005; Balannec *et al.*, 2005; Yorgun *et al.*, 2008]. Sin embargo, los costes de las técnicas de valorización, la ausencia de uniformidad y la presencia de grasas en la composición de los concentrados proteicos [Morr y Ha, 1993] y la pérdida de la capacidad de corriente debido a la incrustación [Defrance *et al.*, 2000] restringe su utilización, llevando a que las empresas de pequeña y mediana escala adopten tratamientos biológicos y/o físico-químicos [Saddoud *et al.*, 2007].

La oxidación por ozonización también se presenta como una alternativa a los métodos de tratamiento biológico, pero la mayoría de los estudios muestran que no es una técnica eficaz para el tratamiento de *ARIQ* debido a la alta carga orgánica [Assalin *et al.*, 2004; Almeida *et al.*, 2004].

El objetivo de este trabajo es la aplicación de tecnologías más adecuadas y eficientes para hacer frente a la alta resistencia de este tipo de efluentes, como la precipitación química, que se caracteriza por su facilidad de aplicación y económicamente viable, tanto en costes de inversión como de explotación. La precipitación química se realizó con sal de hierro III [250-350 ppm] en condiciones ácidas (pH=4,2) y condiciones básicas (pH=11,50).

2. Materiales y Métodos

2.1. Instalación experimental

Los ensayos de coagulación/floculación se han realizado en el *jar test Qlabo ISCO* determinándose la concentración y el pH óptimo de operación. El equipo dispone de seis agitadores con velocidad y tiempo de agitación regulable y vasos de 1 L de capacidad. El volumen del agua residual utilizado fue de 800 mL con agitación rápida de 150 rpm durante 2 minutos y en seguida una agitación lenta de 20 rpm durante 20 minutos. La precipitación en condiciones básicas se realizo con un paso previo de corrección de pH. En la figura 2 se representa el diagrama esquemático de la instalación experimental.

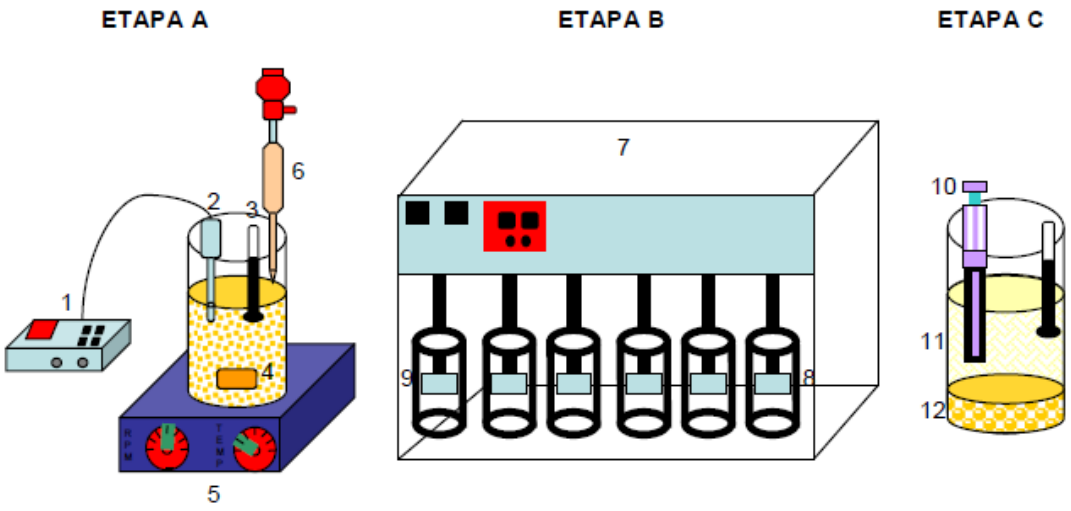


Figura 2. ***Diagrama esquemático de la Instalación experimental. Etapa A-Corrección de pH***: (1) Medidor de pH, (2) Electrodo de pH, (3) termómetro de vidrio, (4) agitador magnético, (5) placa de agitación, (6) corrector de pH. ***Etapa B-Coagulación/floculación***: (7) *jar test*, (8) sistema de agitación, (9) vaso con el agua residual y dosis de coagulante. ***Etapa C-Sedimentación***: (10) Toma de muestras, (11) agua clarificada, (12) precipitado formado.

2.2. Determinaciones analíticas

La DQO (Demanda Química de Oxígeno) se determinó por el método espectrofotométrico, basado en la oxidación con dicromato de potasio en medio acidificado por ácido sulfúrico a temperatura de 148 ºC durante 2 horas en digestor *WPA Hydrocheck HC 6016* y en presencia de sulfato de plata como catalizador [Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998]. La DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) se ha determinado utilizando el método respirométrico (Sistema manométrico) [Metcalf y Eddy, 2003], en un sistema *WTW OxiTop®*. Para la medida de turbidez se utilizó un turbidimetro *WTW Turb550* y los sólidos se determinaron por el método gravimétrico [Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf y Eddy, 2003]. El pH y potencial redox se han determinado potenciométricamente en pH-metro *WTW inoLab* y la conductividad se determinó en *Conductivity Meter JENWAY 4510*. El contenido de fósforo total ha sido determinado por el método espectrofotométrico con la solución de Vanadato-Molibdato [Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf y Eddy, 2003]. Para la determinación de aceites y grasas se ha utilizado el método gravimétrico, tras extracción en aparato Sohxlet [Sawyer *et al.*, 1994]. El contenido de cloruros, lactosa y proteínas fueran determinados por el método de Mohr, método colorimétrico por reacción con reactivo *Tell* [Teles *et al.*, 1978] y método de Lowry, respectivamente. El nitrógeno Kjeldahl y amoniacal fueran determinados por el método *Kjeldahl* [Sawyer *et al.*, 1994; APHA, 1998; Metcalf y Eddy, 2003]. Las lecturas de absorbancia fueron efectuadas en espectrofotómetro *Ultrospec 2100pro* y con dilución de las muestras en agua ultra pura del Sistema *Milli-Q^{50} QPAK®2*, utilizando células de vidrio y cuarzo de 1 cm de camino óptico, para la región visible (Abs 385, 386 y 410 nm) y ultravioleta (Abs 220, 254 y 292 nm), respectivamente. Las absorbancias medidas tienen como objetivo ser indicador de compuestos de bajo peso molecular (Abs 220 nm) [Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2006]; Compuestos orgánicos de elevado peso molecular con alto grado de aromaticidad, elevado número de duplas y triplas ligaciones (Abs 254 nm) [APHA, 1998]; Aminoácidos aromáticos y compuestos volátiles de cadena alifática altamente conjugada (Abs 292 nm) y Carbohidratos (Abs 386) [Pacheco y Peralta-Zamora, 2004]; color (Abs 385 y 410 nm) [Mendes y Oliveira, 2004; Rivas *et al.*, 2005].

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización del agua residual de la industria del queso

El agua residual en estudio proviene de una empresa de pequeña a mediana escala de fabricación de queso de oveja y cabra, situada en el área geográfica del "*Quejo de Serpa*". En la tabla 1 se resumen las características físico-químicas del agua residual en estudio. Las principales características del agua residual corresponden al alto valor de demanda química y biológica de oxígeno, propiedades ácidas y elevado contenido en cloruros, sólidos, conductividad, nitrógeno, aceites y grasas.

Tabla 1. ***Caracterización del agua residual de la industria del queso.***

Parámetro	Intervalo	Parámetro	Intervalo
pH	4,01-4,55	Aceites y grasas (mg/L)	1830-3758
Potencial redox (mV)	-436,5-(-148,6)	Nitrógeno Kjeldahl (mg/L N)	309,9-355,5
Temperatura º C)	10-15	Nitrógeno amoniacal (mg/L N-NH_3)	51,9-70,5
Conductividad (mS/cm)	11,25-13,47	Fósforo total (mg P/L)	6,6-7,2
DQO (mg O_2/L)	8838-25583	Proteínas totales (µg/L)	938-947
DBO_5 (mg O_2/L)	10000-12500	Lactosa (mg/L)	178-182
DBO_5/DQO	0,79-1,17	220 nm *	0,609-0,878
Turbidez (NTU)	1331,0-2003,7	254 nm *	0,324-0,470
Sólidos Totales-ST (mg/L)	7016-8348	292 nm *	0,248-0,359
Sólidos Suspendidos Totales-SST (mg/L)	1628-4780	386 nm *	0,162-0,207
Sólidos Disueltos Totales-SDT (mg/L)	4256-4850	385 nm *	0,156-0,207
Cloruros (mg/L)	2119,4-2838,0	410 nm *	0,142-0,190

*Dilución 1:50

De la tabla se verifica que el agua residual presenta valores en aceite y grasas dentro del rango (0,4-5,7 g/L), así como la DQO se encuentra en el intervalo (5,4-77,3 g/L), valores

reportados por Kalyuzhnyi *et al.* [1997]. El rango de pH determinado es semejante al observado por Kalyuzhnyi *et al.* [1997] y Gavala *et al.* [1999].

El agua residual presenta elevado contenido salino corroborado por el alto valor de conductividad y concentración en cloruros, resultante de la adición de sal en el proceso de fabricación de queso. El agua residual en estudio presenta valores de lactosa y proteínas bajos, relativamente a los valores mencionados por algunos autores [Gonzalez-Siso, 1996; Urbina *et al.*, 2000]. Este hecho resulta de la ausencia de oxígeno en la laguna de almacenamiento, que conlleva a la conversión de la lactosa a ácido láctico, y el bajo pH resultante lleva a la precipitación de la caseína [Nemerow y Dasgupta, 1998], que constituye la principal proteína en este tipo de agua residual [Pavlostathis y Giraldo-Gomez, 1991].

De la tabla se observa que los compuestos que absorben en la región UV presentan absorbancias con valores más altos que los compuestos que absorben en la región del visible. El alto valor del indicador de biodegradabilidad (relación DBO_5/DQO), hacen de los procesos biológicos una solución viable, pero el gran tiempo de retención hidráulico limita su aplicación. Como se puede constatar estas aguas residuales se presentan altamente contaminadas y necesitan de tecnologías capaces de eficacias de eliminación de materia orgánica superiores a 99% para descarga en el medio receptor.

3.2. Precipitación con hierro III a diferentes pH

Los elevados tiempos de retención necesarios para la degradación biológica en ARIQ, llevó a la aplicación de procesos de fácil aplicabilidad y bajos costos, capaces de hacer frente a la elevada carga orgánica. Así, el pH ácido presentado por el agua residual fue compatible con la aplicación de Fe III a bajo pH, una vez que este presenta insolubilidad a pH en el rango (3,5-6,5), así como a pH básico (≥ 8,5) [Alves, 2007]. El bajo costo del $FeCl_3$ es también uno de los factores que aconsejan esta posibilidad de aplicación.

Durante la precipitación con $FeCl_3$ en condiciones básicas, el agua residual sufre una decoloración y clarificación muy significativa, quedando transparente, con menor turbidez, sólidos y grasas en suspensión, contrariamente al inicio que presentaba un color blanco verdoso con sólidos y grasas en suspensión. La alteración del aspecto refleja las variaciones en la composición físico-química del sobrenadante con formación de precipitado. El sobrenadante de la precipitación en condiciones ácidas se presentaba más turbio, estando implícito reacciones diferentes con formación de precipitados con características diferentes. La sedimentación de lodos fue muy rápida con tiempos necesarios para la sedimentación inferior a 2 horas, lo que hace viables estos procesos. Se observó sedimentación floculenta para pH ácido, con volumen de lodos alrededor de 90 mL/L de agua tratada y por zonas para pH básico, con volumen de lodos alrededor de 150 mL/L de agua tratada. El estudio de la precipitación se basó en la eliminación de materia orgánica (DBO_5 y DQO), absorbancias características, turbidez, así como el indicador de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) del sobrenadante, comportamiento del pH y potencial redox.

La adición de sales metálicas trivalentes, como el Fe III, al agua permiten la reacción con la alcalinidad natural del agua y forman Hidróxidos metálicos, como $Fe(OH)_3$. Cuando el producto de solubilidad del hidróxido es excedido, conlleva a la formación de precipitados insolubles de características floculantes, amorfas y gelatinosas, que tienden a precipitar por gravedad. Los coloides cargados se aprisionan en los floculos durante su formación o durante la precipitación, permitiendo la eliminación de materia orgánica, turbidez, sólidos totales, etc. La ecuación general de reacción del $FeCl_3$ puede ser descrita como [Eckenfelder, 2000]:

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3 \qquad [1]$$

3.2.1. ***Eliminación de materia orgánica y absorbancias características. Biodegradabilidad.***

Los resultados obtenidos para la remoción de materia orgánica y absorbancias características, así como la biodegradabilidad del sobrenadante están resumidos en la figura 3.

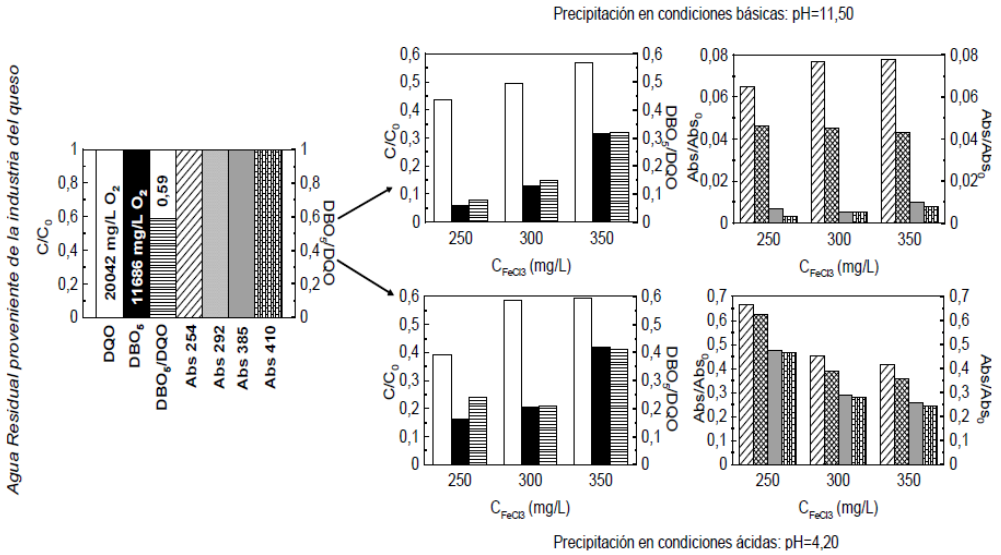


Figura 3. ***Eliminación de materia orgánica y absorbancias características. Biodegradabilidad.*** *Condiciones experimentales: t=13ºC; pH_0=4,20; DQO_0=20042 mg/L O_2; DBO_0=11686 mg/L O_2; DQO/DBO_5=0,59; Abs 254_0 (dilución 1:50)=0,334; Abs 292_0 (dilución 1:50)=0,258; Abs 385_0 (dilución 1:50)=0,158; Abs 410_0 (dilución 1:50)=0,144.*

6

La aplicación de tres concentraciones de $FeCl_3$ (250, 300 y 350 ppm) a pH del agua residual (4,2) y a pH básico (11,5), resultante de adición de corrector de pH, permiten concluir que el aumento de concentración de coagulante no conlleva al aumento de remoción de materia orgánica, así, para minimizar los costes se seleccionó la dosis de coagulante óptima (DC_{OP}) de $FeCl_3$ como 250 ppm para los dos procesos.

En la DC_{OP} la eliminación de DQO para pH ácido (61%) es más significativa que para el pH básico (56%). Contrariamente, el descenso de DBO_5 es más significativo para pH básico (94%), contra (84%) para pH ácido. Consecuentemente la obtención de un sobrenadante más biodegradable es posible a pH ácido. Por otro lado, los resultados muestran que el sobrenadante obtenido, en los dos procesos, presenta menor biodegradabilidad (DBO_5/DQO) que el agua bruta. Este hecho se debe a la mayor remoción de DBO_5 comparativamente a la remoción de DQO. También se puede inferir que este pretratamiento servirá de base a un tratamiento químico, pues el sobrenadante presenta relaciones DBO_5/DQO<0,5. El bajo pH del sobrenadante en condiciones ácidas presenta condiciones para una etapa posterior con reactivo Fenton o con carbón activo.

Las reducciones de absorbancias características también muestran que el aumento de la concentración de coagulante no es determinante en condiciones básicas, obteniéndose para la DC_{OP} los siguientes descensos 93, 95 y alrededor de 100% para las absorbancias medidas 254, 292 y 410 nm. Contrariamente, en condiciones ácidas el aumento de concentración de $FeCl_3$ conlleva a un aumento de eliminación de absorbancias, todavía para la DC_{OP} se observó 34, 38 y 54% de eliminación de las absorbancias medidas 254, 292 y 410 nm. Los valores de eliminación de absorbancias más elevados son obtenidos a pH básico y los mayores descensos se obtienen para las absorvancias a 385 y 410 nm.

3.2.2. Comportamiento de pH y potencial redox. Reducción de turbidez.

El comportamiento de pH y potencial redox del sobrenadante, así como, la reducción de turbidez se presentan en la figura 4.

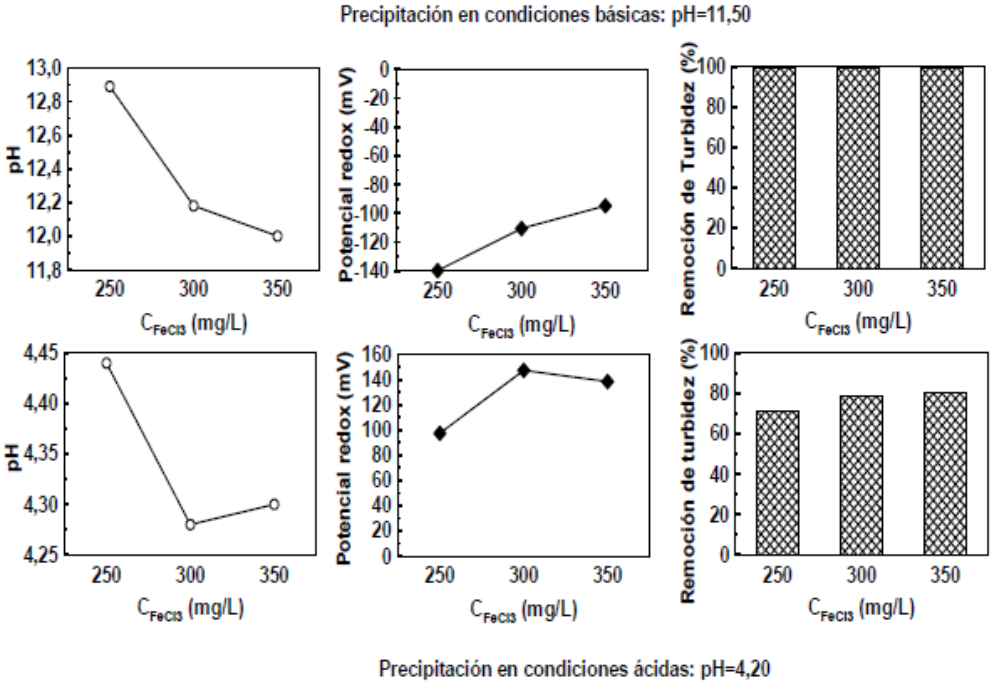


Figura 4. ***Comportamiento de pH y potencial redox. Reducción de turbidez.*** *Condiciones experimentales: pH_0=4,20; potencial redox$_0$=[-436,5-(-90,4)]; Turbidez$_0$=1416,2 NTU.*

De la figura se observa que el valor de pH aumenta ligeramente para los dos procesos. Con respecto al potencial redox se observa que a pH básico el sobrenadante mantiene condiciones anóxicas (potencial redox con valores negativos), contrariamente, a pH ácido la aplicación de coagulante permite alterar el potencial redox para valores positivos. Así, se puede concluir que las especies predominantes en el agua son oxidantes para pH ácido y reductoras para pH básico. Por otro lado, el aumento de la dosis de coagulante aumenta el potencial redox y disminuye el pH.

Con respecto al parámetro turbidez se verifica para la DC_{OP} en condiciones ácidas 71%, contra 99% en condiciones básicas. Además se verifica que a pH básico la eliminación de turbidez es independiente de la concentración de coagulante, pero a pH ácido la turbidez disminuye con el aumento de la concentración de coagulante.

Las diferencias observadas en condiciones ácidas y básicas se pueden deber al mecanismo de clarificación del agua residual cuando se adiciona el corrector de pH hasta pH=11,5. La mayor cantidad de alcalinidad (bicarbonatos), conlleva a una mayor posibilidad de formación de precipitados de carbonato de calcio, carbonato e hidróxido de magnesio y fosfatos [Semerjian y Ayoub 2003; Renou *et al.*, 2008], los cuales aprisionan y arrastran las partículas en suspensión y coloidales (Coagulación por barrido), aumentando las eficacias de eliminación de materia orgánica (DBO_5), turbidez y absorbancias características de determinadas sustancias.

4. Conclusión y recomendaciones

En este trabajo puede concluirse que la precipitación con Fe III se presenta como un excelente pretratamiento de ARIQ para la remoción de materia orgánica y clarificación. Así, se verifica que:

- En el rango estudiado, la concentración de Fe III parece no ser un factor determinante para la remoción de materia orgánica en condiciones ácidas (pH=4,2) o básicas (pH=11,5);
- El aumento de la concentración de coagulante solamente influye en la eliminación de turbidez y absorbancias características para condiciones ácidas;
- La dosis de coagulante óptima (DC_{OP}) obtenida para los dos procesos fue de 250 ppm;
- El DQO sufre mayores reducciones en condiciones ácidas (61%) contra (56%) en condiciones básicas;
- Las elevadas eliminaciones de DBO_5 producen un efluente menos biodegradable que el efluente bruto;
- En la DC_{OP} el descenso para las absorbancias medidas es superior a 90% (254, 292, 385 y 410 nm) en condiciones básicas, contrariamente, en condiciones ácidas varia en el intervalo [30-55%];
- La turbidez es completamente removida en condiciones básicas e independiente de la concentración del Fe III. Las eficiencias de eliminación varían entre 70-80% en condiciones ácidas;
- El potencial redox presenta valores positivos, independientemente de la concentración de coagulante, para condiciones ácidas y negativos en condiciones básicas.

Referencias bibliográficas

Akoum, O.; M.Y. Jaffrin; L.H. Ding and M. Frappart (2004). "Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes". *J. Membr. Sci.* 235, 111-122.

Almeida, E.; M.R. Assalin; M.A. Rosa and N. Duran (2004). "Wastewater treatment by oxidation with ozone". *Quim. Nova* 27 (5), 818-824.

Alves, C. (2007). *Tratamento de Águas de Abastecimento*. 2ª Edição, Publindústria, Porto, Portugal.

APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th Ed. Washington DC, USA.

Assalin, M.R.; E.S. Almeida; M.A. Rosa; S.G. Moraes and N. Duran (2004). "Application of ozonation process in industrial wastewaters: textile, kraft E-1 and whey effluents". *Environ. Technol.* 25 (8), 867-872.

Atra, R.; G. Vatai; E. Bekassy-Molnar and A. Balint (2005). "Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose". *Journal Food Engineering* 67 (3), 325-332.

Axelsson, A.; M. Nilsson; G. Zacchi and B. Hahn-Hfigerdal (1991). "Performance of batch and continuous reactors with coimmobilized yeast and fl-galactosidase". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52, 227-241.

Balannec, B.; M. Vourch; M. Rabiller-Baudry and B. Chaufer (2005). "Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration". *Separ. Purif. Technol.* 42, 195-200.

Berruga, M.I.; A. Jaspe and C. SanJose (1997). "Selection of yeast strains for lactose hydrolysis in dairy effluents". *Int. Biodeter. Biodegr.* 40, 119-123.

Carta, F.; P. Alvarez, F. Romero and J. Pareda (1999). "Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime: reactor with support". *Process Biochem.* 34, 613-619.

Champagne, C.P. and J. Goulet (1988). "Growth of baker's yeast *(Saccharomyces cerevisiae)* in lactose-hydrolyzed cheese-whey ultrafiltrate". *Can. Inst. Food. ScL Technol.* 21, 545-548.

Defrance, L.; M.Y. Jaffrin, B. Gupta, P. Paulier and V. Geaugey (2000). "Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling". *Biores. Technol.* 73, 105.

Dugba, P.N. and R.H. Zhang (1999). "Treatment of dairy wastewater with twostage anaerobic sequencing batch reactor systems—thermophilic versus mesophilic operations". *Bioresour. Technol.* 68, 225-233.

Eckenfelder, W.W. (2000). *Industrial Water Pollution Control*. 3ª Edition, McGraw-Hill, New York, United States.

Fang, H.H.P (1990). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J. Dairy Sci.* 74, 2015-2019.

Farizoglu, B.; B. Keskinler; E. Yildiz and A. Nuhoglu (2007). "Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR)". *Journal of Hazardous Materials* 146, 399-407.

Gavala, H. N.; H. Kopsinis; I. V. Skiadas; K. Stamatelatou and G. Lyberatos (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J. Agric. Engng Res.* 73, 59-63.

Gonzalez-Siso, M.I. (1996). "The biotechnological utilization of cheese whey: a review". *Bioresour. Technol* 57, 1-11.

Hasar, H.; C. Kinaci and A. Unlu (2004). "An alternative for pre-treatment of highstrength raw whey wastewaters: submerged membrane bioreactors". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1361-1365.

Hill, A. R.; D. M. Irvine and D. H. Bullock (1982). "Precipitation and recovery of whey proteins. A review". *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 15, 155-160.

Janczukowicz, W.; M. Zieliński and M. Dębowski (2008). "Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production". *Bioresource Technology* 99, 4199-4205.

Kalyuzhnyi, S.V.; E.P. Martinez and J.R. Martinez (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *Bioresour. Technol.* 60, 59-65.

Kasprzyk-Hordern, B.; U. Raczyk-Stanislawiak; J. Swietlik and J. Nawrocki [2006]. "Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina." *B: Envirinmental* 62, pp. 345-358.

Kella, N. K.; S. T. Yang and J. E. Kinsella (1989). "Effect of disulfide bond cleavage on structural and interfacial properties of whey proteins". *J. Agri. Food Chem.* 37, 1203-1210.

Kosaric, N. and Y.J. Asher (1985). "The utilization of cheese whey and its components". *Adv. Biochem. Engng* 35, 25-60.

Kotoupas, A.; F. Rigas and M. Chalaris (2007). "Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater". *Desalination* 213, 238–252.

Lee, H.; M. Song, Y. Yu and S. Hwang (2003). "Production of *Ganoderma lucidum* mycelium using cheese whey as an alternative substrate: response surface analysis and biokinetics". *Biochemical Engineering Journal* 15, 93-99.

Maubois (1991), J.L. "New applications of membrane technology in the dairy industry". *Aust. J. Dairy Technol.* 46(11), 91-95.

Mawson, A.J. (1994). "Bioconversion for whey utilization and waste abatement." *Biores. Technol.,* 47, 195-203.

Mendes, B. e J.F.S. Oliveira (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. Lidel, Lisboa, Portugal.

Metcalf and Eddy (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4ª Edition, McGraw-Hill, New York, United States.

Mišún, D.; L. Čurda and P. Jelen (2008). "Batch and continuous hydrolysis of ovine whey proteins". *Small Ruminant Research* 79, 51-56.

Monroy, O.H.; F.M. Vazquez; J.C. Derramadero and J.P. Guyot (1995). "Anaerobic–aerobic treatment of cheese wastewater with national technology in Mexico: the case of El-Sauz". *Water Sci. Technol.* 32, 149-156.

Morr, C.V. and E.Y.W. Ha (1993). "Whey protein concentrates and isolates: Processing and functional properties, Critical review". *Food Science and Nutrition* 33, 431-476.

Mulvihill, D. M. and J. E. Kinsella (1987). "Gelation characteristics of whey proteins and β-lactoglobulin". *Food Technol.* 41, 102-104.

Nemerow, Nelson L. y Avijit Dasgupta (1998). *Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos*. Diaz de Santos, España.

Orhon, D.; E. Görgün; F. Germirli and N. Artan (1993). "Biological treatability of dairy Wastewater". *Water Res.* 27, 625-633.

Oztûrk I.; V. Eroglu; G. Ubay and I. Demir (1993). "Hybrid upfow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy efuents". *Water Science and Technology* 28 (2), 77-85.

Pacheco, J.R. e P.G. Peralta-Zamora (2004). "Engenharia Sanitaria e Ambiental - Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)." *Scielo Brazil,* Vol.9, Nº4.

Pavlostathis, S.G. and E. Giraldo-Gomez (1991). "Kinetics of anaerobic treatment". *Water Science and Technology* 24 (8), 35-59.

Pearce, R. J. (1989). "Termal denaturation of whey proteins". *Bull. Int. Dairy Fed.* 238, 17-23.

Perle, M.; Sh. Kimchie and G. Shelef (1995). "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater". *Water Research* 29 (6), 1549-1554.

Petruy, R. and G. Lettinga (1997). "Digestion of a milk-fat emulsion". *Bioresource Technology* 61, 141-149.

Pintado, M. E. e F. X. Malcata (1999). "Estudos descritivos e tecnológicos sobre Requeijão: Caracterização e conservação". *Boletim de Biotecnologia* 62, 19-26.

Rektor, A. and G. Vatai (2004). "Membrane filtration of Mozzarella whey". *Desalination* 162, 279-286.

Renou, S.; S. Poulain; J.G. Givaudan and P. Moulin (2008). "Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis". *Journal of Membrane Science,* 313, pp. 9–22.

Rico, J.L.; P. García and F. Fdz-Polanco (1991). "Anaerobic treatment of cheese production wastewater using a UASB reactor". *Bioresource Technology* 37, 271-276.

Rivas, F.J.; F. Beltrán; F. Carvalho; O. Gimeno and J. Frades (2005). "Study of Different Integrated Physical-Chemical+Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation." *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, pp. 2871-2878.

Saddoud, A.; I. Hassaïri and S. Sayadi (2007). "Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey". *Bioresource Technology* 98, 2102-2108.

Sawyer, C.N., P.L. McCarty and G.F. Parkin (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4ª Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.

Semerjian, L. and G.M. Ayoub (2003). "High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment". *Advances in Environmental Research,* 7, pp. 389-403.

Teles, F.F.; C.K. Young and J.W. Stull (1978). "A Method for Rapid Determination of Lactose". *Journal of Dairy Science*, 61, Nº 4, pp.506-508.

Urbina, E.C.; A.R.N. Munoz; F.J.M. Rojas; C.J. Ramirez; N.R. Ordaz and J.G. Mayer (2000). "Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures". *Process Biochem.* 25, 657-694.

Vasala, A.; J. Panula and P. Neubauer (2005). "Efficient lactic acid production from high salt containing dairy by-products by Lactobacillus salivarius ssp. salicinius with pre-treatment by proteolytic microorganisms". *J. Biotechnol.* 117, 421-431.

Vidal, G.; A. Carvalho; R. Méndez and J.M. Lema (2000). "Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters". *Bioresource Technology* 74, 231-239.

Vourch, M., B. Balannec; B. Chaufer and G. Dorange (2005). "Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse". *Deasalination* 172 (3), 245-256.

Wingerd, W. H.; S. Saperstein and L. Lutwak (1970). "Bland, soluble, whey protein concentrate has excellent nutritional properties". *Food Technol.* 24, 758, 760-761, 764.

Yorgun, M.S.; I. Akmehmet Balcioglu and O.Saygin (2008). "Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment". *Desalination* 229, 204-216.

Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes

Carvalho, F.[a] ; Prazeres, A.[a,b]; Rivas, J.[b]

[a]*Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*

[b]*Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*

Abstract

The use of aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) and iron ($FeSO_4$) salts to treat acid cheese whey wastewater (CWW) requires a previous pH adjustment with alkali agents like hydrated lime and sodium hydroxide. In this work, four different sequences have been tested: $Al_2(SO_4)_3$+NaOH; $Al_2(SO_4)_3$+lime; $FeSO_4$+NaOH and $FeSO_4$+lime.

When using $Al_2(SO_4)_3$+NaOH the percentage removal of chemical and biological oxygen demands (COD and BOD) obtained were 13% and 21%, respectively. However, application of $Al_2(SO_4)_3$+lime demonstrated to be more effective, with COD and BOD eliminations of roughly 36%.

The $FeSO_4$+lime coagulation process led to COD and BOD removals in the range 43-67%. The clarified supernatant showed an almost complete turbidity removal and a decrease ≥70% of the absorbance measured at 220, 254, 292 and 410 nm.

Sodium hydroxide presents some advantages such as less conductivity of supernatant (-20%) and sludge volume, but the lime alkalinizing agent is favoured from the point of view of economics and removal efficacy.

Keywords: Cheese whey wastewater; coagulation-flocculation; alkali agents

I. Introduction

The process of making cheese involves common general procedures to most cheeses and can be summarized by the following basic steps: Milk used in cheese manufacturing is stored at low temperature in stainless steel tanks. This milk is then sent to coagulation by the addition of microbial or vegetable rennet. After a certain time, the fermented milk produces the curds that is cut and converted in the commercial product - cheese and a by-product – Cheese whey (CW). Part of the cheese whey, resulting from hard cheese production is processed to obtain cottage cheeses, called in Portugal (*Requeijão*), Italy (*Ricotta*), Spain (*Requesón*), Greece (*Manouri*), and other names like *curd cheese, cottage cheese and curd* Moreover, the production of *Requeijão* still leads to the generation of a second cheese whey or cottage cheese whey, usually called *Sorelho in Portugal (Pereira et al., 2002)* .

The washing water of storage tanks and pipelines generates an effluent called Cheese whey wastewater (CWW) that generally contains CW, SCW and washing water.

The presence of lactose in the CWW makes this a singular effluent, because the lactose needs high hydraulic retention time and specific microorganisms for its degradation. The high organic load requires an effluent dilution.

The existence of proteins, mainly casein with an isoelectric point of 4,6 and the needing of pH increase for the correct use of the coagulants, makes the proteins to precipitate at high pH. In fact a higher COD removal was achieved with $FeSO_4$ at pH 8,5 if compared to the use of $FeCl_3$ utilized at the natural pH of CWW, 4,5 (Rivas et al., 2010).

Rivas at al, 2011, obtained the best results in organic matter removal when using lime and NaOH precipitation at the highest pH tested. Almost 50% of COD was removed in the lime and NaOH precipitation. The precipitation considered as a pre-treatment of the CWW makes the supernatant easily biodegradable.

II. Methodology

Wastewater. The CWW studied was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese" region of Alentejo, Portugal. Table 1 depicts the main properties of this effluent: low pH and high salinity are the consequence of the type of whey produced. The main parameters of this effluent are COD and BOD values that were found to be 10,65 and 12,5 g/L, respectively (BOD should not be higher than COD, the maximum BOD/COD ratio is 1.0). The ratio BOD/COD suggests that the effluent has a high biodegradability value.

However, when this wastewater was treated by aerobic degradation a HRT of approximately 8 days was required. Thus, the slow biodegradation constitutes the principal limiting factor of the biological processes. Additionally, the effluent also presents high values of chloride and total suspended solids. The latter parameter has a value similar to the one reported by Gavala et al., [1999].

Components like proteins and lactose are present, but in small quantities compared to those obtained by Yang et al. [2003] and Lee et al. [2006], these results are due to the anoxic lagoon conditions. These conditions lead to the conversion of the lactose to lactic acid, lowering the pH and causing the precipitation of casein. This wastewater presents a disagreeable odor of butyric acid that causes discomfort and attracts insects such as flies and mosquitoes. Additionally, the CWW has a significant fat content, with values within the range reported by Kalyuzhnyi et al. [1997], which causes sludge floatation in the anaerobic processes [Perle et al., 1995].

Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese"[a].

Parameter	Units	Interval	Average value
pH	-	4,01-4,55	4,23±0,01
Redox Potential	mV	-436,5-148,6	5,8±169,1
Temperature	° C	10-15	12±1
Conductivity	mS/cm	11,25-13,47	12,39±1,11
COD	mg O_2/L	8838-25583	1349±4270
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	1000-12500	11686±962
BOD_5 at no modified pH	mg O_2/L	2350-8400	6342±2351
BOD_{20} at no modified pH	mg O_2/L	1200-12400	952±4692
BOD_5/COD at pH 7,0	-	0,79-1,17	1,05±1,16
BOD_5/COD	-	0,31-0,41	0,38±0,05
Turbidity	NTU	1331-2004	1557±219
Total solids	mg/L	7016-8348	7910±613
Total suspended solids	mg/L	1628-4780	3317±1269
Total dissolved solids	mg/L	4256-4850	4729±264
Chloride	mg/L	2119-2838	2501±248
Oil and fats	mg/L	1830-3758	2489±711
Kjeldahl nitrogen	mg/L N-Kj	309,9-355,5	323,7±18,4
Ammonium nitrogen	mg/L N-NH_3	51,9-70,5	62,9±7,3
Phosphorus	mg P/L	6,6-7,2	6,9±0,3
Total Protein	µg/L	938-947	943±6
Lactose	mg/L	178-182	180±3
220 nm[b]	cm^{-1}	0,609-0,878	0,736±0,105
254 nm[b]	cm^{-1}	0,324-0,470	0,370±0,045
292 nm[b]	cm^{-1}	0,248-0,359	0,285±0,035
386 nm[b]	cm^{-1}	0,156-0,207	0,172±0,016
410 nm[b]	cm^{-1}	0,142-0,190	0,158±0,016

[a]Number of measurements: 34 for pH, 26 for COD, 16 for Absorbance and turbidity, and 7 for the rest of the parameters. [b] 1:50 dilution

Analytical Procedures. pH and redox potential were monitored in a WTW InoLab apparatus. Conductivity and turbidity were quantified in a Jenway 4510 meter and WTW Turb550 turbidimeter, respectively. COD, solids, ammonium and Kjeldahl nitrogen were determined by standards methods [APHA, 1998]. BOD, lactose, proteins and chloride were analyzed by respirometric, Tell [Teles et al., 1978], Lowry and Mohr methods, respectively. Phosphorus was evaluated from colorimetric method by the reaction of orthophosphates with vanadate-molibdate reagent [APHA, 1998] after calcination at 600ºC and dry digestion. For oil and fats measurement the gravimetric method after Sohxlet extraction [Sawyer et al., 1994] was used. The absorbance 220 nm (low-molecular-weight compounds), 254 nm (aromatic and unsaturated compounds), 292 nm (aromatic amino acids and aliphatic volatile compounds with a conjugated chain), 386 nm (carbohydrates) and 410 nm (color) [Kasprzyk-Hordern et al., 2006; APHA, 1998; Peuravuori et al., 2002; Pacheco and Peralta-Zamora, 2004; Rivas et al., 2005] were measured in a Ultrospec 2100pro spectrophotometer.

Precipitation experiments. Jar-Tests were conducted in 1-L glass recipients by using a wastewater volume of 800 mL. The pH meter was immersed in the samples and the alkali agent (NaOH or $Ca(OH)_2$) was added to raw CWW under rapid agitation until the desired pH. The coagulant dose was added under initial fast agitation (150 rpm) for 2 min and further slow agitation (20 rpm) for 20 min. After sludge sedimentation, the samples were collected and analyzed to determine the main contaminant indicators.

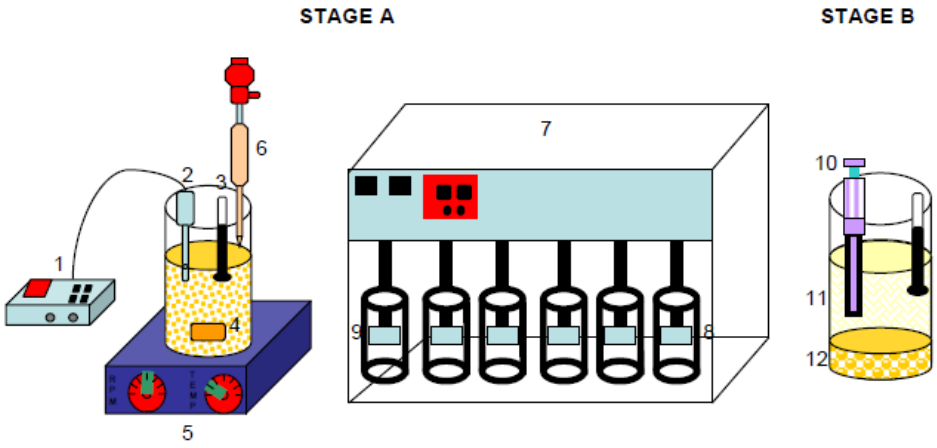


Figure 1. ***Schematic diagram of the experimental installation.*** **Stage A-pH correction:** (1) pH meter, (2) pH electrode, (3) glass thermometer, (4) magnetic stirrer, (5) stirring plate, (6) pH corrector (H_2SO_4), (7) jar test, (8) agitation system, (9) glass. **Stage B-Sedimentation**: (10) Sampling, (11) clarified wastewater, (12) white precipitate.

III. Results and Discussion

III.1. Influence of alkaki agents ($Ca(OH)_2$ and NaOH) in Organic matter removal by coagulation - flocculation of CWW

The use of $Al_2(SO_4)_3$ or $FeSO_4$ in the raw CWW coagulation requires a pH increase to 7 or 8,5, respectively. In this work, the pH was corrected with two different alkali agents: NaOH or $Ca(OH)_2$ and their influence in organic matter removal were studied by the parameters: COD, BOD_5, turbidity, and specific absorvances.

The results obtained are summarized in Figure 2. As seen, the organic matter removal is higher when the alkali agent applied was $Ca(OH)_2$. Use of $Al_2(SO_4)_3$ led to COD and BOD_5 abatement values of 13% and 21%, respectively, when the alkali agent was NaOH and 35 and 36 % when adding $Ca(OH)_2$.

When $FeSO_4$ was considered, removals of COD and BOD_5 of 12 and 16 %, respectively were experienced after NaOH pH adjustment. Use of Ca $(OH)_2$ as pH corrector involved COD and BOD_5 removals to values of 43% and 67% respectively.
The removal of turbidity and specific absorbance was also higher when using $Ca(OH)_2$ [70-97%].

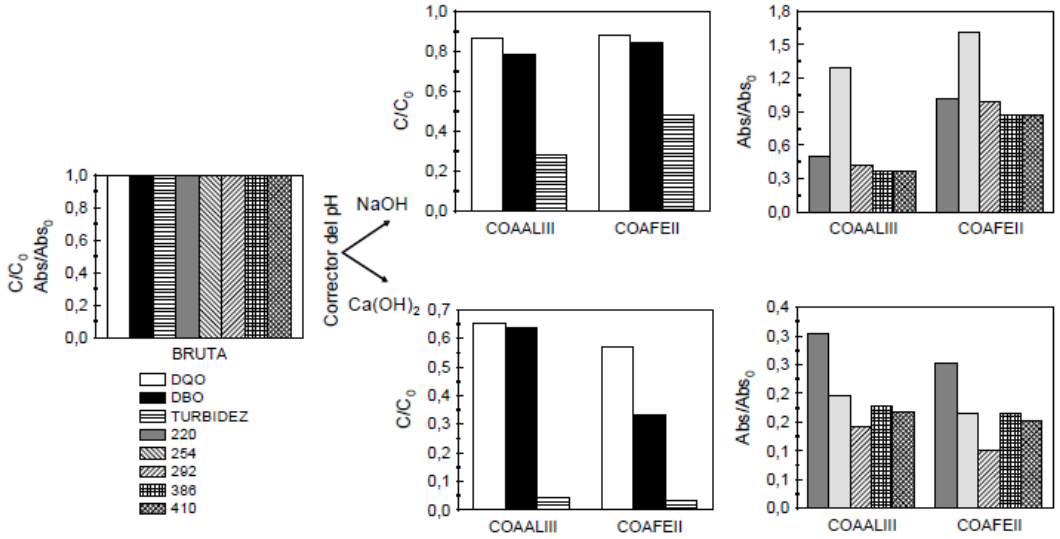


Figure 2. *Influence of the Alkali agents in organic matter removal (COD and DBO_5), turbidity and characteristic absorvance. Experimental conditions: NaOH: T=21,2 ºC; pH_0=4,50; redox potential =-583,1; COD_o =10400 mg/L; BOD_0=9400 mg/L; BOD/COD=0,90; Turbidity=1790,5 NTU; Abs 2200 (dilution 1:50)=0,771; Abs 2540 (dilution 1:50)=0,470; Abs 2920 (dilution 1:50)=0,359; Abs 3860 (dilution 1:50)=0,202; Abs 3850 (dilution 1:50)=0,202; Abs 4100 (dilution 1:50)=0,185; Conductivity 0=12,44 mS/cm. $Ca(OH)_2$: T=12,0 ºC; pH_0=4,25; redox potential =86,0; COD_0=13900 mg/L; BOD_0=11000 mg/L; BOD_5/COD=0,79; Turbidity=1714,7 NTU; Abs 2200 (dilution 1:50)=0,642; Abs 2540 (dilution 1:50)=0,368; Abs 2920 (dilution 1:50)=0,280; Abs 3860 (dilution 1:50)=0,179; Abs 3850 (dilution 1:50)=0,181; Abs 4100 (dilution 1:50)=0,164; Conductivity$_0$=13,47 mS/cm.*

These differences observed in the organic matter removal can be attributed to additional reactions between alkali agents and CWW.

The addition of $Ca(OH)_2$ in the presence of enough alkalinity (bicarbonates), hardness and phosphates can lead to the following reactions [Eckenfelder, 2000; Semerjian y Ayoub 2003; Renou *et al.*, 2008]:

With addition of $Ca(OH)_2$, in the presence of enough alkalinity (bicarbonates), hardness and phosphates can give rise to the following reactions [Eckenfelder, 2000; Semerjian and Ayoub, 2003; Renou et al., 2008]:

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2H_2O \quad [1]$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O \quad [2]$$

$$Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow MgCO_3 \downarrow + CaCO_3 \downarrow + 2H_2O \quad [3]$$

$$Ca(OH)_2 + MgCO_3 \leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \downarrow \quad [4]$$

$$3Ca(OH)_2 + 2PO_4^{3-} \leftrightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6OH^- \quad [5]$$

$$4Ca(OH)_2 + 3PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow Ca_4H(PO_4)_3 \downarrow + 9OH^- \quad [6]$$

Addition of $Ca(OH)_2$ allows for the precipitation of calcium carbonate (reaction 1-4), carbonate and magnesium hydroxides (reaction 3 and 4) and phosphates (reaction 5 and 6), trapping and dragging the suspended and colloidal particles (sweep coagulation) increasing the effectiveness of organic matter

elimination, turbidity and specific absorbances. The $Ca(OH)_2$ acts like *weighting agent* increasing the particles density. This effect is more effective in the coagulation with FeSO4. $Ca(OH)_2$ is effective in the precipitation of phosphates, trace of metals, microorganisms, COD, BOD, SS, total phosphorus, temporal hardness, humic and fulvic acids [Semerjian y Ayoub, 2003; Renou et al., 2008].

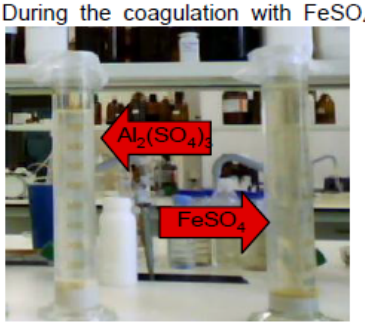
When NaOH is added, the precipitation reaction that can occur is the formation of hydroxide of magnesium and calcium (reactions 7 and 8, Semerjian y Ayoub, 2003). In this case, smaller likely formation of precipitates leads to low drag and fixation of suspended and colloidal particles and consequently, the lowest removal.

$$2NaOH + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + 2NaHCO_3 \quad [7]$$

$$2NaOH + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca(OH)_2 \downarrow + 2NaHCO_3 \quad [8]$$

Semerjian and Ayoub [2003] refer that the algal and phosphates elimination is lower when NaOH is utilized instead of $Ca(OH)_2$.

During the coagulation with $FeSO_4$ and $Al_2(SO_4)_3$, using $Ca(OH)_2$ as pH corrector, the water suffers a discoloration from greenish white to transparent and presents low turbidity, solids and fats.



This aspect change reflects the changes on physico-chemical characteristics of the supernatant with the formation of a white precipitate for $Al_2(SO4)_3$ sludge and a white- yellow precipitate for $FeSO_4$ sludge.

The supernatant from coagulation with $FeSO_4$, utilizing NaOH as pH corrector substance, appears more turbid and the precipitate presents a greenish color. This physical characteristic could mean different reactions, other than with Ca $(OH)_2$, probably due to the formation of precipitates of iron hydroxides II.

III.2. Biodegradability

The study of the biodegradability of supernatants is summarized in Figure 3.

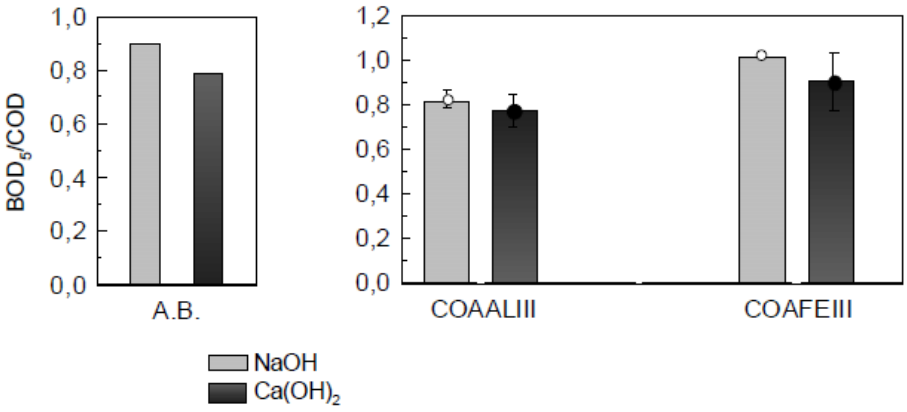


Figure 3. *Influence of the alkali agents in the biodegradability of supernatant obtained by coagulation - flocculation. Experimental conditions: COAALIII: 1000 mg/L of Al2(SO4)3 at pH=7,00; COAFEII: 250 mg/L of FeSO4 at pH=8,50; COAFEIII: 250 mg/L of FeCl3 at pH=natural.*

As observed, the pH correction with NaOH produces supernatants with high biodegradability index (BOD_5/COD). The supernatants obtained with $Ca(OH)_2$ are more clarified, with less turbidity and organic

matter, but with smaller biodegradability. This fact is likely due to the possible formation of insoluble species (reactions 1-6), that precipitate biodegradable organic matter, total phosphorus, proteins and Kjeldahl nitrogen. The nutrients precipitation leads to a supernatant with low nutrients and biodegradable matter available for the microorganisms..

The phosphorus removal in coagulation - flocculation processes in the presence of $Ca(OH)_2$, can be attributed to the following reactions: [Ramalho, 1996; Eckenfelder, 2000; Metcalf y Eddy, 2003]:

:

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \downarrow \quad [9]$$

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow \quad [10]$$

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4 \downarrow \quad [11]$$

III.3. *Conductivity, sludge volume and consumption of alkali agents*

Table 2 summarizes the results obtained for supernatants conductivity; the sludge volume produced and for the mass of alkali needed to change pH to optimum value for coagulation.

Table 2. Influence of the alkali agents in the conductivity, sludge volume and reagent consumption

Parameter	**Units**	**$FeSO_4$**		**$Al_2(SO_4)_3$**	
		NaOH	$Ca(OH)_2$	NaOH	$Ca(OH)_2$
Conductivity	(mS/cm)	13,55±0,05	16,94±0,24	13,94±0,36	17,14±0,21
Sludge volume	(mL/L)	65±7,57	87±7,64	113±23,68	130±0,00
Mass of alkali agent	(g/L)	1,82	4,10±0,26	1,73	3,07±0,06

The analysis of the table shows that the use of the alkali NaOH leads to supernatants with low conductivity. This fact is due to the need for the use of low mass to change the pH. This low mass need can be attributed to the fact that the $Ca(OH)_2$ is obtained from the lime and the lime isn´t a pure reactant. The $FeSO_4$ produces lower sludge volume, independently of the substance utilized, but the use of $Ca(OH)_2$ allows higher volume of sludge than NaOH, probably due to a greater removal of organic matter.

IV. Conclusions

This work presents the study of the effect of alkali agents in the coagulation – flocculation process, particular in the COD, BOD, turbidity, conductivity and sludge volume. As the raw effluent presents an acidic pH, the use of coagulation - flocculation step necessarily needs a pH adjustment to achieve maximum organic removal. It can be concluded that the alkali agents influence the organic load removal and the supernatant's biodegradability. The amount of sludge is also influenced by the alkali agent and is higher for the maximum removal organic load, with $FeSO_4$+lime. On the other hand, these processes are favoured at high pH, because at this pH the proteins are negatively charged favouring coagulation.

Literature Cited

APHA **(1998)**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association*, 20th Ed. Washington DC, USA.

Eckenfelder, W.W. **(2000)**. Industrial Water Pollution Control. 3ª Edition, *McGraw-Hill*, New York, United States.

Gavala, H.N.; Kopsinis, H.; Skiadas, I.V.; Stamatelatou, K. and Lyberatos, G. **(1999)**. Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *J Agr Eng Res,* 73 (1), 59-63.

Kalyuzhnyi, S.V.; Martinez, E.P. and Martinez J.R. **(1997)**. Anaerobic Treatment of High-Strength Cheese-Whey Wastewater in Laboratory and Pilot UASB - Reactors. *Bioresource Technol,* 60 (1), 59-65.

Kasprzyk-Hordern, B; Raczyk-Stanislawiak, U.; Swietlik, J. And Nawrocki, J. **(2006)**. Catalytic Ozonation of Natural Organic Matter on Alumina. *Appl Catal B-Environ,* 62 (3-4), 345-358.

Lee, C.; Kim, J. and Hwang, S. **(2006)**. Optimization of Adenosine 5´-triphosphate Extraction for the Measurement of Acidogenic Biomass Utilizing Whey Wastewater. *Biodegradation,* 17 (4), 347–355.

Metcalf and Eddy **(2003)**. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4ª Edition, *McGraw-Hill*, New York, United States.

Pacheco, J.R. and Peralta - Zamora, P.G. **(2004)**. Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (Chorume). *Eng Sanit Ambient-Scielo Brazil* 9 (4), 306-311.

Pereira, C.D.; O. Diaz and A. Cobos (2002). Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *International Dairy Journal* 12, 773-783.

Perle, M.; Kimchie, S.H. and Shelef, G. **(1995)**. Some Biochemical Aspects of the Anaerobic Degradation of Dairy Wastewater. *Water Research,* 29 (6), 1549-1554.

Peuravuori, J.; Koivikko, R. and Pihlaja, K. **(2002)**. Characterization, Differentiation and Classification of Aquatic Humic Matter Separated With Different Sorbents: Synchronous Scanning Fluorescence Spectroscopy. *Water Res,* 36 (18), 4552-4562.

Ramalho, R.S. **(1996)**. *Tratamiento de Aguas Residuales*. Edición revisada, *Editorial Reverté*, S.A., Barcelona, España.

Renou, S.; Poulain, S.; Givaudan, J.G. and Moulin, P. **(2008)**. Treatment Process Adapted to stabilized Leachates: Lime Precipitation–Prefiltration–Reverse Osmosis. *Journal of Membrane Science*, 313, 9–22.

Rivas, F.J.; Beltrán F.; Carvalho, F.; Gimeno, O. and Frades, J. **(2005)**. Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation. *Ind Eng Chem Res,* 44 (8), 2871-2878.

Rivas, J.; Prazeres, A.R. and Carvalho, F. **(2011)**. Aerobic Biodegradation of Pre-Coagulated Cheese Whey Wastewater. *J Agr Food Chem,* 59 (6), 2511-2517.

Rivas,J.; Prazeres A.R.; Carvalho, F. and Beltrán, F. **(2010).** Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation. *J Agr Food Chem,* 58 (13), 7871–7877.

Semerjian, I. and Ayoub, G.M. **(2003)**. High-pH–Magnesium Coagulation–Flocculation in Wastewater Treatment. *Advances in Environmental Research,* 7, 389-403.

Teles, F.F.; young, C.K. and Stull, J.W. **(1978)**. A Method for Rapid Determination of Lactose. *J Dairy Sci*, 61 (4), 506-508.

Yang, K.; Yu, Y. and Hwang, S. **(2003)**. Selective Optimization in Thermophilic Acidogenesis of Cheese-Whey Wastewater to Acetic and butyric Acids: Partial Acidification and Methanation". *Water Res, 37 (10), 2467-247*

Acknowledgements

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN - POPH.

Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes

Carvalho, F.[a] ; Prazeres, A.[a,b]; Rivas, J.[b]

[a]Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[b]Departamento de Ingeniería Química y Química Física, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.

INTRODUCTION

In the process of making cheese the washing water of storage tanks and pipelines, generates an effluent called cheese whey wastewater (CWW).This effluent generally also contains cheese whey (CW), second cheese whey (SCW) and washing water.

Figure 1. Raw CWW From Queijaria Guilherme

Coagulation /Flocculation pH Adjustment

NaOH | $Ca(OH)_2$

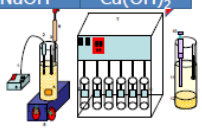


Fig. 2. *Influence of the Alkali agents in organic matter removal*

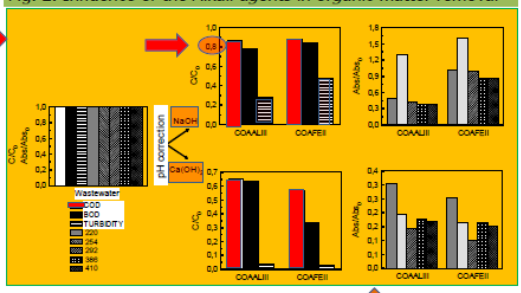
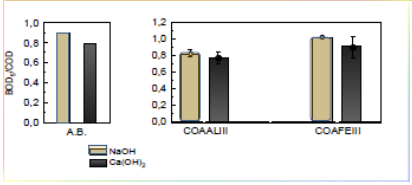


Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese

Parameter	Units	Average value
pH	-	4,23±0,01
Redox Potential	mV	5,8±169,1
Temperature	º C	12±1
Conductivity	mS/cm	12,39±1,11
COD	mg O_2/L	1349±4270
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	11686±962
BOD_5 at no modified pH	mg O_2/L	6342±2351
BOD_{20} at no modified pH	mg O_2/L	952±4692
BOD_5/COD at pH 7,0	-	1,05±1,16
BOD_5/COD	-	0,38±0,05
Turbidity	NTU	1557±219
Total solids	mg/L	7910±613
Total suspended solids	mg/L	3317±1269
Total dissolved solids	mg/L	4729±264
Chloride	mg/L	2501±248
Oil and fats	mg/L	2489±711
Kjeldahl nitrogen	mg/L N-Kj	323,7±18,4
Ammonium nitrogen	mg/L N-NH_3	62,9±7,3
Phosphorus	mg P/L	6,9±0,3
Total Protein	µg/L	943±6
Lactose	mg/L	180±3

Table 2. Influence of the alkali agents in the conductivity, sludge volume and reagent consumption



The organic matter removal is higher when the alkali agent applied was $Ca(OH)_2$

The supernatants obtained with $Ca(OH)_2$ are more clarified, with less turbidity and organic matter, but with smaller biodegradability

Table 3. Influence of the alkali agents in the biodegradability of supernatant

Parameter	Units	NaOH	$Ca(OH)_2$	NaOH	$Ca(OH)_2$
Supernatants Conductivity	(mS/cm)	13,55±0,05	16,94±0,24	13,94±0,36	17,14±0,21
Sludge volume	(mL/L)	65±7,57	87±7,64	113±23,68	130±0,00
Mass of alkali agent	(g/L)	1,82	4,10±0,26	1,73	3,07±0,06

The $FeSO_4$ produces lower sludge volume, independently of the substance utilized.

CONCLUSIONS

The alkali agents in the coagulation – flocculation process influence the organic load removal and the supernatant's biodegradability. The amount of sludge is also influenced by the alkali agent and is higher for the maximum removal organic load, with $FeSO_4$+lime. These processes are favoured at high pH, because at this pH the proteins are negatively charged favouring coagulation.

Acknowledgements:The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN - POPH. IPBEJA

4.2. Precipitação + degradação biológica aeróbia

ARTIGO 4. *Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater*

COMUNICAÇÃO 3. *Reciclagem de fósforo e matéria orgânica por precipitação química de águas residuais industriais para posterior valorização agrícola*

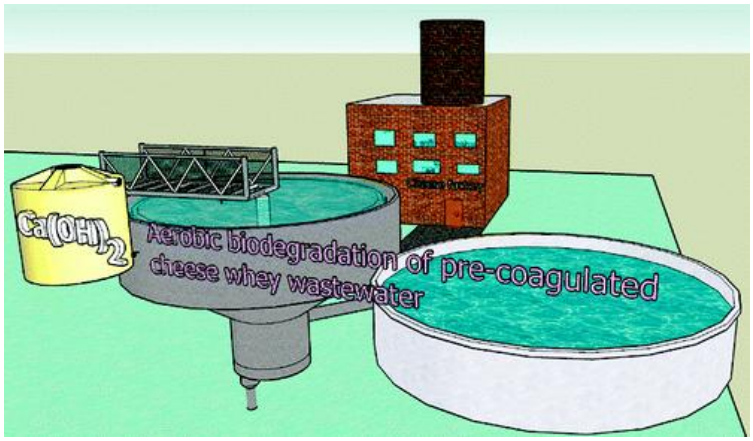
COMUNICAÇÃO 4. *Obtenção de correctivos orgânicos enriquecidos em nutrientes no tratamento físico-químico de vinhaça e água residual de queijo*

COMUNICAÇÃO 5. *Cheese whey wastewater treatment by acidic precipitation*

COMUNICAÇÃO 6. *Tratamento físico-químico de vinhaça por precipitação química ácida*

4.2.1. Resumo

Os processos de coagulação-floculação e precipitação constituem alternativas economicamente viáveis e de fácil aplicabilidade para pequenas e médias fábricas produtoras de queijo, respondendo de forma eficiente às variações de carga, composição e temperatura. Adicionalmente, apresentam vantagens, quer ao nível de equipamentos e bombas pela redução do conteúdo em sólidos, quer ao nível da redução da matéria orgânica não biodegradável ou recalcitrante, com produção de um efluente mais suscetível à biodegradação. Assim, este grupo de estudos apresentou como objetivo a aplicação de precipitação química básica sódica, básica cálcica e ácida. Com consequente degradação biológica aeróbia dos sobrenadantes obtidos por precipitação básica sódica, precipitação básica cálcica e coagulação com $FeCl_3$. Desta forma, o estudo iniciou com o desenvolvimento de processo de tratamento por precipitação química básica (***Artigo 4***), por aplicação de precipitante até à obtenção de valores de pH no intervalo compreendido entre 11,0 – 12,5 para a precipitação básica sódica (adição de NaOH) e 10,5 – 13,0 para a precipitação básica cálcica (adição de $Ca(OH)_2$). A seleção de pH ótimo foi determinada com valor de 11,0 e 11,5 para a adição de NaOH e $Ca(OH)_2$, respetivamente, com eficiências de remoção de CQO e CBO_5 de aproximadamente 50%. O processo com adição de $Ca(OH)_2$ constitui o processo mais eficiente na remoção de lactose (76,1%), proteínas (93,5%), fósforo (96,5%), turvação (99,5%) e azoto (55,0%), comparativamente ao processo com adição de NaOH e $FeCl_3$.



O processo com $Ca(OH)_2$ apresentou sedimentação por zonas, enquanto o processo com NaOH apresentou sedimentação floculenta. A elevada biodegradabilidade dos sobrenadantes obtidos nos seguintes processos: $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$ permitiu a aplicação de degradação biológica aeróbia com diferentes relações: concentração inicial de substrato/microrganismos, com estudo da cinética de biodegradação para as diferentes opções por aplicação do modelo de Dang e colaboradores. A biodegradação da ARIQ bruta permitiu a redução de CQO e CBO_5 no intervalo entre 90 – 95% para um intervalo de tempo entre 150 – 225 horas, de acordo com as condições de funcionamento. Adicionalmente, verificou-se uma eliminação rápida de turvação (98 – 99%). A degradação biológica dos sobrenadantes provenientes dos processos com $FeCl_3$ e $Ca(OH)_2$ permitiu aumentar a velocidade de degradação de CQO de 4 – 5 vezes em comparação com a degradação biológica de ARIQ bruta. Simultaneamente, o coeficiente de rendimento heterotrófico diminuiu nos efluentes pré-tratados, o que envolve uma remoção mais rápida de CQO e uma menor produção de lama. Assim, obteve-se uma eliminação elevada de CQO para intervalos de tempo de 40 – 70 horas para o sobrenadante do processo com $FeCl_3$ e 30 – 100 horas para o sobrenadante do processo com $Ca(OH)_2$ (ver Figura 40), dependendo das condições de funcionamento. De forma semelhante, aproximadamente 96% de CQO foi reduzida no sobrenadante do processo com NaOH num tempo de retenção hidráulica de 48 horas.

As lamas biológicas obtidas apresentam elevada sedimentabilidade com redução dos sólidos em cerca de 80% quando se utilizou concentrações baixas de microrganismos. Contrariamente, o aumento da concentração de microrganismos para valores de 5 – 6 g L^{-1} levou à redução da taxa de separação sólido – líquido e ao aumento do tempo de sedimentação (300 – 500 minutos) para obter redução de cerca de 50% de sólidos. A área mínima de clarificação após degradação biológica (com concentração inicial de microrganismos baixa) foi determinada através do método de Coe-Clevenger, obtendo-se um valor de 5 e 12 m^2 para a água residual pré-tratada com $Ca(OH)_2$ e $FeCl_3$, respetivamente.

Figura 40. *Lama e sobrenadante provenientes da sequência: precipitação básica com $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia.*

A caracterização das lamas obtidas no processo com $Ca(OH)_2$ (ver Figura 41) e no processo com NaOH foram estudas na ***Comunicação 3*** e na ***Comunicação 4***, respetivamente. Assim, as lamas obtidas apresentam características alcalinas e alto valor de salinidade devido ao conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. O pH elevado demonstra estabilidade e a possibilidade de utilização como corretivo orgânico de acidez em solos e/ou com carência de cálcio e magnésio. A remoção de fósforo no processo com adição de $Ca(OH)_2$ permite a obtenção de lamas com conteúdo em fósforo, aproximadamente 11 vezes, superior ao valor obtido em lamas residuais urbanas.

As lamas obtidas no processo com NaOH (***Comunicação 4*****)** em ARIQ foram comparadas com a aplicação de NaOH em águas residuais provenientes da indústria do etanol (vinhaça). Desta forma, o volume de lamas obtido no tratamento de ARIQ foi aproximadamente 5 vezes inferior ao obtido no tratamento de vinhaça. Além disso, as lamas obtidas no tratamento com NaOH em ARIQ apresentaram um conteúdo de 512; 5,8 e 11,2 g kg^{-1} de matéria orgânica, fósforo e azoto, respetivamente.

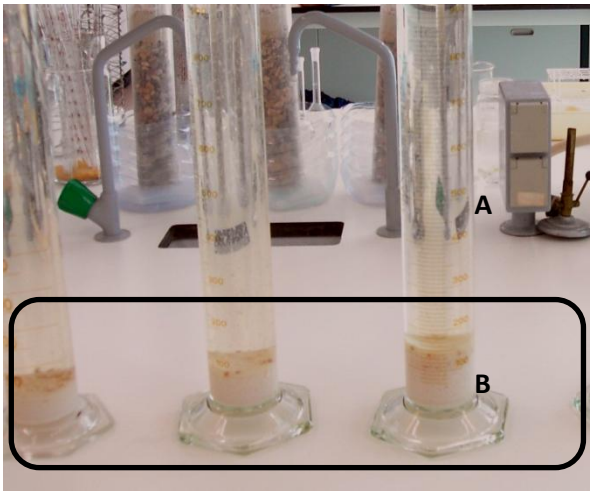


Figura 41. *Subprodutos obtidos na precipitação química com $Ca(OH)_2$ de ARIQ. A – Sobrenadante; B – Lamas.*

A aplicação de condições ácidas (***Comunicação 5***) no intervalo de pH = 1 – 3, por adição de H_2SO_4, à ARIQ permitiu a formação de um precipitado branco com sedimentação floculenta. A remoção de matéria orgânica máxima foi alcançada nas condições extremas aplicadas (pH =

1,0), obtendo-se uma eficiência de eliminação de 21 e 41% para a CQO e CBO_5, respetivamente. Neste caso, não se obteve uma clarificação eficiente do efluente como no caso dos processos de precipitação básica e coagulação-floculação, sendo a eliminação de turvação de apenas 12%. De forma similar, os conteúdos de fósforo e azoto removidos foram de apenas 18% e as absorvâncias avaliadas registaram uma redução no intervalo de 33 – 54%. A comparação da precipitação ácida em ARIQ e vinhaça também foi avaliada (***Comunicação 6***), verificando-se uma eficiência de remoção de CQO cerca de duas vezes superior em ARIQ. A redução de azoto também foi superior em ARIQ.

JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY

ARTICLE

pubs.acs.org/JAFC

Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater

Javier Rivas,*,† Ana R. Prazeres,§ and Fatima Carvalho§

†Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain

§Escola Superior Agraria of Beja, Rua Pedro Soares, 7801-902 Beja, Portugal

ABSTRACT: Prior to the application of an aerobic biological process, cheese whey wastewater has been pretreated by means of a precipitation stage by adding either NaOH or $CaOH_2$. Both precipitating agents reduce roughly 50% of the raw wastewater chemical oxygen demand (COD). The sludge generated in the prestage shows acceptable settling properties, although solids from the $CaOH_2$-treated effluent are better separated from the liquid bulk than those formed in NaOH-processed wastewater. In both situations, the presedimentation stage renders a supernatant more prone to biodegradation than the untreated effluent. The previous statement is corroborated by the determination of some biological kinetic parameters. Under the operating conditions used in this work, sludge generation after the biological process is reduced to a minimum. The sludge generated shows good settling properties, especially for those experiments in which $CaOH_2$ has previously been added.

KEYWORDS: cheese whey wastewater, pretreatment, dairy effluents, sedimentation, aerobic biodegradation

INTRODUCTION

Within the food industry, the dairy industry is one of the major contributors to wastewater generation in terms of both organic load value and effluent volume.[1−3] Dairy wastewater consists mainly of raw materials lost during handling and processing and cleaning materials carried into the processing water. The highly variable nature of dairy wastewaters in terms of volume, pH, and organic and suspended solids contents makes the choice of an effective wastewater treatment regimen difficult. Without proper treatment, this wastewater can pose potential environmental hazards. As regulations become more stringent and surcharges to dispose of dairy wastewater become more expensive, selected treatment should meet the required demands and reduce both costs. Broadly speaking, dairy wastewater composition involves a substantial concentration of fat, milk, protein (mainly casein), lactose, lactic acid, minerals, detergents, and sanitizers.[4]

With increasing social awareness about the environment, the dairy industry is forced to treat its effluents effectively and efficiently before disposal into the public drainage. The challenge is to find cost-efficient and environmentally sustainable approaches to water reuse, byproduct disposal, and waste management.

Biological processes are normally recommended to deal with this type of effluent.[5−7] Thus, dairy ponds use anaerobic treatment as a means of treating the wastewater. Anaerobic conditions are obvious from the continuous amount of gas bubbles off-gassing from the pond surface. However, this process tends to cause odors, which can be a source of complaints. Additionally, odor-generating ponds are prime spots for mosquitoes to live and grow, causing a further nuisance. The conversion of the dairy pond from an anaerobic system to an aerobic process creates a completely different environment. The use of surface aerators forces air below the water surface to add oxygen and mix the wastewater and settled sludge. The added oxygen creates a bacteria-friendly environment; therefore, the time involved in solids degradation is greatly reduced. Aerobic systems can be an alternative to small−medium factories where energy demand is not an important drawback commonly associated with aerobic biodegradation processes.

Despite the significant biodegradability of dairy effluents, high detention times are normally required in aerobic processes.[8]

Physicochemical pretreatment is envisaged as an important stage for wastewater containing particles or debris that could damage downstream pumps or equipment. Pretreatment can also reduce the concentration of nonbiodegradable and/or biorecalcitrant chemical oxygen demand (COD), rendering, therefore, an effluent more susceptible to biotreatment.[9,10]

A survey of some scientific databases reveals that most works dealing with cheese wastewater are focused on biodegradation stages with no integration with supplementary steps. Improvement of the biological process is an attractive option in small and medium cheese-manufacturing industries where biological ponds are size limited. Use of more effective and economic coagulant reagents (as is the case of $Ca(OH)_2$) as an alternative to the conventional ferric or aluminum salts is one of the targets of this study. Thus, this work is aimed at establishing the influence of an alkaline pretreatment on the aerobic biodegradation of a whey wastewater from the production of Serpa cheese. In this sense, a simplistic modeling of the biodegradation process is used for comparison purposes.

MATERIALS AND METHODS

Cheese Whey Wastewater (CWW). CWW was collected from a small industry located in the Alentejo region of Portugal. This small plant produces the so-called "Serpa cheese" typical of this area in southern Portugal. Wastewater was characterized and immediately frozen to avoid biological activity. The main properties of this effluent

Received: November 3, 2010
Revised: February 2, 2011
Accepted: February 6, 2011
Published: February 24, 2011

ACS Publications © 2011 American Chemical Society

Journal of Agricultural and Food Chemistry ARTICLE

Table 1. Average Parameter Removal (Duplicated Experiments) after Treatment of Raw Whey Wastewater with $FeCl_3$ ($FeCl_3$-PTted), NaOH (NaOH-PTed), or $CaOH_2$ ($CaOH_2$-PTted)

parameter	raw WW	NaOH-PTed (% removal)	$CaOH_2$-PTted (% removal)	$FeCl_3$-PTted[a] (% removal)
COD (mg L^{-1})	18500 ± 1400	50.0	46.6	32.1
BOD (mg L^{-1})	14800 ± 1500	46.0	54.8	23.4
turbidity (NTU)	1331 ± 219	79.6	76.0	72.1
total solids (mg L^{-1})	7650 ± 600	−43.0	−46.0	21.7
absorbance 220 nm[b]	0.878 ± 0.105	70.0	48.9	35.2
absorbance 254 nm[b]	0.334 ± 0.045	70.0	90.1	41.6
chloride (mg L^{-1})	2407 ± 248	7.9	0.5	−12.5
nitrogen (mg L^{-1})	337.7 ± 18.4	34.4	55.0	19.6
N-NH_3 (mg L^{-1})	56.4 ± 7.3	33.9	0.0	0.0
phosphorus (mg L^{-1})	6.6 ± 0.3	45.9	96.5	0.0
proteins (μg L^{-1})	943 ± 6	00.0	93.5	6.4
lactose (mg L^{-1})	180 ± 3	34.4	76.1	0.0

[a] From ref 4. [b] After 1:50 dilution with ultrapure water.

are displayed in Table 1. A detailed description of the effluent can be found elsewhere.[8]

Analytical Procedures. COD was monitored by the absorbance of the sample after dichromate digestion at 150 °C for 2 h in the presence of silver and mercury sulfates. Biological oxygen demand (BOD) was obtained by a respirometric method (WTW OxiTop) under controlled conditions of temperature, agitation, and light absence. Microorganisms were taken from a municipal wastewater treatment plant and acclimated to the effluent. Turbidity was measured by a WTW Turb550 turbidimeter. Solids were analyzed after filtration of a determined volume of sample. Total suspended solids (TSS) were obtained from the residue in the filtration paper (Whatman 934-AH), whereas total dissolved solids were calculated after evaporation of the filtrate. Absorbance at different wavelengths was measured in an Ultrospec 2100pro spectrophotometer. Both pH and redox potential were monitored in a WTW InoLab apparatus (pH electrode SenTix 41 and redox electrode SenTix RP). Conductivity was obtained in a JENWAY 4510 conductivity meter. Total phosphor was quantified by the absorbance of the sample after reaction of orthophosphates and a solution of vanadate−molybdate. Oil and fats were determined after extraction by means of a Soxhlet apparatus using petroleum ether as the extracting agent. Chlorides were titrated with silver nitrate in the presence of potassium chromate. Lactose was analyzed by means of the Tell reagent. Total proteins were monitored by using Lowry's method. This method is based on the blue coloration of a complex formed in the reaction of Folin's reagent and proteins in alkaline conditions and in the presence of copper as catalyst. Ammonium and Kjedahl nitrogen were quantified by following the standard methods. References of the different analytical procedures can be found elsewhere.[8]

Reagents and Procedure. Sedimentation experiments were carried out in a Jar Test apparatus (Olabo ISCO) equipped with six-speed regulated stirrers. Runs were completed in 0.4 L beakers under initial fast agitation (150 rpm) for 2 min and further slow agitation (20 rpm) for 20 min.

Sedimentability tests were conducted in a normalized 1 L glass probet 34 cm high. Some runs were also conducted in a 13 L column (150 cm high, 10 cm diameter) equipped with several sampling ports located at different positions on the column.

Aerobic biodegradation experiments were conducted in a 2 L glass reactor continuously oxygenated by an air flow stream. Microorganisms were taken from a municipal wastewater plant and acclimated to the effluent for 5 days.

Chemicals used in this study were acquired from Aldrich and used as received.

RESULTS AND DISCUSSION

Alkaline Pretreatment. *NaOH Addition.* NaOH was added to raw whey wastewater to achieve a precipitation pH value in the range of 11−12.5. In this narrow pH range no significant differences were observed. Accordingly, for economic reasons (lower NaOH requirements), replicas of experiments were conducted at the lowest tested pH of 11. Table 1 shows the removal efficiencies obtained for different parameters in comparison to values determined in the raw whey wastewater.

As inferred from this table, with some exceptions, removal efficiencies are higher than those reported in a previous work[8] by using $FeCl_3$ as precipitating agent ($FeCl_3$-PTted WW). $FeCl_3$ pretreatment has also been shown to adequately render the raw whey wastewater more biodegradable. Another point to highlight is that both COD and BOD are similarly removed after the precipitation stage, so the biodegradability index, measured as the ratio BOD/COD, remains sufficiently high to apply a post biological stage.

With regard to the solid separation step, when NaOH was used as precipitating agent, the sedimentation was flocculent; that is, no clear distinction is observed between the cleared supernatant and the solids. The profiles of solid concentration versus time for different heights in a cylindrical column (30 cm diameter × 150 cm height) are shown in Figure 1. Solids at the top of the column are continuously removed throughout the whole process. In contrast, solids start to accumulate in those zones located at the column bottom until a maximum in concentration is achieved; thereafter, the sedimentation velocity is faster than the accumulation rate. In any case, it seems that solid sedimentation properties must be enhanced. Thus, the addition of flocculants can be suggested.

$Ca(OH)_2$ Addition. $CaOH_2$ was added in the pH interval from 10.5 to 13.0, and again no significant differences were found for runs conducted at different initial pH values. Once more, Table 1 shows an acceptable performance of the coagulation process with values comparable to the other two precipitating agents shown in the table. However, settling properties of the sludge formed are significantly better than those experienced when $FeCl_3$ or NaOH was added to raw wastewater. Zone settling type sedimentation was obtained for $CaOH_2$-PTted effluents (Figure 1).

A rough estimation of the reagent needs associated with the previous processes indicates that 2.7 g of NaOH is needed to shift

the pH of 1 L of raw wastewater to 11.0. Additionally, $CaOH_2$ requirements are located in the range of 3.8−5.0 g L^{-1} depending on initial pH. By taking into consideration that $FeCl_3$ price doubles the lime price,[11] the use of $CaOH_2$ is recommended as a pretreatment stage.

Aerobic Biodegradation. *Kinetics of the Aerobic Biodegradation.* Aerobic biodegradation experiments of raw and pretreated effluents were carried out at different initial substrate/biomass ratios. For comparison purposes, some additional biodegradation experiments were also carried out by using $FeCl_3$-pretreated wastewater ($FeCl_3$-PTted).

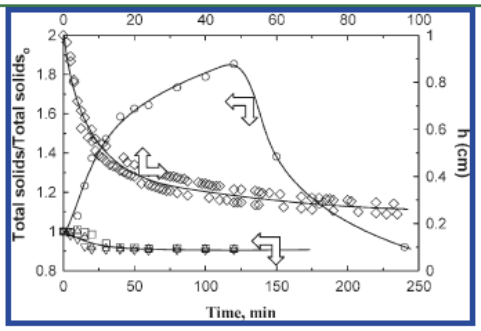


Figure 1. Settling characteristics of solids precipitated after NaOH or $CaOH_2$ addition to raw whey wastewater: normalized solids concentration in a column at different heights (NaOH addition) (○, −140 cm; □, −120 cm; △, −40 cm; ▽, −20 cm). Solid−liquid interface height (h) when $CaOH_2$ is added is represented by ◇.

Figure 2 shows the results obtained when raw wastewater was treated in an aerobic batch process. As observed from this figure, COD and BOD follow similar trends, indicating the biodegradable nature of the raw wastewater. Both parameters (COD and BOD) seem to linearly decrease until a roughly 90−95% removal is obtained. Thereafter, the biodegradation process comes to a halt. Accumulation of nonbiodegradable material is likely to occur at the end of the reaction period. Another point to highlight is the rapid and efficient elimination of turbidity with reductions close to 98−99% when the process is finished.

Depending on the operating conditions, COD accumulation is experienced after approximately 150−200 min from the start of the biodegradation. In no case was total COD elimination attained. Consequently, the concept of residual COD was used in assessing the biological treatability of this effluent.[12] According to the model proposed by Orhon and co-workers,[12] initially, substrate (measured as COD) can be catalogued as readily biodegradable (COD_B) and biorecalcitrant or inert (COD_I) to the microbial community. The latter is not removed in the process and bypasses the treatment system. Additionally, part of the remaining COD at the end of the experiments can be generated in the course of the microbial growth and decay stages (COD_M). Accordingly, the final effluent can be constituted by three COD fractions:

$$COD_{total} = COD_B + COD_I + COD_M \quad (1)$$

The different COD fractions are not distinguished in the COD analytical procedure. Usually, COD_B is completely removed in the biodegradation process, whereas the remaining COD

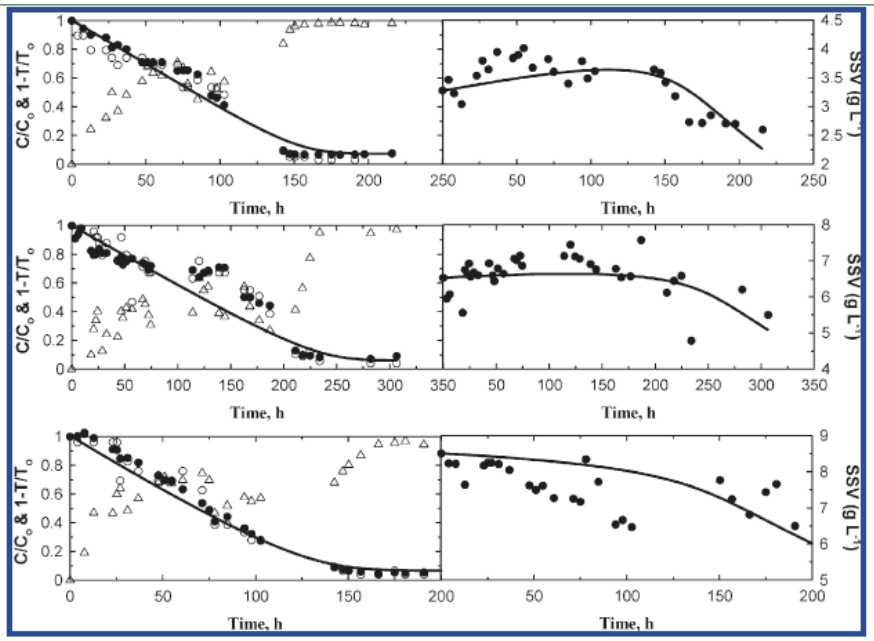


Figure 2. Aerobic biodegradation of raw whey wastewater. Experimental conditions at T = 290 K and pH 7.5, COD (mg L^{-1}), BOD (mg L^{-1}), turbidity (NTU), and X_{A0} (mg L^{-1}): (top) 11358, 9700, 658, and 3280; (middle) 13150, 12700, 575, and 6528; (bottom) 8983, 7500, 342, and 8510, respectively. Symbols: ●, COD (X_A in right-hand figures); ○, BOD; △, turbidity (T) removal ($1 - T/T_0$). Lines = model calculations.

Journal of Agricultural and Food Chemistry ARTICLE

Table 2. Kinetic Parameters for the Aerobic Biotreatment of Cheese Whey Wastewater

wastewater	μ	Y_H	K_S	Y_M	b
raw	0.004 ± 0.001	0.440 ± 0.01	800 ± 40	0.065 ± 0.005	0.005 ± 0.002
$FeCl_3$-PTted	0.015 ± 0.002	0.25 ± 0.05	800 ± 50	0.040 ± 0.005	0.005 ± 0.001
$CaOH_2$-PTted	0.019 ± 0.003	0.35 ± 0.05	820 ± 80	0.040 ± 0.005	0.005 ± 0.001
NaOH-PTted	0.02 ± 0.002	0.25 ± 0.05	800 ± 60	0.040 ± 0.005	0.008 ± 0.001

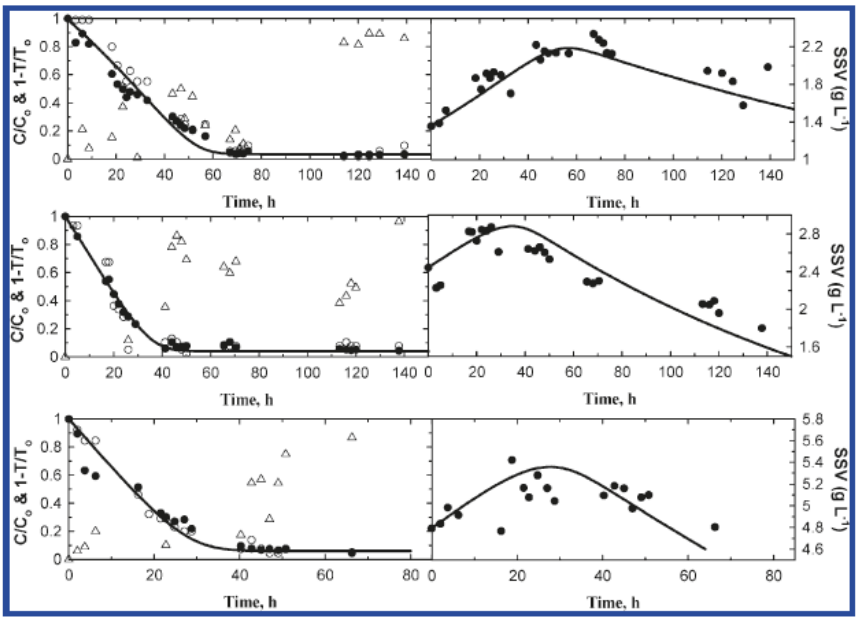


Figure 3. Aerobic biodegradation of $FeCl_3$-PTted wastewater. Experimental conditions at T = 290 K and pH 7.5, COD (mg L^{-1}), BOD (mg L^{-1}), turbidity (NTU), and X_{A0} (mg L^{-1}): (top) 6420, 4700, 31.2, and 1360; (middle) 4840, 3640, 91.8, and 2450; (bottom) 4775, 3700, 52.9, and 4790, respectively. Symbols: ●, COD (X_A in right-hand figures); ○, BOD; △, turbidity (T) removal ($1 - T/T_0$). Lines = model calculations.

accounts for the sum of $COD_I + COD_M$. In this study, given the high biodegradability of the raw effluent and on the basis of data reported for similar effluents,[12] COD_I was considered to be absent in the raw wastewater. Thus, the calculation of biodegradation kinetic parameters was accomplished by considering the model of Dang and co-workers[13]

$$\frac{d(COD_B)}{dt} = -\frac{\mu}{Y_H}\frac{COD_B}{K_S + COD_B}X_A \quad (2)$$

$$\frac{d(COD_M)}{dt} = Y_M\frac{\mu}{Y_H}\frac{COD_B}{K_S + COD_B}X_A \quad (3)$$

$$\frac{d(X_A)}{dt} = \mu\frac{COD_B}{K_S + COD_B}X_A - b \times X_A \quad (4)$$

where μ is the maximum specific growth rate (h^{-1}), Y_H is the yield coefficient for heterotrophic bacteria, K_S is the half-saturation constant for growth (mg L^{-1}), X_A is the active biomass concentration (measured as volatile suspended solids), Y_M is the soluble microbial product concentration coefficient, and b is the specific endogenous respiration rate (h^{-1}).

Differential eqs 2−4 were numerically solved and the unknown parameters adjusted to fit experimental and calculated results. Obviously, the number of unknown constants is too high, and estimated parameters strongly depend on the initial guess in the optimization procedure. Consequently, common literature values were initially used in the fitting process. Figure 2 shows an acceptable modeling of COD and X_A by using the parameters listed in Table 2.

Additionally, for comparison purposes, Figures 3 and 4 display the results obtained when whey wastewater was first pretreated with $FeCl_3$ ($FeCl_3$-PTted) or $CaOH_2$ ($CaOH_2$-PTted).

From Figures 2−4 it is inferred that $FeCl_3$-PTted and $CaOH_2$-PTted wastewaters contain a COD more prone to biodegradation than COD from untreated effluents. In any case, given the differences in operating conditions, the previous statement could be corroborated by direct comparison of biological kinetic parameters (Table 2). Thus, the value of μ, directly related to the COD degradation rate, is 4−5 times higher when pretreated wastewater is bioprocessed in comparison to the untreated effluent. Moreover, Y_H, the yield coefficient for heterotrophic bacteria, also decreases in value for pretreated wastewaters. This involves a faster COD removal and a lower sludge production. The influence of these two parameters (μ and Y_H) is illustrated in

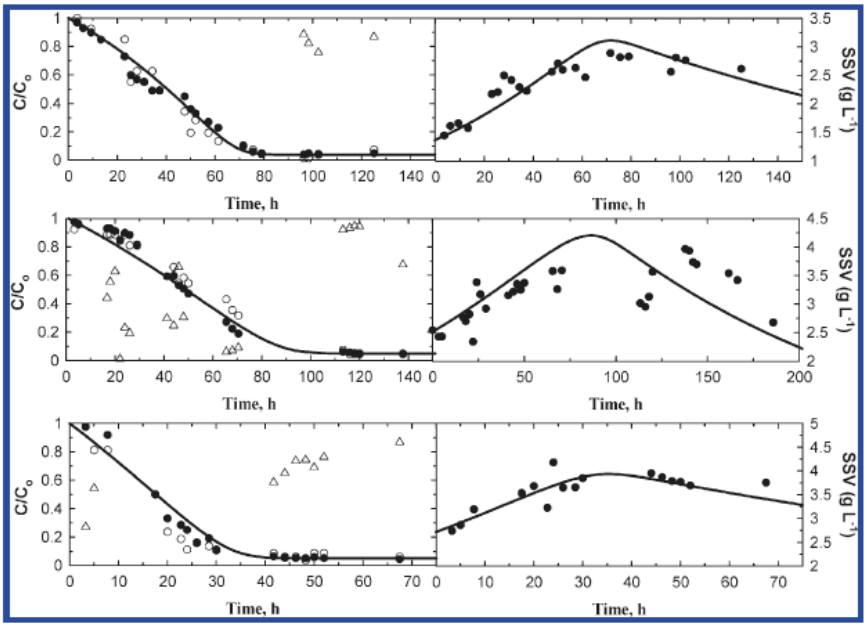


Figure 4. Aerobic biodegradation of $CaOH_2$-PTted wastewater. Experimental conditions at T = 290 K and pH 7.5, COD (mg L^{-1}), BOD (mg L^{-1}), turbidity (NTU), and X_{A0} (mg L^{-1}): (top) 8733, 6700, 14.8, and 1362; (middle) 9088, 7500, 90.2, and 2546; (bottom) 5400, 4500, 27.1, and 2714, respectively. Symbols: ●, COD (X_A in right-hand figures); ○, BOD; △, turbidity (T) removal ($1 - T/T_0$). Lines = model calculations.

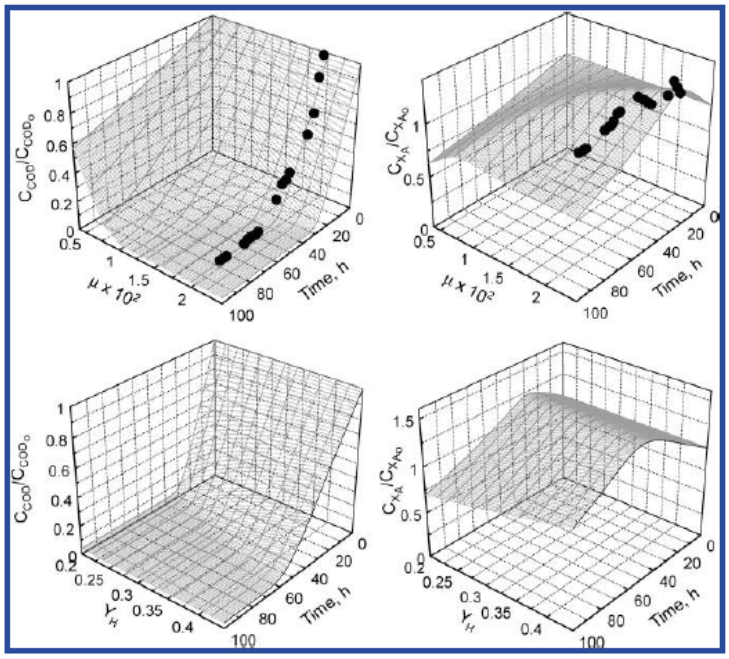


Figure 5. Aerobic biodegradation of wastewater. Influence of μ and Y_H on process modeling (other parameters: K_S = 800, Y_P = 0.04, and b = 0.008). Experimental conditions: COD, 6430 mg L^{-1}, X_{A0}, 2580 mg L^{-1}. Symbols: ●, experimental data for NaOH-PTted wastewater.

Figure 5. Also, the experimental points of a NaOH-PTted run are given in the same figure. As inferred from Figure 5, μ exerts a significant influence on the COD removal rate. Hence, under identical operating conditions (given in Figure 5 caption) and

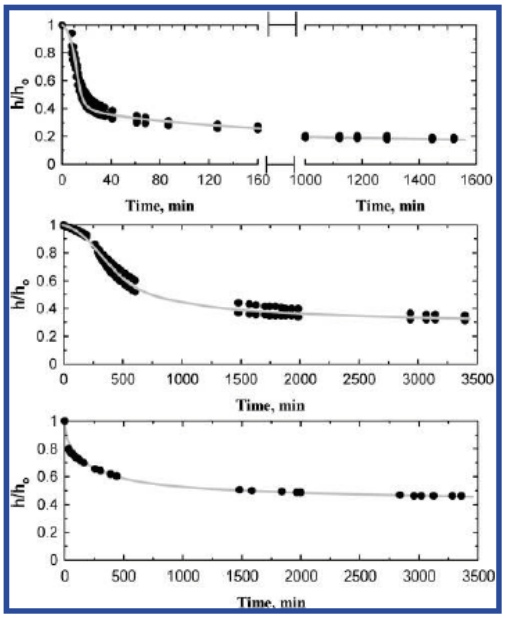


Figure 6. Solids sedimentation test after aerobic biodegradation of raw whey wastewater. X_{A0} concentration before the biological treatment: 3.23 g L^{-1} (top), 6.53 g L^{-1} (middle), 8.51 g L^{-1} (bottom).

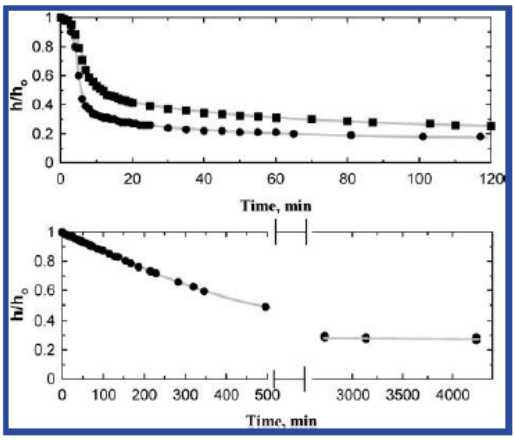


Figure 7. Solids sedimentation test after the aerobic biodegradation of $FeCl_3$-PTted whey wastewater. X_{A0} concentration before the biological treatment: 1.36 g L^{-1} (top, circle symbols), 2.45 g L^{-1} (top, square symbols), 4.79 g L^{-1} (bottom).

similar values for the rest of the kinetic parameters, an increase of μ from 0.004 to 0.02 involves a decrease in the COD half-life from 125 to 17.5 min.

A comparison of the kinetic parameter values obtained in this study and those reported by Orhon and co-workers[12] for a similar effluent reveals a lower μ (bibliographic value of 0.13 h^{-1}), higher K_S (bibliographic value of 100 mg L^{-1}), and comparable values for the rest of the parameters.

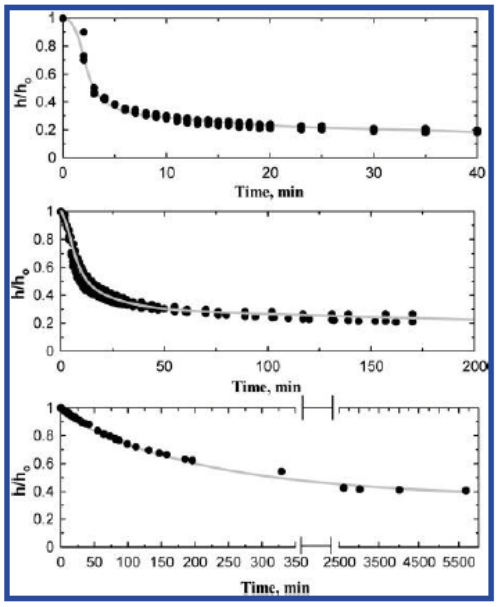


Figure 8. Solids sedimentation test after the aerobic biodegradation of $CaOH_2$-PTted whey wastewater. X_{A0} concentration before the biological treatment: 1.36 g L^{-1} (top), 2.55 g L^{-1} (middle), 6.50 g L^{-1} (bottom).

Settling Characteristics of the Biosludge. Another important aspect to take into account in an activated sludge process is the settling capacity of microorganisms. Figures 6−8 show the solids interface profile for experiments conducted at different initial biomass concentration. As observed from these figures, no significant differences are observed in the sedimentability tests regardless of the wastewater processed (raw or pretreated). However, an unacceptable deterioration of the liquid−solid separation rate and extent is experienced when high concentrations of solids are initially present. Thus, values of roughly 80% of solids are removed in pretreated wastewaters when the lowest microorganism concentrations were used; however, increasing the initial amount of biosolids to values in the range of 5−6 g L^{-1} involves an increase in time in the interval of 300−500 min to achieve a poor 50% solids removal. Moreover, extended times do not significantly improve solids separation, experiencing final removal efficiencies in the proximity of 60−70%. According to these results the addition of a low amount of microorganisms is recommended.

Some preliminary sedimentation tank design calculations can be carried out by considering the most favorable cases (lowest initial X_A concentration) after the biological processing of pretreated wastewaters. Thus, the method of Coe−Clevenger was adopted for that purpose (see ref [8] for details). In the case of $FeCl_3$-PTted wastewater, if the initial X_A concentration is 1.36 g L^{-1} and the sludge from the sedimentation tank is concentrated 3.3 times (around 4.5 g L^{-1}), the minimum clarifier area needed for a small plant (wastewater flow rate of 100 m^3 day^{-1}) would be approximately 12 m^2. If the same analysis is completed with the $CaOH_2$-PTted effluent, the area necessitated is reduced to roughly 5 m^2.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author
*E-mail: fjrivas@unex.es.. Fax: 0034 924 289385. Phone: 0034 924 289300-6951.

Funding Sources
We appreciate the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência Tecnologia e Ensino superior (Portugal).

REFERENCES

(1) Kushwaha, J. P.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *76*, 198–205.
(2) Baskaran, K.; Palmowski, L. M.; Watson, B. M. Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry. *Water Sci. Technol.* **2003**, *3* (3), 85–91.
(3) Smith, B. M.; Ross, C. C.; Walsh, J. L. Food-processing wastes. *Water Environ. Res.* **2004**, *76* (6), 1589–1650.
(4) Vourch, M.; Balannec, B.; Chaufer, B.; Dorange, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination* **2005**, *172* (3), 245–256.
(5) Demirel, B.; Yenigun, O.; Onay, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.* **2005**, *40* (8), 2583–2595.
(6) Paleia, M.; Ifrim, G.; Barbu, M.; Bahrim, G.; Caraman, S. Strategies for the aerobic biological treatment of the dairy wastewaters in controlled conditions. *Environ. Eng. Manag. J.* **2010**, *9* (3), 399–405.
(7) Cokgör, E. U.; Sözen, S.; Insel, G.; Orhon, D. Respirometric evaluation of biodegradation characteristics of dairy wastewater for organic carbon removal. *Environ. Technol.* **2009**, *30* (11), 1169–1176.
(8) Rivas, J.; Prazeres, A. R.; Carvalho, F.; Beltrán, F. Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation−flocculation and aerobic biodegradation. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58* (13), 7871–7877.
(9) Kushwaha, J. P.; Chandra Srivastava, V.; Mall, I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants. Parametric and disposal studies. *Water Res.* **2010**, *44* (20), 5867–5874.
(10) Dabhi, Y. M.; Parmar, K. A. Effective use of ferric sulphate and ferric chloride in treatment of dairy industry wastewater. *Asian J. Chem.* **2010**, *22* (10), 7615–7620.
(11) http://ed.icheme.org/costchem.html (accessed Oct 2010).
(12) Orhon, D.; Görgün, E.; Germirli, F.; Artan, N. Biological treatability of dairy wastewater. *Water Res.* **1993**, *27*, 625–633.
(13) Dang, J. S.; Harvey, D. M.; Jobbagy, A.; Grady, C. P. L., Jr. Evaluation of biodegradation kinetics with respirometric data. *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* **1989**, *61*, 1711–1721.

VI CONGRESSO IBÉRICO de Agro-Engenharia
5 a 7 de Setembro | 2011
Universidade de Évora | Portugal

Reciclagem de fósforo e matéria orgânica por precipitação química de águas residuais industriais para posterior valorização agrícola

F. Carvalho[a], A. Prazeres[a] , F.J. Rivas [b]

[a]*Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*

[b] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*

Resumo

Após aplicação e optimização da precipitação química com Ca $(OH)_2$ (PQ), tecnologia de fácil aplicabilidade e baixo custo e por isso com possibilidade de aplicação por pequenas e médias empresas, às águas residuais da indústria de queijo (ARIQ), foi possível alcançar em simultâneo dois objectivos:

1. No sobrenadante - remoção de matéria orgânica biodegradável (50-95% CBO5), 95,5% de fósforo, bem como 55% de N-*Kjeldhal* assim como a remoção quase completa da turvação, tornando o efluente num efluente transparente e ainda biodegradável;

2. Nas lamas - obtenção de lamas bastante compactas com 12% de volume, relativamente ao volume inicial de ARIQ. Excelente sedimentabilidade, apresentam sedimentação por zonas com velocidade de sedimentação no intervalo de 2,29-2,74 cm/min. O teor de fósforo (65 g P/kg de lama seca) é aproximadamente 11 vezes superior ao valor obtido em lamas residuais municipais, e apresentam ainda elevados valores de matéria orgânica (139 g/kg). O pH alcalino (12,69) poderá permitir o seu uso na correcção de solos agrícolas, e confere-lhe ainda estabilidade. As elevadas concentrações de sais, nomeadamente, de cálcio e magnésio podem também ser propriedades que as tornam aptas a corrigir solos com carência destes iões.

Palavras chave: lamas; precipitação química; fósforo; matéria orgânica; águas residuais de fabrico de queijo.

Abstract

After application and optimization of chemical precipitation with Ca(OH)2, technology of easy applicability and low cost and so with the possibility to be applied in small and medium industries, to the cheese whey wastewater (CWW) treatment, it was possible to reach two objectives simultaneously:

1. In the supernatant – biodegradable organic matter removal (50-95 % DBO5), 95, 5% phosphorus removal, 55% N-Kjeldhal removal, and the almost complete removal of turbidity, making the effluent transparentand still biodegradable;
2. In the sludge - achievement of fairly compact sludges, with 12% of volume, relatively to the initial volume of CWW. Excellent settling capacity, presenting zone settling type sedimentation, with settling speed of 2, 29 -2, 74 cm /min. The phosphorus content (65 g P/kg in dry sludge) is about 11 times higher to the value obtained in municipal sludge and presents high organic matter values (139 g/kg). The alkaline pH (12, 7) allows its use in farmland correction and imparts it stability. The high salts concentration, namely, Ca and Mg can also be proprieties that allow correcting farmlands that present demand of these ions.

Keywords: sludge; chemistry precipitation, Phosphorus, organic matter; Cheese whey wastewater.

1. Introdução

A reutilização de resíduos orgânicos (lamas de tratamento de águas residuais urbanas, lamas celulósicas, resíduos de matadouro e de agro-indústrias, etc.) tem aumentado exponencialmente, devido ao seu valor agronómico e à sua capacidade para aumentar a qualidade e quantidade de matéria orgânica e nutrientes no solo (Mazzarino *et al*., 1998; Laos *et al*., 2000; Teuber *et al*., 2007), como azoto, fósforo, potássio, cálcio, etc. Além disso, a valorização agrícola deste tipo de resíduos apresenta-se como alternativa ao uso excessivo de fertilizantes químicos comerciais. A utilização de lamas urbanas tornou-se uma prática comum na Europa e nos Estados Unidos por volta de 1800 (Hosetti e Frost, 1995)

As lamas podem ser utilizadas em diferentes estados: líquido, viscoso/espesso ou secas, por isso, devem ser aplicadas pequenas quantidades em intervalos de tempo curtos, de forma a evitar danos nos terrenos de cultivo, alagamento e/ou contaminação das águas subterrâneas. Adicionalmente, as lamas residuais podem conter compostos químicos tóxicos orgânicos e inorgânicos, sendo de maior impacte os metais pesados que podem acumular-se nas camadas superiores do solo (Wagner *et al*.,1990) e os compostos orgânicos persistentes, conhecidos como POPs. Estes poluentes químicos podem entrar na cadeia alimentar, os quais são tóxicos, mutagénicos e/ou carcinogénicos (Nasir e Batarseh, 2008)

A utilização de processos químicos (Donnert e Salecker, 1999, Penetra *et al*.,1999) e/ou biológicos (Stratful *et al*., 1999) para a remoção de fósforo em águas residuais por conversão em uma fracção sólida tem sido considerado como alternativa, não só para evitar a eutrofização, mas também, para o seu uso posterior como fertilizante (Bashan e Bashan, 2004). Algumas desvantagens são apresentadas, nomeadamente, a remoção simultânea de fósforo com outros compostos tóxicos. Este trabalho experimental pretende aplicar um tratamento eficiente em águas residuais industriais de lacticínios, nomeadamente, provenientes do fabrico de queijo (*ARIQ*), e simultaneamente obter uma lama residual (fracção sólida) que constitua matéria-prima para a agricultura como fertilizante e/ou correctivo.

2. Material e Métodos

A água Residual utilizada neste estudo foi recolhida na ETAR de lagoas da Queijaria Guilherme, mais propriamente na segunda lagoa, após separação de gorduras. Após recolha, a água residual foi transportada imediatamente para o Laboratório onde foi congelada até à sua análise. A queijaria Guilherme é uma queijaria de média dimensão que produz essencialmente queijo Serpa e situa-se no Monte Vale de Faia nas serras de Serpa, na região demarcada de queijo Serpa.
As principais características físico-químicas da água residual da queijaria Guilherme, encontram-se resumidas na tabela 1.
Como se pode observar esta água residual apresenta um pH ácido e uma elevada salinidade em consequência do tipo de soro produzido, soro ácido e da adição de sal durante a produção de queijo. A baixa concentração de lactose e proteínas resulta da ausência de oxigénio na lagoa de armazenagem e em consequência a lactose é convertida a ácido láctico e a caseína sofre precipitação àquele pH, uma vez que possui um ponto isoelectrico de 4,6 (Nemerow e Dasgupta, 1991).
O forte odor deste efluente será devido à formação de ácido butírico a apartir da degradação da caseína e lactose. Finalmente este efluente apresenta um índice de biodegradabilidade CBO_5/CQO a pH 7, próximo de um o que indicará a sua biodegradabilidade se for aplicado tratamento biológico num tempo suficiente.

Por outro lado esta água residual apresenta (Metcalf and Eddy) concentrações de fósforo total semelhantes a uma água residual doméstica de média carga (máximo 7 g P /L) ou à concentração máxima de fósforo existente numa água proveniente da indústria de tomate em época de apanha (1,5-7,4), tendo a vantagem de ser uma água residual proveniente de uma indústria alimentar e por isso não conterá substâncias tóxicas na sua composição, como sejam metais pesados. Esta característica pode ser uma vantagem para a obtenção de fósforo, relativamente às águas residuais de outras proveniências e igualmente ricas em fósforo. ~

As lamas em estudo resultaram da aplicação de processos de precipitação química básica (PQ) da ARIQ. A selecção das condições óptimas foi determinada por monitorização dos seguintes parâmetros: carga orgânica, avaliada por CQO e CBO_5, pH, potencial redox, turvação e sólidos suspensos totais, etc. A sedimentação das lamas foi determinada em provetas normalizadas, com 34 cm de altura e um litro de capacidade. O pH e a condutividade das lamas foram determinados potenciometricamente, a matéria seca e orgânica pelo método gravimétrico e de calcinação (Sawyer *et al*., 1994), respectivamente. Para a determinação de azoto *Kjeldhal* foi utilizando o métodoK*kjeldhal* e o fósforo total foi analisado por método espectrofotométrico de absorção molar com reagente vanadomolíbdico (Sawyer *et al*., 1994; APHA, 1998; Metcalf e Eddy, 2003).

Tabela 1. Características Físico-Químicas da água residual da Queijaria Guilherme

Parâmetro	Expressão de resultados	Máximo	Mínimo	Media
pH	Escala Sorensen	4,24	4,23	4,24
Potencial redox	mV	-	-	- 436,5
Temperatura	° C	-	-	
Condutividade	ms/cm	-	-	
CQO	mg O_2/L	19917	17146	18531
CBO_5 pH=7,0	mg O_2/L	-	-	
CBO/CQO pH=7,0	-	-	-	
Turvação	NTU	-	-	1331,0
ST	mg/L	-	-	7016
SST	mg/L	-	-	1628
SDT	mg/L	-	-	4256
Cloretos	mg/L	2420	2395	2407
Óleos y gorduras	mg/L de solubles en éter	3758	2410	2991
Azoto Kjeldhal	mg/L N-Kj	355,5	319,8	337,7
Azoto amoniacal	mg/L N-NH_3	62,6	51,9	56,4
Fósforo total	mg P/L	6,61	6,58	6,60
Proteínas totais	µg/L	947	938	943
Lactose	mg/L	182	178	180

3. Resultados e Discussão.

A água Residual da Queijaria Guilherme foi submetida a uma precipitação básica. Foi aplicada $Ca(OH)_2$ obtendo-se um pH no intervalo de 10,5 a 13. A selecção das condições óptimas foi determinada por monitorização dos seguintes parâmetros: carga orgânica, avaliada por CQO e CBO_5, pH, potencial redox, turvação e sólidos suspensos totais. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na figura 1.

A aplicação do processo de precipitação no intervalo de pH estudado permitiu remoção de carga orgânica, para o parâmetro de CQO entre 13-46% e CBO_5 entre 50-95%. Em relação à clarificação, obteve-se remoção de turvação entre 99-100%, o que se traduz visualmente numa transformação da água de branco esverdeado opaco para transparente. Os sólidos suspensos totais sofreram uma redução de valores no intervalo de 76-87%. As quantidades de

cal necessárias para a obtenção do pH óptimo variam de 3,8 a 5,0 g/L, dependendo do pH inicial da água.

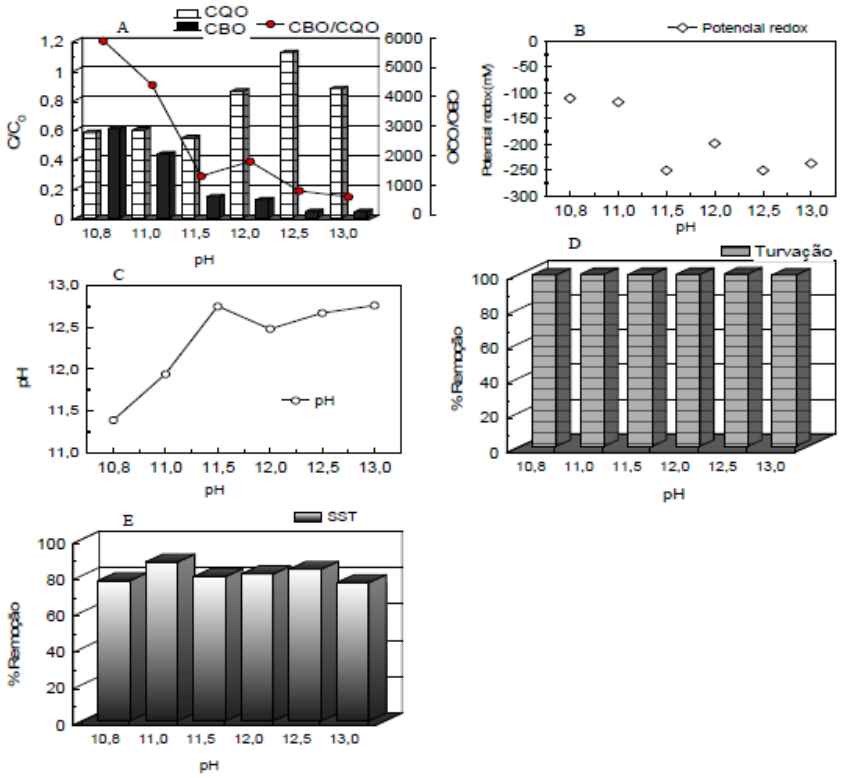


***Figura 1**. Influencia de agentes alcalinos, $Ca(OH)_2$, na remoção da material orgânica da ARIQ (CQO e CBO_5), turvação, potencial redox. Condições Experimentais: T=12,0 °C; pH_0=4,25; redox potential =86,0; CQO_0=13900 mg/L; CBO_{50}=11000 mg/L; BOD_5/COD=0,79; Turvação=1714,7 NTU; $Condutividade_0$=13,47 mS/cm.*

A tabela 2 apresenta as características físico-químicas finais da água residual tratada por precipitação química. Este processo permite remover 96,53 % de P, que segundo o anexo XVIII do decreto-lei 236/98 cumpre a norma de descarga de águas residuais em lagoas albufeiras 0,5 g P/L, em relação a este parâmetro. A remoção de *Nkjeldhal* verificada foi de aproximadamente 55%. Para a descarga desta água residual em meio hídrico terão que se aplicar tratamentos posteriores, que poderão ser aeróbios uma vez que a água após o pré-tratamento de precipitação ainda apresenta índice de biodegradabilidade compatível com tratamentos biológicos CBO/CQO = 0,75.

5

Tabela 2. *Caracterização físico-química da água residual tratada no processo de PQ.*

	Expressão de resultados	Máximo	Mínimo	Média
pH	Escala Sorensen	11,69	11,68	12,51
Potencial redox	mV	-145,1	-250,7	-197,9
Temperatura	° C	12	12	12
Conductividade	ms/cm	13,49	13,48	13,49
CQO	mg O_2/L	9250	8667	9025
CBO_5 pH=7,0	mg O_2/L	6900	6400	6650
CBO/CQO pH=7,0	-	0,75	0,74	0,75
Turvação	NTU	10,3	4,1	6,6
ST	mg/L	11244	11136	11190
SST	mg/L	336	310	323
SDT	mg/L	9228	8940	9084
Cloretos	mg/L	2395	2395	2395
Óleos e gorduras	mg/L de solubles en éter	510	108	309
Azoto total	mg/L N-Kj	154	151	152
azoto amoniacal	mg/L N-NH_3	58,8	57,4	58,0
Fósforo total	mg P/L	0,247	0,211	0,229
Proteínas totais	µg/L	65	56	61
Lactose	mg/L	45	40	43

A PQ leva à formação de espécies insolúveis (carbonato de cálcio, carbonato e hidróxido de magnésio e fosfatos), que aprisionam e arrastam as partículas em suspensão e coloidais, aumentando a sua densidade e a consequente precipitação por acção da gravidade, decorrido um intervalo de tempo curto. O precipitado obtido no fundo do recipiente, lamas, apresenta-se bastante compacto, com coloração branca e um volume de 12% relativamente ao volume inicial de água. As lamas formadas no processo de PQ apresentam sedimentação por zonas e os resultados dos ensaios de sedimentabilidade encontra-se resumidos na figura 2, a partir dos quais se pode obter a respectiva velocidade de sedimentação, compreendida no intervalo 2,29-2,74 cm/min.

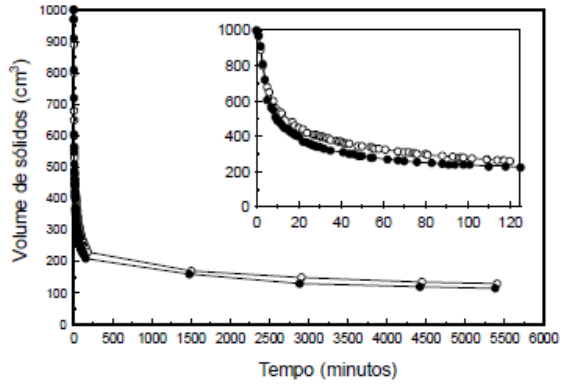


Figura 2. *Estudo da sedimentabilidade das lamas obtidas no processo de PQ. Condições Experimentais: T=12,0 ºC; pH_0=4,25; redox potential =86,0; CQO_0=13900 mg/L; CBO_{50}=11000 mg/L; BOD_5/COD=0,79; Turvação=1714,7 NTU; $Condutividade_0$=13,47 mS/cm.*

A caracterização físico-química das lamas obtidas no processo de PQ encontra-se na tabela 3. As lamas apresentam características alcalinas e o alto valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. O pH elevado demonstra estabilidade e a possibilidade de utilização como corrective de acidez em solos e/ou com carência de cálcio e magnésio. Efeito valorizado com a precipitação de carbonato de cálcio, carbonato e hidróxido de magnésio e fosfato.

Tabela 3. Caracterização físico-química das lamas obtidas no processo de PQ.

Parâmetro	*Expressão de resultados*	*Intervalo*	*Média*
Volume de lama obtida	mL lama/L de água tratada	115-130	123±11
pH em água	Escala Sorensen, relacão lama: água=1:2,5	12,64-12,73	12,69±0,06
Temperatura	ºC	14-14	14
Condutividade em água	mS/cm, relacão lama: água=1:2,5	11,62-11,99	11,81±0,26
Matéria seca	%	10,7-11,5	11,1±0,6
Matéria orgânica (amostra seca)	%	11,0-16,7	13,9±4,0
Matéria orgânica (amostra húmida)	%	1,2-1,9	1,6±0,5
Fósforo (amostra seca)	(g P/Kg de amostra)	37,2 - 60,2	48,7±16,3
Fósforo (amostra húmida)	(g P/Kg de amostra)	0,71 - 0,72	0,72 ±0,01
Azoto Kjeldahl	(mg N-Kj/Kg de amostra húmida)	305-581	443±195
Azoto amoniacal	(mg N-NH3/Kg de amostra húmida)	16-17	17±1

Adicionalmente, o conteúdo de fósforo é aproximadamente 11 vezes superior ao valor obtido em lamas residuais municipais (Acosta *et al*., 1998) e 16 vezes superior ao limite crítico de fósforo referido por alguns autores (Singh e Jones, 1976), abaixo do qual não ocorre contribuição das lamas em fósforo disponível para as plantas. A aplicação de tratamento de coagulação com sais de ferro e alumínio à ARIQ permitiram a obtenção de lamas com maior % de matéria orgânica, 64-69%, (Rivas *et al*., 2010), no entanto, a aplicação de PQ permitiu a obtenção de 2-4 vezes maior teor de fósforo e 2-3 vezes maior conteúdo em sais (Rivas *et al*., 2011). O elevado teor de humidade pode ser minimizado por processos de secagem em leitos ou centrifugação. O conteúdo de matéria orgânica (139 g/kg), fósforo e azoto são condições suficientes para a sua aplicação agrícola, cobrindo as deficiências de matéria orgânica, macro e micronutrientes em solos áridos a baixo custo.

4. Conclusões

As águas residuais da Indústria de queijo *(*ARIQ) são formadas por soro, segundo soro e águas de lavagens, constituindo um contaminante orgânico biodegradável e salino. Em média por cada litro de leite processado são produzidos 5 L de ARIQ, cujas características físico-químicas variam grandemente de acordo com as quantidades de soro e sorelho que contêm. Em Portugal, as queijarias de pequenas dimensões representam cerca de 650 unidades de produção e laboram anualmente cerca de 102 milhões de litros de leite, o que em média produzirão cerca de 510 milhões de litros de ARIQ. Estas queijarias, pelas suas dimensões não dispõem de meios técnicos e económicos adequados para o tratamento dos seus efluentes e descarregam-nos directamente no meio hídrico provocando, pelo teor de azoto e fósforo, eutrofização e pelo teor de gorduras a formação de crostas superficiais. Assim, o desenvolvimento de processos de tratamento da ARIQ, de fácil aplicabilidade e baixo custo, capazes de fazer frente à sua elevada carga orgânica e com possibilidade de aplicação por pequenas e médias empresas, pode ser a solução para a protecção do meio ambiente. Pode ainda ser uma mais-valia para a recuperação de nutrientes essenciais como o fósforo. Se avaliarmos o teor médio de fósforo das águas residuais da queijaria Guilherme (6,6 g/L) e a partir deste valor se estimar a quantidade anual de fósforo lançado no meio hídrico em Portugal, em virtude das descargas de ARIQ, pode dizer-se que serão lançados anualmente no meio hídrico 33,7 toneladas de fósforo. Esta quantidade de fósforo poderá evitar o uso de muitos fertilizantes sintéticos e simultaneamente poupar os recursos hídricos. Atendendo ainda às percentagens de recuperação de fósforo, a partir da ARIQ (96,53), então poderia aproveitar-se anualmente 32,4 toneladas de fósforo a partir das ARIQ de pequenas e médias queijarias existentes em Portugal.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte económico do grupo TRATAGUAS do departamento de Engenharia Química e Química Física da Universidade da Extremadura, Espanha, da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, bem como ao Instituto Politécnico de Beja, através do Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas.

6. Referências bibliográficas

Acosta G., Y.; E. Ramírez y E. Gutiérrez (1998). Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.

APHA, American Public Health Association, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; APHA: Washington, D.C.

Bashan, L.E.; Bashan, Y. [2004]. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research* 38, 4222-4246.

Donnert, D.; Salecker, M. [1999]. Elimination of phosphorus from waste water by crystallization. *Environ. Technol.* 20, 735-742.

Hosetti, B.B; Frost, S. (1995). A review of the sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds. *Ecological Engineering* 5, 421-431.

Laos, F.; Satti, P; Walter, I.; Mazzarino, M.J.; Moyano, S. (2000). Nutrient availability of composted and noncomposted residues in a Patagonian Xeric Mollisol. *Biol. Fertil. Soils* 31, 462-469.

Mazzarino, M.J.; Laos, F.; Satti, P; Moyano, S. (1998). Agronomic and environmental aspects of utilization of organic residues in soils of the Andean Patogonian region. *Soil Sci. Plant Nutr.* 44, 105-113.

Metcalf, L.; Eddy, H (2003). Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, 4th ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York.

Nasir, F. A.; Batarseh, M. I. (2008). Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan. *Chemosphere* 72, 1203–1214.

Nemerow, N. L.; Dasgupta, A. (1991). Industrial and Hazardous Waste Treatment; Environmental Engineering Series Van Nostrand Reinhold: New York.

Penetra, R.G.; Reali, M.A.P.; Foresti, E.; Campos, J..R. [1999]. Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation. *Water Sci. Technol*. 40, 137-143.

Rivas, J.; Prazeres, A.R. and Carvalho, F. (2011). Aerobic Biodegradation of Pre-Coagulated Cheese Whey Wastewater. *J Agr Food Chem,* 59 (6), 2511-2517.

Rivas, J.; Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Beltrán, F (2010). Treatment of cheese whey wastewater: Combined Coagulation - Flocculation and aerobic biodegradation. *J. Agric. & Food Chem. 58 (13)*, 7871-7877.

Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F (1994). Chemistry for Environmental Engineering, 4th ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York.

Singh, B.B. and J.A. Jones (1976). Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues. *Soil Science Society America Journal*, 40, 389-394.

Stratful, I.; Brett, S.; Scrimshaw, M.B.; Lester, J.N. (1999). "Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling". *Environ. Technol.* 20, 681-695.

Teuber, N. K; Salazar, F.S.; Alfaro, M.V; Valdebenito, A.B. (2007). Efecto de Diferente Dosis de Lodo de la Crianza de Salmones en el Cultivo de Papa y su Efecto Residual en Ballica Anual. *Agricultura Técnica* 67 (4), 393-400.

Wagner, D.J.; Bacon, G.D.; Knocke, W.R.; Switzenbaum, M.S. (1990). Changes and variability in concentration of heavy metals in sewage sludge during composting. *Environ. Technol.* 11; 949-960.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

OBTENÇÃO DE CORRECTIVOS ORGÂNICOS ENRIQUECIDOS EM NUTRIENTES NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE VINHAÇA E ÁGUA RESIDUAL DE QUEIJO

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], João Lelis[3], Javier Rivas[2] e Júnia Caturra[1]

[1] *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3] *Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Resumo

A reutilização de resíduos orgânicos (lamas de tratamento de águas residuais urbanas, lamas celulósicas, resíduos de matadouro e de agro-indústrias, etc.) tem aumentado exponencialmente, devido ao seu valor agronómico e à sua capacidade para aumentar a qualidade e quantidade de matéria orgânica e nutrientes no solo, como azoto, fósforo, potássio, cálcio, etc. Além disso, a valorização agrícola deste tipo de resíduos apresenta-se como uma alternativa ao uso excessivo de fertilizantes químicos comerciais.

A utilização de processos químicos e/ou biológicos para a remoção de fósforo em águas residuais por conversão em uma fracção sólida tem sido considerada como opção, não só para evitar a eutrofização, mas também, para o seu uso posterior como fertilizante. Este trabalho experimental pretende aplicar um tratamento eficiente em águas residuais industriais e simultaneamente obter uma lama (fracção sólida) que constitua matéria-prima para a agricultura como fertilizante e/ou corrector. Assim, aplicou-se um tratamento de precipitação química básica a duas águas residuais industriais: vinhaça e água residual de queijo, de forma a obter lamas com possível valorização agrícola. Foram constituídos 5 ensaios de tratamento para obtenção de lama a partir de vinhaça: T_0 – lamas obtidas por sedimentação natural; T_1 – lamas obtidas por precipitação a pH=10.3; T_2 – lamas obtidas por precipitação a pH=11.1; T_3 – lamas obtidas por precipitação a pH=12.2, e T_4 – lamas obtidas por precipitação a pH=12.5. As condições básicas usadas no processo de precipitação levam à obtenção de lamas com elevado valor de pH, permitindo o seu uso como corrector do solo.

A lama obtida por sedimentação de vinhaça apresentou teores (g kg^{-1}) de matéria orgânica, cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio de 890; 24.1; 4.9; 6.0; 0.5, e 2.4, respectivamente. Os teores de sódio e magnésio nas lamas obtidas por precipitação química de vinhaça (T_1-T_4) apresentaram uma relação linear e positiva com o pH de precipitação, com coeficiente de determinação de 0.99 e 0.91, respectivamente. Contrariamente, os teores de fósforo (r^2= 0.90) e matéria orgânica (r^2=0.91) diminuíram linearmente com o aumento do pH de precipitação. Os teores máximos de matéria orgânica, cálcio, magnésio e potássio foram obtidos nas lamas dos tratamentos T_0, T_1, T_3 e T_4, respectivamente. Adicionalmente, o volume máximo de lamas foi obtido no tratamento T_4 (380 mL L^{-1} de vinhaça), sendo 81% superior ao obtido no processo de sedimentação.

A precipitação básica de água residual de queijo foi conduzida a pH=11.0. Neste caso, o volume de lamas obtido foi aproximadamente 5 vezes inferior ao obtido no tratamento de vinhaça, nas mesmas condições de operação. As lamas obtidas no tratamento de água residual de queijo apresentaram conteúdos médios (g kg^{-1}) de matéria orgânica, fósforo e azoto de 512, 5.8 e 11.2, respectivamente.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

Nas mesmas condições de precipitação, os teores de matéria orgânica e fósforo obtidos nas lamas de vinhaça apresentaram valores de 607 e 7.9 g kg^{-1}, respectivamente.

Os conteúdos de matéria orgânica e nutrientes das lamas obtidas no tratamento de vinhaça e água residual de queijo por precipitação química básica são condições potenciais para a sua aplicação agrícola, cobrindo as deficiências de matéria orgânica, macro e micronutrientes em solos áridos a baixo custo.

Palavras Chave: precipitação química, vinhaça, água residual de queijo, lamas, matéria orgânica e nutrientes.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

PRODUCTION OF ORGANIC CORRECTIVE ENRICHED IN NUTRIENTS IN THE PHYSICOCHEMICAL TREATMENT OF VINASSE AND CHEESE WHEY WASTEWATER

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], João Lelis[3], Javier Rivas[2] and Júnia Caturra[1]

[1] *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3] *Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Abstract

The reuse of organic wastes (sludge from urban wastewater treatment, pulp mill sludge, wastes of slaughterhouse and agro-industries, etc.) has increased exponentially because of its agronomic value and its ability to enhance the quality and quantity of organic matter and nutrients in the soil, such as nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, etc. Furthermore, the agricultural valorization is presented as an alternative to the excessive use of commercial chemical fertilizers.

The use of chemical and/or biological processes to phosphorus removal from wastewater by conversion into a solid fraction has been considered as an option, not only to avoid the eutrophication, but also for its use as fertilizer. This experimental work intends to implement an efficient industrial wastewater treatment and, simultaneously, the sludge production (solid fraction), that constitutes a raw material for agriculture as fertilizer and/or corrective. Thus, basic chemical precipitation treatment was applied at two industrial wastewaters: vinasse and cheese whey wastewater, in order to obtain sludge with possible agricultural valorization. Five experiments to obtain sludge from vinasse were constituted: T_0 – sludge obtained by natural sedimentation; T_1 – sludge obtained by precipitation at pH=10.3; T_2 – sludge obtained by precipitation at pH=11.1; T_3 – sludge obtained by precipitation at pH=12.2, and T_4 – sludge obtained by precipitation at pH=12.5. The basic conditions used in the precipitation process led to the formation of sludge with high pH value, allowing its use as a soil corrective.

The sludge obtained by vinasse sedimentation showed levels (g Kg^{-1}) of organic matter, calcium, magnesium, potassium, phosphorus and sodium of 890, 24.1, 4.9, 6.0, 0.5 and 2.4, respectively. The sodium and magnesium contents in the sludge obtained from chemical precipitation of vinasse (T_1-T_4) demonstrated a linear and positive relationship with the precipitation pH, with a determination coefficient of 0.99 and 0.91, respectively. Contrary, the contents of phosphorus (r^2=0.90) and organic matter (r^2=0.91) decreased linearly with the precipitation pH. The maximum levels of organic matter, calcium, magnesium and potassium were achieved in the sludge of the treatments T_0, T_1, T_3 and T_4, respectively. Additionally, the maximum volume of sludge was observed in the treatment T_4 (380 mL L^{-1} of vinasse), 81% higher than the sludge volume obtained from the sedimentation process.

The cheese whey wastewater treatment by basic precipitation was conducted at pH=11.0. In this case, the sludge volume obtained was approximately 5 times lower that the sludge volume obtained from the vinasse treatment, under the same operating conditions. The sludge obtained from the cheese whey wastewater treatment presented average contents (g Kg^{-1}) of organic matter, phosphorus and nitrogen of 512, 5.8 and 11.2, respectively. Under the same precipitation conditions, the levels of organic matter and phosphorus in the vinasse sludge showed values of 607 and 7.9 g kg^{-1}, respectively.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

The organic matter and the nutrient contents of the sludge obtained from the treatment of vinasse and cheese whey wastewater by basic chemical precipitation are potential conditions for its agricultural application, covering the deficiencies of organic matter, macro and micronutrients in arid soils at low cost.

Keywords: chemical precipitation, vinasse, cheese whey wastewater, sludge, organic matter and nutrients

IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem — *Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012*

OBTENÇÃO DE CORRECTIVOS ORGÂNICOS ENRIQUECIDOS EM NUTRIENTES NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE VINHAÇA E ÁGUA RESIDUAL DE QUEIJO

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], João Lelis[3], Javier Rivas[2] e Júnia Caturra[1]

[1]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3]*Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*

* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

I. INTRODUÇÃO.

A reutilização de resíduos orgânicos (lamas de tratamento de águas residuais urbanas, lamas celulósicas, resíduos de matadouro e de agro-indústrias, etc.) tem aumentado exponencialmente, devido ao seu valor agronómico e à sua capacidade para aumentar a qualidade e quantidade de matéria orgânica e nutrientes no solo (Mazzarino *et al.*, 1998; Laos *et al.*, 2000), como azoto, fósforo, potássio, cálcio, etc. Além disso, a valorização agrícola deste tipo de resíduos apresenta-se como uma alternativa ao uso excessivo de fertilizantes químicos comerciais. A utilização de processos químicos (Penetra *et al.*, 1999) e/ou biológicos (Stratful *et al.*, 1999) para a remoção de fósforo em águas residuais por conversão em uma fracção sólida tem sido considerada como opção, não só para evitar a eutrofização, mas também, para o seu uso posterior como fertilizante (de-Bashan e Bashan, 2004). Este trabalho experimental pretende aplicar um tratamento eficiente em águas residuais industriais e simultaneamente obter uma lama (fracção sólida) que constitua matéria-prima para a agricultura como fertilizante e/ou corrector.

II. METODOLOGIA.

As águas residuais bruta foram provenientes de uma pequena empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Figura 1) e de uma destilaria de etanol (cana-de-açúcar) localizada no Estado de São Paulo (Brasil). Estes efluentes caracterizam-se por elevados teores de matéria orgânica, sólidos em suspensão, gorduras, salinidade e baixo valor de pH. Por outro lado, constituem fontes ricas em nutrientes como N, K, P, Cl, etc (Tabela 1). Assim, aplicou-se um tratamento de precipitação química básica a estes dois efluentes industriais: vinhaça e água residual de queijo, de forma a obter lamas com possível valorização agrícola.

Caracterização físico-química das águas residuais brutas

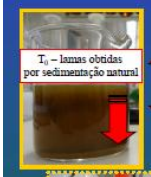
Figura 1. Localização geográfica das indústrias produtoras de "Queijo Serpa".

Tabela 1. Caracterização das águas residuais brutas.

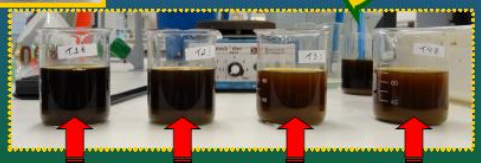
Parâmetro	Unidades	Vinhaça	Água residual de queijo
pH	-	4.29±0.03	4.23±0.11
Condutividade	mS cm^{-1}	8.43±0.19	12.39±1.11
Potencial redox	mV	37.1±58.2	195.6±68.9
CQO	mg L^{-1}	31170±492	13494±4270
CBO_5	mg L^{-1}	15467±289	11686±962
CBO_5/CQO	-	0.50±0.02	1.05±0.16
Sólidos totais	g L^{-1}	22.0±0.4	9.0±5.3
Sólidos voláteis	g L^{-1}	14.4±0.7	4.2±4.3
Azoto *Kjeldahl*	mg N L^{-1}	489.4±103.9	323.7±18.4
Azoto amoniacal	mg N L^{-1}	46.2±0	62.9±7.3
Ca	mg L^{-1}	605.0±63.2	117.2±6.2
Mg	mg L^{-1}	444.1±41.8	49.2±25.8
K	mg L^{-1}	2480.6±89.7	228.2±139.9
P	mg L^{-1}	51.0±35.5	103.0±14.3
Na	mg L^{-1}	151.5±8.5	1345.1±417.9
Cl	mg L^{-1}	2335.2±254.0	2500.7±248.1

Foram constituídos 5 ensaios de tratamento para obtenção de lama a partir de vinhaça.

TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA BÁSICA (SÓDICA)



T_0 – lamas obtidas por sedimentação natural



T_1 – lamas obtidas por precipitação a pH=10.3

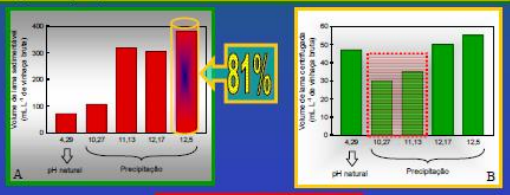
T_2 – lamas obtidas por precipitação a pH=11.1

T_3 – lamas obtidas por precipitação a pH=12.2

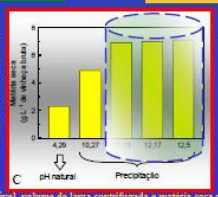
T_4 – lamas obtidas por precipitação a pH=12.5

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

O volume máximo de lamas foi obtido no tratamento T_4 (380 mL L^{-1} de vinhaça), sendo 81% superior ao obtido no processo de sedimentação (Gráfico A, Figura 2). A precipitação básica de água residual de queijo foi conduzida a pH=11.0. Neste caso, o volume de lamas obtido foi aproximadamente 5 vezes inferior ao obtido no tratamento de vinhaça, nas mesmas condições de operação.



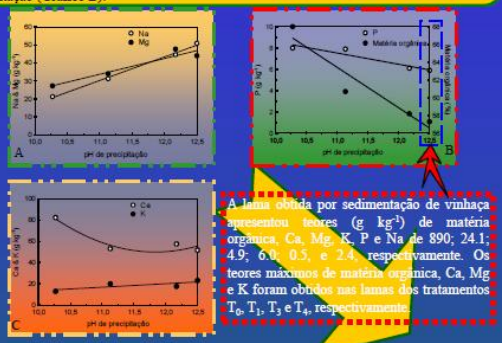
As lamas obtidas no tratamento de água residual de queijo (pH de precipitação = 11.0) apresentaram conteúdos médios (g kg^{-1}) de matéria orgânica, P e N de 512, 5.8 e 11.2, respectivamente.



Nas mesmas condições de precipitação (pH=11.0), os teores de matéria orgânica e P obtidos nas lamas de vinhaça apresentaram valores de 607 e 7.9 g kg^{-1}, respectivamente.

Figura 2. Volume de lama sedimentável, volume de lama centrifugada e matéria seca nas lamas obtidas por precipitação química básica de vinhaça.

Na figura 3 apresenta-se o efeito do pH de precipitação no teor de nutrientes das lamas obtidas no tratamento de vinhaça. Observa-se que os teores de Na e Mg (T_1-T_4) apresentaram uma relação linear e positiva com o pH de precipitação (Gráfico A), com coeficiente de determinação de 0.99 e 0.91, respectivamente. Contrariamente, os teores de P (r^2= 0.90) e matéria orgânica (r^2=0.91) diminuíram linearmente com o aumento do pH de precipitação (Gráfico B).



A lama obtida por sedimentação de vinhaça apresentou teores (g kg^{-1}) de matéria orgânica, Ca, Mg, K, P e Na de 890; 24.1; 4.9; 6.0; 0.5; e 2.4, respectivamente. Os teores máximos de matéria orgânica, Ca, Mg e K foram obtidos nas lamas dos tratamentos T_0, T_1, T_3 e T_4, respectivamente.

Figura 3. Efeito do pH de precipitação no teor de nutrientes das lamas obtidas no tratamento de vinhaça.

IV. CONCLUSÃO.

Os conteúdos de matéria orgânica e nutrientes das lamas obtidas no tratamento de vinhaça e água residual de queijo por precipitação química básica são condições potenciais para a sua aplicação agrícola, cobrindo as deficiências de matéria orgânica, macro e micronutrientes em solos áridos a baixo custo.

Agradecimentos: **Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.**

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

de-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Res.* 38, 4222-4246.

Laos, F., Satti, P., Walter, I., Mazzarino, M.J., Moyano, S. (2000). Nutrient availability of composted and vermicomposted residues in a Patagonian Xeric Mollisol. *Biol. Fertil. Soils* 31, 219-226.

Mazzarino, M.J., Laos, F., Satti, P., Moyano, S. (1998). Agronomic and environmental aspects of utilization of organic residues in soils of the Andean Patagonian region. *Soil Sci. Plant Nutr.* 44, 105-113.

Penetra, R.G.; Reali, M.A.P.; Foresti, E.; Campos, J.R. (1999). Post-treatment of effluents from anaerobic reactor treating domestic sewage by dissolved-air flotation. *Water Sci. Technol.* 40, 157-163.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (1999). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Res.* 33, 1679-1687.

CHEESE WHEY WASTEWATER TREATMENT BY ACIDIC PRECIPITATION

Prazeres, A.[a,b]; Carvalho, F.[a]; Rivas, J.[b]

[a]*Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*

[b]*Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*

Abstract

Cheese whey wastewater (CWW) is characterized by a relative high chemical and biological oxygen demand values (COD and BOD), accordingly appropriate treatments are required. The precipitation of CWW in acidic conditions has been investigated. Decreasing the initial pH of CWW to values in the range 1-3 results in the formation of a white precipitate. This precipitate presents flocculent sedimentation involving the subsequent partial removal of organic load. Removal efficiencies of 21% of COD and 41% of BOD, were obtained in optimal conditions (pH=1,0). The supernatant obtained presents a high redox potential value and biodegradability (BOD/COD≈0,89±0,10). Moreover, the acidic precipitation allows an average phosphorus depletion≈18% and similar results were obtained when the kjeldahl nitrogen was monitored. The supernatant showed an average of 12% in turbidity removal and a decrease of 33-54% in the absorbance measured at 220, 254, 292 and 410 nm.

Keywords: *Cheese whey wastewater; acidic precipitation; organic matter removal; biodegradability*

I. Introduction

The principal key parameters of the dairy effluents show a relative high organic load, monitored by BOD and COD in the range of 0,2 to 100 g/L with index of biodegradability (BOD_5/COD) typically in the range 0,4-0,8. This organic matter is due to the presence of the main carbohydrates and proteins of the milk, like lactose and casein, respectively. The milk processing in the cheese production leads to the generation of a large volume of cheese whey – CW. The daily discharge of whey resulting from the cheese manufacture, in Portugal, was estimated to be around 1 million of liters. The washing water of pipelines and storage tanks generates an effluent called Cheese whey wastewater (CWW), that generally contains CW (and/or SCW - second cheese whey) and washing water in the proportion 1:5.

The CWW management has concentrated in the biological and/or physicochemical treatment and needs technologies capable to remove more than 95% of organic matter for the discharge in the environment. CWW has a moderate to high content of easily biodegradable organic matter; consequently the conventional treatments of CWW are based on anaerobic and aerobic digestions. However, the majority of studies have been carried out in anaerobic conditions using UASB reactors to treat raw CWW [Gutiérrez et al., 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997; Gavala et al., 1999] and diluted CWW [Gavala et al., 1999] at neutral pH and room temperature or mesophlilic conditions. In these situations, the COD removal can achieve values between 81-99% for raw CWW and 85-98% for diluted CWW. Additionally, some studies were carried out in aerobic conditions to treat raw CWW, mainly by activated sludge processes [Fang, 1991; Martins and Quinta, 2010; Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011]. Elimination of the principal contaminant indicators in the range 95-99% have been reported. Regarding the physicochemical treatments, only a few studies were found dealing with raw CWW by coagulation-flocculation [Rivas et al., 2010] and precipitation [Rivas et al., 2011] or pretreated CWW by ozonation [Martins and Quinta-Ferreira, 2010] and Fenton processes [Martins et al., 2010].

The present biological treatment technologies allow for the organic matter removal exceeding 80% of the initial load, however, these technologies normally require a high Hydraulic Retention Time (HRT). Moreover, it is notable that, in most of cases, a final effluent that cannot be discharged into the environment is generated. The aforementioned effluent normally exceeds the legal limits imposed by European Environmental Legislations, not only by considering the organic matter load (COD and BOD), but also because of the nutrients content. This drawback is of special concern in sensitive areas, where the N and P can cause the eutrophication of surface waters. Additionally, traditional cheese factories are of small to medium scale having low economic and technical capacity. For these reasons, innovative treatments are

unavoidable and imperative. Hence, this work is focused on the investigation of a pre-treatment by acidic precipitation applied to raw CWW under different conditions.

II. Methodology

Wastewater. The CWW studied was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese" region of Alentejo, Portugal. Table 1 depicts the main properties of this effluent: low pH and high salinity are the consequence of the type of whey produced. The main parameters of this effluent are COD and BOD values that were found to be 10,65 and 12,5 g/L, respectively. The ratio BOD/COD suggests that the effluent has a high biodegradability value. However, when this wastewater was treated by aerobic degradation a HRT of approximately 8 days was required. Thus, the slow biodegradation constitutes the principal limiting factor of the biological processes. Additionally, the effluent also presents high values of chloride and total suspended solids. The latter parameter has a value similar to the one reported by Gavala et al., [1999].

Components like proteins and lactose are present, but in small quantities compared to those obtained by Yang et al. [2003] and Lee et al. [2006], these results are due to the anoxic lagoon conditions. These conditions lead to the conversion of the lactose to lactic acid, lowering the pH and causing the precipitation of casein. This wastewater presents a disagreeable odor of butyric acid that causes discomfort and attracts insects such as flies and mosquitoes. Additionally, the CWW has a significant fat content, with values within the range reported by Kalyuzhnyi et al. [1997], which causes sludge floatation in the anaerobic processes [Perle et al., 1995].

Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese".

Parameter	Units	Interval	Average value	Standard deviation
pH	-	4,23-4,24	4,24	**0,01**
Redox Potential	mV	-	44,2	**-**
Temperature	º C	10-15	12	**1**
Conductivity	mS/cm	11,25-13,47	12,39	**1,11**
COD	mg O_2/L	9463-11838	10650	**1679**
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	-	12500	**-**
BOD_5/COD	-	-	1,17	-
Turbidity	NTU	-	1345,2	-
Total solids (TS)	mg/L	-	8283	**-**
Total suspended solids (TSS)	mg/L	-	4780	**-**
Total dissolved solids (TDS)	mg/L	-	4847	**-**
Chloride	mg/L	2572-2838	2690	**135**
Oil and fats	mg/L	1830-2162	1987	**167**
Kjeldahl nitrogen	mg/L N-Kj	309,9-320,9	314,5	**5,8**
Ammonium nitrogen	mg/L N-NH_3	68,5-70,5	69,4	**1,1**
Phosphorus	mg P/L	6,8-7,2	7,0	**0,3**
Total Protein	µg/L	938-947	943	**6**
Lactose	mg/L	178-182	180	**3**
220 nm[a]	cm^{-1}	-	0,664	-
254 nm[a]	cm^{-1}	-	0,412	**-**
292 nm[a]	cm^{-1}	-	0,322	**-**
386 nm[a]	cm^{-1}	-	0,185	**-**
410 nm[a]	cm^{-1}	-	0,170	-

[a]1:50 dilution

Analytical Procedures. pH and redox potential were monitored in a WTW InoLab apparatus. Conductivity and turbidity were quantified in a Jenway 4510 meter and WTW Turb550 turbidimeter, respectively. COD, solids, ammonium and Kjeldahl nitrogen were determined by standards methods [APHA, 1998]. BOD, lactose, proteins and chloride were analyzed by respirometric, Tell [Teles et al., 1978], Lowry and Mohr methods, respectively. Phosphorus was evaluated from colorimetric method by the reaction of orthophosphates with vanadate-molibdate reagent [APHA, 1998] after calcination at 600ºC and dry digestion. For oil and fats measurement the gravimetric method after Sohxlet extraction [Sawyer et al., 1994] was used. The absorbance 220 nm (low-molecular-weight compounds), 254 nm (aromatic and unsaturated

compounds), 292 nm (aromatic amino acids and aliphatic volatile compounds with a conjugated chain), 386 nm (carbohydrates) and 410 nm (color) [Kasprzyk-Hordern et al., 2006; APHA, 1998; Peuravuori et al., 2002; Pacheco and Peralta-Zamora, 2004; Rivas et al., 2005] were measured in an Ultrospec 2100pro spectrophotometer.

Precipitation experiments. Jar-Tests were conducted in 1-L glass recipients by using a wastewater volume of 800 mL. The pH meter was immersed in the samples and the acid precipitant (H_2SO_4) was added to raw CWW under rapid agitation until the desired pH. When pH of precipitation was obtained the agitation was stopped. After sludge sedimentation, the samples were collected and analyzed to determine the main contaminant indicators.

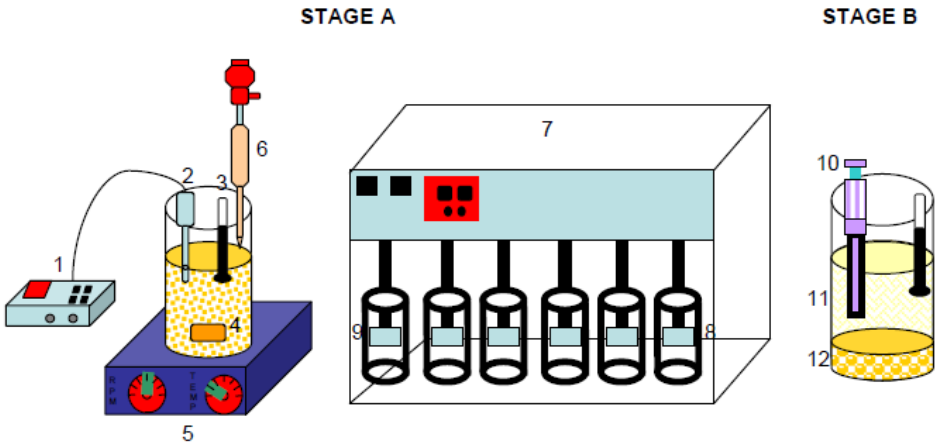


Figure 1. ***Schematic diagram of the experimental installation.*** **Stage A-pH correction:** (1) pH meter, (2) pH electrode, (3) glass thermometer, (4) magnetic stirrer, (5) stirring plate, (6) pH corrector (H_2SO_4), (7) jar test, (8) agitation system, (9) glass. **Stage B-Sedimentation**: (10) Sampling, (11) clarified wastewater, (12) white precipitate.

III. Results and Discussion

Precipitation by acidification with sulfuric acid: optimal conditions.

Sulfuric acid addition to raw CWW allows for the decrease of the initial pH=4,24 to values in the range 1-3 leading to the formation of agglomerated particles that after a short time originate a white precipitate. This precipitate presents flocculent sedimentation. The precipitate formation involves the partial organic matter load removal monitored by COD and BOD. Turbidity, total suspended solids, nitrogen compounds, etc. are also reduced to some extent.

A first series of precipitation experiments was conducted to assess the best pH operating conditions. Figure 2 illustrates the main results obtained in terms of COD, BOD, turbidity, biodegradability, TSS, pH, etc. at different pH´s.

As inferred from this figure, the pH of the supernatant was close to the pH used in the precipitation while the potential redox increases with acidity, approximately 100 mV per unit of pH increased. Remaining supernatant COD is linearly related to precipitation pH (r^2=0,86). It was found that the COD elimination increases with acidic conditions, thus at pH=1,0 the COD removal was maximum with a value of approximately 25%. Additionally, this supernatant presents the highest value of biodegradability (BOD/COD=0,99). BOD removals in the proximity of 40% can be achieved at pH=1,0. Absorbance reductions between 23-47% for optimum pH are also experienced.

A value of pH=2,0 allows a significant TSS removal of 70,5%, however the supernatant presents a low biodegradability. As a consequence, this pH value is not appropriate as a pretreatment for biological processes.

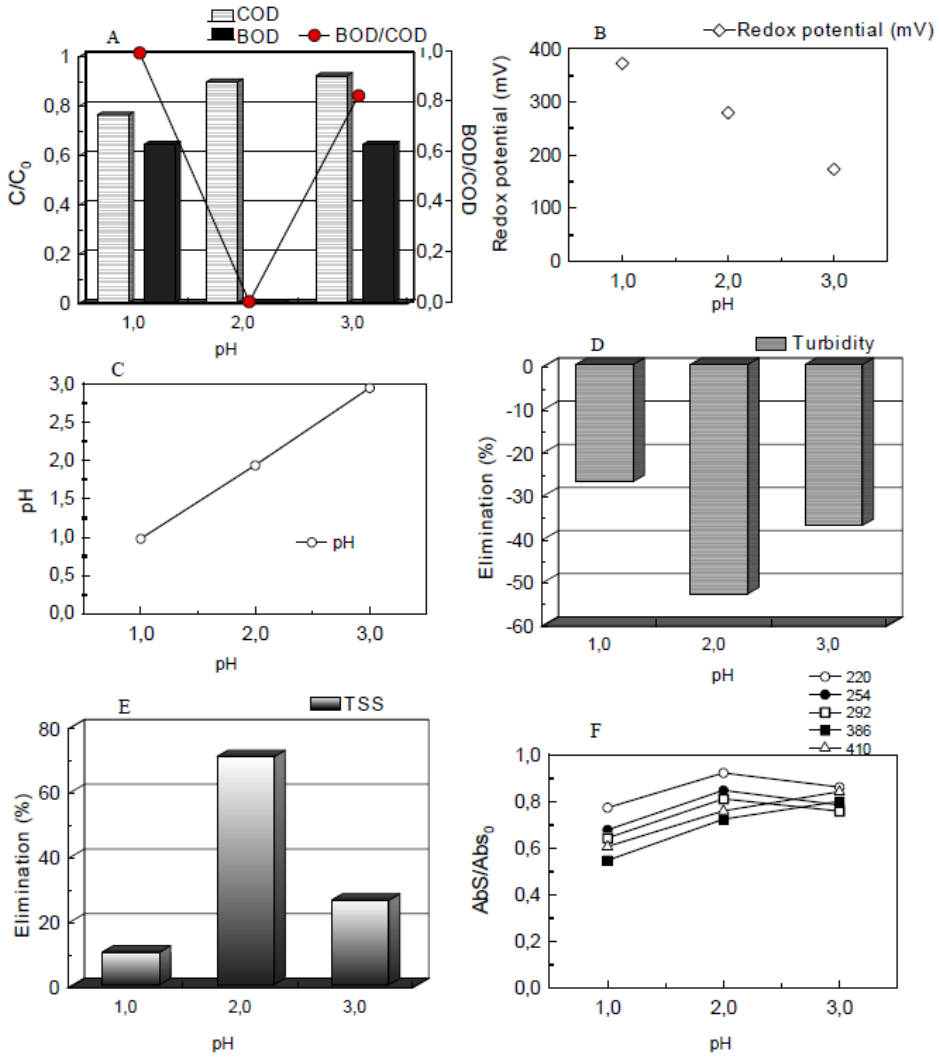


Figure 2. Acidic precipitation of raw CWW at different pH.

Characterization of the supernatant after acid precipitation

The characterization of the supernatant obtained in replication experiments carried out with the best operating conditions is presented in Table 2. As observed, the supernatant presents low pH and a high value of conductivity.

Acid precipitation applied to raw CWW permits COD and BOD average eliminations around 21 and 41%, respectively. Coagulation-flocculation with $FeSO_4$ [Rivas et al., 2010] is more effective in the supernatant clarification. Thus, turbidity elimination can have values in the proximity of 97%, compared to 12% for turbidity reduction and 21% of TSS reduction found in this work. However, the biodegradability of the supernatant obtained by acid precipitation is about 2 times higher compared to the results obtained from coagulation-flocculation with $FeSO_4$. This effect can be caused by the high depletion of nutrients in the $FeSO_4$ process, like phosphorus (89%) and nitrogen compounds (43%). Thus, the lower elimination of nutrients, about 18%, found in the acid precipitation can constitute an advantage for the application of a biological post-treatment.

The elimination of total proteins was 17% and reduction of absorbance measurements were found in the range 33-54%.

Table 2. Characterization of supernatant after acid precipitation of raw CWW.

Parameter	Units	Interval	Average value	Standard deviation
pH	-	0,98-1,16	1,07	0,13
Redox potential	mV	452,9-458,7	455,5	2,9
Conductivity	mS/cm	43,30-44,10	43,70	0,57
COD	mg O_2/L	7776-9400	8421	862
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	6900-8000	7433	551
BOD_5/COD	-	0,79-0,99	0,89	0,10
Turbidity	NTU	648,8-1709,9	1179,4	750,3
TS	mg/L	12200-12790	12495	417
TSS	mg/L	3240-4300	3770	750
TDS	mg/L	8910-9530	9220	438
Oil and fats	mg/L	2240-2967	2604	514
Total nitrogen	mg/L N-Kj	254,5-262,8	258,6783	5,9
Ammonium nitrogen	mg/L $N\text{-}NH_3$	63,6-63,6	63,6321	0,0
Phosphorus	mg P/L	5,7-5,9	5,833	0,1
Total Protein	µg/L	769-796	783	19
Lactose	mg/L	178-191	185	9
220 nm[a]	cm^{-1}	0,375-0,513	0,444	0,098
254 nm[a]	cm^{-1}	0,168-0,279	0,224	0,078
292 nm[a]	cm^{-1}	0,106-0,207	0,157	0,071
386 nm[a]	cm^{-1}	0,069-0,101	0,085	0,023
385 nm[a]	cm^{-1}	0,069-0,113	0,091	0,031
410 nm[a]	cm^{-1}	0,062-0,103	0,083	0,029

[a] 1:50 dilution

IV. Conclusions

This work presents the study of the acid precipitation, as a pre-treatment of cheese whey wastewater, based on the organic matter and nutrients removal.

The principal conclusions can be summarized below:

- in the range of pH=1-3, the optimal conditions are achieved when using the lowest pH. Organic removal about 21% and 41% for COD and BOD are experienced, respectively;
- 12% for turbidity reduction and 21% for TSS removal were obtained;
- elimination of nutrients (P and N-Kj), about 18% was also noticed.
- the COD, pH and redox potential of supernatant obtained have a linear relationship with precipitation pH;
- the supernatant is not suitable for direct discharge and a post-treatment is necessary;
- the high biodegradability of the supernatant permits a further biological treatment;
- low nutrient elimination compared to coagulation and basic precipitation constitutes an advantage, when biological post-treatment is used.

V. Literature Cited

APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th Ed. Washington DC, USA.

FANG, H.H.P (1991). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J DAIRY SCI* 74 (6), 2015-2019.

GAVALA, H.N.; H. KOPSINIS; I.V. SKIADAS; K. STAMATELATOU AND G. LYBERATOS (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J AGR ENG RES* 73 (1), 59-63.

GUTIÉRREZ, J.L.R.; P.A.G. ENCINA AND F. FDZ-POLANCO (1991). "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor". *BIORESOURCE TECHNOL* 37 (3), 271-276.

KALYUZHNYI, S.V.; E.P. MARTINEZ AND J.R. MARTINEZ (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *BIORESOURCE TECHNOL* 60 (1), 59-65.

KASPRZYK-HORDERN, B; U. RACZYK-STANISLAWIAK; J. SWIETLIK AND J. NAWROCKI (2006). "Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina." *APPL CATAL B-ENVIRON* 62 (3-4), 345-358.

LEE, C.; J. KIM AND S. HWANG (2006). "Optimization of adenosine 5´-triphosphate extraction for the measurement of acidogenic biomass utilizing whey wastewater". *BIODEGRADATION* 17 (4), 347-355.

MARTINS, R.C. AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone". *INT J CHEM REACT ENG* 8, Article A142.

MARTINS, R.C.; A.F. ROSSI; S. CASTRO-SILVA AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese ProductionWastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment". *INT J CHEM REACT ENG* 8, Article A84.

PACHECO, J.R. AND P.G. PERALTA-ZAMORA (2004). "Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)." *ENG SANIT AMBIENT-Scielo Brazil* 9 (4), 306-311.

PERLE, M.; S. KIMCHIE AND G. SHELEF (1995). "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater". *WATER RES* 29 (6), 1549-1554.

PEURAVUORI, J.; R. KOIVIKKO AND K. PIHLAJA (2002). "Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy". *WATER RES* 36 (18), 4552-4562.

RIVAS, F.J.; F. BELTRÁN; F. CARVALHO; O. GIMENO AND J. FRADES (2005). "Study of Different Integrated Physical-Chemical+Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation." *IND ENG CHEM RES* 44 (8), 2871-2878.

RIVAS, J.; A.R. PRAZERES AND F. CARVALHO (2011). "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". *J AGR FOOD CHEM* 59 (6), 2511-2517.

RIVAS, J.; A.R. PRAZERES; F. CARVALHO AND F. BELTRÁN (2010). "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". *J AGR FOOD CHEM* 58 (13), 7871–7877.

SAWYER, C.N., P.L. MCCARTY AND G.F. PARKIN (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4ª Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.

TELES, F.F.; C.K. YOUNG AND J.W. STULL (1978). "A Method for Rapid Determination of Lactose". *J DAIRY SCI*, 61 (4), 506-508.

YANG, K.; Y. YU AND S. HWANG (2003). "Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation". *WATER RES* 37 (10), 2467-247.

Acknowledgements

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN - POPH.

XIVth IWRA World Water Congress — Porto de Galinhas, Pernambuco – Brazil *September 25-29, 2011*

CHEESE WHEY WASTEWATER TREATMENT BY ACIDIC PRECIPITATION

A.R.S. Prazeres[a,b], M.F.N.[a] Carvalho and F.J. Rivas[b]

[a] Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Espanha.

I. INTRODUCTION

The principal key parameters of the dairy effluents show a relative high organic load, monitored by BOD and COD in the range of 0,2 to 100 g/L with index of biodegradability (BOD_5/COD) typically in the range 0,4-0,8. The washing water of pipelines and storage tanks generates an effluent called Cheese whey wastewater (CWW), that generally contains cheese whey and washing water in the proportion 1:5. The CWW management has concentrated in the biological and/or physicochemical treatment. CWW has a moderate to high content of easily biodegradable organic matter, consequently the conventional treatments of CWW are based on anaerobic and aerobic digestions.

However, the majority of studies have been carried out in anaerobic conditions using UASB reactors to treat raw CWW [Gutierrez *et al.*, 1991; Kalyuzhnyi *et al.*, 1997; Gavala *et al.*, 1999] and diluted CWW [Gavala *et al.*, 1999]. In these situations, the COD removal can achieve values between 81-99%. Additionally, some studies were carried out in aerobic conditions to treat raw CWW, mainly by activated sludge processes [Fang, 1991; Martins and Quinta-Ferreira, 2010; Rivas *et al.*, 2010; Rivas *et al.*, 2011]. Elimination of the principal contaminant indicators in the range 95-99% have been reported.

Regarding the physicochemical treatments, only a few studies were found dealing with raw CWW by coagulation-flocculation [Rivas *et al.*, 2010] and precipitation [Rivas *et al.*, 2011] or pretreated CWW by ozonation [Martins and Quinta-Ferreira, 2010] and Fenton processes [Martins *et al.*, 2010].

Figure 1. *UASB reactor.*

II. METHODOLOGY

Wastewater. The CWW studied was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese" region of Alentejo, Portugal. Table 1 depicts the main properties of this effluent: low pH and high salinity are the consequence of the type of whey produced. The main parameters of this effluent are COD and BOD values that were found to be 10,65 and 12,5 g/L, respectively. The ratio BOD/COD suggests that the effluent has a high biodegradability value.

Precipitation experiments. Jar-Tests were conducted in 1-L glass recipients by using a wastewater volume of 800 mL. The pH meter was immersed in the samples and the acid precipitant (H_2SO_4) was added to raw CWW under rapid agitation until the desired pH.

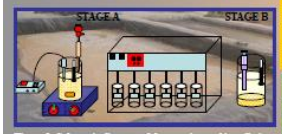


Figure 2. *Schematic diagram of the experimental installation.* Stage A-pH correction and B-Sedimentation.

Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese".

Parameter	Units	Interval	Average value
pH	-	4,23-4,24	4,24±0,01
Redox Potential	mV	-	44,2
Temperature	ºC	10-15	12±1
Conductivity	mS/cm	11,25-13,47	12,38±1,11
COD	mg O_2/L	9463-11838	10650±1679
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	-	12500
BOD_5/COD	-	-	1,17
Turbidity	NTU	-	1345,2
Total solids (TS)	mg/L	-	8283
Total suspended solids (TSS)	mg/L	-	4780
Total dissolved solids (TDS)	mg/L	-	4847
Chloride	mg/L	2572-2839	2690±135
Oil and fats	mg/L	1830-2162	1987±167
Kjeldahl nitrogen	mg/L N-NH$_3$	309,9-320,9	314,5±5,8
Ammonium nitrogen	mg/L N-NH$_4$	68,5-70,5	69,4±1,1
Phosphorus	mg P/L	6,8-7,2	7,0±0,3
Total Protein	g/L	939-947	943±6
Lactose	mg/L	178-182	180±3
220 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	-	0,664
254 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	-	0,412
282 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	-	0,322
306 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	-	0,185
410 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	-	0,170

Traditional cheese factories are of small to medium scale having low economic and technical capacity. For these reasons, innovative treatments are unavoidable and imperative. Hence, this work is focused on the investigation of a pre-treatment by acidic precipitation applied to raw CWW under different conditions.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Precipitation by acidification with sulfuric acid: optimal conditions

Sulfuric acid addition to raw CWW allows for the decrease of the initial pH=4,24 to values in the range 1-3 leading to the formation of agglomerated particles that after a short time originate a white precipitate. This precipitate presents flocculent sedimentation. Figure 2 illustrates the main results obtained at different pH's. As inferred from this figure:

- the supernatant COD is linearly related to precipitation pH (r^2=0,86);
- at pH=1,0 the COD removal was maximum with a value of approximately 25%;
- this supernatant presents the highest value of biodegradability (BOD/COD=0,99);
- BOD removals in the proximity of 40% can be achieved at pH=1,0;
- absorbance reductions between 23-47% for optimum pH are also experienced.

The characterization of the supernatant obtained in replication experiments carried out with the best operating conditions is presented in Table 2. As observed, the supernatant presents low pH and a high value of conductivity.

The biodegradability of the supernatant obtained by acid precipitation is about 2 times higher compared to the results obtained from coagulation-flocculation with $FeSO_4$. This effect can be caused by the high depletion of nutrients in the $FeSO_4$ process, like phosphorus (89%) and nitrogen compounds (43%).

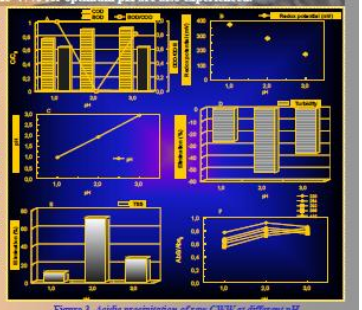


Figure 3. *Acidic precipitation of raw CWW at different pH.*

The lower elimination of nutrients, about 10%, found in the acid precipitation can constitute an advantage for the application of a biological post-treatment.

The elimination of total proteins was 17% and reduction of absorbance measurements were found in the range 33-54%.

Figure 4. *Acidic precipitation supernatant.*

Turbidity and TSS reductions were found with values of 12% and 21%, respectively.

Table 2. Characterization of supernatant after acid precipitation of raw CWW.

Parameter	Units	Interval	Average value
pH	-	0,98-1,16	1,07±0,13
Redox potential	mV	452,9-468,7	455,5±2,9
Conductivity	mS/cm	43,38-44,10	43,70±0,57
COD	mg O_2/L	7776-9400	8421±862
BOD_5 pH=7,0	mg O_2/L	6900-8000	7433±551
BOD_5/COD	-	0,79-0,99	0,89±0,10
Turbidity	NTU	648,8-1769,9	1179,4±750,3
TS	mg/L	12200-12790	12495±417
TSS	mg/L	3240-4300	3770±750
TDS	mg/L	8910-9530	9220±438
Oil and fats	mg/L	2240-2567	2404±214
Total nitrogen	mg/L N-N	254,0-352,8	298,7±5,9
Ammonium nitrogen	mg/L N-NH$_4$	63,6-63,6	63,6±0,0
Phosphorus	mg P/L	5,7-5,9	5,833±0,1
Total Protein	g/L	769-796	783±19
Lactose	mg/L	179-191	185±9
220 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,375-0,513	0,444±0,056
254 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,168-0,279	0,224±0,078
282 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,106-0,207	0,157±0,071
306 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,059-0,101	0,080±0,023
336 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,059-0,113	0,091±0,031
410 nm (1:50 dilution)	cm^{-1}	0,052-0,103	0,083±0,025

IV. LITERATURE CITED

FANG, H.H.P. (1991). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J DAIRY SCI 74 (8), 2615-2619.*
GAVALA, H.N., B. KOPSINIS, I.V. SKIADAS, K. STAMATELATOU AND O. LYBERATOS (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J AGR ENG RES 73 (1), 59-63.*
GUTIÉRREZ, J.L.A., P.A.G. JIMÉNA AND F. FDZ-POLANCO (1991). "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor". *BIORESOURCE TECHNOL 37 (3), 271-276.*
KALYUZHNYI, S.V., E.P. MARTINEZ AND J.R. MARTINEZ (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *BIORESOURCE TECHNOL 60 (1), 59-65.*
MARTINS, R.C. AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Final Remediation of Post-Biological Treated Olive Mill Wastewater by Ozone". *INT J CHEM REACT ENG 8, Article A142.*
MARTINS, R.C., A.P. ROSSI, S. CASTRO-SILVA AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewater Final Remediation. Toxicity Assessment". *INT J CHEM REACT ENG 8, Article A84.*
RIVAS, J., A.R. PRAZERES AND F. CARVALHO (2011). "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". *J AGR FOOD CHEM 59 (8), 2511-2517.*
RIVAS, J.; A.R. PRAZERES; F. CARVALHO AND F. BELTRÁN (2010). "Treatment of Cheese Whey Wastewater, Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". *J AGR FOOD CHEM 58 (16), 9072-9077.*

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain), Instituto Politécnico de Beja (Portugal) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN – POPH.

15º ENCONTRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
REORGANIZAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE DO SECTOR DAS ÁGUAS E RESÍDUOS
ÍNDICE COMUNICAÇÕES ÍNDICE GERAL
TEMA 1

Tratamento físico-químico de vinhaça por precipitação química ácida (077)

Ana R. PRAZERES
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com
Fátima CARVALHO
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Javier RIVAS
Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
João LELIS
Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil
Júnia CATURRA
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal

RESUMO

A vinhaça (subproduto da indústria do etanol) apresenta propriedades ácidas, alto teor de matéria orgânica, gorduras, nutrientes como Ca, Mg, K e Cl, etc., consequentemente tratamentos adequados e eficientes são necessários. Os tratamentos convencionais baseiam-se em processos biológicos anaeróbios, uma vez que permitem a redução da contaminação e formação de gases que podem ser valorizados. No entanto, na maioria dos casos estas tecnologias biológicas não permitem a obtenção de efluentes com valores compatíveis com os limites de descarga (Pant e Adholeya, 2007). Por outro lado, a elevada carga orgânica, conduz ao desequilíbrio entre a produção e o consumo de ácidos voláteis, tornando instável o funcionamento dos reactores anaeróbios (Döll e Foresti, 2010). Adicionalmente, outras tecnologias têm vindo a ser aplicadas, nomeadamente a bio-concentração, com teor final de sólidos de 24% de matéria seca (Navarro *et al.*, 2000).

Assim, o presente trabalho de investigação teve como objectivo aplicar um tratamento físico-químico à vinhaça, em condições ácidas, tendo-se obtido a formação de aglomerados de partículas que sedimentam por gravidade. Neste contexto, obteve-se a formação de 50 mL de um precipitado de cor castanha por cada litro de vinhaça, com 2,4 g/L de matéria seca. As lamas produzidas são ricas em matéria orgânica (900 g/kg) e nutrientes (em g/kg, Mg=23,0; K=5,8; P=0,4; Na=4,3), etc. O tratamento das lamas por centrifugação (3500 rpm/10 minutos) permitiu a redução de 70% do volume.

No que diz respeito ao sobrenadante, o tratamento de precipitação ácida permitiu a redução da carga orgânica, com eliminação de aproximadamente 12% de carência química de oxigénio. Além disso, o risco de eutrofização foi minimizado com redução de 30% do conteúdo de fósforo. A aplicação deste processo mostrou-se também eficiente na diminuição da dureza total, com diminuição de 33% de cálcio e 36% de magnésio. O efluente obtido apresenta propriedades ácidas e ricas em nutrientes (em mg/L, Ca=736,7; Mg=313,3; N=359,6; K=2488,5), apresentando potencial valorização agrícola em solos alcalinos. A sua aplicação nos restantes solos pode ocorrer após neutralização do efluente, sendo necessário a elaboração de um Plano de Aplicação de Vinhaça. A comparação do tratamento de precipitação ácida em águas residuais de queijo, nas mesmas condições de operação, também foi avaliada.

PALAVRAS-CHAVE
Efluente, lamas, precipitação ácida, valorização agrícola, vinhaça.

AGRADECIMENTOS
Os autores agradecem ao Grupo TRATAGUAS; Fundação para a Ciência e a Tecnologia (bolsa SFRH/BD/47559/2008), no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES; IPBeja, e Queijaria Guilherme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Döll M.M.R., Foresti E. (2010). Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35°C. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 15 (3), 275-282.
Navarro A.R., Sepúlveda M del C., Rubio M.C. (2000). Short communication: Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugarcane molasses. *Waste Management* 20 (7), 581–585.
Pant D., Adholeya A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology* 98 (12), 2321–2334.

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE VINHAÇA POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA ÁCIDA

Ana R. PRAZERES (1,2*); Fátima CARVALHO (1); Javier RIVAS (2); João LELIS (3); Júnia CATURRA (1)

RESUMO

O presente trabalho de investigação teve como objectivo aplicar um tratamento físico-químico à vinhaça (subproduto da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar) em condições ácidas. Neste contexto, obteve-se a formação de 50 mL de um precipitado de cor castanha por cada litro de vinhaça bruta, com 2,4 g/L de matéria seca. As lamas produzidas são ricas em matéria orgânica (900 g/kg) e nutrientes (g/kg): magnésio (23), potássio (5,8), fósforo (0,4) e sódio (4,3). O tratamento das lamas por centrifugação permitiu a redução de 70% do volume.

No que diz respeito ao sobrenadante, o tratamento permitiu a redução da carga orgânica, com eliminação de 12% de CQO e mostrou-se eficiente na redução da dureza total, com diminuição de 33% de cálcio e 36% de magnésio. Além disso, o risco de eutrofização foi minimizado com redução de 30% de fósforo O efluente obtido apresenta propriedades ácidas e ricas em nutrientes (mg/L): cálcio (736,7), magnésio (313,3), azoto (359,6), potássio (2488,5), etc., apresentando potencial valorização agrícola em solos alcalinos. A sua aplicação nos restantes solos pode ocorrer após neutralização do efluente. A comparação do tratamento de precipitação ácida em águas residuais de queijo, nas mesmas condições de operação, também foi avaliada.

Palavras-chave: *efluente, lamas, precipitação ácida, valorização agrícola, vinhaça.*

[1] *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3] *Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*
* E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar constitui um dos principais produtos da agricultura no Brasil, sendo utilizada principalmente para a produção de etanol e açúcar. Os impactes ambientais negativos do processamento da cana-de-açúcar resultam da produção de gases e resíduos sólidos e líquidos, tais como, bagaço, cinzas e vinhaça (Vaccari *et al*., 2005). A vinhaça, subproduto da indústria de produção de etanol, apresenta uma caracterização química bastante heterogénea (Silva e Filho, 1981), dependendo de vários factores, dos quais se pode destacar o tipo de matéria-prima, processo de fermentação, método de destilação, microorganismo utilizado, temperatura e pH de fermentação, rendimento do processo, eficiência de consumo do substrato, etc. Assim, geralmente, apresenta propriedades ácidas, alto teor de matéria orgânica, gorduras e nutrientes como Ca, Mg, K e Cl, etc. De forma a controlar os problemas ambientais da vinhaça têm sido estabelecidas normas e leis no Brasil, das quais se pode destacar a Norma Técnica CETESB P4.231 (homologada em Março de 2005) (Döll e Foresti, 2010).

Por outro lado, o impacte ambiental da vinhaça também está associado à temperatura de saída no processo (90-110ºC) e ao volume produzido, sendo cerca de 10000-13000 m^3/m^3 de álcool produzido. Neste contexto, estimou-se que a área coberta com cana-de-açúcar no Brasil em 2007 excedeu 7 milhões de hectares (Resende *et al*., 2006). Aproximadamente 54% da cana-de-açúcar produzida é destinada à produção de etanol, gerando um volume total de vinhaça de aproximadamente $3,3x10^5$ milhões de litros. A aplicação de vinhaça em solos como fertilizante constitui uma prática comum (Silva *et al*., 2006), quando realizada de forma controlada em termos de quantidades aplicadas pode beneficiar organicamente e nutricionalmente os solos.

Os tratamentos convencionais de vinhaça baseiam-se em processos biológicos, principalmente anaeróbios (Souza *et al*., 1992; Döll e Foresti, 2010), uma vez que permitem a redução da contaminação e a formação de produtos gasosos que podem ser valorizados. Souza e colaboradores (1992) obtiveram eficiência de remoção de carência química de oxigénio (CQO) de 72% quando utilizaram um reactor UASB em condições termofílicas e uma carga orgânica diária de 25-30 kg de CQO/m^3. Neste caso, a produção diária de gás apresentou valores de 10 Nm^3/m^3. No entanto, na maioria dos casos estas tecnologias biológicas não permitem a obtenção de efluentes com valores compatíveis com os limites de descarga (Pant e Adholeya, 2007). Por outro lado, a elevada carga orgânica, conduz ao desequilíbrio entre a produção e o consumo de ácidos voláteis, tornando instável o funcionamento dos reactores anaeróbios (Döll e Foresti, 2010), consequentemente tratamentos adequados e eficientes são necessários. Adicionalmente, outras tecnologias têm vindo a ser aplicadas, nomeadamente a bio-concentração, com teor final de sólidos de 24% de matéria seca (Navarro *et al*., 2000).

Assim, o desenvolvimento e aplicação de tratamentos físico-químicos constituem um desafio, de forma a minimizar os impactes da aplicação direta no solo de vinhaça e por outro lado para fazer frente a instabilidade de operação dos processos biológicos. A aplicação de processos de precipitação ou coagulação-floculação constitui uma opção viável na eliminação de matéria orgânica, sólidos suspensos, gorduras e nutrientes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade da aplicação de processo de tratamento por precipitação química ácida à vinhaça (proveniente de uma indústria de produção de etanol do Brasil), com determinação da eficiência de remoção dos principais indicadores de contaminação. A caracterização do efluente e das lamas obtidas no tratamento também foi

avaliada. Por último, a análise comparativa do processo de precipitação em vinhaça e água residual de queijo foi realizada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Procedimentos analíticos

O pH e o potencial redox foram monitorizados em aparelho WTW InoLab. A condutividade foi quantificada em medidor Jenway 4510. Os parâmetros CQO, sólidos, fósforo, azoto *Kjeldahl* e amoniacal analisaram-se recorrendo a métodos *standards* (APHA, 1998). No que diz respeito à CBO e aos cloretos foram analisados pelo método respirométrico e Mohr, respectivamente. O sódio e potássio foram determinados num fotómetro de chama CORNING 410 após digestão ácida das amostras. A medição do cálcio e magnésio foram efectuadas por volumetria de complexação com EDTA na presença de indicador negro de eriocromo T e para a determinação do cálcio utilizou-se o indicador *Calcon*. A determinação da matéria seca e orgânica foi realizada pelo método gravimétrico e de calcinação (Sawyer *et al*., 1994), respetivamente. As absorvâncias a 220 nm (compostos de baixo peso molecular), 254 nm (compostos aromáticos e insaturados), 410 nm (cor) foram também avaliadas (APHA, 1998; Rivas *et al*., 2004; Kasprzyk-Hordern *et al*., 2006).

2.2. Efluentes estudados

As águas residuais estudadas foram provenientes das indústrias do etanol e do queijo, designadas como vinhaça e água residual de queijo, respetivamente. A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região do "Queijo Serpa" (Portugal). As águas residuais brutas apresentam propriedades ácidas e alto teor de matéria orgânica. Adicionalmente, estas águas residuais são caracterizadas por elevado conteúdo de sólidos em suspensão e gorduras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização de vinhaça bruta resultante da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar.

A caracterização da vinhaça bruta estudada apresenta-se na tabela 1. Este subproduto resultante da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar constitui um forte contaminante orgânico com valores médios de carência química e biológica de oxigénio de 31,2 e 15,5 g/L, respectivamente. O rácio CBO_5/CQO indica uma elevada biodegradabilidade com valores compreendidos no intervalo 0,48-0,52. Assim, a aplicação de processos biológicos anaeróbios constitui uma alternativa para o tratamento deste tipo de subproduto com produção de biogás, que pode ser valorizado.

Além disso, apresenta propriedades ácidas (4,27-4,32) e salinas (8,21-8,56 mS/cm) e elevado valor de sólidos em suspensão, que ocupam um volume de 7,2%, relativamente ao volume total de vinhaça bruta (ver Figura 1). Silva *et al*., 2006 obtiveram um valor de pH=5,71 e menor valor de condutividade (3,60 dS/m) quando estudaram amostras de vinhaça.

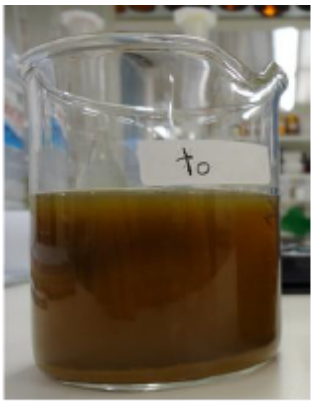


Figura 1. Vinhaça bruta resultante da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar.

A elevada salinidade do efluente estudado deve-se principalmente ao teor de potássio e cloretos que podem atingir valores médios de 2,5 e 2,3 g/L, respetivamente. Neste contexto, pode-se também referir a sua riqueza nutricional devido à presença de cálcio (605,0 mg/L), magnésio (444,1 mg/L) e fósforo (51,0 mg/L).

Tabela 1. Caracterização de vinhaça bruta resultante da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar.

Parâmetro	Unidades	Valor médio	Intervalo
pH	-	4,29±0,03	4,27-4,32
Condutividade	mS/cm	8,43±0,19	8,21-8,56
Potencial redox	mV	37,1±58,2	-30,1-73,0
CQO	mg/L	31170±492	30633-31600
CBO_5	mg/L	15467±289	15300-15800
CBO_{17}	mg/L	19633±764	18800-20300
CBO_5/CQO	-	0,50±0,02	0,48-0,52
Sólidos totais	g/L	22,0±0,4	21,5-22,2
Sólidos voláteis	g/L	14,4±0,7	13,9-15,2
Sólidos fixos	g/L	8,1±0,3	7,7-8,4
Dureza total	mg/L $CaCO_3$	3339,9±312,5	3072,2-3683,3
Dureza cálcica	mg/L $CaCO_3$	1512,6±158,0	1344,1-1657,5
Dureza magnesiana	mg/L $CaCO_3$	1827,3±171,9	1728,1-2025,8
Azoto *Kjeldahl*	mg N/L	489,4±103,9	369,5-554,3
Azoto amoniacal	mg N/L	46,2±0	46,2-46,2
Ca	mg/l	605,0±63,2	537,6-663
Mg	mg/l	444,1±41,8	419,9-492,3
K	mg/L	2480,6±89,7	2428,8-2584,2
P	mg/L	51,0±35,5	30,4-92,0
Na	mg/L	151,5±8,5	142,1-158,8
Cl	mg/L	2335,2±254,0	2155,6-2514,8

Resultados obtidos após 3 réplicas.

3.2. Tratamento físico-químico de vinhaça bruta por precipitação química ácida

A aplicação de processos de tratamento por precipitação química em condições ácidas permite a formação de aglomerados de partículas que após um determinado intervalo de tempo sedimentam por gravidade. Estudos prévios demonstraram que a remoção de matéria orgânica, monitorizada por CQO, aumenta com as condições ácidas, obtendo-se uma eficiência de remoção máxima aproximadamente a pH=1,0. As razões da formação de precipitados em condições ácidas ainda não foram estudadas detalhadamente, no entanto algumas explicações básicas podem ser referidas (Rivas *et al.*, 2004):

1) A existência de espécies metálicas anfotéricas que precipitam na forma de óxidos e hidróxidos, de acordo com a seguinte reação.

$$M^{n+}(OH)_m^{(m-n)-} + (m-n)H^+ \rightarrow M(OH)_n\downarrow + (m-n)H_2O$$

2) Deslocamento de complexos solúveis, por óxidos ou hidróxidos insolúveis:

$$M^{n+}(L)_m^{(m-n)-} + (m-n)H^+ \rightarrow M(OH)_n\downarrow + (m-n)LH\ (aq)$$

3) A existência de compostos solúveis em condições básicas e insolúveis em condições ácidas, como por exemplo as substâncias húmicas.

3.2.1. Eficiência de remoção do processo de precipitação química ácida aplicado à vinhaça

A precipitação química em condições ácidas foi aplicada à vinhaça a pH de aproximadamente 1,0 por adição de ácido sulfúrico com agitação rápida (3500 rpm). Após um intervalo de tempo relativamente curto a agitação foi interrompida e observou-se a formação de aglomerados de partículas de coloração castanha que sedimentaram por gravidade. Procedeu-se à separação das duas fases formadas: sobrenadante (efluente obtido) e precipitado (lamas húmidas), o qual representava apenas 5% do volume total. Na figura 2 apresenta-se a remoção dos principais indicadores de contaminação. A aplicação de precipitação ácida permitiu a eliminação parcial de matéria orgânica, monitorizada por redução de CQO de aproximadamente 12%. Este processo de tratamento também se mostrou eficiente na eliminação de dureza total (15%), devido à redução de cálcio (33%) e magnésio (36%). Adicionalmente, o risco de eutrofização foi minimizado com redução de 30% do conteúdo de fósforo. No que diz respeito, aos teores de sódio, potássio e azoto sofreram reduções ≤ 4%, constituindo o efluente um substrato rico em nutrientes que podem ser reciclados no crescimento e desenvolvimento de plantas com tolerância à salinidade. As absorvâncias estudadas (220, 254 e 410 nm) sofreram depleção no intervalo compreendido entre 6-24%.

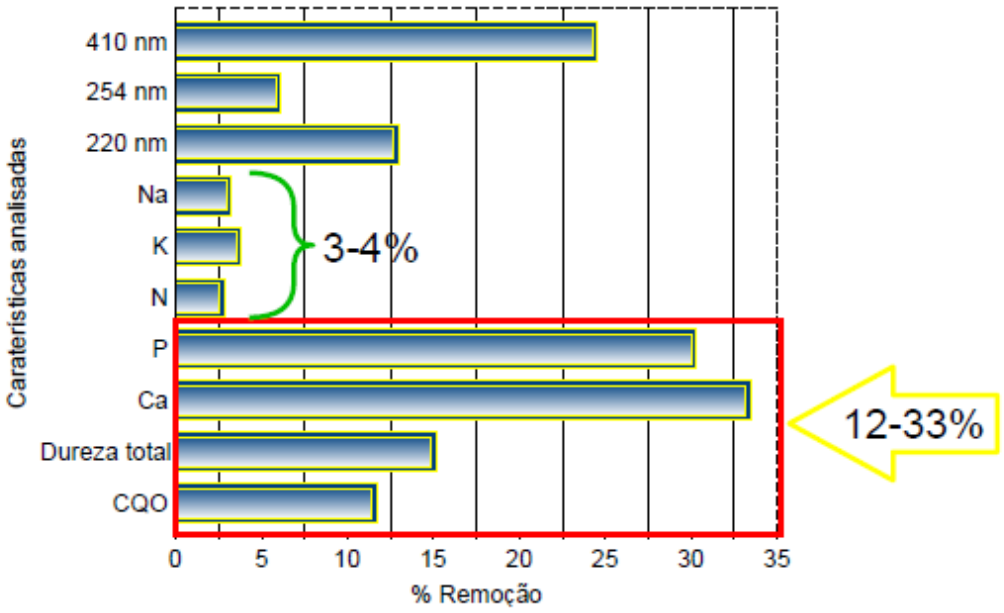


Figura 2. Eficiência de remoção do processo de precipitação química ácida aplicado à vinhaça.

3.2.2. Caracterização do sobrenadante obtido

O efluente obtido na precipitação química de vinhaça foi monitorizado pela determinação dos principais indicadores de contaminação. Na tabela 2 apresenta-se a caracterização físico-química de vinhaça tratada.

Tabela 2 . Caracterização de vinhaça tratada por processo de precipitação química ácida.

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	1,00
Potencial redox	mV	283,0
CQO	mg/L	25877
Sólidos totais	g/L	34,2
Sólidos voláteis	g/L	24,2
Sólidos fixos	g/L	10,0
Dureza total	mg/L $CaCO_3$	3130,8
Dureza cálcica	mg/L $CaCO_3$	1841,7
Dureza magnesiana	mg/L $CaCO_3$	1289,2
Azoto Kjeldahl	mg N/L	359,6
Ca	mg/l	736,7
Mg	mg/l	313,3
K	mg/L	2488,5
P	mg/L	89,1
Na	mg/L	173,0

O efluente obtido apresenta propriedades ácidas e ricas em nutrientes como cálcio (736,7 mg/L), magnésio (313,3 mg/L), azoto (359,6 mg/L), potássio (2488,5 mg/L), etc., apresentando potencial valorização agrícola em solos alcalinos. A sua aplicação nos restantes solos pode ocorrer após neutralização do efluente. A dureza cálcica representa cerca de 59% da dureza total e o teor de matéria orgânica e fósforo foram de aproximadamente 26 g/L e 89 mg/L, respetivamente.

3.2.3. Caracterização das lamas obtidas

O precipitado formado durante a precipitação química de vinhaça apresentou sedimentação floculenta com formação de 50 mL de lama por cada litro de vinhaça bruta. Adicionalmente, as lamas estudadas apresentaram coloração castanha com 2,4 g/L de matéria seca (Tabela 3). As lamas produzidas são ricas em matéria orgânica (900 g/kg) e nutrientes como magnésio (23 g/kg), potássio (5,8 g/kg), fósforo (0,4 g/kg), sódio (4,3 g/kg), etc. O tratamento das lamas por centrifugação (3500 rpm/10 minutos) permitiu a redução de 70% do volume, obtendo-se um volume de lama de apenas 15 mL por cada litro de vinhaça bruta. A sedimentação natural das partículas em suspensão da vinhaça originam a formação de um volume de lama superior em aproximadamente 31% (72 mL de lama húmida por cada litro de vinhaça) e cerca de 3 vezes o volume de lama centrifugado em comparação com o processo de precipitação ácida. Neste mesmo contexto, o teor de magnésio nas lamas obtidas por precipitação química ácida apresenta um valor 78,7% superior ao obtido por sedimentação natural de vinhaça.

Tabela 3. Caracterização de lamas obtidas no tratamento de vinhaça por precipitação química ácida.

Parâmetro	Unidades	Valor
Volume de lama	mL/L de vinhaça	50
Volume de lama centrifugado	mL/L de vinhaça	15
Matéria seca	g/L de vinhaça	2,4
Matéria orgânica	%	90,0
Mg	g/kg de matéria seca	23,0
K	g/kg de matéria seca	5,8
P	g/kg de matéria seca	0,4
Na	g/kg de matéria seca	4,3

3.2.4. Aplicabilidade do tratamento por precipitação química ácida em águas residuais de queijo

A eficiência de remoção dos principais indicadores de contaminação por precipitação química ácida depende de vários factores, nomeadamente, do tipo de água estudada. Assim, a comparação do tratamento de precipitação ácida em águas residuais de queijo, nas mesmas condições de operação, também foi avaliada. A figura 3 demonstra a eficiência de remoção do processo de precipitação química ácida aplicado em vinhaça e água residual de queijo. A remoção de matéria orgânica em águas residuais de queijo (21%) foi cerca de 2 vezes a observada em vinhaça. Resultado semelhante foi obtido na eliminação de azoto, com maior eficiência de remoção em águas residuais de queijo (18%). Contrariamente, a

redução de fósforo apresentou um valor superior na vinhaça (30%) contra 17% na água residual de queijo.

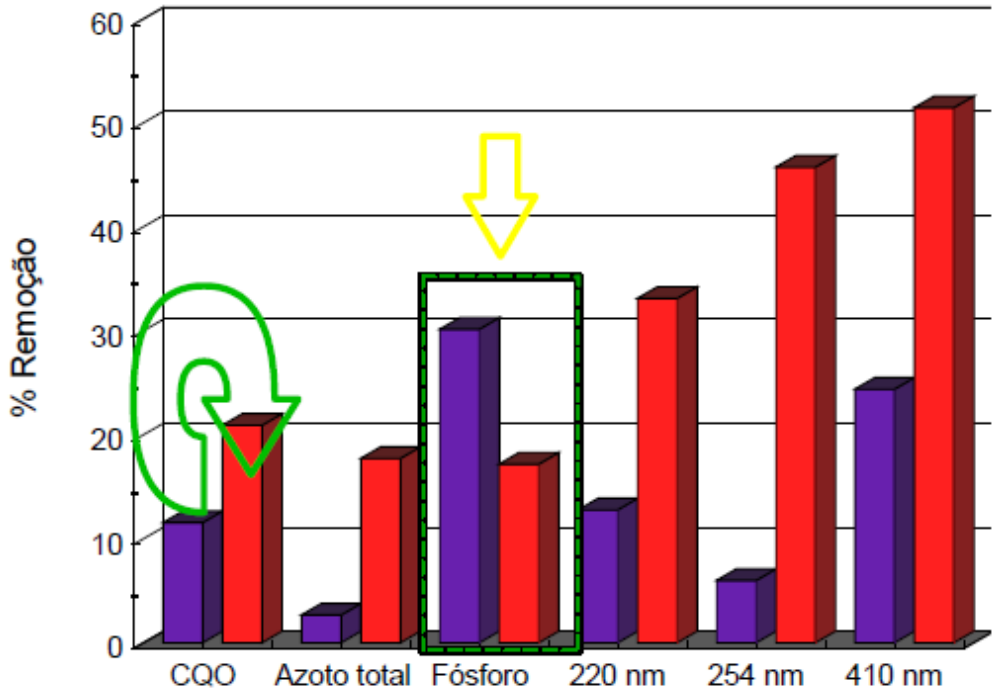


Figura 3. Comparação da aplicação de precipitação ácida em vinhaça (valores representados com cor azul) e água residual de queijo (valores representados com cor vermelha).

4. CONCLUSÕES

O processo de precipitação química ácida constitui uma alternativa viável como pré-tratamento de águas residuais com elevado teor de matéria orgânica, dureza, fósforo e azoto, das quais se pode destacar as águas provenientes do processamento de cana-de-açúcar e da indústria de lacticínios. A presença de espécies metálicas e complexos insolúveis em condições ácidas podem favorecer a remoção dos principais parâmetros indicadores. Assim, a qualidade inicial da água residual tratada pelo processo estudado ocupa um lugar de destaque na eficiência de remoção. A produção de efluente com características ácidas e ricas em nutrientes constitui uma vantagem na reciclagem de nutrientes em solos alcalinos, no entanto, a dosagem de aplicação; efeitos na planta, solo e produção, e contaminação de fontes de água devem ser rigorosamente avaliadas. De acordo com o Guia Técnico de Reutilização de Águas Residuais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010, Portugal) a qualidade das águas residuais tratadas deve para além de cumprir os requisitos agronómicos, deve cumprir os requisitos de proteção da saúde. Assim,

no Brasil a Norma Técnica CETESB P4.231 estabelece os critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça no Estado de São Paulo, Brasil (Döll e Foresti, 2010), sendo necessário a elaboração de um Plano de Aplicação de Vinhaça (método de aplicação, taxa de aplicação, localização de tanques de armazenamento, localização de fontes de água, composição do solo, etc.).

Por outro lado, o efluente obtido não pode ser descarregado directamente nos recursos hídricos com risco de provocar uma diminuição rápida de oxigénio, necessitando de um pós-tratamento. Assim, consiste em um substrato biodegradável utilizável em processos de degradação biológica, tais como digestão anaeróbia e fermentação alcoólica, com possível redução do tempo de retenção. A obtenção de lamas com elevada capacidade de compactação e teor de matéria orgânica e nutrientes também é realçada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte económico recebido do Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha) e Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES. O suporte financeiro recebido pelo laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja -Portugal), assim como a cedência de águas residuais de queijo à Queijaria Guilherme são também reconhecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association. Washington DC, USA.

Döll M.M.R., Foresti E. (2010). Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35°C. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 15 (3), 275-282.

Kasprzyk-Hordern B., Raczyk-Stanislawiak U., Swietlik J., Nawrocki J. (2006). Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental 62* (3-4), 345-358.

Marecos do Monte H., Albuquerque A. (2010). Guia Técnico 14 – *Reutilização de Águas Residuais*. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Portugal.

Navarro A.R., Sepúlveda M del C., Rubio M.C. (2000). Short communication: Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugarcane molasses. *Waste Management* 20 (7), 581–585.

Pant D., Adholeya A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology* 98 (12), 2321–2334.

Resende A.S., Xavier R.P., Oliveira O.C., Urquiaga S., . Alves B.J.R., Boddey R.M. (2006). Long-term Effects of Pre-harvest Burning and Nitrogen and Vinasse Applications on Yield of Sugar Cane and Soil Carbon and Nitrogen Stocks on a Plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. *Plant and Soil* 281 (1-2), 339-351.

Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. (2004). Stabilized leachates: sequencial coagulation-flocculation+chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* B116, 95-102.

Sawyer C.N., Mccarty P.L., Parkin G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th Ed. McGraw-Hill, Inc. New York, United States.

Silva A.J.N., Cabeda M.S.V., Carvalho F.G. (2006). Matéria orgânica e propriedades físicas de um Argissolo Amarelo Coeso sob sistemas de manejo com cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10 (3), 579-585.

Silva G.M.A, Filho J.O. (1981). Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil. *Boletim Técnico PLANALSUCAR*, Piracicaba 3 (8), 5-22.

Souza M.E., Fuzaro G., Polegato A.R. (1992). Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. *Water Science & Technology* 25 (7), 213–222.

Vaccari G., Tamburini E., Sgualdino G., Urbaniec K., Klemeš J. (2005). Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions. *Journal of Cleaner Production* 13 (5) 499-507.

4.3. Efeito da valorização de soro de queijo nos processos de coagulação-floculação e precipitação. Processo de neutralização natural do sobrenadante da precipitação. Estudo da sequência: precipitação + neutralização natural + degradação biológica aeróbia

ARTIGO 5. Cheese whey wastewater treatment by physicochemical processes of coagulation-flocculation and precipitation without and with cheese whey recovery

PATENTE 1. Tratamento de águas residuais da indústria de queijo mediante processos em série de precipitação química, neutralização natural e biodegradação aeróbia

4.3.1. Resumo

A ARIQ é constituída por águas de lavagem e por diferentes proporções de soro de queijo em virtude da possível valorização prévia de soro de queijo. Assim, a quantidade de soro de queijo influencia a eficiência de remoção dos principais indicadores de contaminação nos processos de tratamento. Desta forma, o ***Artigo 5*** (ver Figura 42) estuda a aplicação do processo de coagulação-floculação com $FeCl_3$ e dos processos de precipitação com NaOH ou $Ca(OH)_2$ em ARIQ com diferentes proporções de soro de queijo: sem valorização de soro de queijo, com 60% de valorização de soro de queijo e com 80% de valorização de soro de queijo no processo de fabrico. Estes processos de tratamento foram aplicados nas condições de operação ótimas encontradas no ***Artigo 3*** e no ***Artigo 4*** (contudo, o ***Artigo 5*** fornece uma informação mais completa ao estudar um intervalo de pH mais amplo, compreendido entre 8,6 – 12,5; para testar a aplicabilidade do processo de precipitação química):

- precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$ a pH = 11,5;
- precipitação química com adição de NaOH a pH = 11,0; e
- coagulação-floculação com uma concentração de $FeCl_3$ = 250 mg L^{-1} a pH natural.

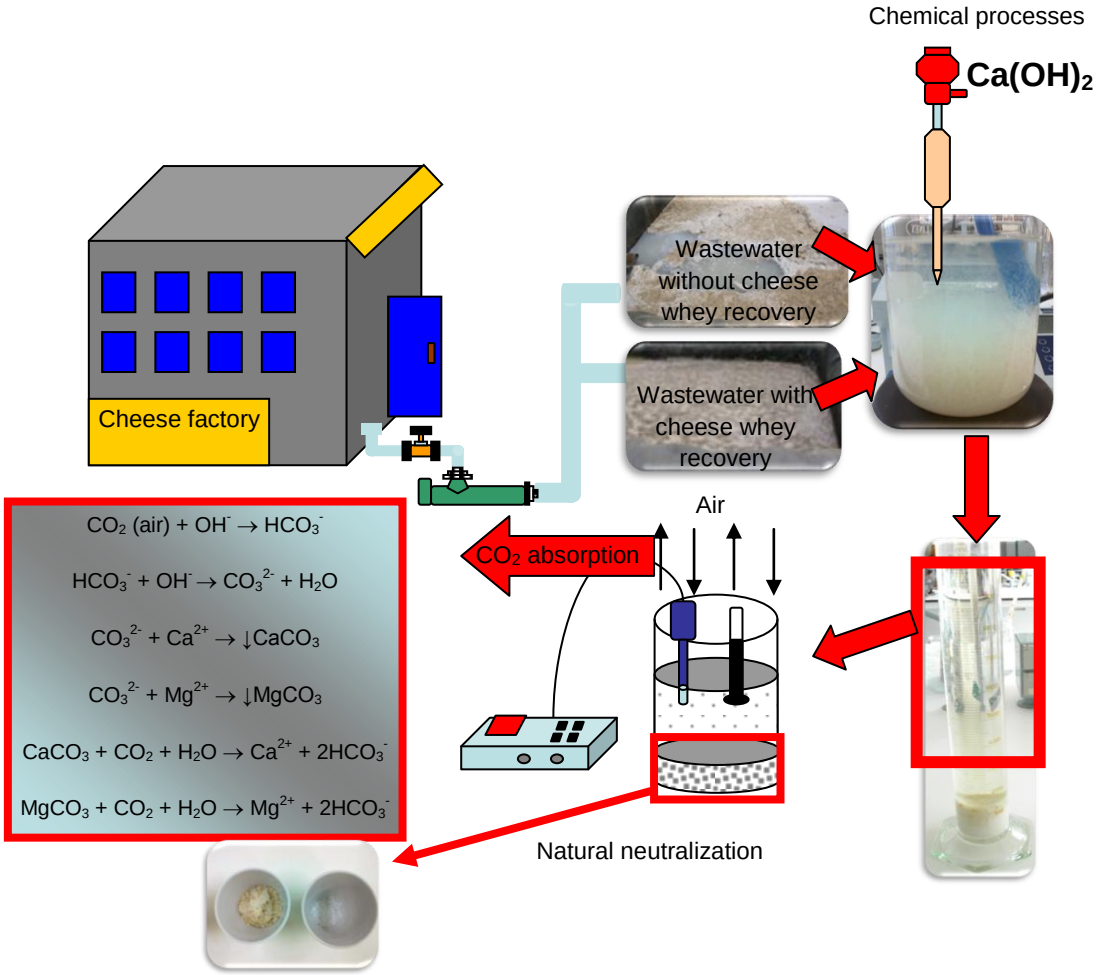


Figura 42. *Diagrama esquemático do estudo do Artigo 5.*

a) Efeito da valorização do soro de queijo na caracterização da água residual

Quando uma fração do soro de queijo é valorizada, o nível de contaminação da ARIQ é também reduzido. Assim, a turvação da água residual bruta foi reduzida no intervalo de 78 – 88%

quando o soro de queijo foi valorizado. Este efeito deveu-se, principalmente, à diminuição dos sólidos e gorduras. No que se refere à redução da condutividade elétrica, obtiveram-se valores de aproximadamente 54% (para 60% de valorização de soro de queijo) e 83% (para 80% de valorização de soro de queijo), comparativamente à composição da ARIQ sem valorização de soro de queijo.

Os teores de sódio e cloreto (principais responsáveis pela salinidade da ARIQ) também sofreram reduções quando o soro de queijo foi valorizado. Assim, as concentrações de sódio e cloreto sofreram reduções de 62 e 71%, respetivamente, quando 80% do soro de queijo foi valorizado. Adicionalmente, também foram verificadas variações no pH do efluente de acordo com a valorização de soro de queijo. Contudo, a biodegradabilidade do efluente mantém-se elevada independentemente da situação estudada. Finalmente, as concentrações de cálcio, azoto e potássio também são influenciadas pela valorização de soro de queijo, as quais apresentaram reduções de 61, 76 e 89%, respetivamente, quando 80% do soro de queijo foi valorizado.

b) Efeito da valorização do soro de queijo nos processos de tratamento: $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$

Em condições ótimas, no processo com $Ca(OH)_2$ e sem valorização de soro de queijo obteve-se uma eficiência de remoção de CQO, CBO_5 e turvação de 51, 47 e 99%, respetivamente (ver Figura 43, gráfico à esquerda). A precipitação com NaOH apresentou uma eficiência de remoção de CQO (CBO_5 = 17% e CQO = 48%) superior à obtida para o processo de coagulação-floculação com $FeCl_3$ (CBO_5 = 23% e CQO = 32%). Contudo, o último processo foi mais eficiente na remoção de turvação (72% contra 49% para a precipitação com NaOH).

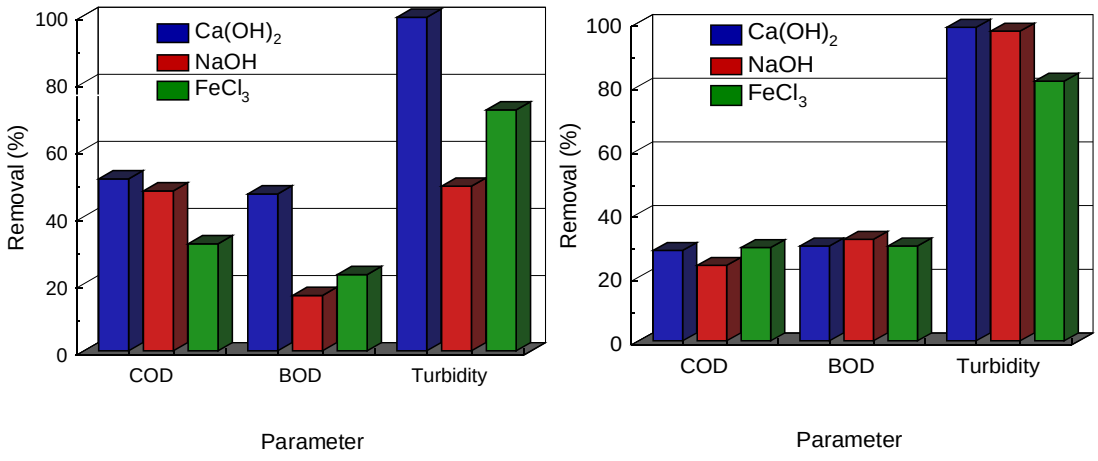


Figura 43. *Tratamento de ARIQ através de processos com adição de $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$ sem valorização de soro de queijo (à esquerda) e com 60% de valorização de soro de queijo (à direita). COD = CQO (Carência química de oxigénio); BOD = CBO (Carência bioquímica de oxigénio); Turbidity = Turvação*. Gráfico à esquerda. Condições experimentais para a precipitação química: pH = 4,24; Temperatura = 12,0 ºC; CQO = 18,5 kg m^{-3}; CBO_5 = 12,5 kg m^{-3}; Turvação = 1331,0 NTU. Condições experimentais para a coagulação-floculação: pH = 4,25; Temperatura = 12,0 ºC; CQO = 13,9 kg m^{-3}; CBO_5 = 11,0 kg m^{-3}; Turvação = 1714,7 NTU. Gráfico à direita. Condições experimentais: pH = 4,28; Temperatura = 17,8 ºC; CQO = 4,7 kg m^{-3}; CBO_5 = 4,7 kg m^{-3}; Turvação = 336,3 NTU.

Quando 60% do soro de queijo foi valorizado (ver Figura 43, gráfico à direita), os processos de tratamento permitiram uma remoção de CQO no intervalo compreendido entre 24 – 29% (aproximadamente 75% de redução de CQO relativamente à ARIQ sem valorização de soro de queijo). No que se refere à aplicação dos processos de tratamento com 80% de valorização de soro de queijo, o parâmetro CQO sofreu reduções no intervalo de 50 – 60% (aproximadamente

90% de redução de CQO comparativamente à água residual bruta sem valorização de soro de queijo). A concentração de reagente necessária no processo de precipitação foi reduzida cerca de 69% (para o processo com $Ca(OH)_2$) e 81% (para o processo com NaOH) quando o soro de queijo foi valorizado em 80%. Nesta última situação, o tratamento da ARIQ consumiu uma quantidade de reagente de 1,36 e 0,52 kg m^{-3} para os processos com $Ca(OH)_2$ e NaOH, respetivamente. A principal desvantagem no tratamento de ARIQ com 80% de valorização de soro de queijo foi a redução da biodegradabilidade do efluente produzido, contudo, a aplicação de um pós-tratamento biológico ainda constitui uma opção viável.

c) Neutralização natural do sobrenadante da precipitação química com $Ca(OH)_2$

O sobrenadante obtido por precipitação química com $Ca(OH)_2$ apresenta propriedades alcalinas estáveis quando armazenado ao abrigo do ar, necessitando de um ajuste de pH próximo da neutralidade para a aplicação de processo de tratamento biológico. Contudo, quando o sobrenadante se encontra em contacto com a atmosfera ocorre a carbonatação natural com redução gradual do pH e simultânea precipitação de $CaCO_3$ e $MgCO_3$. A absorção de CO_2 do ar em meio básico permite a formação de bicarbonatos, que são transformados rapidamente em carbonatos, os quais reagem com as espécies catiónicas divalentes em solução para a formação de precipitados ($CaCO_3$ e $MgCO_3$), com consequente redução da condutividade elétrica, Ca^{2+}, Mg^{2+}, N-*Kjeldahl*, NH_4^+, etc. Após um determinado intervalo de tempo, ocorre a redissolução das espécies precipitadas, com aumento da concentração de Mg^{2+}; HCO_3^- e Ca^{2+}. Durante este processo, a concentração de matéria orgânica permanece praticamente inalterada. O tempo necessário para alcançar a neutralidade do efluente variou entre 4 – 6 dias. A figura 44 mostra o precipitado seco obtido no processo de neutralização natural da ARIQ pré-tratada e da água destilada, obtendo-se uma massa de precipitado de 0,61 e 0,95 kg m^{-3} para a ARIQ quando foi tratada a um pH de 11,5 e 12,0; respetivamente.

Figura 44. *Precipitado seco obtido no processo de neutralização natural da ARIQ pré-tratada (à esquerda) e da água destilada (à direita) após adição de $Ca(OH)_2$.*

d) Sedimentação das lamas durante os processos de tratamento: $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$

A velocidade de sedimentação das lamas (com valorização de soro de queijo) apresentou valores de 5,0; 3,2 e 2,1 cm min^{-1} para os processos com adição de $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$, respetivamente. As lamas resultantes da aplicação do processo com adição de $Ca(OH)_2$ em ARIQ fresca mostrou significativamente piores propriedades de sedimentação do que as obtidas com as águas residuais armazenadas (com velocidade de sedimentação cerca de 8 vezes inferior). No entanto, o volume de lama produzido foi semelhante. O sólido obtido no

tratamento de ARIQ com 80% de valorização de soro de queijo através do processo com $Ca(OH)_2$ tem uma média de 18% (base seca) de matéria orgânica e nutrientes, tais como, P, K, Mg, etc., sugerindo a possibilidade de utilizar este subproduto como fertilizante. Este sólido húmido foi submetido a testes de filtrabilidade em filtros de areia (ver Figura 45), tendo-se obtido um volume de filtrado no intervalo compreendido entre 419 e 459 mL L^{-1} de lama para um tempo de filtração de aproximadamente 1 dia (volume de lama húmido = 403,1 – 441,1 mL L^{-1} de lama). A água filtrada apresentou valores de CQO, pH e condutividade elétrica nos intervalos de 2,1 – 2,8 kg m^{-3}; 9,25 – 11,93 e 4,04 – 7,47 dS m^{-1}, respetivamente, e com uma razão de CBO_5/CQO sempre próximo de 1,0. A evaporação natural do bolo de filtração (evaporação durante uma semana) conduziu a um sólido com apenas 3 – 4% de humidade. Esta lama foi caracterizada por um elevado teor de matéria orgânica (18 – 20% em base seca) e rica em nutrientes (Ca, Mg, K, Na, Cl, P, etc.).

Figura 45. *Filtros de areia utilizados para a secagem de lamas residuais.*

A ***Patente 1*** estuda a aplicação em série de precipitação química com $Ca(OH)_2$ em condições básicas ótimas; sedimentação por zonas das lamas primárias; neutralização natural do pH por carbonatação natural devido à absorção de CO_2 da atmosfera com precipitação de $CaCO_3$ e $MgCO_3$; biodegradação aeróbia por lamas ativadas, e sedimentação por zonas das lamas biológicas. Esta linha de tratamento constitui uma alternativa de fácil aplicação e económica para águas residuais armazenadas e frescas de pequenas e médias empresas de fabrico de queijo. A redução da contaminação orgânica em aproximadamente 100% e a eliminação dos fortes odores são alcançados para um tempo de retenção hidráulica menor, comparativamente à biodegradação biológica aeróbia do efluente bruto. A redução do tempo de retenção hidráulica e a neutralização natural da água minimizam os custos de exploração. Por outro lado, a aplicação prévia de precipitação química básica com $Ca(OH)_2$ permite minimizar as interferências da aplicação direta do processo de degradação biológica aeróbia, nomeadamente, variação do caudal/carga orgânica inicial; flotação de lamas devido à presença de gorduras, com potencial perda da biomassa microbiana ativa; difícil biodegradabilidade da lactose e da caseína. Após a sequência dos processos de tratamento, a água poderá ser descarregada num coletor municipal, sofrer processos de afinação para posterior descarga no meio hídrico (processos de oxidação) ou reutilizar-se em culturas com tolerância média a elevada à salinidade. As características físico-químicas do sobrenadante da precipitação química (clarificado, transparente e rico em nutrientes) permitem a sua reutilização agrícola após neutralização.

Na biodegradação biológica do efluente bruto verificou-se a distinção da fase de síntese e da fase de respiração endógena. Na primeira fase, os parâmetros indicadores de contaminação orgânica apresentaram um decaimento linear para valores no intervalo de 90 – 95% e um tempo de retenção hidráulica de aproximadamente 100 – 150 horas, dependendo das condições de operação. No final do processo verificou-se a acumulação de matéria orgânica recalcitrante e os seus valores permaneceram constantes (fase de respiração endógena) para tempos de retenção hidráulica de 125 – 200 horas. A velocidade de consumo do substrato e de sedimentação das lamas foi superior para concentrações de biomassa de aproximadamente 2,0 g L^{-1}. Para concentrações elevadas de biomassa observou-se o fenómeno de *bulking* (75 – 106 mL L^{-1}). No que diz respeito ao sobrenadante da precipitação química com $Ca(OH)_2$, as fases de síntese e de respiração endógena foram reduzidas para valores de tempos de retenção hidráulica de 30 – 90 horas e 30 – 120 horas, respetivamente. Assim, o tempo ótimo de retenção hidráulica sofreu reduções entre 31 – 74%, dependendo das condições de operação. Outras vantagens constituem a maior velocidade de consumo do substrato pela biomassa, maior velocidade de sedimentação das lamas biológicas, redução do volume de lamas biológicas formado, e geralmente, a CQO residual atinge menores valores (< 500 mg L^{-1}).

Cheese whey wastewater treatment by physicochemical processes of coagulation-flocculation and precipitation without and with cheese whey recovery

Ana R. Prazeres[a,b,*], Fátima Carvalho[a] and Javier Rivas[b]

[a]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[b]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
*(E-mail address: *ana.prazeres@ipbeja.pt, anaritaprazeres@gmail.com;* Telephone: +351925205415)

Abstract: In this work, cheese whey wastewater (CWW) has been treated by means of coagulation-flocculation (with 250 mg L^{-1} of $FeCl_3$ at natural pH) and basic precipitation (with NaOH addition until pH = 11.0 and $Ca(OH)_2$ addition until pH = 11.5). Three different CWW have been considered: 1) without cheese whey recovery; 2) 60% cheese whey recovery (CWW_{60}), and 3) 80% cheese whey recovery (CWW_{80}). Whey removal significantly influences the characteristics of the wastewater to be treated. Initial organic contamination is reduced to values in the interval of 60-70%. Application of $FeCl_3$, NaOH or $Ca(OH)_2$ leads to an additional chemical oxygen demand depletion regardless of the CWW used. Under optimum conditions, whey recovery of 80% plus lime application achieves a 90% reduction in COD (Chemical oxygen demand). The sludge generated in the latter process shows excellent settling properties. This solid after filtration and natural evaporation can be used as fertilizer with limitations due to its saline nature. The supernatant is naturally neutralized by CO_2 absorption so a final aerobic biodegradation can be applied.

Keywords: Cheese whey recovery; COD removal; Biodegradability; Supernatant natural neutralization; CO_2 absorption; Sludge filterability.

1. Introduction

Wastewater coming from the cheese industry constitutes a contamination source of organic matter, mineral salts, suspended solids, nutrients, oils and fats, acidity, salinity, etc. Direct release of these effluents into natural water receptors can generate an unlimited number of environmental and public health impacts. High content of biodegradable organic matter and fats floatation have been linked to the rapid oxygen consumption and anaerobic conditions in aquatic ecosystems, endangering, therefore, the species survival. The presence of lactose, nitrogen and phosphorus can lead to the development and growth of fungi and algae, with water quality degradation. Acid pH and high salinity are contamination indicators that must be also considered.

Several technologies have been proposed to deal with this challenging environmental problem. Conventional treatments are based on the application of anaerobic or aerobic degradation processes to reduce the organic contamination (Fang, 1991; Gavala et al., 1999; Gutiérrez et al., 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997; Martins and Quinta-Ferreira, 2010;

Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011). However, some drawbacks such as the need of high hydraulic retention times, development of bulking phenomena, need of specific microorganisms, fats floatation, odor liberation, unstable operation and excessive sludge formation are mentioned in the literature. The integration of a physicochemical process plus a biological degradation has also been evaluated. Some physicochemical processes such as coagulation-flocculation, precipitation and/or oxidation technologies are economically viable alternatives to small and medium scale factories (Martins and Quinta-Ferreira, 2010; Martins et al., 2010; Rivas et al., 2010, 2011). A final option includes the direct land application of the effluent. In this case, suspended solids and fats can accumulate onto the soil surface, causing a negative impact on the soil physicochemical structure. However, some beneficial effects can also be mentioned, based on the potential nutritional value of the cheese effluents (Prazeres et al., 2012).

The present work aims at studying the effect of the cheese whey recovery in the cheese whey wastewater characterization and in the treatment by processes of coagulation-flocculation with $FeCl_3$ and precipitation with NaOH or $Ca(OH)_2$. Three different solutions were assessed, for instance, without cheese whey recovery, with 60% of cheese whey recovery and with 80% of cheese whey recovery.

2. Materials and Methods

2.1. Cheese wastewater characterization

Raw cheese whey wastewater was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese" region of Alentejo, Portugal. This cheese factory produces cheese from goat and sheep milk. Three types of cheese effluents were collected from the storage lagoons at three different stages of cheese whey management, namely without whey recovery and with cheese whey recoveries of 60% (CWW_{60}) and 80% (CWW_{80}). Cheese effluents were characterized and immediately frozen. Raw and treated cheese whey wastewater characterization was performed by determination of the main contamination indicators. Analytical procedures can be found elsewhere (Rivas et al., 2010).

Table 1 depicts the main properties of this effluent without and with cheese whey recovery. Cheese whey wastewater presents a greenish white color and a disagreeable odor, presumably of butyric acid that causes discomfort and attracts insects. Cheese whey wastewater without cheese whey recovery displays high contents of fats (1.8-3.8 g L^{-1}) and solids (1.6-4.8 g L^{-1}) in suspension forming surface layers in the storage ponds (see Figure 1, top). The key parameter of the cheese whey wastewater without cheese whey recovery is its relative high organic load, monitored by BOD_5 (Biological oxygen demand) and COD in the range of 10.0-12.5 and 8.8-25.6 g L^{-1}, respectively. The biodegradability index (BOD_5/COD) is located in the interval 0.79-1.0.

When a fraction of the cheese whey was recovered in the factory, the contamination level of the cheese whey wastewater was reduced (averaging 70% COD reduction). Moreover, due to suspended solids removal and fat content depletion, turbidity was reduced 78% and 88% when the cheese whey recovery was 60% and 80%, respectively. In the particular case of 80% cheese whey recovery, experiments were conducted with the effluent immediately collected after generated (fresh) or with the effluent stored in a pond in the factory (stored).

Table 1. Cheese whey characterization without and with cheese whey recovery.

Parameter	Units	Without cheese whey recovery	60% cheese whey recovery	80% cheese whey recovery	
				Fresh	Stored
pH		4.23±0.11	4.28±0.20	4.62±0.20	5.70±0.11
Redox potential	mV	196 ±69	175±32	157±12	104±13
Temperature	°C	12.0±1.0	17.8±1.5	22.1±0.6	22.0±0.2
Conductivity	mS cm^{-1}	12.39±1.11	5.71±1.20	2.4±0.3	2.15±0.03
COD	mg L^{-1}	13494±4270	4700±1534	4340±829	4151±619
BOD_5	mg L^{-1}	11686±962	4700±986	3233±1159	3983±208
BOD_5/COD	-	0.87±0.16	1.00±0.29	0.73±0.15	0.97±0.10
Turbidity	NTU	1557±219	336±43	-	191.3±17
TS	mg L^{-1}	7910±613	-	3936±285	5067±1566
TSS	mg L^{-1}	3317±1269	-	1267±350	2922±2741
Oils and fats	mg L^{-1}	2489±711	-	989±0.11	-
Kjeldahl-N	mg L^{-1}	324±18	-	93.5±0.15	78.4±10.9
NH_3-N	mg L^{-1}	63±7	-	-	56.2±0.8
P	mg L^{-1}	6.9±0.3	-	-	6.4±1.6
Cl	mg L^{-1}	2500.7±248	-	988±0140	733±112
Na	mg L^{-1}	1345.1±418	-	684±430	510±336
K	mg L^{-1}	228.2±140	-	54.4±3.4	25.3±11.0
Ca	mg L^{-1}	117.2±6.2	-	64.1±17.8	46.2±20.4
Mg	mg L^{-1}	49.2±25.8	-	44.3±26.3	53.7±26.3
Lactose	mg L^{-1}	180±3	-	-	-
Abs220 nm		0.736^{a}±0.105	0.548^{b}	0.325^{c}±0.017	0.347^{c}±0.008
Abs254 nm		0.370^{a}±0.045	0.170^{b}	0.125^{c}±0.002	0.181^{c}±0.005
Abs292 nm		0.285^{a}±0.035	0.124^{b}	0.055^{c}±0.002	0.134^{c}±0.004
Abs386 nm		0.186^{a}±0.011	0.069^{b}	0.020^{c}±0.004	0.071^{c}±0.004
Abs410 nm		0.158^{a}±0.016	0.066^{b}	0.033^{c}±0.11	0.956^{d}±0.11

[a]Dilution 1:50; [b]Dilution 1:25; [c]Dilution 1:20; [d]No dilution. COD – Chemical oxygen demand. BOD – Biological oxygen demand. TS – Total Solids. TSS – Total suspended solids.

2.2. Experimental procedure

Precipitation experiments were conducted in 1-L glass recipients by using a wastewater volume of 800 mL. To initiate an experiment, NaOH or $Ca(OH)_2$) was added to the raw CWW (or CWW with previous whey removal) under vigorous agitation. When the predetermined precipitation pH was obtained, the agitation system was switched off.

Coagulation/flocculation tests were carried out in a Jar Test Qlabo ISCO. The equipment had six speed-controlled stirrers. In a typical run, 800 mL of CWW were placed in 1.0 L capacity recipients. Rapid stirring (150 rpm) was applied in the first 2 min, thereafter, 20 rpm were applied for 20 minutes.

Sludge sedimentation assays were completed in a normalized glass graduated cylinder (1 L, 34 cm height). After sludge sedimentation, samples were collected and analyzed to determine the main contamination indicators.

Sludge filtration experiments were completed in a 42 cm height column. External and

3

internal diameters were 6.8 and 6.1 cm, respectively. Sand filters were composed of a false fund covered with 2.1 cm of coarse gravel. This false fund was perforated to allow the drainage and collection of infiltrated water.The filtration medium consists of gravel (16 cm, whose diameter decreased from 4 in 4 cm); coarse sand (2 cm), intermediate sand (4 cm) and fine sand (2 cm). Tests of the sand filters were carried out in triplicate. In the experiments 500 mL (15.7-16.2 cm height) of the sludge were filtered. During the draining process, the volume of infiltrated water (drainage water), the height of wet sludge remaining in the column and the volume in the column of water above the sludge were monitored. Water drained from the filters was thereafter analyzed. When the drainage of water was completed, the sludge was removed from the column and placed in an open dish, starting the process of evaporation at 23.7±0.4 °C.

Natural neutralization of CWW after sludge separation was conducted in bottles of 0.0162 m^2 of sectional area without stirring.

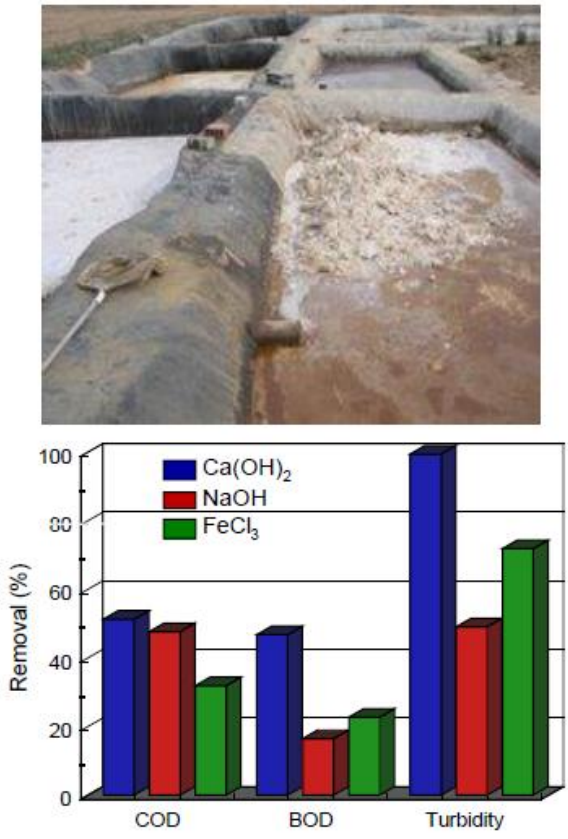


Figure 1. Storage ponds of raw CWW (top). Raw CWW treatment by $Ca(OH)_2$, NaOH and $FeCl_3$ processes without cheese whey recovery (bottom). Chemical precipitation experimental conditions: pH = 4.24, Temperature = 12.0 °C, COD = 18531 mg L^{-1}, BOD_5 = 12500 mg L^{-1}, Turbidity = 1331.0 NTU. Coagulation-flocculation experimental conditions: pH = 4.25, Temperature = 12.0 °C, COD = 13900 mg L^{-1}, BOD_5 = 11000 mg L^{-1}, Turbidity = 1714.7 NTU.

4

3. Results and Discussion

3.1. Cheese whey wastewater treatment

Coagulation-flocculation or precipitation processes are effective technologies capable of acceptably reduce the organic load of CWW, rendering a biodegradable effluent that can be ultimately treated by a simple activated sludge process. Optimal operating conditions when using $Ca(OH)_2$, NaOH or $FeCl_3$ (without cheese whey recovery), have been determined in previous works (Rivas et al., 2010, 2011).

The removal efficiency in these processes is influenced by reagent dose, temperature, operating pH, etc. However, if cheese whey is partially recovered, the removal efficiency of the final effluent is also affected by the fraction of separated cheese whey. As stated previously in the experimental section, three different effluents could be collected from the cheese making factory:

1) No cheese whey recovery.
2) 60% cheese whey recovery.
3) 80% cheese whey recovery (fresh or stored).

Although previous publications already report the treatment of CWW with no whey recovery, given the complexity and variability of this effluent, for comparison purposes, a first sequence of experiments was conducted with this residue. Figure 1 (bottom) depicts the main results obtained in terms of COD, BOD_5 and turbidity elimination after chemical precipitation with NaOH or $Ca(OH)_2$ or alternatively after coagulation-flocculation with $FeCl_3$.

As previously reported (Rivas et al., 2010, 2011), the chemical precipitation at pH 11.5 with $Ca(OH)_2$ addition led to the best results (other pHs in the interval 8.6-12.5 have also been tested in this work). Under optimum pH conditions, COD, BOD_5 and turbidity removals close to 51%, 47% and 99% were found, respectively. Table 2 shows the final values of additional parameters after $Ca(OH)_2$ treatment. Significant reduction values after the precipitation stage were obtained in parameters like total suspended solids (TSS), oils and fats content, total nitrogen or phosphorus concentration. Contrarily, total solids (TS) increased from 7.9 to 11.1 g L^{-1}, undoubtedly due to lime addition.

Chemical precipitation with NaOH resulted in a higher organic content removal (BOD_5 17% and COD 48%) than coagulation-flocculation with $FeCl_3$ (BOD_5 23% and COD 32%). However, the last process was more efficient in turbidity depletion (72% against 49% corresponding to NaOH precipitation).

Removal of whey before any treatment led to a significantly less polluted effluent if compared to raw CWW. Hence, the initial COD values decreased to values in the interval 4.0-5.0 g L^{-1} while maintaining a high biodegradability index. Other parameters significantly reduced after whey separation were TS, oil and fats, inorganic species concentration (except magnesium) and conductivity.

Accordingly, a second sequence of experiments was conducted by using CWW with previous partial recovery of whey. Table 2 shows the characterization of the supernatant after the different precipitation stages applied. From this table it is inferred that regardless of the whey previous removal percentage, the three treatments studied behave similarly, at least in terms of COD and BOD removals. Thus, when CWW_{60} was processed, approximately an additional 30% of COD was eliminated (75% COD reduction if summing up the effects of whey separation and the precipitation stage).

Table 2. Characterization of the supernatant after CWW treatment with addition of $Ca(OH)_2$ to pH 11.5, addition of NaOH to pH 11.0 and addition of 250 mg L^{-1} of $FeCl_3$. Influence of CWW nature.

	No cheese whey recovery	60% cheese whey recovery			80% cheese whey recovery			
	$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	NaOH	$FeCl_3$	Fresh $Ca(OH)_2$	Stored $Ca(OH)_2$	NaOH	$FeCl_3$
COD (mg L^{-1})	6574±225	3364±250	3585±95	3325	1758±115	1963±27	2007±0	1840±33
BOD_5 (mg L^{-1})	6569±453	3300	3200	3300	876±17	892±11	1467±58	833±58
BOD_5/COD	1.00	1.00	0.89	0.99	0.50±0.04	0.46±0.1	0.73±0.03	0.45±0.03
Turbidity (NTU)	77.8±2.8	4.9±1.0	8.9±7.8	61.8	2.5±1.3	3.1±0.2	3.7±0.8	13.6±1.0
TS (mg L^{-1})	11060±2468				3011±149	2696±41		
TSS (mg L^{-1})	660±124				72.5±35.6	34.4±12.2		
TDS (mg L^{-1})	9228±1356				1216±139	1212±31.6		
Oils and Fats (mg L^{-1})	250±9.5				102±45	451±297		
Kjeldahl-N (mg L^{-1})	153±15				30.3±2.7	84.7±24.4		
Ammonium-N (mg L^{-1})	58.1±3.5				11.4±1.3	76.4±14.4		
Total proteins (µg L^{-1})	60.6±8.7							
Lactose (mg L^{-1})	43.3±8.7							
Cl (mg L^{-1})	2394±253				961±179	876±110		
P (mg L^{-1})	0.22±0.05				2.3±1.0	0.87±0.20		

COD – Chemical oxygen demand. BOD – Biological oxygen demand. TS – Total Solids. TSS – Total suspended solids. TDS – Total dissolved solids.

6

When CWW_{80} was considered, COD removals in the range of 50-60% were obtained (close to 90% COD reduction if considering the raw CWW). No significant differences were found when processing either the fresh or the stored CWW_{80}. By taking into account efficiency values and economic aspects, precipitation with the less expensive $Ca(OH)_2$ of the CWW_{80} effluent is recommended (70-80% reduction in $Ca(OH)_2$ needs) . The only drawback that could be mentioned is the lower value of the BOD_5/COD ratio in the proximity of 0.5, however, this value is still considered suitable to apply a final biodegradation step. In any case, higher BOD_5/COD ratio values (close to 0.9) could be obtained when the precipitation with $Ca(OH)_2$ was carried out at pH 11 instead of 11.5 with no significant differences in the rest of parameters (results not shown). This effect is difficult to explain taking into account the small change in pH precipitation, however the results were confirmed after several replications.

3.2. Natural neutralization of supernatant

As stated previously, after the physicochemical process is applied, a final aerobic biodegradation is required regardless of the CWW considered (with or without whey recovery). As a consequence, the pre-treated effluent needs the corresponding pH amendment to neutral conditions so the biodegradation can take place. In order to save in chemicals, the natural pH modification due to CO_2 absorption is suggested. The following reactions should be considered:

$$CO_2\ (air) + OH^- \rightarrow HCO_3^- \quad (1a)$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (1b)$$
$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow \downarrow CaCO_3 \quad (2a)$$
$$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow \downarrow MgCO_3 \quad (2b)$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (3a)$$
$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- \quad (3b)$$

The rate constant k_{1a} is 8500 M^{-1} s^{-1} at 25 °C while reaction 1b is instantaneous (http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1965/pdf/1004x0625.pdf). According to the product solubility constants (6.8×10^{-9} and $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ M^2 for Mg and Ca, respectively), the precipitation of carbonates is favoured. For comparison purposes, a control run with distilled water was carried out with an initial pH of 11.5. Figure 2 shows the results obtained.

As observed from this figure, when considering distilled water, approximately 10 days are required to lower the pH to values suitable to consider a post-biological treatment. pH evolution is accompanied by a fast decrease of conductivity and divalent cation content in the first four days. Reaction 1a is responsible of pH decrease. When HCO_3^- is formed, this species is immediately transformed to carbonate due to the existing alkaline conditions. Calcium and magnesium carbonates are thereafter precipitated (a whitish solid is experimentally observed). Once the pH is naturally lowered, reaction 3 develops increasing the concentration of Mg^{2+}; HCO_3^-; and Ca^{2+} (see Figure 2A). By considering all the equilibrium reactions taking place and the CO_2 partial pressure under normal room conditions ($P_{CO_2} = 3.5 \times 10^{-4}$ atm, Henry´s constant = 29.8 atm M^{-1}), the theoretical values of pH and Ca^{2+} should be 8.27 and 18 mg L^{-1}, respectively, close to the experimental values

of 8.06 and 17.2 mg L^{-1}.

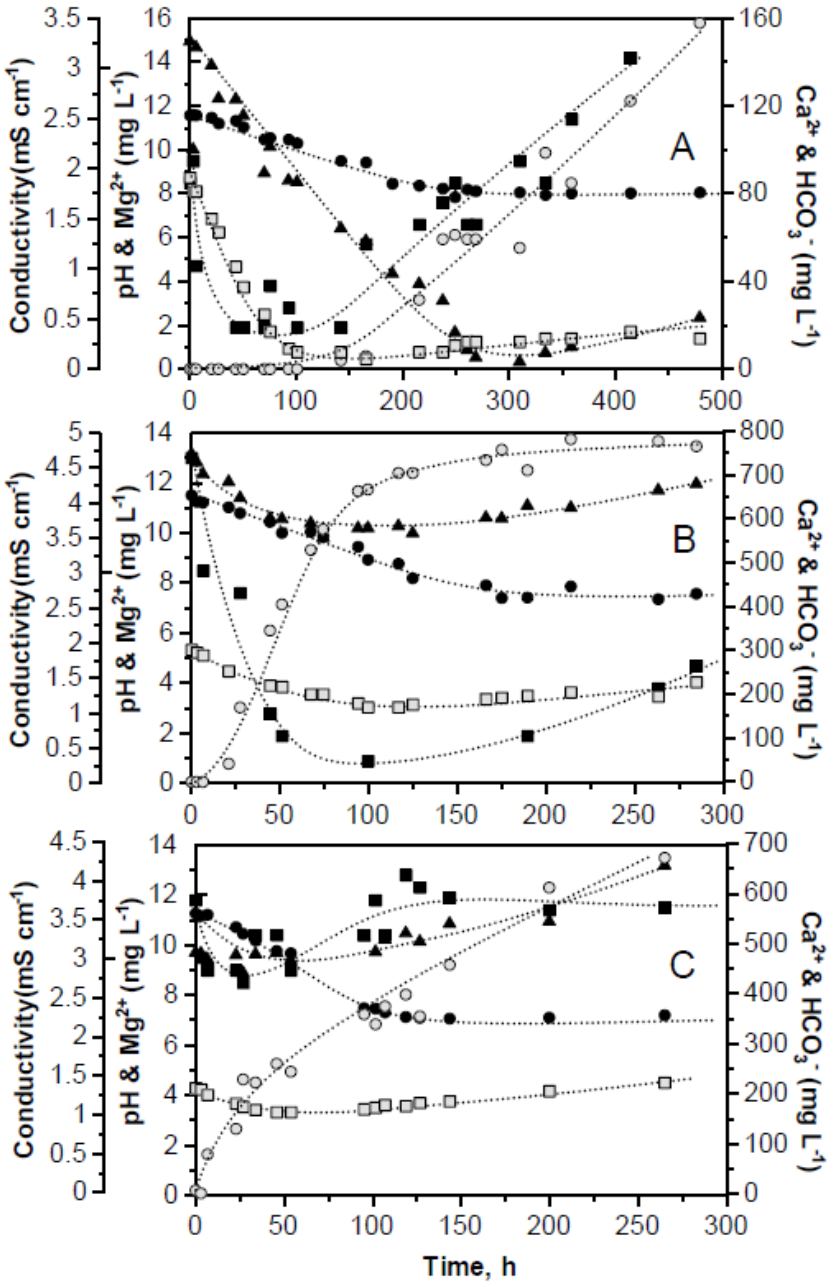


Figure 2. Natural evolution of different parameters in A-Distilled water after addition of $Ca(OH)_2$ to pH 11.5, B-Stored CWW_{80} after $Ca(OH)_2$ addition to pH 12.0, C-Fresh CWW_{80} after $Ca(OH)_2$ addition to pH 11.5. Symbols: ●, pH; ■, Mg^{2+}; ▲, Conductivity; O, HCO_3^-; □, Ca^{2+}.

Similar neutralization experiments were conducted after treatment of stored CWW_{80} and fresh CWW_{80} with $Ca(OH)_2$ addition. Figures 2B and 2C show the results obtained. One of the most interesting facts observed is the reduction in the time required for neutralization, around 4-6 days. The amount of HCO_3^- accumulated is however increased if compared to the blank run. The divalent cation profiles also present a concave shape, however these profiles are less abrupt than those obtained in distilled water due to the faster neutralization of the media. As an average, total hardness of the final wastewater shows values in the proximity of 500 mg L^{-1} as $CaCO_3$, likely due to stabilization of cations by complexation processes, however the most important characteristic is the high biodegradability of the COD content and the pH value located around 8.0.

3.3. Sludge sedimentation.

The sludge sedimentation profiles of the CWW treatment without cheese whey recovery presented zone settling for the $Ca(OH)_2$ precipitation and flocculent settling for the NaOH precipitation and $FeCl_3$ coagulation. These sludge sedimentation profiles can be found in previous works (Rivas et al., 2010, 2011). Accordingly, in this study the sedimentation properties of sludge generated after applying the different precipitating agents to CWW_{80} are considered.

Precipitation with $Ca(OH)_2$ not only led to the best results in terms of organic removal but also in terms of sludge settling properties. The average settling velocity (V_S) could be calculated by considering the slope of the sedimentation curve in the clarification zone, that is, the straight line at the beginning of sludge sedimentation (Ramalho, 1996; Metcalf and Eddy, 2003). Hence, values of 5.0, 3.2 and 2.1 cm min^{-1} were experienced after addition of $Ca(OH)_2$, NaOH, and $FeCl_3$, respectively. Figure 3 (left) depicts the sludge sedimentation curves as a function of time in triplicate experiments after $Ca(OH)_2$ addition to stored CWW_{80}. At this point, it should be highlighted that the sludge formed when $Ca(OH)_2$ was added to fresh CWW_{80} did show significantly poorer settling properties than those obtained with stored wastewater, (around 8 times lower average sedimentation velocity). However, in both cases the final sludge volume was similar (results not shown).

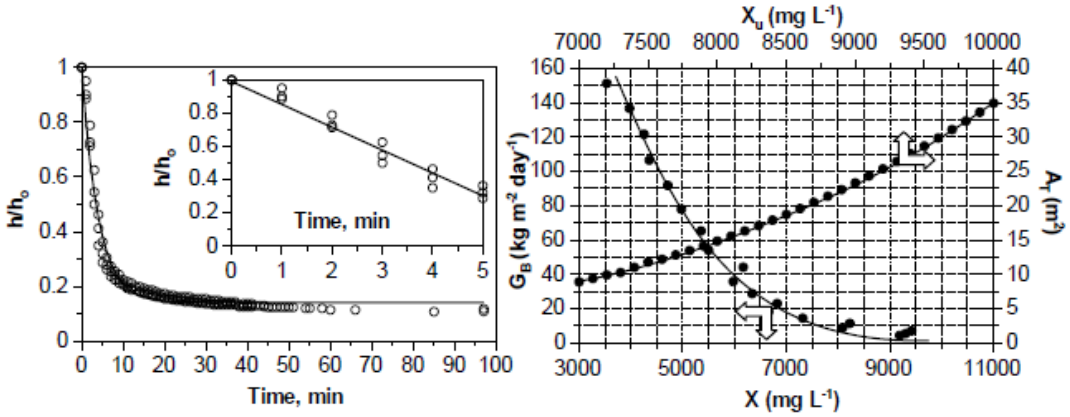


Figure 3. Settling profile (right) of sludge after addition of $Ca(OH)_2$ to pH 11.5 in a standard 1 L test tube (34 cm height). Determination of settling tank area as a function of exit solids concentration (inlet solids concentration = 1937 mg L^{-1}).

Some preliminary calculations could be conducted to assess the sedimentation tank dimensions needed in continuous operation. Hence, the height-time curve shown in Figure 3 (left) was fitted to an exponential expression given by Rivas et al. (2010):

$$h(t,h_o) = \frac{\alpha X_o h_o}{\beta} + \left[h_o - \frac{\alpha X_o h_o}{\beta} \right] \exp\left(-\frac{\beta}{X_o h_o} t\right) \qquad (4)$$

where t stands for time; $h(t, h_o)$ = sludge height at time t; h_o = initial sludge height; α and β = adjustable parameters for the sedimentation process, and X_o = initial total suspended solids concentration. The initial conditions were: h_o = 34 cm and X_o = 1937 mg L^{-1}. The following values for the adjustable parameters were obtained: α = 1.22 cm min^{-1} and β = 16680 mg L^{-1} cm min^{-1} ($R^2 \approx 0.99$). Solid concentration as a function of time and height could be calculated by the following expression:

$$X(t,h) = \frac{X_o h_o}{h(t,h_o) - \left[\alpha - \frac{\beta}{X_o h_o} h(t,h_o) \right] t} \qquad (5)$$

The solids flow rate per surface unit in the settling tank (G_T, kg m^{-2} day^{-1}) should be contemplated for effluents with a high suspended solids content (> 500 mg L^{-1}). The value of G_T (global solid flow rate, $G_T = G_B + G_U$) includes the solids flow rate due to gravity (G_B) plus the one due to the movement resulting from sludge outlet at the clarifier bottom (G_U). G_B, the solid flow rate in the clarifier due to gravity, is given by:

$$G_B = X(t,h)\, gv(t,h) \qquad (6)$$

where v(t, h) is the settling velocity corresponding to a sludge height of concentration X(t, h). The plot G_B *vs* X(t, h) for CWW_{80} treated with $Ca(OH)_2$ is shown in Figure 3 (right).
The design of a continuous clarifier depends on the compacting index, γ, a design variable set from the beginning. This parameter is defined as the ratio between the solid concentration in the concentrated sludge (X_u) withdrawn from the clarifier and the solid concentration fed (X_o), ($X_u = \gamma X_o$). The following step consists of plotting the tangent to the G_B curve containing the point (X_u, 0). The Y-axis intercept of this tangent gives G_T. The minimum tank sectional area is given by $A_T = Q_o X_o / G_T$, being Q_o the volumetric CWW flow rate fed. Thus, if Q_o is assumed to be 1000 m^3 day^{-1}, a plot of A_T (m^2) versus X_u is displayed in Figure 3 (right). Depending of the compacting index, A_T values vary in the interval 8-35 m^2. Similar values were reported after the coagulation flocculation with Fe(II) applied to raw CWW (Rivas et al., 2010).

3.4. Sludge characterization and filterability

Once the sedimentation took place after $Ca(OH)_2$ addition to stored CWW_{80}, the sludge was collected and characterized. Table 3 shows the main properties of the solid obtained. As

observed, the solid has an average 18% (dry basis) of organic matter plus other nutrients such as P, K, Mg, etc. suggesting the possibility of using this residue as a fertilizer.

Table 3. Sludge characterization (interval and average values) generated after $Ca(OH)_2$ addition to stored CWW_{80}.

Parameter	Units	Sludge from stored CWW_{80}	
Volume	mL L^{-1} of CWW_{80}	50.0-62.5	54.2±7.2
Wet weight	g L^{-1} of sludge	958.5-998.4	980.9±20.4
Dry matter	%	7.7-12.3	9.4±2.5
Organic matter	% (wet basis)	1.4-2.3	1.7±0.5
Organic matter	% (dry basis)	17.7-18.7	18.1±0.5
Kjeldahl Nitrogen	g kg^{-1} dry basis	1.0-4.6	3.4±2.1
Ca	g kg^{-1} dry basis	32.4-58.8	46.7±13.3
Mg	g kg^{-1} dry basis	4.6-8.0	2.5±1.8
P	g kg^{-1} dry basis	3.1-5.1	4.1±1.7
K	g kg^{-1} dry basis	0.33-0.41	0.36±0.04
Na	g kg^{-1} dry basis	4.4-7.2	5.9±1.4
Cl	g kg^{-1} dry basis	6.0-6.5	6.2±0.2

In order to eliminate the water content of the sludge, some filtration experiments were conducted by using the experimental setup previously described. After filtration, natural evaporation of remaining water at room temperature (20-25 °C) was applied. Figure 4 shows the evolution of the water volume collected in the filtration at the column bottom (base: 1.0 L of sludge).

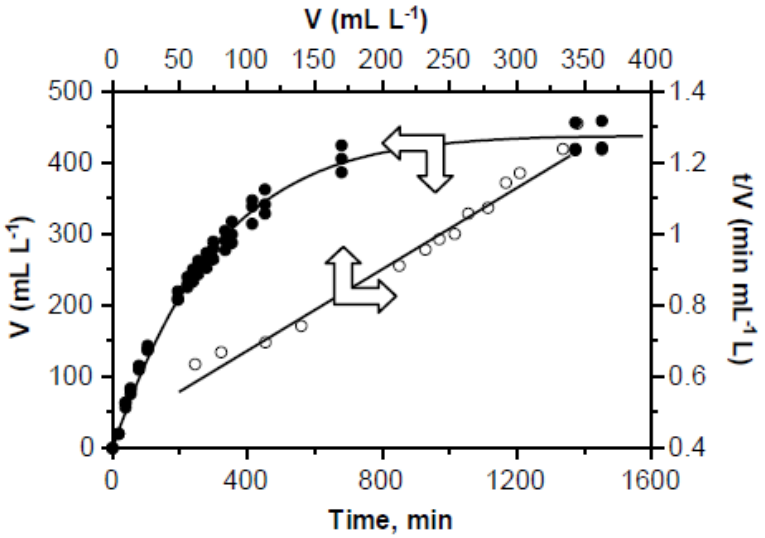


Figure 4. Water volume collected after filtration of wet sludge formed in sedimentation experiments with $Ca(OH)_2$. Verification of Equation 10.

Pressure drop (ΔP_s) due to sludge accumulation on top of the filtration media is given by:

11

$$-\frac{\Delta P_s}{L} = \frac{4.17\mu v(1-\varepsilon)^2 S_o^2}{\varepsilon^3} \quad (7)$$

where μ is the viscosity of the filtrate, ε is the porosity of the accumulated sludge, S_o is the specific surface of solid particles, v the lineal velocity based on filtration sectional area and L is the height of the accumulated sludge (cake). If L is expressed as a function of filtration volume collected, the final expression is:

$$\frac{dV}{Adt} = -\frac{\Delta P_s}{\psi \frac{\mu C_s V}{A}} \quad (8)$$

where V is the volume of filtration, A is the sectional filter area, C_s is the solids concentration in the media to be filtrated and ψ stands for the specific resistance of filtration cake. The resistance of the filtering material is located in series. As a consequence the global resistance to filtration can be expressed as follows:

$$\frac{dV}{Adt} = -\frac{\Delta P}{\psi \frac{\mu C_s}{A}(V + V_e)} \quad (9)$$

Now, ΔP is the total pressure drop and V_e is the volume of filtered water to form a cake with resistance similar to the filtering media. According to Eq. 6, after integration and mathematical manipulation, the following expression can be deduced:

$$\frac{t}{V} = \frac{K_p V}{2} + B \quad (10)$$

$$K_p = \frac{\psi \mu C_s}{A^2(-\Delta P)} \quad (11)$$

$$B = \frac{\mu \psi C_s V_e}{A^2(-\Delta P)} \quad (12)$$

A plot of t/V versus V should lead to a straight line of slope $K_p/2$ and intercept B. Figure 4 shows this representation leading, after linear regression, to K_p= 0.89 min (mL L^{-1})$^{-2}$ and B = 2.3 10^{-3} min (mL L^{-1})$^{-1}$. Filtrated water showed an average COD value in the interval of 2.1-2.8 g L^{-1} with a BOD_5/COD ratio always close to 1.0 (results not shown).

Natural evaporation of the filtration cake (evaporation for one week) led to a solid with only 3-4% of humidity. This sludge was characterized by a high content in organic matter (18-20% dry basis) and a N:P(as P_2O_5):K(as K_2O) ratio of 14:27:1, similar to some salts based on different ammonium phosphates (with the logical exception of K). The ratio Cl:Na = 1.4 confirms that sodium chloride (Cl:Na = 1.5) is present in the sludge. As a

consequence, if the sludge is to be used as fertilizer, cultivars resistant to saline conditions should be used (i.e. tomatoes).

4. Conclusions

Cheese wastewater can be treated by simple precipitation processes rendering an effluent with an acceptable biodegradability character. If whey is partially recovered before any treatment, the final COD of the wastewater after the physicochemical process is significantly reduced (up to 90% COD removal if compared to raw CWW). Amongst the reagents studied, precipitation with $Ca(OH)_2$ offers some advantages such as excellent settling properties of the generated sludge, good COD removal, and low reagent costs. After the precipitation stage, the supernatant naturally changes its pH to neutral conditions by CO_2 absorption, hence, no chemicals are required for the further biodegradation polishing stage.

The generated sludge can be filtrated and dried. The characterization of this solid suggests the potential use as fertilizer with some restrictions due to the relatively high NaCl content.

Acknowledgments

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* (grant SFRH/BD/47559/2008), Portugal under the QREN–POPH with co-participation of the *Fundo Social Europeu* and national funds. The financial support of the Laboratory of Water Quality Control (IPBeja - Portugal) and cheese whey wastewater from *Queijaria Guilherme* are also acknowledged.

References

Fang, H.H.P., 1991. Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. J. Dairy Sci. 74(6), 2015–2019.

Gavala, H.N., Kopsinis, H., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 1999. Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. J. Agr. Eng. Res. 73(1), 59–63.

Gutiérrez, J.L.R., Encina, P.A.G., Fdz-Polanco, F., 1991. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. Bioresource Technol. 37(3), 271–276.

http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1965/pdf/1004x0625.pdf (24-09-2012).

Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. Bioresource Technol. 60(1), 59–65.

Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone. Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A142.

Martins, R.C., Rossi, A.F., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A84.

Metcalf and Eddy, 2003. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, 4th Edition. McGraw-Hill, New York, United States.

Prazeres, A.R., Carvalho, F., Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. J. Environ. Manage. 110, 48–68.

Ramalho, R.S., 1996. *Tratamiento de aguas residuales*, Edición revisada. Editorial Reverté,

S.A., Barcelona, España.
Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., 2011. Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. J. Agr. Food Chem. 59(6), 2511–2517.
Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., Beltrán, F., 2010. Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation. J. Agr. Food Chem. 58(13), 7871–7877.

inpi instituto nacional da propriedade industrial

(11) Número de Publicação: PT 105455

(51) Classificação Internacional:

C02F 1/44 (2006)
B01D 61/16 (2006)
C02F 3/08 (2006)
C02F 1/52 (2006)

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

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

(30) Prioridade(s):

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

(73) Titular(es):

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

(72) Inventor(es):

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

(74) Mandatário:

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

(57) Resumo: A APLICAÇÃO DE PROCESSOS EM SÉRIE DE CLARIFICAÇÃO (PRECIPITAÇÃO QUÍMICA (PQ) SEGUIDO DE SEDIMENTAÇÃO POR CAMADAS), ESTABILIZAÇÃO NATURAL DE PH, POR CARBONATAÇÃO A PARTIR DO CO2 DO AR E BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA (BA) CONSTITUEM UMA ALTERNATIVA EFICIENTE, ECONÓMICA E DE FÁCIL APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE QUEIJO (ARIQ), QUER FRESCAS QUER ARMAZENADAS. A ETAPA DE PRECIPITAÇÃO OCORRE PELA ADIÇÃO DE CAL HIDRATADA ATÉ À OBTENÇÃO DE UM PRECIPITADO ABUNDANTE QUE APRESENTA SEDIMENTAÇÃO POR ZONAS. A ETAPA DE CLARIFICAÇÃO PERMITE A OBTENÇÃO DE UM EFLUENTE CLARIFICADO E TRANSPARENTE, BIODEGRADÁVEL, COM REDUZIDO TEOR DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO,TURVAÇÃO, FÓSFORO, AZOTO, PROTEÍNAS, ÓLEOS E GORDURAS. O EFLUENTE CLARIFICADO SE COLOCADO AO ABRIGO DO AR É ESTÁVEL E MANTÉM AS SUAS PROPRIEDADES AO LONGO DO TEMPO. QUANDO EXPOSTO AO AR O PH DESCE ATÉ PRÓXIMO DA NEUTRALIDADE POR REACÇÃO COM O CO2 DO AR E PRECIPITAÇÃO DE CACO3. A ETAPA DECLARIFICAÇÃO PERMITE A APLICAÇÃO DO PROCESSO DE BA COM REDUÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO (31-74%) E DA CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA (100%) BEM COMO SE VERIFICA A SEDIMENTAÇÃO DAS LAMAS POR ZONAS.

Resumo

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

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

Descrição

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

1. Domínio Técnico da Invenção

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

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

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

2. Técnica anterior

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

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

pequenas e medias empresas de optarem por tratamentos aeróbios.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.Descrição das figuras

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

Figura 2. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água produzida no próprio dia.

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

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

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

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

Figura para Publicação. A – Precipitação química + Sedimentação; B – Neutralização natural do pH do sobrenadante; C – Biodegradação aeróbia + sedimentação.

4. Descrição pormenorizada da invenção

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

a) Efeitos benéficos

- A etapa de precipitação química permite remover, com recurso a uma substância de baixo custo e de fácil aplicação, simultaneamente matéria orgânica (50% de CQO e

CBO_5- carência química e bioquímica de oxigénio), sólidos suspensos totais-SST (80%), turvação (99,5%), óleos e gorduras (90%), azoto Kjeldahl (55%); fósforo total (97%), proteínas totais (94%), lactose (76%) num tempo de operação relativamente curto (60 minutos de sedimentação e um minuto de precipitação) sem recurso a etapa de floculação.

- A etapa de precipitação permite ainda a obtenção de um sobrenadante com elevada biodegradabilidade, como demonstra o rácio DBO_5/DQO =0,74 - 0,75;

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

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

- A etapa de biodegradação aeróbia apresenta resultados de remoção de matéria orgânica muito elevados (CQO=94% e CBO_5=96%) obtendo-se um efluente com carga orgânica de CQO inferior a 500 mg/l e para um tempo de retenção hidráulico reduzido,96-125 horas, comparativamente a aplicação direta de biodegradação aeróbia ao efluente bruto;

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

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

- A funcionalidade da sequência de tratamento para as águas produzida no próprio dia permite o seu tratamento diário, impedindo assim a armazenagem e o desenvolvimento de maus cheiros.

b) Aplicação Industrial

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

natural da água, por carbonatação natural, minimiza os custos de exploração do processo de biodegradação aeróbia.

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

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

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

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

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

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

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

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

a. Caracterização da água residual

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

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

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

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

Tabela 1. Caracterização da ARIQ.

Parâmetro	Expressão de resultados	Intervalo	Valor médio
pH	Escala Sorensen	4,01-4,55	4,23±0,11
Potencial redox	mV	-436,5-148,6	5,8±169,1
Temperatura	° C	10-15	12±1
Condutividade	mS/cm	11,25-13,47	12,39±1,11
CQO	mg O_2/L	8838-25583	13494±4270
CBO_5 pH=7,0	mg O_2/L	10000-12500	11686±962
CBO_5 pH=natural	mg O_2/L	2350-8400	6342±2351
CBO_{20} pH=natural	mg O_2/L	1200-12400	9520±4692
CBO_5/CQO pH=7,0	-	0,79-1,17	1,05±0,16
DBO_5/DQO pH=natural	-	0,31-0,41	0,38±0,05
Turvação	NTU	1331,0-2003,7	1556,9±219,2
ST (Sólidos totais)	mg/L	7016-8348	7910±613
SST	mg/L	1628-4780	3317±1269
SDT (Sólidos dissolvidos totais)	mg/L	4256-4850	4729±264
Cloretos	mg/L	2119-2838	2501±248
Óleos e gorduras	mg/L de solúveis em éter	1830-3758	2489±711
Azoto *Kjeldahl*	mg/L N-Kj	309,9-355,5	323,7±18,4
Azoto amoniacal	mg/L N-NH_3	51,9-70,5	62,9±7,3
Fósforo total	mg P/L	6,6-7,2	6,9±0,3
Proteínas totais	µg/L	938-947	943±6,36
Lactose	mg/L	178-182	180±2,83
Odor	Diluição	-	1/5000

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

6.1.1. Processos de Precipitação química básica

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

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

A seleção das condições ótimas foi determinada por monitorização dos seguintes parâmetros: carga orgânica, avaliada por CQO e CBO_5, pH, potencial redox, turvação e sólidos suspensos totais.

A aplicação do processo de precipitação no intervalo de pH estudado permitiu remoção de carga orgânica, para o parâmetro de CQO entre 13-46% e CBO_5 entre 50-95%. Em relação à clarificação, obteve-se remoção de turvação entre 99-100% e para os sólidos suspensos totais valores no intervalo de 76-87%. O pH próximo de 11,50 maximiza a eliminação dos parâmetros estudados e a obtenção de sedimentação por camadas como mostra o gráfico da figura 3. As quantidades de cal necessárias para a obtenção do pH ótimo variam de 3,8 a 5,0 g/L, dependendo do pH inicial da água.

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

6.1.1.1. *Caracterização do sobrenadante obtido no processo de PQ*

Para a caracterização do sobrenadante do processo de precipitação conduziu-se uma série de ensaios nas condições de operação ótimas encontrados no ponto 3.2.1. e procedeu-se à avaliação dos valores médios de remoção de matéria orgânica (50% de CQO e CBO_5), sólidos suspensos totais (80%), turvação (99,5%), óleos e gorduras (90%), azoto *Kjeldahl* (55%); fósforo total (97%), proteínas totais (94%), lactose (76%) num tempo de operação relativamente curto (60 minutos de sedimentação e um minuto de precipitação). Na tabela 2 apresenta-se a caracterização do sobrenadante obtido.

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

Parâmetro	Expressão de resultados	Intervalo	Media	%remoção média
pH	Escala Sorensen	11,68-11,69	12,51±0,01	-
Potencial redox	mV	-250,7-(-145,1)	-197,9±74,7	55
Condutividade	mS/cm	13,48-13,49	13,49±0,01	-9
CQO	mg O_2/L	8667-9250	9025±314	51
CBO_5 pH=7,0	mg O_2/L	6400-6900	6650±354	43
CBO/CQO pH=7,0	-	0,74-0,75	0,75±0,01	29
Turvação	NTU	4,1-10,3	6,6±3,2	99,5
ST	mg/L	11136-11244	11190±76	-59
SST	mg/L	310-336	323±18	80
SDT	mg/L	8940-9228	9084±204	-113
Cloretos	mg/L	2395-2395	2395±0	0,5
Óleos e gorduras	mg/L de soluvles em éter	108-510	309±284	90
Azoto Kjeldahl	mg/L N-Kj	150,8-153,5	152,2±2,0	55
Azoto amoniacal	mg/L $N\text{-}NH_3$	57,4-58,8	58,1±1,0	-3
Fósforo total	mg P/L	0,2-0,2	0,2±0,0	97
Proteínas totais	µg/L	56-65	61±6	94
Lactose	mg/L	40-45	43±3	76

6.1.1.2. Recarbonatação natural da água pré - tratada

De modo a evitar o uso de reagentes químicos para o abaixamento de pH é possível obter um abaixamento natural do pH.

Assim o sobrenadante obtido por precipitação química se armazenado ao abrigo do ar mantém-se físico-quimicamente estável ao longo do tempo. No entanto, se exposto à atmosfera ocorre de imediato a carbonatação natural, observando-se o abaixamento gradual do pH e a simultânea precipitação de $CaCO_3$ até se estabelecer o equilíbrio entre o precipitado e a solução. Este Processo ocorre segundo as seguintes equações químicas:

$$CO_2\ (ar) + OH^- \Phi HCO_3^- + H_2O \qquad (1a)$$

$$HCO_3^- + OH^- \Phi CO_3^{2-} + H_2O \qquad (1b)$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \Phi \downarrow CaCO_3, \qquad (2a)$$

$$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \Phi \downarrow MgCO_3, \qquad (2b)$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Phi Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (3a)$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \Phi Mg^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (3b)$$

A constante de velocidade k_{1a} é 8500 M^{-1} s^{-1} a 25 °C, enquanto que a constante de velocidade da reação 1b é instantânea. De acordo com as constantes do produto de solubilidade (6.8 x 10^{-9} para o Mg e 3-6 x 10^{-6} M^2 e Ca)a precipitação de carbonatos é favorecida.
Durante este processo a concentração de matéria orgânica permanece praticamente inalterada. A carbonatação natural permite também obter um efluente com menor condutividade que o efluente inicial, principalmente devido ao abaixamento da concentração de cálcio na solução. Os resultados obtidos encontram-se resumidos nos gráficos seguintes:

Figura 2. Neutralização do pH do sobrenadante da precipitação com água produzida no próprio dia.

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

6.1.1.3. Biodegradação Aeróbia

Os ensaios de BA foram conduzidos de modo descontínuo em relação ao circuito de água e de modo contínuo para o fluxo de ar (40 L/h), para um determinado volume (2 L) em agitação contínua. Os microrganismos adicionados foram procedentes de um sistema de lamas ativadas de uma estação de tratamento de águas residuais domésticas e submetidos a aclimatação durante 4-5 dias. Realizaram-se ensaios de BA com variação da concentração inicial de microrganismos adicionados, avaliada por determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV). A eliminação da contaminação orgânica foi monitorizada pelos principais indicadores: CQO, CBO, relação CBO_5/CQO, turvação, etc. Os ensaios de BA da água residual bruta e pré-tratada por PQ foram conduzidos para diferentes rácios de substrato inicial (CQO): biomassa (SSV).

a) Biodegradação aeróbia da água bruta

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

Os parâmetros indicadores de contaminação orgânica (CQO e CBO_5) apresentam comportamento similar, indicativo da elevada biodegradabilidade da ARIQ. A matéria orgânica sofre redução entre 93-100%. Nos vários ensaios observa-se a distinção entre duas fases distintas: síntese e respiração endógena.

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

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

Tabela 4. Caracterização do Sobrenadante da Biodegradação aeróbia da ARIQ[a]

Parâmetro	*Ensaio 1*	*Ensaio 2*	*Ensaio 3*	*Ensaio 4*
$SSV_{adicionados}=SSV_0-SSV_{existente}$ (mg/L) (T= 0 horas)	***1194***	***1896***	***6874***	***3362***
$SSV_{existente}$ (mg/L) (T= 0 horas)	***2086***	***1220***	***1636***	***3166***
Tempo do processo (h)[b]	191	191	181	307
Temperatura (°C)	16,6	18,9	16,7	17,1
pH	9,26 (-26%)	9,23 (-8%)	8,61 (-13%)	9,34 (-23%)

Condutividade (mS/cm)	14,34 (-21%)	12,69 (-12%)	11,01 (4%)	21,5 (-31%)
Potencial redox (mV)	5,4 (91%)	40,0 (107%)	46,3 (-197%)	-33,4 (88%)
CQO (mg/L de O_2)	772 (93%)	258 (97%)	463 (95%)	1196 (91%)
CBO (mg/L de O_2)	300 (97%)	0 (100%)	300 (94%)	500 (96%)
Turvação (NTU)	12,4 (98%)	11,0 (99%)	11,1 (97%)	15,6 (97%)
SST (mg/L)	3642 (10%)	486 (89%)	10592 (9%)	11554 (-37%)
SSV (mg/L)	2708 (17%)	212 (93%)	7660 (10%)	7846 (-20%)
Volume de lama formada (mL/L)[c]	290 (-480)	45 (-125%)	965 (-286%)	980 (-444%)
Volume de lama centrifugada (mL/L)[c]	40 (20%)	40 (-100%)	100 (17%)	130 (-160%)
Velocidade de consumo de substrato (h^{-1})	**0,006**	**0,0087**	**0,0072**	**0,003**
Velocidade de sedimentação das lamas[d] (cm/min)	**1,085**	**8,604**	**0,015**	**0,024**

[a]Valor obtido no tempo de processo considerado como ótimo[b] e percentagem de remoção em parêntesis. [c]Tempo de sedimentação de 30 minutos. [d] Determinação no final do processo.

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

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

De salientar que a velocidade de consumo de substrato é superior para concentrações de biomassa aproximadamente de 2,0 g/L e sofre reduções de 31% e 66% quando a concentração da biomassa é reduzida para cerca de metade e a concentração de substrato é aumentada em 23%, respetivamente.
As lamas resultantes da BA apresentam sedimentação por camadas, sendo a velocidade de sedimentação máxima para concentrações de biomassa de aproximadamente 2,0 g/L e mínima para concentrações 7,0 g/L. Este último efeito deve-se a formação de fenómenos de *bulking* (75-106 mL/L).

b) Biodegradação aeróbia do sobrenadante do processo de PQ

Na figura 5 apresentam-se os resultados obtidos no processo de BA do sobrenadante de PQ, inferindo-se que a ARIQ pré-tratada com cal hidratada contem matéria orgânica mais propensa à biodegradação que o efluente bruto. A fase de síntese e de respiração endógena é reduzida para valores de

TRH de 30-90 horas e 30-120 horas, respetivamente. O tempo ótimo de retenção hidráulico sofre reduções entre 31-74%, dependendo das condições de operação.

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

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

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

Parâmetro	*Ensaio 5*	*Ensaio 6*	*Ensaio 7*	*Ensaio 8*	*Ensaio 9*
$SSV_{adicionados}$=SSV_0-SSV_e (mg/L) (T=0 horas)	*1198*	*2348*	*2680*	*5814*	*2546*
$SSV_{existente}$ (mg/L) (T=0 horas)	*164*	-	*34*	*208*	-
Tempo do processo (h)	96	50	46	125	118
Temperatura (ºC)	19,6	27,4	14,8	19,5	16,9
pH	8,50 (-20%)	7,93 (-4%)	8,43 (-9%)	8,71 (-12%)	8,43 (-14%)
Condutividade (mS/cm)	10,18 (10%)	11,25 (17%)	10,98 (18%)	9,60 (11%)	14,73 (16%)
Potencial redox (mV)	47,9 (134%)	38,1 (112%)	87,5 (140%)	73,8 (131%)	50,9 (1%)
CQO (mg/L de O2)	372 (96%)	331 (94%)	287 (95%)	188 (97%)	496 (95%)
CBO (mg/L de O2)	100 (99%)	500 (90%)	500 (94%)	300 (94%)	600 (95%)
Turvação (NTU)	1,7 (89%)	11,4 (67%)	7,1 (74%)	9,6 (70%)	4,7 (95%)
SST (mg/L)	4534 (-148%)	5202 (-51%)	6908 (-76%)	8394 (2%)	6662 (-92%)
SSV (mg/L)	2564 (-88%)	2802 (-19%)	3870 (-43%)	5956 (1%)	3132 (-23%)
Volume de lama formada (mL/L)[c]	200 (-122%)	135 (-59%)	360 (-167%)	950 (-138%)	260 (-33%)
Volume de lama centrifugada (mL/L)[c]	40 (-300%)	55 (-5%)	40 (20%)	100 (-5%)	50 (-43%)
Velocidade de consumo de substrato (h^{-1})	0,0124	0,0349	0,0343	0,0101	0,0123
Velocidade de sedimentação das lamas[d](cm/min)	5,238	10,637	1,692	0,089	2,234

[a]Valor obtido no tempo de processo considerado como óptimo[b] e percentagem de remoção em parêntesis (relativamente ao efluente após PQ). [c]Tempo de sedimentação de 30 minutos. [d]Determinação no final do processo.

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

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

Beja, 19 de Dezembro de 2011

Reivindicações

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

   a) Precipitação química básica com cal no intervalo de pH de 10,5-13,0;
   b) Sedimentação por camadas do precipitado obtido em 1)a);
   c) Neutralização natural do sobrenadante obtido em 1)b) por carbonatação com o CO_2 do ar e precipitação do $CaCO_3$ formado;
   d) A biodegradação aeróbia do sobrenadante, obtido em 1) b) ocorrer em tempos de retenção 31% a 74% mais baixos do que o do efluente bruto;
   e) Sedimentação por camadas das lamas obtidas em d).

2. Processo de tratamento de águas residuais da indústria de queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1a), caracterizado por se recorrer à precipitação química, mistura da cal por agitação, sem recurso à etapa da floculação.

3. Processo de tratamento de águas residuais da indústria de queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1c),caracterizado pela neutralização natural do pH do sobrenadante,sem recurso ao uso de reagentes.

4. Processo de tratamento de águas residuais da indústria de queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser válido para efluente armazenado ou produzido no próprio dia.

5. Processo de tratamento de águas residuais da indústria de queijo, descrito de acordo com a reivindicação 1(a,b e c),caracterizado por produzir um sobrenadante com elevado índice de biodegradabilidade, CBO_5/CQO = 0,74-0,75, e com necessidade de baixo tempo de processo aeróbio, 96-125 h.

15 de Outubro de 2012

Desenhos

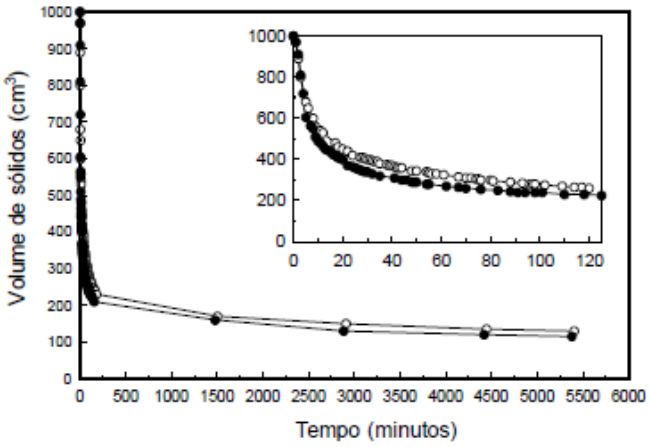


Figura 1.

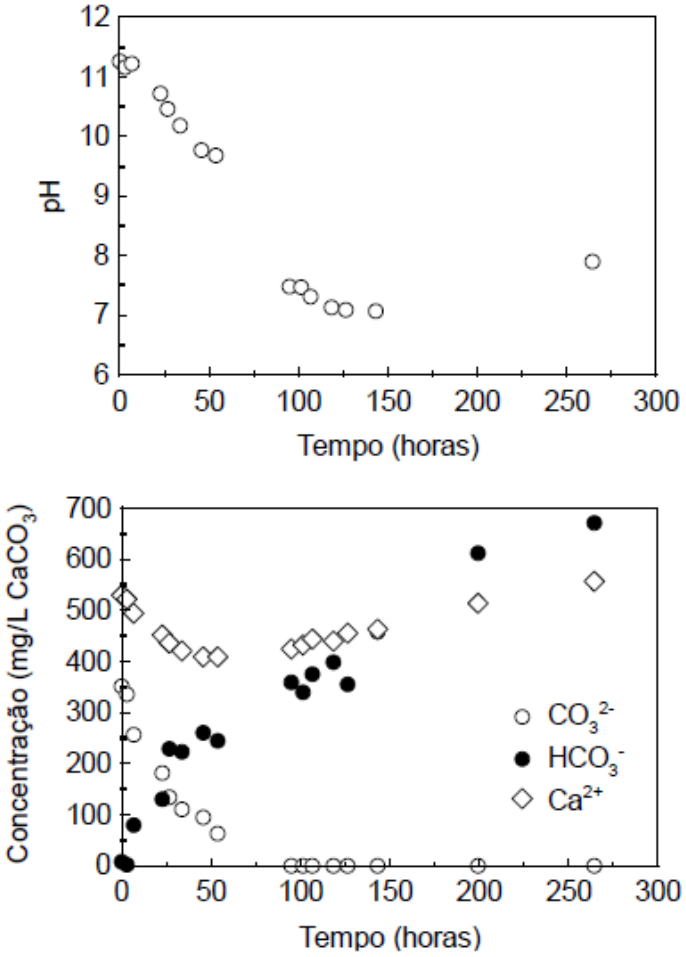


Figura 2.

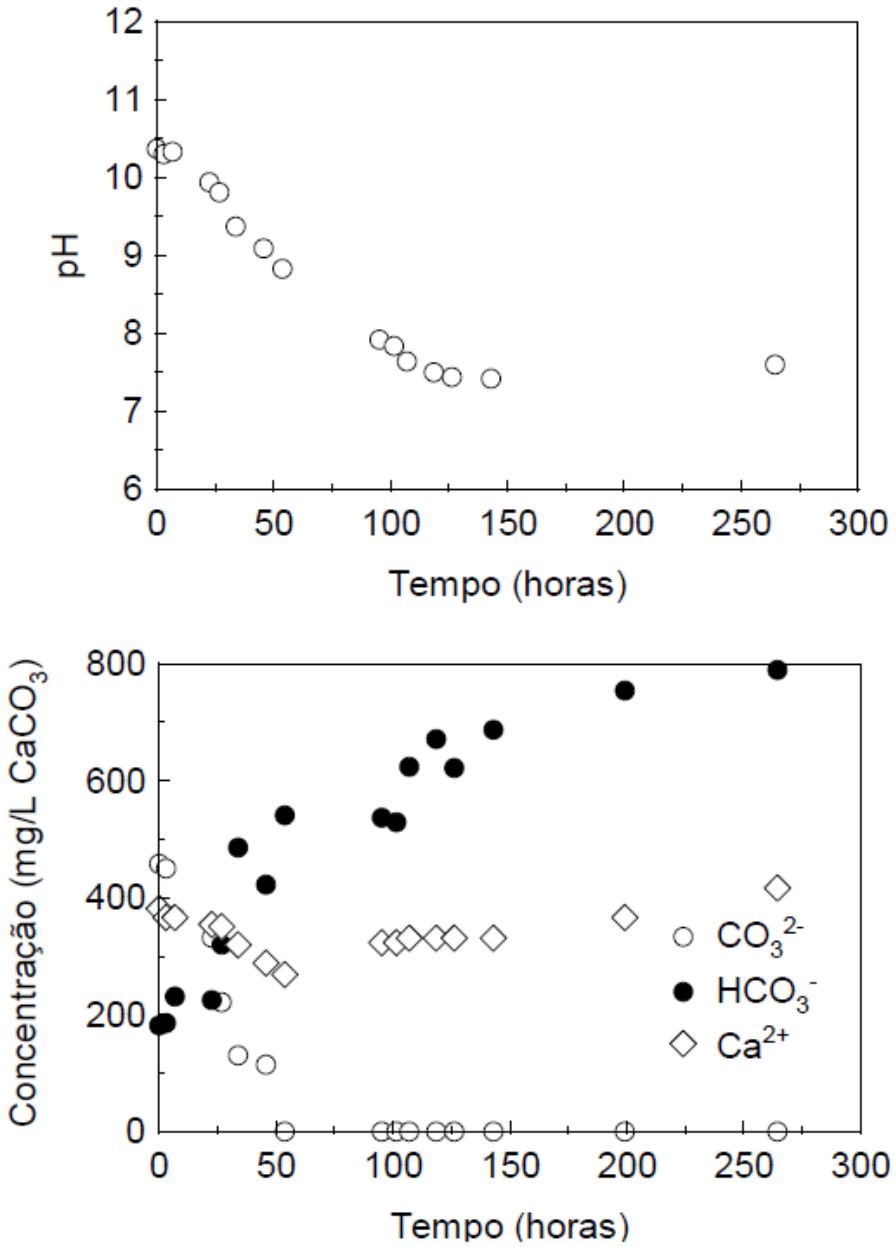

pH
Tempo (horas)
Concentração (mg/L $CaCO_3$)
Tempo (horas)
CO_3^{2-}
HCO_3^-
Ca^{2+}

Figura 3.

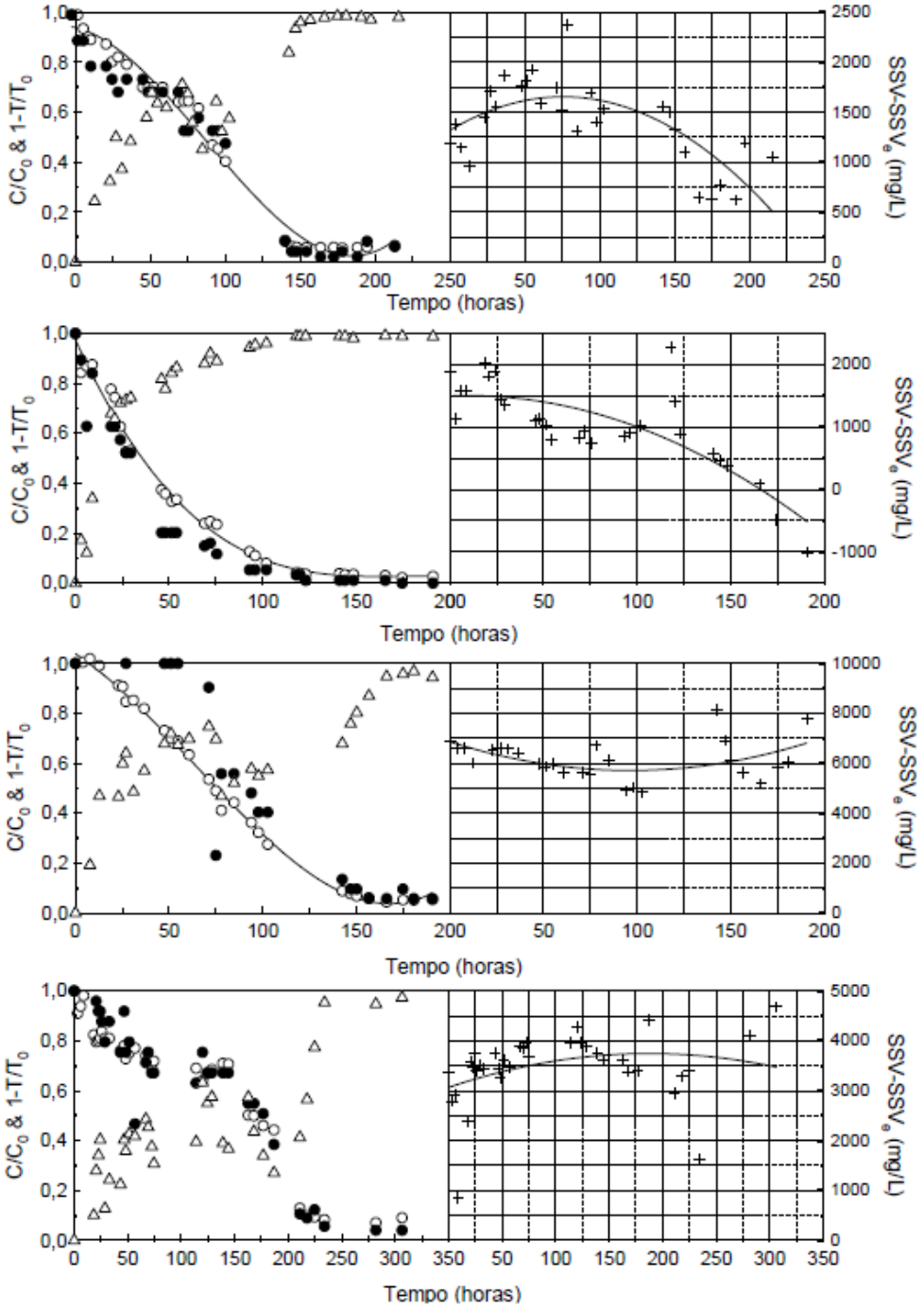


Figura 4.

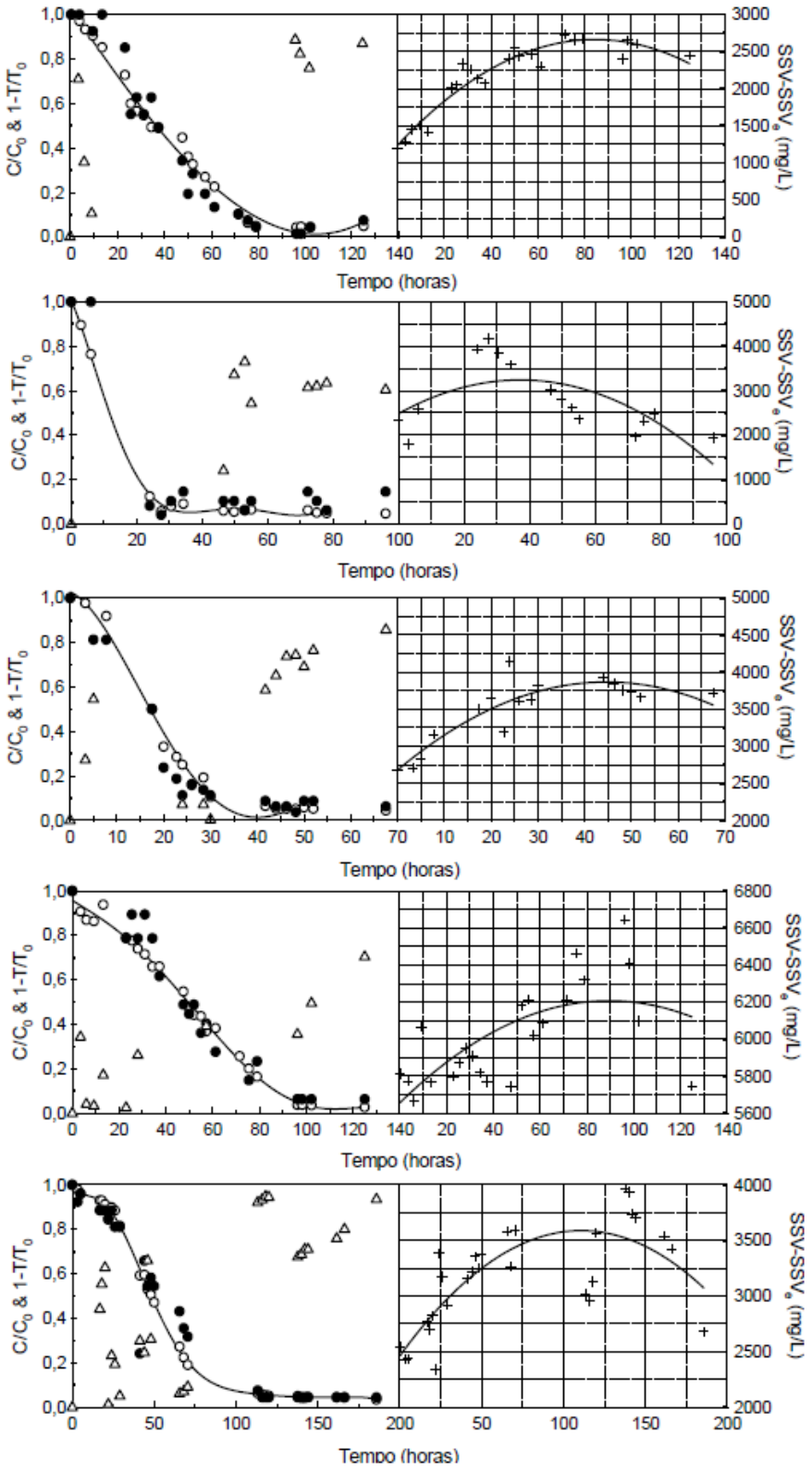


Figura 5.

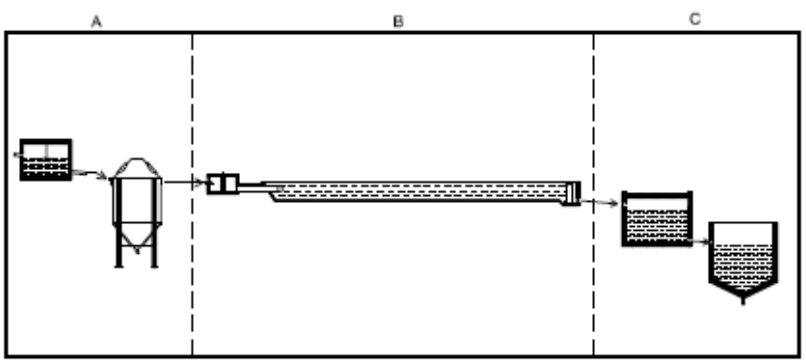


Figura 6.

4.4. Coagulação-floculação + processo *Fenton-like* e precipitação + degradação biológica aeróbia + processo *Fenton-like*

ARTIGO 6. Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater

4.4.1. Resumo

O processo *Fenton* constitui uma tecnologia de fácil aplicação e economicamente atrativa, envolvendo duas formas complementares de remoção de poluentes. Por um lado, a formação de radicais hidroxilo a partir da decomposição de H_2O_2 que apresentam um elevado potencial redox, sendo capazes de reagirem de forma não seletiva com muitos contaminantes orgânicos. Além disso, os hidrocomplexos de ferro formados podem contribuir para eliminar substâncias recalcitrantes à oxidação. Este processo pode ser facilmente implementado em pequenas e médias empresas de fabrico de queijo, sem a necessidade de grandes reatores. Adicionalmente, os processos físico-químicos são menos sensíveis a mudanças nas variáveis de operação, designadamente, caudal, composição, temperatura, etc. Assim, estudou-se a aplicação do processo *Fenton* no tratamento de ARIQ em duas situações diferentes (***Artigo 6***):

- coagulação-floculação com $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} a pH natural) + processo *Fenton*, e
- precipitação com $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia (lamas ativadas) + processo *Fenton*.

No primeiro caso, a aplicação de uma etapa de oxidação com o processo *Fenton* após uma etapa de coagulação-floculação em condições ácidas torna-se vantajosa, uma vez que não é necessário a correção de pH. No segundo caso, o efluente após a aplicação de dois processos de tratamento (precipitação básica + degradação biológica aeróbia) ainda apresenta um valor de CQO superior ao limite imposto pela Legislação Ambiental, sendo necessário um pós-tratamento eficiente na destruição de matéria orgânica recalcitrante. Após a aplicação do processo *Fenton* foi necessário introduzir um processo de precipitação para eliminar a cor, a turvação e os sólidos em suspensão. No entanto, pode-se utilizar nesta etapa um processo de coagulação-floculação.

No estudo do processo *Fenton* (Figura 46) levou-se a cabo séries experimentais de forma a determinar o tipo de catalisador e as concentrações ótimas de catalisador e oxidante. Em primeiro lugar, realizou-se um estudo comparativo sobre a efetividade do catalisador Fe^{3+} e Fe^{2+}, tendo-se verificado uma eficiência reduzida de eliminação de CQO (redução de CQO = 5,2% e decomposição de H_2O_2 = 3,2%) para um elevado tempo de reação (aproximadamente 23 horas) e uma ligeira subida de temperatura (19,5 ºC para 23,5 ºC) quando se aplicou o catalisador Fe^{2+} (Fe^{2+} = 0,01 M e H_2O_2 = 0,08 M). Desta forma, a determinação da concentração ótima de catalisador e de oxidante foi realizada com o sistema Fe^{3+}/H_2O_2.

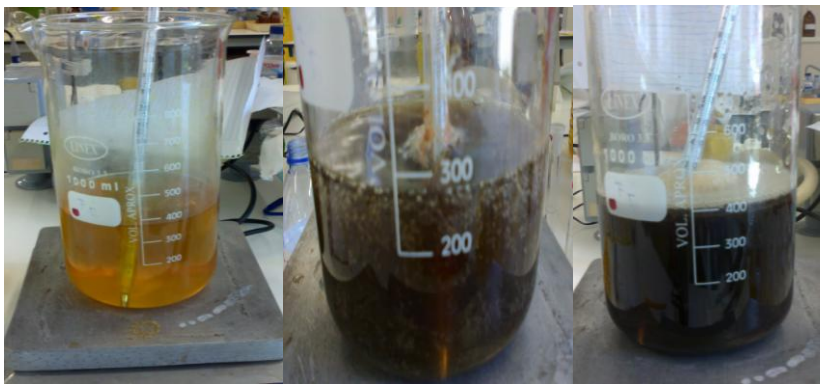


Figura 46. *Oxidação de ARIQ pré-tratada por processo Fenton.*

a) coagulação-floculação com $FeCl_3$ + processo *Fenton-like*

a.1.) concentração de catalisador (Fe^{3+} (variável) = 0,010 – 0,100 M e H_2O_2 (constante) ≈ 0,2 M). O aumento da concentração de catalisador não permitiu aumentar a eficiência de eliminação de CQO, contudo, o tempo de reação foi minimizado para concentrações de ferro mais elevadas. A menor concentração de catalisador utilizada (0,010 M) permitiu alcançar uma eficiência de

eliminação de CQO = 84% (decomposição de H_2O_2 = 97%) para um elevado tempo de reação (≈ 25 horas). Contrariamente, a concentração de 0,050 M de catalisador permitiu reduzir o tempo de reação para um valor de aproximadamente 3 horas com uma eficiência de remoção de CQO semelhante (eliminação de CQO ≈ 80% e decomposição de H_2O_2 ≈ 90%) e um aumento de temperatura em aproximadamente 8 ºC.

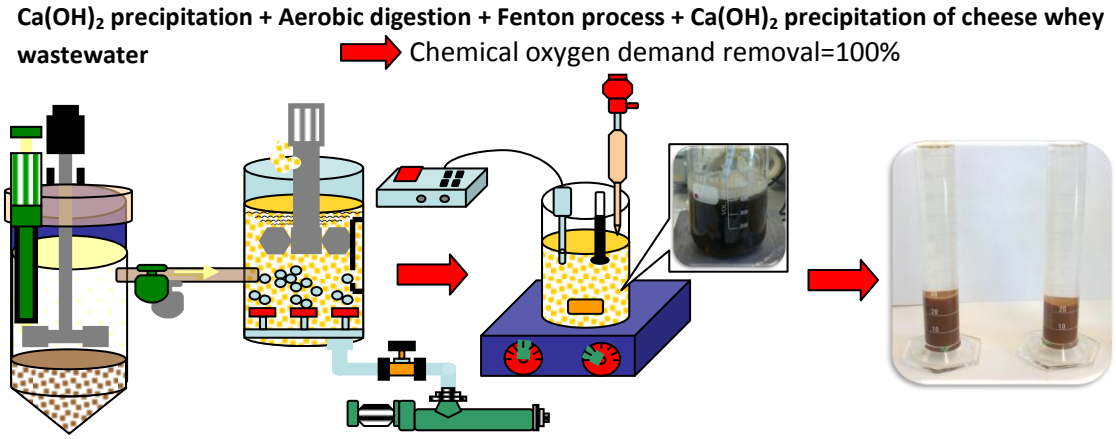
a.2.) concentração de oxidante (Fe^{3+} (constante) = 0,050 M e H_2O_2 (variável) = 0,420 – 1,065 M). O aumento da concentração de oxidante permitiu aumentar a eficiência de eliminação de CQO e reduzir o tempo de reação, tendo-se obtido as eficiências máximas (92 – 93%) para doses de oxidante de 0,820 e 1,065 M e tempos de reação de 15 e 10 minutos, respetivamente. A decomposição do oxidante apresentou valores no intervalo compreendido entre 93 – 98% para doses de oxidante de 0,420 – 1,065 M. Adicionalmente, registou-se um aumento progressivo da temperatura com o aumento da dose de oxidante, com um incremento de aproximadamente 36 ºC para a máxima dose de oxidante aplicada (temperatura máxima = 56 ºC para um tempo de reação de 8 minutos).

b) precipitação com $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia (lamas ativadas) + processo *Fenton-like*

b.1.) concentração de catalisador (Fe^{3+} (variável) = 0,010 – 0,100 M e H_2O_2 (constante) ≈ 0,2 M). Para concentrações de catalisador compreendidas entre 0,010 e 0,075 M, as eficiências de remoção apresentaram valores entre 92 – 100%, sendo a eliminação de CQO total para doses de catalisador de 0,050 e 0,075 M e tempos de reação de 14 e 28 minutos, respetivamente. Para a concentração máxima de catalisador aplicada verificou-se uma redução de CQO de apenas 83% e uma decomposição de H_2O_2 de aproximadamente 77% para um tempo de reação de 29,5 minutos.

b.2.) concentração de oxidante (Fe^{3+} (constante) = 0,050 M e H_2O_2 (variável) = 0,371 – 1,129 M). O aumento da concentração de oxidante levou a uma redução ligeira da eficiência de remoção de CQO comparativamente à concentração de H_2O_2 ≈ 0,2 M. Contudo, a decomposição de H_2O_2 aumentou para valores no intervalo de 94 – 97%. Para concentrações elevadas de oxidante (0,821 e 1,129 M), o tempo de reação foi de apenas 8 (eliminação de CQO = 99,4%) e 4 – 5 minutos (eliminação de CQO = 99,3 – 99,7%), respetivamente. Nestas duas últimas situações, registou-se uma subida de temperatura de 22,0 e 32,5 – 31,5 ºC em comparação com a temperatura inicial.

c) remoção de ferro após aplicação de processo *Fenton-like* através de precipitação com adição de $Ca(OH)_2$



A remoção de ferro em solução no efluente oxidado com o processo *Fenton-like* foi realizada com recurso a uma etapa de precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ no intervalo de pH = 4,5 – 7,5 (Figura 47). Assim, verificou-se que uma maior quantidade de ferro presente em solução exige uma maior quantidade de $Ca(OH)_2$ para atingir um pH de precipitação semelhante. Por outro lado, o volume final de lamas e a velocidade de sedimentação das lamas são propriedades também influenciadas pela quantidade de catalisador utilizada no processo *Fenton*. Adicionalmente, observou-se velocidades de sedimentação mais elevadas em condições de precipitação menos ácidas.

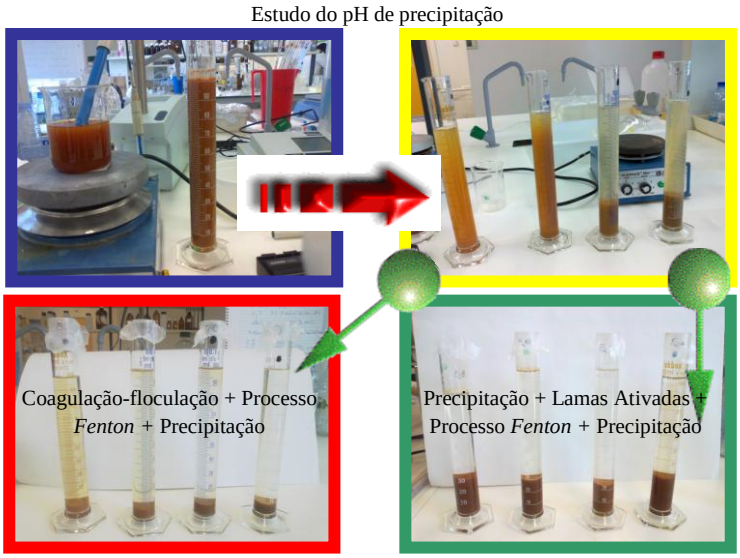


Figura 47. *Precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ após aplicação do processo Fenton-like*.

Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater

Ana R. Prazeres[a,b,*], Fátima Carvalho[a] and Javier Rivas[b]

[a]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[b]*Departamento de Ingenieria Química y Química Física, Facultad de Ciencias, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
*(E-mail address: *ana.prazeres@ipbeja.pt, anaritaprazeres@gmail.com;* Telephone: +351925205415)

Abstract
Cheese whey wastewater has been treated by the Fenton-like oxidation system after being pre-processed through a coagulation – flocculation stage with $FeCl_3$ or alternatively, through a sedimentation step with $Ca(OH)_2$ plus aerobic digestion. In the first case, Fenton-like oxidation is capable of reducing the initial COD (chemical oxygen demand) to 80% of the initial value, 20% of COD shows recalcitrance to chemical oxidation regardless of the operating conditions used. In the second case, the oxidation system is capable of removing almost the total COD present in the pretreated effluent. Given the lower values of initial COD, complete COD conversion is achieved at short reaction times within minutes depending on the initial reagent concentration. Removal of Fe(III) from the oxidation treatment can be achieved by $Ca(OH)_2$ addition. Sedimentation pH significantly affects the observed settling rate. Hence, neutral conditions lead to better results than slightly acidic pHs.

Keywords: dairy effluents; biodegradation; coagulation; sedimentation; Fenton-like; COD removal.

1. Introduction

Dairy factories constitute a major source of food wastewaters that have been increasingly associated to the rapid oxygen consumption, eutrophication phenomena, fats flotation, foam formation, salinization, acidification, odors liberation, presence of biogenic elements, organic and inorganic contamination when discharged uncontrollably into the environment. Frequently, cheese effluents (cheese whey, second cheese whey and cheese whey wastewater) have been defined as high strength wastewaters (Kargi and Uzunçar, 2012; Prazeres et al., 2012) with maximum values of biological and chemical oxygen demand (BOD and COD) of approximately 60 and 100 g L^{-1}, respectively.

Cheese whey wastewater (CWW) is constituted by different dilutions of cheese whey and/or second cheese whey with washing water that contains, generally, acidic and alkaline chemicals used in the washing process. The high value of organic matter (COD ≈ 77 g L^{-1} and BOD ≈ 16 g L^{-1}) of the cheese whey wastewater is caused by the lactose (0.18–45 g L^{-1}), protein (1.8–34 g L^{-1}) and fat (0.08–6 g L^{-1}) contents (see Figure 1). From Figure 1 can be concluded that the cheese whey wastewater characterization differs considerably. Accordingly, dairy effluents characteristics depend on the final products, system type and operation methods, wastewater management, climate and washing process used in the dairy factory (Gutiérrez et al., 1991; Pattnaik et al., 2007; Prazeres et al., 2013). The milk type used in the dairy production also assumes a leading role in the wastewater contamination level. It comprises water, fat matter, nitrogenous matter, mineral salts and lactose, etc. The milk nutritional content is characteristic and specific for each species. As a rule of thumb, sheep's milk has a higher content of fat, proteins and salts, followed by goat milk and cow milk.

Additionally, high concentrations of suspended solids, chloride and sodium have also been detected in the cheese whey wastewater composition, constituting a potential environmental risk. Thus, the appropriate treatment line to the cheese whey wastewater has become a difficult task.

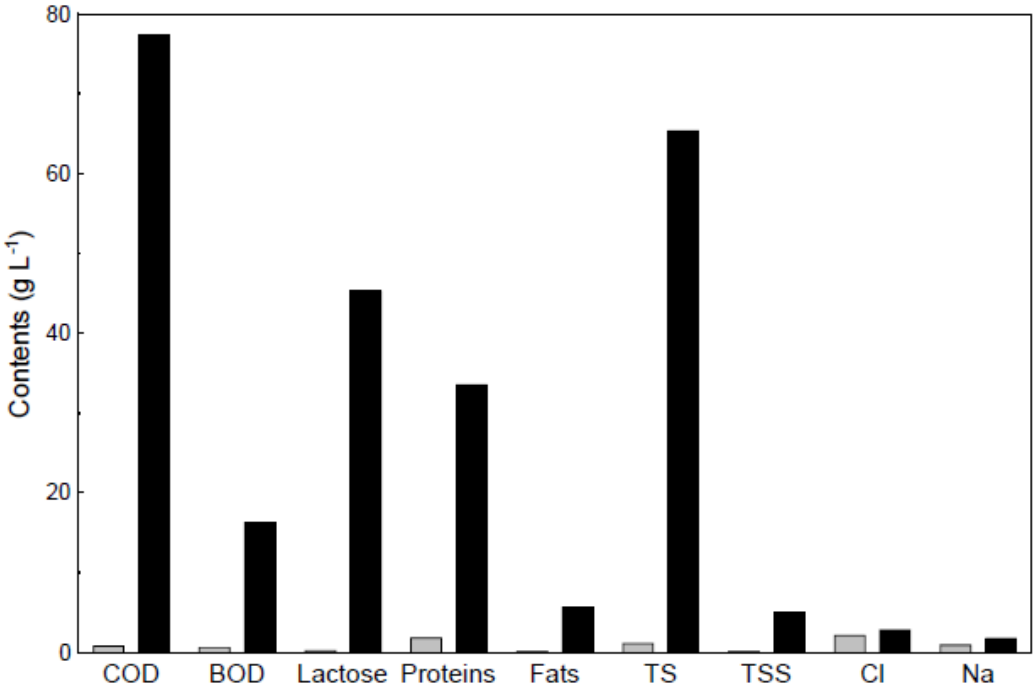


Figure 1. Cheese whey wastewater characterization (gray color represents the minimum value and black color represents the maximum value). COD – Chemical oxygen demand; BOD – Biological oxygen demand; TS – Total Solids; TSS – Total suspended solids.

Raw cheese whey wastewater has been treated by means of anaerobic digestion (Gutiérrez et al., 1991; Fang, 1991; Kalyuzhnyi et al., 1997; Gavala et al., 1999), aerobic digestion (Fang, 1991; Martins and Quinta-Ferreira, 2010; Martins et al., 2010; Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011), coagulation – flocculation and basic precipitation (Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011). Biological processes are very effective in the organic removal (usually, COD removal ≥ 90%), despite the difficulty of maintaining stable operation conditions. Additionally, chemical processes applied to raw cheese whey wastewater produce clarified effluents with low concentrations of suspended solids, turbidity and nutrients. Moreover, chemical processes can also reduce the organic matter to approximately half of the initial content.

Despite the considerable number of studies that can be identified dealing with the raw cheese whey wastewater treatment, the generated effluent is generally characterized by COD and BOD values exceeding the limit of direct discharge. As a consequence, different alternative treatment lines are claimed in order to allow the direct discharge or appropriate reuse. For these reasons, some authors use diluted cheese whey wastewater in anaerobic digestion (Gavala et al., 1999; Yang et al., 2003) or pretreat the CWW (to reduce the fats content) prior to the constructed wetland application by hybrid system (Comino et al., 2011). Another option for cheese whey wastewater management is the aerobic digestion of pretreated wastewater by coagulation – flocculation or precipitation (Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011). However, these management mechanisms are

still not sufficient to enable the effluent production according to Environmental European Legislation.

Advanced oxidation processes (AOPs) application after the chemical and/or biological processes can constitute a viable and promising alternative to eliminate this recalcitrant organic matter, principally, due to the hydroxyl radicals (HO•) formation. However, only a few studies have reported the cheese whey wastewater treatment by AOPs. In this context, Martins and Quinta-Ferreira (2010) tested some oxidation processes (O_3, O_3/H_2O_2, O_3/N-150 (Fe_2O_3-MnOx), O_3/Mn-Ce-O (70/30)) after aerobic digestion (activated sludge) of cheese whey wastewater. Unfortunately, only the following sequence: aerobic digestion (activated sludge) + (O_3/H_2O_2) provided an effluent with organic matter value below the environmental discharge limit.

Another oxidation technology that can also be used in a similar way is the Fenton process, defined as a mixture of ferrous/ferric iron (catalyst) and hydrogen peroxide (oxidizing agent) (Ortega-Gómez et al., 2012). Thus, the effluent obtained after the integrated combination of aerobic digestion (activated sludge) + Fenton process (Martins et al., 2010) presented a low COD value (0.02 g L^{-1}) and, simultaneously, a high organic matter removal was achieved in the oxidation stage (96–100%). Fenton process is an effective technology that depends on several operating variables, namely, matrix complexity, organic matter load and type, temperature, Fe^{2+}/Fe^{3+} concentration, H_2O_2 concentration, initial pH and reaction time (Rodríguez-Chueca et al., 2012).

Thus, integrated combination of different physicochemical, biological and oxidation stages must be considered to provide multiple options for cheese whey wastewater management, with the final goal of direct discharge or zero-water discharge systems implementation. The oxidation process with Fenton-like system after $FeCl_3$ coagulation or after $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion (activated sludge) of cheese whey wastewater has not been reported in literature. As a result, this study provides the first information about Fenton-like process as a post-treatment of pretreated cheese whey wastewater by the stages aforementioned. Hence, in this work, two main experimental series were completed. In the first one, raw CWW was firstly pretreated by $FeCl_3$ addition ($9x10^{-4}$ M) with no pH change. Once the solid (mainly $Fe(OH)_3$) was settled down, the supernatant was oxidized in the presence of pre-calculated amounts of hydrogen peroxide and ferric chloride. In the second series, the effluent was pretreated by lime addition instead of $FeCl_3$. The supernatant was thereafter aerobically biodegraded and, finally, after solids separation, the effluent was again processed in the presence of the system H_2O_2/Fe(III).

2. Materials and Methods

2.1. Raw and pretreated cheese whey wastewater

Raw cheese whey wastewater was obtained from a small "Serpa Cheese industry" located in the South of Portugal. The effluent is characterized by an elevated value of organic matter, monitored by COD (9.3–18.5 g L^{-1}) and BOD (6.9–12.9 g L^{-1}). Additionally, this effluent exhibits a whitish color with high values of total solids and turbidity in the ranges 5.7–15.1 g L^{-1} and 405–1386 NTU. Acid (3.28–4.78) and saline (7.13–10.91 dS m^{-1}) properties are commonly presented by raw cheese whey wastewater. This effluent is also rich in nutrients (g L^{-1}), such as potassium (0.228), phosphorus (0.103), calcium (0.117), magnesium (0.049), sodium (1.345) and chloride (2.706). A detailed description of the raw effluent can be found elsewhere (Rivas et al., 2010; Rivas et al., 2011).

Prior to its use in Fenton-like process, $FeCl_3$ coagulation – flocculation and $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion were applied to raw cheese whey wastewater at the

optimal operating conditions. Pretreated cheese whey wastewater characterization is shown in Table 1. The COD value presented by the supernatant of the $FeCl_3$ coagulation in the range 8.84–10.46 g L^{-1} implies that the generated effluent still constitutes a hazardous waste. Additionally, in spite of the high COD removal values (97–99%), when $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion were used, the final effluent still presented an inadmissible COD content, requiring a post-treatment.

Table 1. Characterization of the pretreated cheese whey wastewater by $FeCl_3$ coagulation – flocculation and $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion.

		$FeCl_3$ – Ptreat[a]		$Ca(OH)_2$ + Aerobic digestion – Ptreat[b]	
Parameter	Units	Interval	Average	Interval	Average
pH	-	4.19-4.20	4.20±0.01	8.23-8.71	8.49±0.14
Redox potential	mV	153.2-179.8	166.4±13.3	48.7-77.6	61.1±11.7
Conductivity	dS m^{-1}	14.58-14.88	14.73±0.15	9.52-15.13	11.76±2.44
COD	g L^{-1}	8.838-10.463	9.463±0.875	0.188-0.574	0.328±0.132
BOD_5 pH=7.0	g L^{-1}	8.000-9.000	8.500±0.500	0.300-0.600	0.414±0.146
BOD_5/COD at pH=7.0	-	0.76-1.02	0.91±0.13	1.05-1.88	1.31±0.31
Turbidity	NTU	225.8-648.8	482.6±225.5	1.9-20.8	9.0±6.5
Total solids	g L^{-1}	6.188-6.908	6.561±0.361	-	-
Total suspended solids	g L^{-1}	0.320-0.908	0.577±0.301	-	-
Chlorides	g L^{-1}	2.927-3.104	3.015±0.089	-	-
Oil and fats	g L^{-1}	1.502-2.505	2.097±0.527	-	-
Kjeldahl nitrogen	g L^{-1}	0.248-0.266	0.256±0.009	-	-
Ammonium nitrogen	g L^{-1}	0.069-0.071	0.070±0.0008	-	-
Phosphorus	g L^{-1}	0.0053-0.0068	0.0060±0.0008	-	-
220 nm	cm^{-1}	0.293-0.489[c]	0.414±0.106[c]	0.329-2.148[d]	0.799±0.671[d]
254 nm	cm^{-1}	0.134-0.265[c]	0.217±0.072[c]	0.130-0.540[d]	0.247±0.136[d]
292 nm	cm^{-1}	0.083-0.191[c]	0.151±0.059[c]	0.090-0.349[d]	0.174±0.084[d]
386 nm	cm^{-1}	0.049-0.104[c]	0.086±0.032[c]	0.034-0.123[d]	0.063±0.031[d]
385 nm	cm^{-1}	0.049-0.104[c]	0.086±0.032[c]	0.035-0.123[d]	0.063±0.031[d]
410 nm	cm^{-1}	0.043-0.092[c]	0.075±0.028[c]	0.024-0.104[d]	0.052±0.027[d]

[a]Results after three replicates (From Rivas et al., 2010). [b]Results after seven sequences: $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion. [c]After 1:50 dilution with ultrapure water. [d]After 1:3 dilution with ultrapure water.

2.2. Analytical procedures

Cheese whey wastewater was characterized and immediately frozen to avoid degradation by intrinsic biological community. Raw and pretreated cheese whey wastewater characterization was performed by determination of the principal contamination indicators. pH and redox potential were monitored in a WTW InoLab apparatus. Conductivity and turbidity were quantified in a Jenway 4510 meter and WTW Turb550 turbidimeter, respectively. COD, solids, ammonium and Kjeldahl nitrogen were determined by standards methods (APHA, 1998). BOD and chloride were analyzed by respirometric and Mohr methods, respectively. Phosphorus was evaluated from colorimetric method by the reaction of orthophosphates with vanadate-molybdate reagent (APHA, 1998) after calcination at 600°C plus dry digestion. For oil and fats measurement the gravimetric method after Soxhlet extraction (Sawyer et al., 1994) was used. The absorbance at 220 nm (low-molecular-weight compounds), 254 nm (aromatic and unsaturated compounds), 292 nm (aromatic amino acids and aliphatic volatile compounds with a conjugated chain), 385–386 nm (carbohydrates) and 410 nm (color) (APHA, 1998; Peuravuori et al., 2002; Pacheco and Peralta-Zamora, 2004; Rivas et al., 2005; Kasprzyk-Hordern et al., 2006) were measured in an Ultrospec 2100pro spectrophotometer. Hydrogen Peroxide concentration was titrated in acid medium

(H_2SO_4) with a standardized solution of sodium thiosulfate in the presence of potassium iodide, ammonium molybdate (catalyst) and starch as indicator (iodometric method).

2.3. Reagents and Experimental procedure

Batch Fenton-like process experiments were carried out by using 1 L glass bottles with 300-500 mL cheese whey wastewater volume. A pH adjustment was performed using H_2SO_4 solution for the supernatant of the aerobic digestion before the application of Fenton-like process. The pre-calculated iron concentration and desired hydrogen peroxide volume were added to pretreated cheese whey wastewater. In a first approach, Fenton-like process series were operated at constant hydrogen peroxide concentration ≈ 0.20 M and different Fe(III) concentrations (0.010, 0.025, 0.050, 0.075 and 0.100 M) at initial pH = 4.22 (after $FeCl_3$ coagulation – flocculation stage) or at initial pH = 4.21±0.03 (after $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion). Following this procedure, the influence of H_2O_2 concentration was studied. Thus, Fenton-like process series were conducted at constant Fe(III) concentration = 0.050 M and different hydrogen peroxide concentrations in the range of 0.4–1.1 M.

All Fenton-like experiments were continuously stirred and performed at room temperatures (19.7±2.3 °C after $FeCl_3$ coagulation – flocculation stage and 21.4±1.3 °C after $Ca(OH)_2$ precipitation + aerobic digestion). Ferric chloride ($FeCl_3.6H_2O$) and hydrogen peroxide (33% V/V) used for the Fenton-like experiments were obtained from Sigma-Aldrich and used as received. To account for hydrogen peroxide COD contribution the equation proposed by Kang and co-workers (1999) given by: $C_{COD} = C_{CODm} - f\ C_{H2O2}$, where $f = 0.4706 - 4.06\ 10^{-5}\ C_{H2O2}$ was used. In the previous expression C_{CODm} and C_{COD} stand for COD with and without considering hydrogen peroxide contribution, respectively, and C_{H2O2} is the measured hydrogen peroxide concentration. This equation was tested to be valid for H_2O_2 concentrations below 8 g L^{-1}.

Supplementary experiments were developed in order to find the iron sedimentation pH after the Fenton-like process. Sedimentation assays were completed in a normalized glass graduated cylinder.

3. Results and discussion

3.1. Coagulation – flocculation with $FeCl_3$ + Fenton-like oxidation

3.1.1. Ferric iron concentration influence in the chemical oxidation process

The first experimental series was conducted after application of the $FeCl_3$ coagulation – flocculation stage. This pretreatment was conducted under optimum conditions found in a previous paper (Rivas et al., 2010). Hence, $9x10^{-4}$ M of $FeCl_3$ were added to the raw CWW at the natural pH of the effluent (pH 4–5). After solids separation, the supernatant was treated by instantaneous addition of 0.2 M of hydrogen peroxide and variable amounts of Fe(III). Figure 2 shows the results obtained for experiments conducted in the presence of 0.010, 0.025, 0.050, and 0.075 M of Fe(III). The experiment carried out with the lowest Fe(III) concentration led to a final COD conversion of roughly 80%. However, the process was extremely slow, necessitating more than one day to achieve this COD removal. From Figure 2, a significant improvement of COD conversion is observed when increasing the initial Fe(III) concentration from 0.010 to 0.025 M. Initial Fe(III) concentrations above 0.025 M did not significantly improve the process efficiency in terms of final COD conversion, however, a slight higher H_2O_2 decomposition rate could be observed when increasing ferric iron load. Experimental

data also suggest the existence of a COD fraction (around 20–30%) refractory to oxidation.

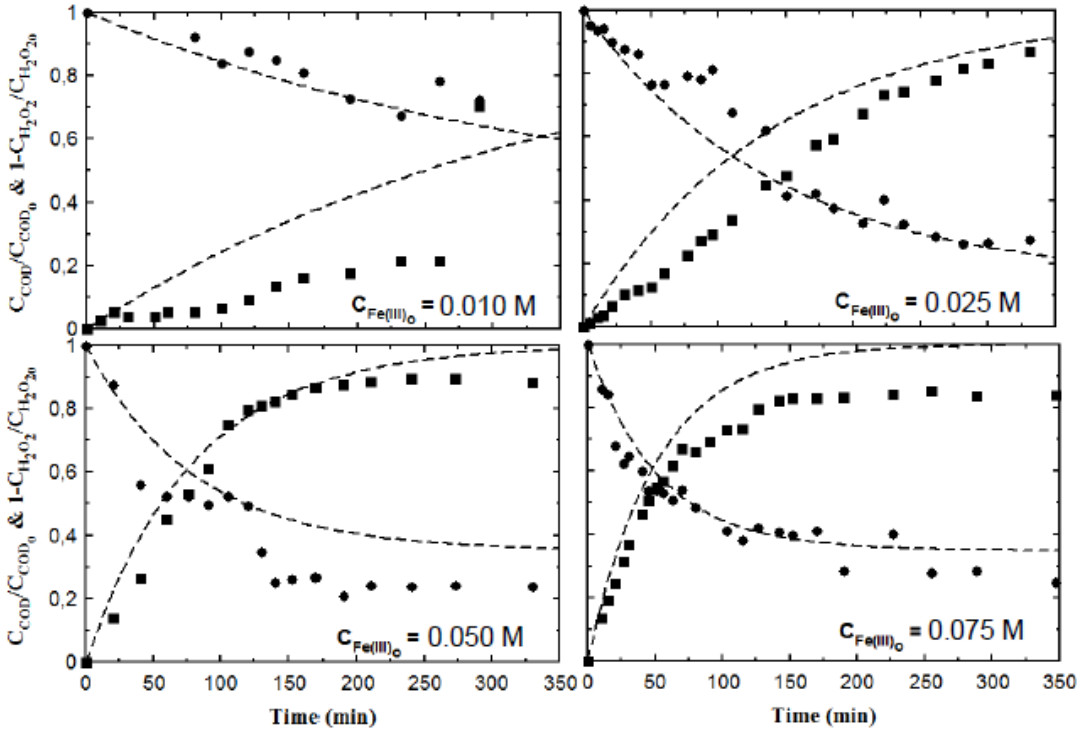


Figure 2. Fenton-like oxidation of CWW pretreated with $9x10^{-4}$ M of $FeCl_3$. Experimental conditions: T = 293 K, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.2 M, C_{COD_o} = 5.0 g L^{-1} (average values before H_2O_2 addition). Symbols: •, Normalized COD concentration; ■, H_2O_2 conversion. Dashed lines: model calculations.

The mechanism developed in Fenton´s chemistry can be summarized in the following reactions (rate constant units in mol, liter, and seconds):

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet$	$k_{i2} = 76$	(1)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	$k_{i3} = 10^{-3} - 10^{-2}$	(2)
$H_2O_2 + HO\bullet \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_{p1} = 2.7x10^7$	(3)
$Fe^{2+} + HO\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$k_{p2} = 4.3x10^8$	(4)
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$k_{r1} = 10^4$	(5)
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$k_{01} = 1.2x10^6$	(6)
$Fe^{3+} + {}^\bullet O_2^- \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k_{r2} = 1.5x10^8$	(7)
$Fe^{2+} + {}^\bullet O_2^- + 2H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$k_{02} = 10^7$	(8)
$HO_2^\bullet \longrightarrow {}^\bullet O_2^- + H^+$	$k_d = 8x10^5$	(9)
${}^\bullet O_2^- + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet$	$k_{dr} = 5x10^{10}$	(10)
$COD + HO\bullet \longrightarrow$ Products	$k_h = 10^8 - 10^{-10}$	(11)

In order to simulate the process, the above set of reactions was considered in the application of the mass balance to a discontinuous batch reactor. The system of first order differential equations was numerically solved by fixing $k_{i3} = 1.5x10^{-3}$ $M^{-1}s^{-1}$ and $k_h = 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$. Dashed lines in Figure 2 show the theoretical profiles in terms of COD depletion and H_2O_2 conversion. As observed from the figure, with some exceptions in H_2O_2 profiles, the simple mechanism derived from reactions (1–11) could acceptably simulate the process under the operating conditions investigated. Analogously to

experimental data, the model also predicts the accumulation of COD at the end of the process. However, unreacted COD can be the consequence of a H_2O_2 shortage. In an attempt to corroborate the existence of this recalcitrant fraction, a second series of experiments was conducted by assessing the influence of initial hydrogen peroxide concentration.

3.1.2. Hydrogen peroxide concentration influence in the chemical oxidation process

Additional experiments conducted in the presence of 0.42, 0.61, 0.77, 0.82 and 1.07 M in H_2O_2 initial concentrations were completed. Figure 3 shows the results obtained in terms of total COD depletion (COD corresponding to CWW+remaining H_2O_2). Given the high H_2O_2 concentration used in this experimental series, corrected COD could not be calculated for all data points and expressions for determination of the hydrogen peroxide COD contribution were only used to approximate the final COD value corresponding to CWW. An attempt to experimentally obtain the ratio H_2O_2/COD in this effluent also failed for H_2O_2 concentrations above 8–10 g L^{-1}.

Figure 3 shows a general trend characterized by an initial induction period followed by a fast COD depletion. However, these results are the consequence of H_2O_2 decomposition curves. Reliable final COD values could be obtained when hydrogen peroxide concentration was sufficiently low. In all cases, recalcitrant COD values constituted roughly 20–30% of the initial CWW organic load, corroborating the fraction of unreacted COD. Also, it should be highlighted that COD stationary values were achieved in a short period of time, undoubtedly due to the high H_2O_2 concentrations used.

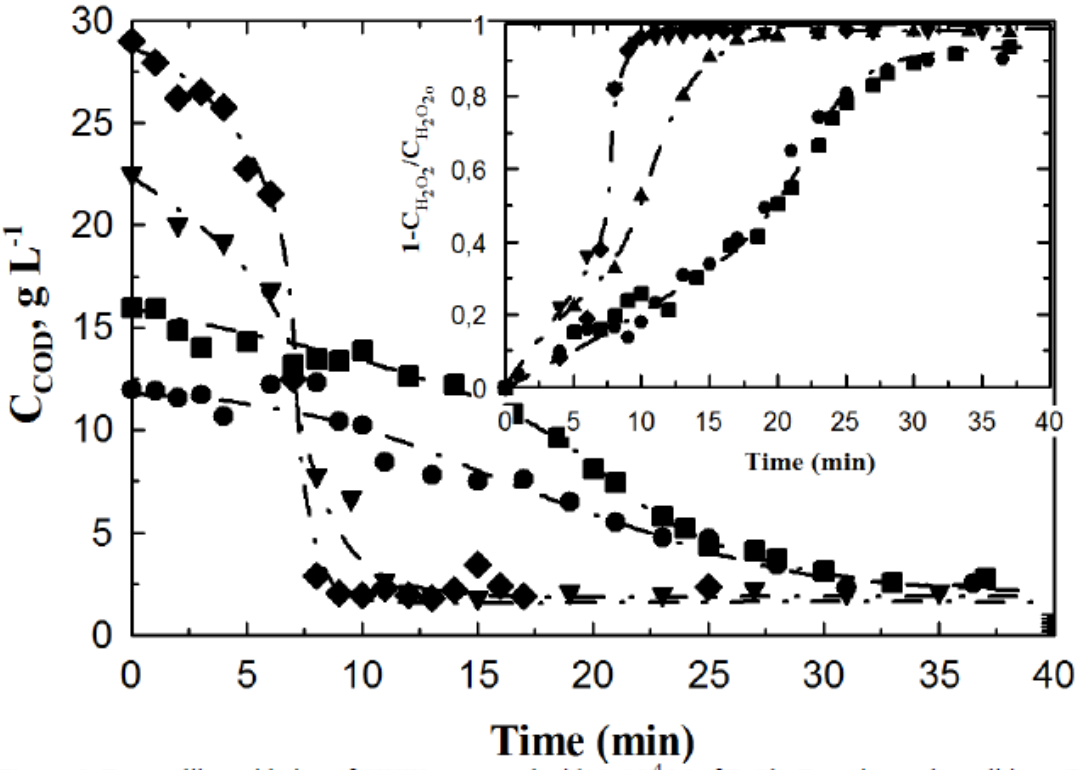


Figure 3. Fenton-like oxidation of CWW pretreated with $9x10^{-4}$ M of $FeCl_3$. Experimental conditions: T = 293 K, $C_{Fe(III)_o}$ = 0.050 M. Symbols: •, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.42 M; ■, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.61 M; ▲, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.77 M; ▼, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.82 M; ♦, $C_{H_2O_{2o}}$ = 1.07 M.

The influence of H_2O_2 concentration in this system could be theoretically obtained. Figure 4 shows the results obtained (20% of recalcitrant COD has been considered). As observed, oxidizable COD removal is highly influenced by H_2O_2 concentration. Additionally, hydrogen peroxide conversion do follow an S-shape pattern (initial values above 0.4 M) increasing its rate when COD depletion comes to a halt. The latter results were also experimentally observed (see Figure 3 inset).

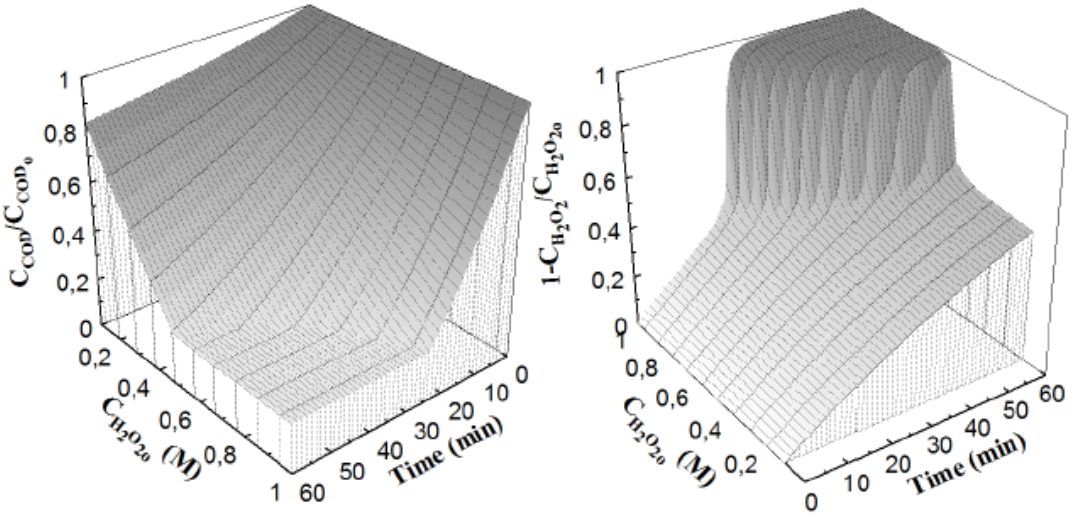


Figure 4. Fenton-like oxidation of CWW pretreated with $9x10^{-4}$ M of $FeCl_3$. Experimental conditions: T = 293 K, $C_{Fe(III)_o}$ = 0.050 M. Theoretical COD removal and H_2O_2 conversion as a function of initial hydrogen peroxide concentration.

3.2. Precipitation with $Ca(OH)_2$ + aerobic degradation + Fenton-like oxidation

As stated previously, the combination of a $FeCl_3$ coagulation – flocculation pre-stage plus oxidation by the system $Fe(III)/H_2O_2$ leads to residual COD values in the interval 1.100–1.300 g L^{-1} in the best of cases. This organic load is too high to consider direct disposal of treated CWW into natural water ecosystems or public sewage system. Accordingly, an additional aerobic biodegradation stage was contemplated before the final chemical oxidation. Simultaneously, based on previous studies (Rivas et al., 2011), the pretreatment with $FeCl_3$ was replaced by a pre-sedimentation stage with $Ca(OH)_2$.

3.2.1. Ferric iron concentration influence in the chemical oxidation process

Figure 5 shows the results obtained after Fenton-like application to the supernatant obtained from the aerobic activated sludge step. As observed, the effluent was more easily oxidized by the system $Fe(III)/H_2O_2$ due to the lower initial organic load, and likely, due to the removal of recalcitrant compounds in the previous aerobic digestion. Hence, COD effluent is lowered below the detection limit in few minutes when Fe(III) concentrations used are in the interval 0.010–0.075 M. Again the reaction mechanism represented by equations 1–11 was capable of acceptably simulating the process, however, in this experimental series, the value of k_{i3} that best fitted the data was one order of magnitude higher (k_{i3} = 1.5 x 10^{-2} M^{-1} s^{-1}) than the value previously used. This is not unusual since the rate constants of the initiation reactions in Fenton´s chemistry highly depend on the chelating agents present in the media, i.e., the complex formed by Fe(II) and Fe(III) (Rivas et al., 2001). In general, COD profiles are well simulated although the model predicts a fast hydrogen peroxide conversion when COD has disappeared. The latter fact is not experimentally observed. Some minor discrepancies

between real COD of the effluent and calculations in corrected COD should not be ruled out.

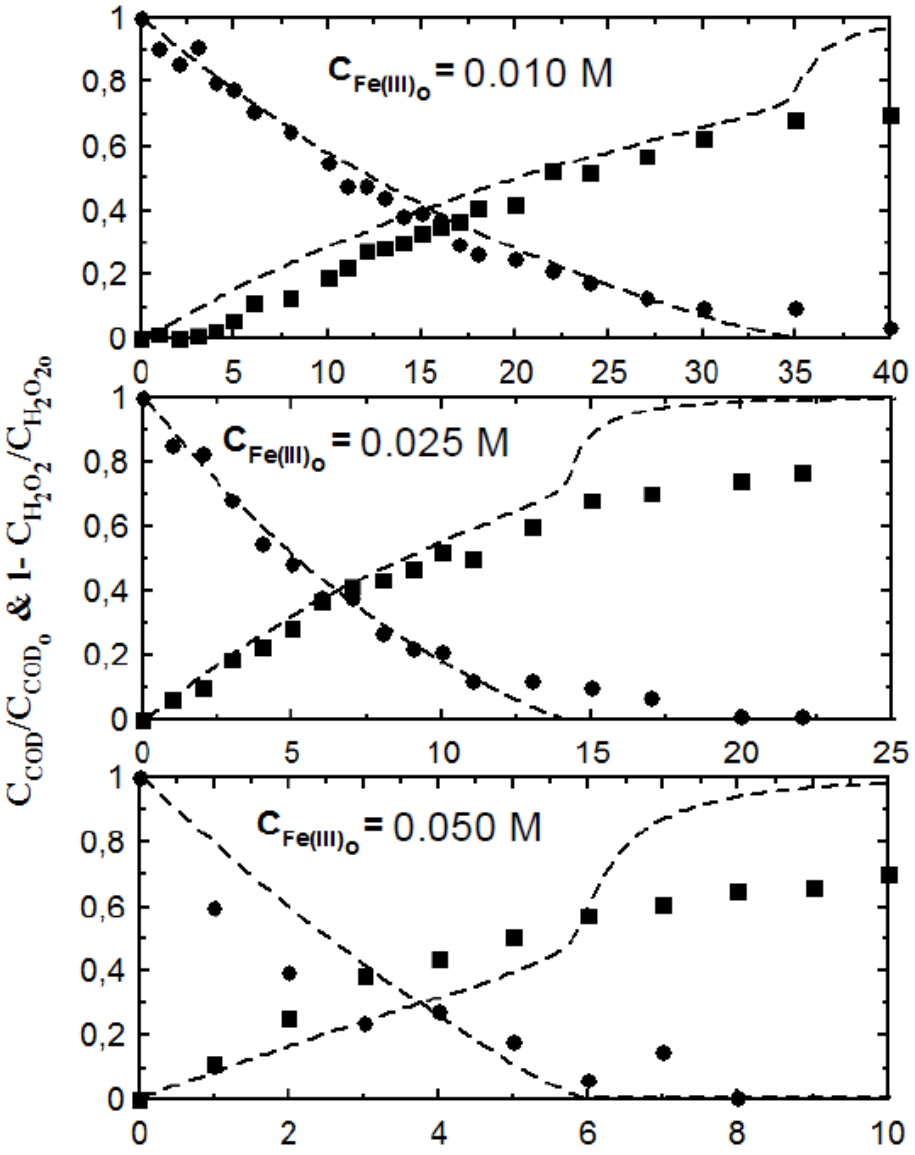


Figure 5. Fenton-like oxidation of CWW pretreated with $Ca(OH)_2$ and aerobic digestion. Experimental conditions: T = 293 K, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.2 M, C_{COD_o} = 2.5 g L^{-1} (average values before H_2O_2 addition). Symbols: •, Normalized COD concentration; ■, H_2O_2 conversion. Dashed lines: model calculations.

3.2.2. Hydrogen peroxide concentration influence in the chemical oxidation process

Although the hydrogen peroxide concentration of 0.2 M leads to acceptable results in terms of COD conversion and depletion rate, to complete this study a new experimental series was carried out by increasing this concentration in the range 0.2–1.1 M. Figure 6 shows the results in terms of total COD degradation profiles.

As expected, increasing values of initial H_2O_2 concentration led to faster decomposition rates and COD removals. Hence, the highest H_2O_2 concentration tested reduced the COD levels below the detection limit in just 4 minutes. Moreover, peroxide conversion also approached values close to 100% in just 5–6 minutes.

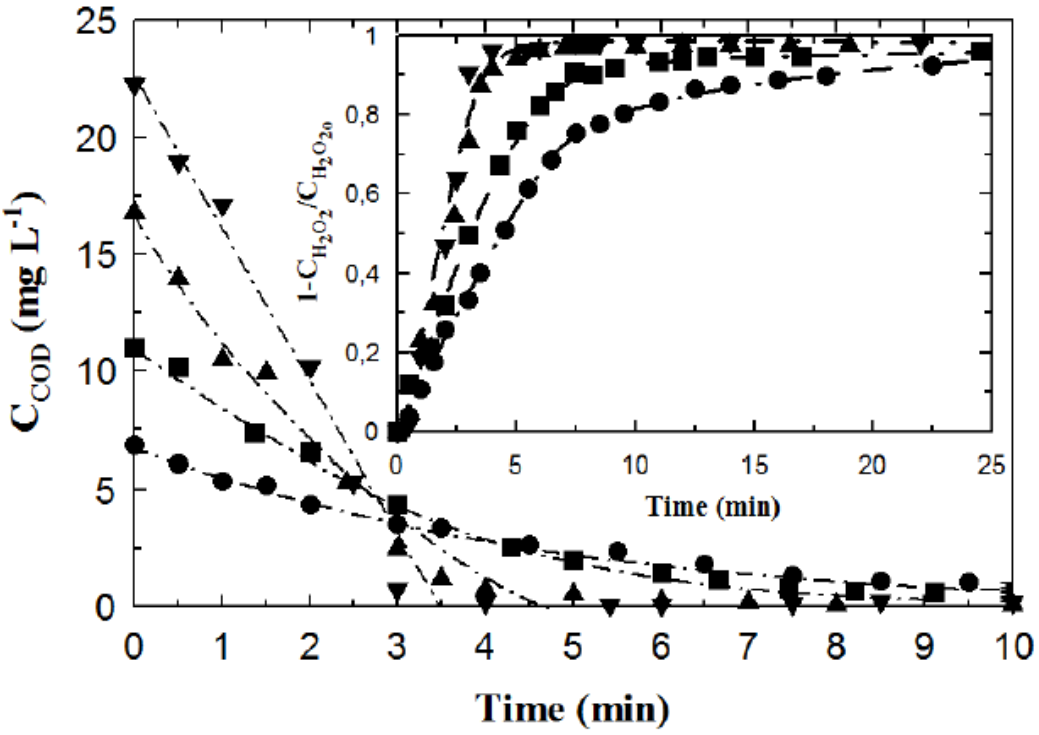


Figure 6. Fenton-like oxidation of CWW pretreated with $Ca(OH)_2$ and aerobic digestion. Experimental conditions: T = 293 K, $C_{Fe(III)_o}$ = 0.050 M. Symbols: •, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.37 M; ■, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.52 M; ▲, $C_{H_2O_{2o}}$ = 0.82 M; ▼, $C_{H_2O_{2o}}$ = 1.13 M.

3.3. Removal of Fe(III) after Fenton-like oxidation. $Ca(OH)_2$ addition

Final disposal of treated CWW needs pH adjustment and Fe(III) elimination. Accordingly, different amounts of $Ca(OH)_2$ were added to processed CWW to achieve a final pH in the interval 4.5–7.5. Once the solid was formed, the settling properties of the formed sludge were evaluated. Figure 7 shows the solid-water interface decrease as a function of time corresponding to effluents treated with different amounts of Fe(III).

From this figure two main conclusions can be withdrawn. Hence, the amount of Fe(III) used in the oxidation process significantly influences the settling ratio of the generated sludge. Logically, the higher the solid concentration, the lower the sedimentation rate. This also affects the sludge volumetric index found at large times. Additionally, pH also exerts a significant effect in the sedimentation process. In experiments carried out with the lowest Fe(III) concentration, the final volume occupied by the sludge is similar regardless of the media pH, however the sedimentation rate is higher as the pH is increased. In experiments with the highest Fe(III) concentration, both the sedimentation rate and sludge volumetric index are improved under less acidic conditions.

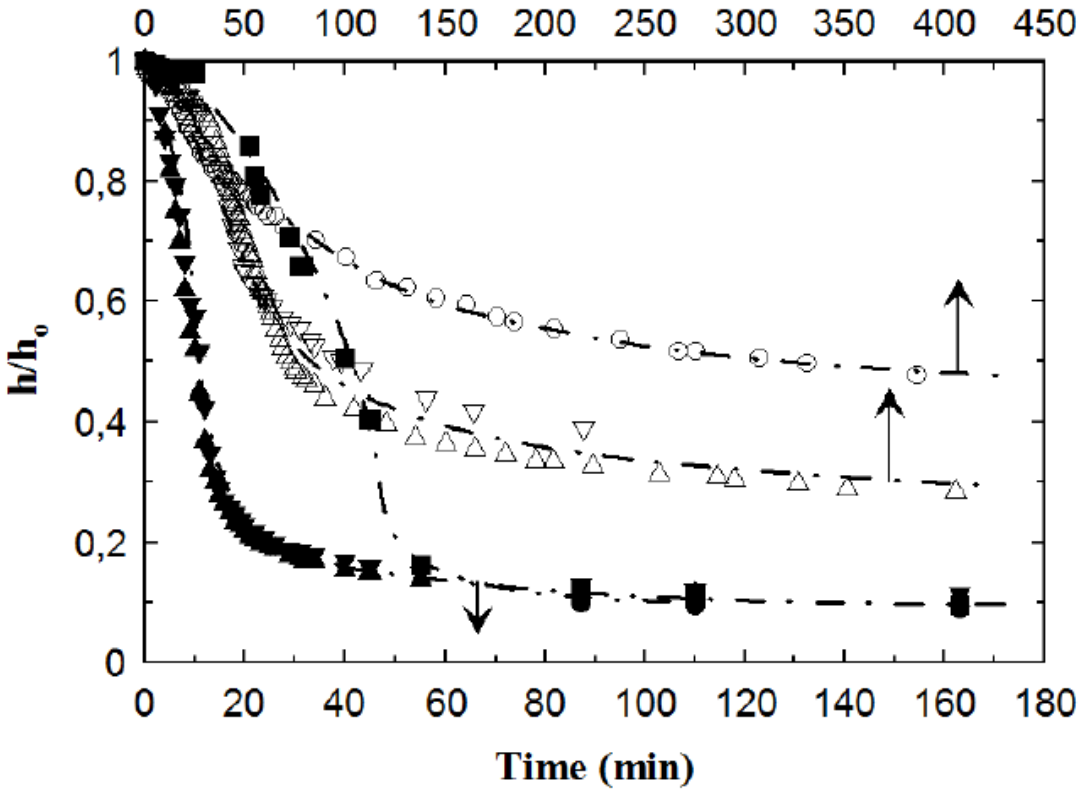


Figure 7. Settling properties of sludge from Fenton-like treated CWW. Solids symbols correspond to $C_{H_2O_2o}$ = 0.2 M + 0.010 M of Fe(III), open symbols correspond to $C_{H_2O_2o}$ = 0.2 M + 0.050 M of Fe(III). Precipitation pH after $Ca(OH)_2$ addition: •, 4.5; ■, 5.5; ▲, 6.5; ▼, 7.5.

4. Conclusions

From the results found in this study the following conclusions are withdrawn:

-$FeCl_3$ pretreated CWW can be oxidized by means of the Fenton-like system H_2O_2/Fe(III) reducing the organic load up to 80% of its initial value. However, the remaining recalcitrant COD is above the limit for direct discharge.

-If raw CWW is pretreated by $Ca(OH)_2$ plus aerobic digestion, the final oxidation system is capable of almost removing the total COD content of the effluent, rendering a relatively clean wastewater suitable for other uses.

-Fe(III) removal after the oxidation stage can be conducted by $Ca(OH)_2$ addition to form $Fe(OH)_3$. Good settling properties are obtained when increasing the precipitation pH from 4.5 to 7.5.

Acknowledgments

The authors want to acknowledge to *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* for the research grant SFRH/BD/47559/2008 (Portugal) under the QREN–POPH with co-participation of the *Fundo Social Europeu* and national funds. The authors also thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and the Laboratory of Water Quality Control (IPBeja–Portugal). Cheese whey wastewater from *Queijaria Guilherme* is also acknowledged.

References

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association. Washington DC, USA.

Comino, E, Riggio, V, Rosso, M., 2011. Mountain cheese factory wastewater treatment with the use of a hybrid constructed wetland. Ecol. Eng. 37 (11), 1673-1680.
Fang, H.H.P., 1991. Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. J. Dairy Sci. 74 (6), 2015-2019.
Gavala, H.N., Kopsinis, H., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 1999. Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. J. Agr. Eng. Res. 73 (1), 59-63.
Gutiérrez, J.L.R., Encina, P.A.G., Fdz-Polanco, F., 1991. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. Bioresource Technol. 37 (3), 271-276.
Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. Bioresource Technol. 60 (1), 59-65.
Kang, Y., Cho, M., Hwang, K., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand. Water Res. 33 (5), 1247-1251.
Kargi, F., Uzunçar, S., 2012. Simultaneous hydrogen gas formation and COD removal from cheese whey wastewater by electrohydrolysis. Int. J. Hydrogen. Energ. 37 (16), 11656-11665.
Kasprzyk-Hordern, B., Raczyk-Stanislawiak, U., Świetlik, J., Nawrocki, J., 2006. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. Appl. Catal. B-Environ. 62 (3-4), 345-358.
Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone. Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A142.
Martins, R.C., Rossi, A.F., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A84.
Ortega-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P., Martín, M.M.B., Polo-López, M.I., García, B.E., Sánchez Pérez, J.A., 2012. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on Enterococcus faecalis survival. Water Res. 46 (18), 6154-6162.
Pacheco, J.R., Peralta-Zamora, P.G., 2004. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). Eng. Sanit. Ambient. 9 (4), 306-311.
Pattnaik, R., Yost, R.S., Porter, G., Masunaga, T., Attanandana, T., 2007. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. Ecol. Eng. 32 (1), 1-10.
Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K., 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. Water Res. 36 (18), 4552-4562.
Prazeres, A.R., Carvalho, F., Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. J. Environ. Manage. 110, 48-68.
Prazeres, A.R., Carvalho, F., Rivas, J., Patanita, M., Dôres, J., 2013. Pretreated cheese whey wastewater management by agricultural reuse: Chemical characterization and response of tomato plants *Lycopersicon esculentum Mill.* under salinity conditions. Sci. Total Environ. In press.
Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F., Gimeno, O., Frades, J., 2005. Study of different integrated physical-chemical + adsorption processes for landfill leachate remediation. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (8), 2871-2878.
Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton´s Reagent. J. Agr. Food Chem. 49 (4), 1873-1880.
Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., 2011. Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. J. Agr. Food Chem. 59 (6), 2511-2517.

Rivas, J., Prazeres, A.R., Carvalho, F., Beltrán, F., 2010. Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation–Flocculation and Aerobic Biodegradation. J. Agr. Food Chem. 58 (13), 7871-7877.

Rodríguez-Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2012. Factorial experimental design applied to Escherichia coli disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. Sol. Energy 86 (11), 3260-3267.

Sawyer, C.N., Mccarty, P.L., Parkin, G.F., 1994. Chemistry for Environmental Engineering. 4th ed. McGraw-Hill, Inc. New York, USA.

Yang, K, Yu, Y, Hwang, S., 2003. Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. Water Res. 37 (10), 2467-2477.

4.5. Reutilização de águas residuais provenientes da precipitação química com adição de NaOH

4.5.1. Produção, desenvolvimento e qualidade de tomate industrial *Lycopersicon Esculentum Mill. e efeitos no solo*

COMUNICAÇÃO 7. Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". II – Efeitos na produção e desenvolvimento de tomate industrial (Lycopersicum Esculentum Mill.) em diferentes níveis de salinidade

COMUNICAÇÃO 8. Efeito da reutilização de água residual de queijo tratada por processos de precipitação na caracterização química de sumo de tomate Lycopersicon Esculentum Mill.

COMUNICAÇÃO 9. Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa" na rega da cultura do tomate. I – Efeitos no solo

ARTIGO 7. Reuse of pretreated cheese whey wastewater. Case study: cultivation of industrial tomato (Lycopersicon Esculentum Mill.)

4.5.1.1. Resumo

A implementação de processos de tratamento de precipitação e coagulação-floculação permitiu minimizar as principais desvantagens da deposição direta da ARIQ no solo, que constituem o elevado conteúdo em gorduras e a presença de SS. Neste contexto, o processo de tratamento por precipitação química com adição de NaOH consiste num processo simples e económico, permitindo a redução de CQO (40%), turvação (91%), óleos e gorduras (86%), SST (69%), dureza total (40%), cálcio (50%), magnésio (25%) e cloretos (12%), nas condições ótimas de funcionamento. Contudo, a água residual produzida no pré-tratamento constitui ainda uma fonte rica em matéria orgânica biodegradável, sais minerais e nutrientes, os quais podem ser utilizados como fatores de crescimento em plantas. A seleção do sobrenadante da precipitação com NaOH em detrimento do sobrenadante da precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ esteve relacionada com o maior conteúdo em fósforo existente no sobrenadante da precipitação com NaOH.

O sobrenadante proveniente da precipitação com NaOH (Figura 48) pode ser catalogado como um efluente com elevado conteúdo orgânico, monitorizado por valores médios de CQO e CBO_5 de aproximadamente 10 e 8 kg m^{-3}, respetivamente. Por outro lado, o sobrenadante apresenta elevada salinidade com valores de condutividade elétrica de aproximadamente 15 dS m^{-1} e uma concentração de SDT de cerca de 13 kg m^{-3}. Assim, de acordo com Fipps (2003), este efluente pode ser classificado uma água de irrigação de Classe 5 (inadequada) com alto risco de salinidade do solo. A reutilização de ARIQ pré-tratada constitui uma alternativa em culturas resistentes à salinidade. Deste modo, selecionou-se a cultura de tomate na reutilização de ARIQ tratada por processo de precipitação química básica com NaOH, uma vez que a cultura de tomate é moderadamente tolerante à salinidade e é uma das principais culturas hortícolas do mundo devido à sua riqueza em antioxidantes (licopeno, ácido ascórbico, vitaminas A e B), minerais – P, K e Ca e açúcares. Adicionalmente, apresenta baixo valor calórico com reduzido teor de gorduras e ausência de colesterol. O principal produtor de tomate é a China, seguindo-se a América (Estados Unidos da América) e a Europa (Itália). As culturas de tomate apresentam uma tolerância ao cloreto de 875 mg L^{-1} no extrato de solo saturado (Fipps, 2003). Por outro lado, os rendimentos potenciais de 100, 90, 75 e 50% para as culturas de tomate encontram-se relacionados com os níveis de salinidade de 1,7; 2,3; 3,4 e 5,0 dS m^{-1}, respetivamente. Assim, procedeu-se à diluição da água residual pré-tratada com água superficial (1:50, 1:22, 1:10, 1:5 e 1:2), obtendo-se níveis médios de salinidade de 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 dS m^{-1}, respetivamente. A água superficial foi utilizada como ensaio testemunha, apresentando um nível médio de salinidade de 1,44 dS m^{-1} (Classe 3 – permissível com risco médio de salinidade do solo de acordo com Fipps (2003) e Varennes (2003)). Os conteúdos em fósforo, azoto e potássio na água superficial são inferiores aos obtidos nas classes de ARIQ pré-tratada e diluída.

Figura 48. *Formação de flóculos durante o processo de precipitação com NaOH.*

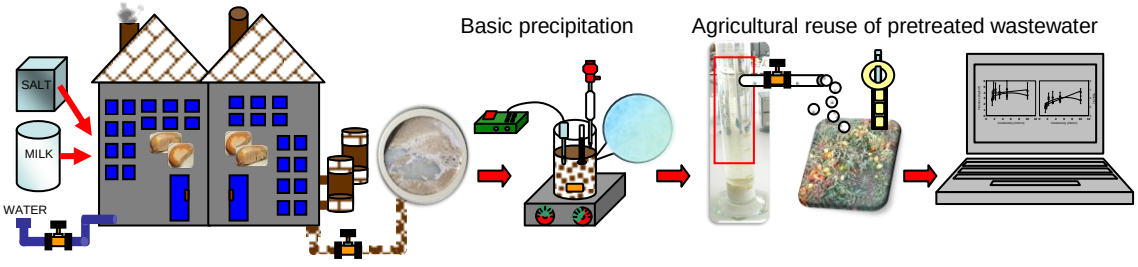
O estudo do efeito da reutilização da água residual pré-tratada e diluída iniciou-se com o estudo da produção e desenvolvimento de duas cultivares (cv. Roma e cv. Rio Grande) de tomate industrial *Lycopersicon Esculentum Mill.* (***Comunicação 7***). Assim, a cultivar estudada apresentou influência significativa na produção total, comercializável e com desordem fisiológica de podridão apical. As duas cultivares apresentaram comportamento diferente quando expostas a condições de salinidade, verificando-se um incremento entre 14 – 21% na produção comercializável para a cv. Rio Grande no intervalo de salinidade de 1,75 – 3,22 dS m^{-1}. Contrariamente, a cv. Roma apresentou um decréscimo da produção comercializável (6,7 –

19,3%). O peso unitário, o número de frutos kg^{-1}, o calibre longitudinal, o calibre transversal, o ºBrix e a resistência da epiderme também foram avaliados. Assim, o peso unitário médio do tomate da cv. Rio Grande aumentou para níveis de salinidade de 1,75 – 3,22 dS m^{-1}, comparativamente ao ensaio testemunha. Por outro lado, o aumento da resistência da epiderme para níveis de salinidade ≥ 1,75 dS m^{-1} apresenta vantagens não só no transporte, embalagem e comercialização, mas também ao minimizar o ataque de insetos e a contaminação por fungos e bactérias. De forma semelhante, o aumento do teor de açúcares em aproximadamente 30% para a cv. Rio Grande, constitui uma vantagem junto aos consumidores, em que a procura de tomate doce é cada vez mais acentuada.

O efeito da reutilização da ARIQ pré-tratada em diferentes níveis de salinidade também foi avaliado na caracterização química de sumo de tomate, com determinação de sódio, potássio, açúcares redutores, proteínas totais e condutividade elétrica (***Comunicação 8***). Os teores de sódio e potássio apresentaram uma relação linear positiva com o nível de salinidade para o sumo das duas cultivares. No que diz respeito ao sódio, verificou-se incrementos de 43 e 56% para a cv. Roma e cv. Rio Grande no nível máximo de salinidade, respetivamente, em comparação com o ensaio testemunha. Adicionalmente, os conteúdos de potássio e açúcares redutores aumentaram cerca de 25 e 40%, respetivamente, para a cv. Rio Grande no nível de salinidade de 5,02 dS m^{-1}. O aumento de potássio no tomate pode constituir um benefício para a saúde dos consumidores, uma vez que é responsável por diversas funções, nomeadamente, redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, etc. A produção de tomate enriquecido em proteínas também foi alcançada, com aumento de 17% na cv. Roma (5,02 dS m^{-1}) e 21% na cv. Rio Grande (10,02 dS m^{-1}).

A reutilização agrícola de ARIQ pré-tratada e diluída também afetou a composição do solo (***Comunicação 9***). Neste contexto, o aumento da condutividade elétrica da água de irrigação aumentou a condutividade elétrica do solo, devido principalmente ao incremento de cloreto e sódio. Assim, verificou-se 67 e 85% de aumento da concentração no solo de cloreto e sódio, respetivamente, no nível máximo de salinidade. Em condições mais baixas de salinidade (2,22 dS m^{-1}) obteve-se uma redução do teor de cloretos em aproximadamente 33%, comparativamente ao ensaio testemunha. Nesta situação, o aumento de sódio foi de apenas 39%. O nível de salinidade também afetou: as bases de troca, a capacidade de troca catiónica e o grau de saturação do complexo de troca.

O ***Artigo 7*** apresenta o estudo pormenorizado do efeito da reutilização da ARIQ pré-tratada e diluída na produção e desenvolvimento do tomate e no solo, apresentados de forma preliminar na *C**omunicação 7*** e na ***Comunicação 9***.



Assim, o tratamento (nível de salinidade da ARIQ) não apresentou efeito significativo na produção de cachos de flores/planta, no número de tomates/planta, no número de tomates/cacho, no calibre longitudinal e transversal e na resistência da epiderme do fruto. Contudo, o tratamento apresentou efeito significativo positivo no teor de açúcares avaliado pelo ºBrix, observando-se um aumento de 27% para a cv. Rio Grande no nível de salinidade máximo estudado. A principal desvantagem da irrigação com água salina constitui a produção de tomate com desordem fisiológica de podridão apical, sendo a cv. Rio Grande menos sensível a esta desordem para baixos níveis de salinidade de ARIQ pré-tratada e diluída.

A fertirrigação com ARIQ pré-tratada e diluída permitiu aumentar o teor de matéria orgânica, fósforo e azoto total do solo, aumentando de forma linear e positiva a base de troca – sódio com o nível de salinidade. No que se refere às bases de troca – Ca, Mg e K apresentaram os valores máximos para o nível de salinidade de 2,22 dS m^{-1}, tendo-se obtido resultados semelhantes para a soma das bases de troca e para a capacidade de troca catiónica. O nível de salinidade também afetou o grau de saturação do complexo de troca, com redução da percentagem de cálcio ($\leq$ 8%) e aumento da percentagem de magnésio ($T_1 - T_3$) e potássio ($T_1 - T_5$).

VI CONGRESSO IBÉRICO de Agro-Engenharia
5 a 7 de Setembro | 2011
Universidade de Évora | Portugal

Reutilização de Águas Residuais da Indústria do "Queijo Serpa". II – Efeitos na Produção e Desenvolvimento de Tomate Industrial (*Lycopersicum Esculentum Mill.*) em Diferentes Níveis de Salinidade.

Prazeres, A.[a,b]; Carvalho, F.[a]; Rivas, J.[b]; Patanita, M.[c]; Dores, J.[c]

[a] *Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[b] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[c] *Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*

Resumo. A água residual resultante da fabricação de queijo pré-tratada, por processos de precipitação, apresenta elevado conteúdo em matéria orgânica biodegradável, nutrientes e sais. A diluição da água pré-tratada com água de consumo (1,44 mS/cm) permitiu constituir diferentes níveis de tratamento, com condutividade eléctrica no intervalo compreendido entre 1,75-10,02 mS/cm, sendo a água de consumo utilizada no ensaio testemunha. As variedades de tomate estudadas têm influência significativa na produção total, comercializável e com desordem fisiológica de podridão apical, verificando-se incrementos entre 14-21% na produção comercializável para a variedade Rio Grande no intervalo de condutividade 1,75-3,22 mS/cm. Contrariamente, a Variedade Roma apresentou decréscimo de produção entre 6,7-19,3%. No que se refere ao peso unitário e número de frutos/kg foram influenciados significativamente pela variedade e nível de salinidade, aumentando o peso unitário na variedade Rio Grande para condutividade entre 1,75-3,22 mS/cm. A variedade e nível de salinidade afectam o calibre longitudinal e o grau Brix (ºBrix), respectivamente. A maior resistência da epiderme do tomate quando as plantas são expostas a níveis de salinidade ≥1,75 mS/cm constitui uma vantagem no transporte, embalagem e comercialização. Por outro lado, minimiza o ataque de insectos e a contaminação por fungos e bactérias, reduzindo as perdas de produção.

***Palavras-chave**: Tomate; água residual; produção de fruto; planta*

Abstract. Wastewater from cheese manufacturing, pretreated by precipitation process, presented a high content of biodegradable organic matter, nutrients and salts. The dilution of the pretreated wastewater with drinking water (1,44 mS/cm) allowed different treatment levels, with electrical conductivity in the range of 1,75-10,02 mS/cm. The drinking water was used as control trial. The tomato varieties studied had a significant influence on the production: total, marketable and with physiological disorder of blossom-end rot. It was observed an increase between 14-21% on the marketable production for the *Rio Grande* variety in the range of 1,75-3,22 mS/cm. In contrast, the *Roma* variety showed a decrease in the marketable production among 6,7-19,3%. Variety and salinity level influenced significantly the unit weight and fruit number/kg; the unit weight of the *Rio Grande* variety increased in the following conductivity range: 1,75-3,22. The variety and salinity level affected the longitudinal caliber and Brix grade (ºBrix), respectively. The greater resistance of tomato epidermis when plants were exposed to salinity level≥1,75 mS/cm constitutes an advantage in transport, packing and commercialization. On the other hand, minimizes the attack of insects and contamination of fungus and bacteria.

***Keywords**: Tomato; wastewater, fruit production, plant*

I. INTRODUÇÃO.

Alguns países mediterrânicos, como Portugal, Espanha e Itália, têm graves desequilíbrios na quantidade de água, com frequentes e duradouros períodos de seca [1]. A escassez de água diminui a disponibilidade para as actividades agrícolas em detrimento das actividades prioritárias, uso doméstico e industrial. Mundialmente, a agricultura representa 70% do consumo total de água, em comparação com 20% e 10% para a indústria e uso doméstico,

respectivamente [2]. Em Portugal, o consumo de água está estimado em 7500 milhões m^3/ano, onde 87% é consumido pelo sector da agricultura [3]. Assim, o uso de recursos hídricos não convencionais, tais como, águas residuais tratadas, tem vindo a ser alvo de estudos de investigação [4-7]. O âmbito de aplicação de recursos não convencionais é bastante abrangente. Em geral responde às crescentes necessidades de água, reduz a poluição de efluentes e os custos de tratamento. Por outro lado, beneficia economicamente os produtores agrícolas, uma vez que utilizam recursos a baixo custo e minimiza as taxas de aplicação de fertilizantes [8,9]. A reutilização de água residual industrial constitui uma das principais alternativas para a irrigação agrícola [10]. A crescente popularidade dos produtos frescos tem sido atribuída aos benefícios nutricionais e de saúde associados [11]. Actualmente, a preferência e a procura dos consumidores para os produtos hortícolas é cada vez mais diversificada [12], de entre as quais há um aumento do consumo e da procura de tomate doce. Para aumentar a doçura do tomate alguns produtores aplicam sal e/ou condições de seca [13,14].

Vários estudos têm sido conduzidos de forma a estudar o efeito da salinidade na produção e qualidade do fruto do tomateiro [12, 15-17], utilizando soluções enriquecidas em nutrientes com moderada a elevada concentração. No entanto, o recurso a águas residuais contendo características intrínsecas de salinidade são escassos. As águas residuais provenientes do fabrico de queijo, normalmente, apresentam elevados valores de salinidade, monitorizados por valores de condutividade aproximadamente de 11-14 mS/cm. Este nível de salinidade deve-se à adição de sal durante o processo de fabricação de queijo, logo as concentrações de cloreto e sódio são bastante elevadas. No primeiro caso, pode mencionar-se valores de 2,1-3,8 g/L e no segundo entre 0,9-1,7 g/L. Por outro lado, as suas propriedades ácidas e a carga orgânica presente tornam a gestão das águas residuais, provenientes do fabrico de queijo, um processo difícil. A carga orgânica existente deve-se principalmente ao conteúdo de lactose, proteínas e gorduras, que podem assumir valores (g/L) até 45, 34 e 6, respectivamente.

Actualmente, a gestão de águas residuais provenientes do fabrico de queijo concentra-se na aplicação de processos físico-químicos e biológicos, sendo os últimos amplamente utilizados, quer em condições anaeróbias [18-20], quer em condições aeróbias [21-24]. Nestas condições, a eficiência de remoção orgânica pode assumir valores superiores a 80%, no entanto, na maioria dos casos com tempos de retenção hidráulica elevados. Por outro lado, o efluente tratado, geralmente, não apresenta valores compatíveis com a legislação ambiental europeia, uma vez que excede os limites na carga orgânica monitorizada por valores de CQO (Carência Química de Oxigénio) e CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio). Além disso, o nível de fósforo e azoto do referido efluente tratado pode conduzir ao fenómeno de eutrofização.

No que diz respeito aos tratamentos físico-químicos, de forma geral, removem parcialmente a matéria orgânica e os compostos de azoto, podendo ser bastante eficientes na clarificação da água residual e na eliminação de fósforo e gorduras. Neste caso, o efluente tratado também excede os limites impostos pela legislação. Porém, constitui uma fonte rica de nutrientes como azoto, potássio, fósforo, cloretos, matéria orgânica biodegradável, etc., que quando reciclados podem ser factores de crescimento de plantas de tomate. Assim, este trabalho pretende avaliar os efeitos na produção e desenvolvimento da cultura de tomate industrial em 5 níveis de salinidade diferentes, utilizando como fonte de irrigação água residual salina, pré-tratada por processos físico-químicos, proveniente da indústria de queijo, em comparação com água da rede pública (ensaio testemunha).

II. METODOLOGIA.

a) Procedimentos analíticos. O pH e o potencial redox foram monitorizados em aparelho WTW InoLab. A condutividade e a turvação foram quantificadas em medidor *Jenway* 4510 e

turbidímetro WTW Turb550, respectivamente. Os parâmetros CQO, sólidos, azoto *Kjeldahl* e amoniacal analisaram-se recorrendo a métodos *standards* [25]. No que diz respeito à CBO e cloretos foram analisados pelo métodos respirométrico e *Mohr*, respectivamente. O teor de fósforo avaliou-se com recurso ao método colorimétrico através da reacção dos ortofosfatos com o reagente vanadato-molibdato [25] depois de calcinação a 600 ºC e digestão seca. Para a medição de óleos e gorduras utilizou-se o método gravimétrico após extracção em aparelho *Sohxlet* [26]. O sódio e potássio foram determinados num fotómetro de chama CORNING 410 após digestão ácida das amostras. A medição do cálcio e magnésio foram efectuadas por volumetria de complexação com EDTA na presença de indicador negro de eriocromo T e para a determinação do cálcio utilizou-se o indicador Calcon.

b) Água de irrigação. A água residual utilizada foi proveniente de uma pequena a média empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa". Este efluente caracteriza-se por elevado teor de sólidos em suspensão, gorduras, azoto, potássio, fósforo, cloretos, matéria orgânica biodegradável, etc. Além disso, apresenta baixo valor de pH e elevada salinidade. A aplicação de pré-tratamento de precipitação básica permitiu a eliminação parcial dos principais indicadores de contaminação orgânica e inorgânica, mantendo elevada a salinidade. A caracterização físico-química da água pré-tratada encontra-se na Tabela 1. Procedeu-se à diluição da água residual pré-tratada com água da rede pública (Testemunha – T_0) de forma a obter cinco níveis de salinidade diferente, variando os valores de condutividade entre 1,75 e 10,02 mS/cm. Desta forma, foram constituídos seis tratamentos, sendo um deles o T_0 (1,44 mS/cm). Na Tabela 1 apresenta-se também a caracterização físico química da água utilizada na diluição (T_0) e no tratamento com máxima condutividade (T_5). A água utilizada na diluição é pobre em matéria orgânica, a qual é dificilmente biodegradável e pobre em nutrientes como o fósforo, azoto e potássio. Apresenta uma dureza cálcica superior à água do tratamento 5 e semelhante conteúdo em magnésio.

c) Caracterização do ensaio de irrigação. O ensaio de reutilização da água pré-tratada foi realizado no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja, tendo como área experimental 36 m^2 com parcelas de 2 m^2 para cada tratamento num solo de textura média, muito pouco salino e pouco alcalino. O consumo total de água foi de aproximadamente 10 m^3, sendo de 1,66 m^3 por cada tratamento. O delineamento experimental utilizado foi um bifactorial em blocos casualizados com quatro repetições, tendo como factores de estudo os seguintes:

-níveis de salinidade, T_0, T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5, correspondendo, respectivamente, a 1,44; 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 mS/cm, por diluição da água pré-tratada com água da rede pública, à qual corresponde o T_0 (1,44 mS/cm);

-cultivares de tomate *(Lycopersicum Esculentum Mill.)*, inscritas no Catálogo Europeu, designadamente, 'Roma' e 'Rio Grande'.

d) Determinação da produção e caracterização do fruto do tomateiro. O efeito da água de irrigação foi quantificado por monitorização da produção total (Y_T), comercializável (Y_C), com podridão apical (Y_{PA}), com defeitos na epiderme por exposição solar (Y_{ES}), somatório das perdas de produção ($\sum_{\text{perdas de produção}}$), peso unitário (FW), Nº de tomates/kg (NT/kg), Nº de hastes/planta (H/P), etc. Na produção efectiva/comercializável foi considerada toda a produção sem defeitos depreciativos de qualidade (podridão, podridão apical, falta de firmeza, defeitos de epiderme, fendas cicatrizadas, cicatriz encortiçada no ponto pistilar, partes verdes visíveis, ataque de parasitas, etc.). O calibre do tomate e o diâmetro da haste ($Ø_H$) determinaram-se recorrendo a um paquímetro digital. A resistência da epiderme (kg/cm^2) e o grau Brix (ºBrix-%) foram medidos com recurso a um penetrómetro e refractómetro, respectivamente. Para a medição da área foliar (LF) utilizou-se um medidor de área Li-COR® *Biosciences* LI-3100C. A matéria seca (DM) foi determinada pelo método gravimétrico após secagem em estufa *memmert* de ventilação forçada a 105ºC até peso constante.

3

Tabela 1. *Caracterização físico-química da água pré-tratada e das águas de irrigação correspondentes à água de diluição (T_0) e à água com máxima condutividade (T_5).*

	Água pré-tratada[a]		Água do Tratamento T_5[b]		Água do Tratamento T_0[c]	
	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo
CQO (mg/L)	9780±2020	7931-12660	5014±1481	3931-7197	30±19	17-43
CBO_5 (mg/L)	8075±2111	6100-10900	4450±1652	3300-6900	3±1	2-4
CBO_5/CQO	0,82±0,08	0,74-0,91	0,88±0,06	0,84-0,96	0,11±0,02	0,09-0,12
Turvação (NTU)	112,6±98,2	7,7-244,7	69,6±40,7	31,5-125,4	1,9±1,2	1,0-2,7
pH	7,49±0,44	7,05-8,02	7,43±0,47	6,83-7,91	7,38±0,16	7,27-7,50
Temperatura (°C)	24,9±3,3	20,0-27,1	25,5±2,5	21,9-27,7	25,7±0,7	25,3-26,2
Condutividade (mS/cm)	14,90±2,32	12,23-16,24	10,02±0,96	9,18-11,08	1,44±0,05	1,40-1,47
Potencial redox (mV)	-169,6±98,3	-314,5-(-97,9)	-186,9±79,0	-268,4-(-79,4)	212,1±32,8	188,9-235,3
Sólidos Totais (mg/L)	13889±2032	12324-16868	7299±1321	6238-9230	833±24	816-850
Sólidos Voláteis Totais (mg/L)	4451±1328	3086-6274	2448±953	1630-3822	312±0	312-312
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	256±125	160-440	241±47	172-276	118±48	84-152
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	183±106	112-336	219±50	148-260	22±8	16-28
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	12789±1556	11652-15076	6653±1183	5864-8404	688±51	652-724
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)	3219±839	2284-4292	1759±742	1088-2808	152±6	148-156
Na (mg/L)	3400,2±141,6	3255,2-3553,9	1638,6±329,0	1381,6-2110,8	97,3±13,0	88,1-106,5
K (mg/L)	272,0±88,3	221,6-403,7	141,6±59,9	108,3-231,4	10,3±1,4	9,4-11,3
P (mg/L)	49,7±7,2	39,9-57,3	13,2±6,6	3,8-18,3	-	-
Cl (mg/L)	2218,4±489,2	1922,0-2945,9	1257,4±302,4	1077,8-1706,5	237,1±0,0	237,1-237,1
N-Kj (mg N/L)	267,4±46,6	224,9-333,9	136,4±33,7	118,1-186,9	3,2±2,8	1,3-5,2
Dureza Cálcica-DC (mg/L $CaCO_3$)	96,4±34,2	61,7-138,8	104,1±14,8	92,5-123,4	185,1±0,0	185,1-185,1
Ca (mg/L)	38,6±13,7	24,7-55,5	41,6±5,9	37,0-49,4	74,0±0,0	74,0-74,0
Dureza Magnesiana-DM (mg/L $CaCO_3$)	173,5±24,0	154,2-208,2	204,4±51,0	138,8-262,2	171,6±13,6	161,9-181,2
C magnésio (mg/L)	42,3±5,9	37,6-50,8	49,9±12,4	33,9-64,0	41,9±3,3	39,5-44,2
Dureza Total (mg/L $CaCO_3$)	269,9±54,5	231,3-347,0	308,5±63,0	231,3-385,6	356,6±13,6	347,0-366,3
Relação Ca/Mg	0,9±0,2	0,6-1,1	0,9±0,2	0,7-1,1	1,8±0,1	1,7-1,9
Relação DC/DM	0,5±0,1	0,4-0,7	0,5±0,1	0,4-0,7	1,1±0,1	1,0-1,1

[a] Água residual pré-tratada por precipitação química sem qualquer diluição. [b] Água residual pré-tratada diluída com água de consumo humano de forma a obter CE=10,02 mS/cm. [c] Água de consumo humano utilizada na diluição da água pré-tratada, constituindo o tratamento testemunha.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

As plantas quando sujeitas a um fornecimento desequilibrado de nutrientes sofrem perturbações no seu metabolismo. A qualidade da água de irrigação tem efeitos no sistema planta-fruto-recursos hídricos-solo. Na tabela 2 apresenta-se o efeito dos factores de estudo na produção e desenvolvimento de tomate industrial. A produção total, comercializável e com desordem fisiológica de podridão apical são influenciadas significativamente pela variedade utilizada, enquanto o factor de estudo tratamento influenciou significativamente a produção com defeito na epiderme por exposição solar.

Na figura 1 apresentam-se os resultados obtidos na produção de fruto (Y) e no desenvolvimento da planta. As variedades estudadas responderam de forma diferente. A variedade Roma apresentou um decréscimo (6,7-19,3%) na Y_C com a salinidade, contrariamente à variedade Rio Grande, onde a Y_C sofreu incrementos (14-21%) no intervalo de salinidade (1,75-3,22 mS/cm). Para um intervalo de salinidade compreendido 2,3 e 3,6 dS/m Katerji *et al.* [27] obteve redução no rendimento de cerca de 60% para a variedade ELKO 190. Vários estudos de investigação em condições de stress osmótico, obtiveram redução na produção [17, 28, 29] e do peso fresco de fruto [12, 27, 29].

Tabela 2. *Efeito da variedade e do nível de salinidade na produção e desenvolvimento de tomate industrial Lycopersicum Esculentum Mill.*

Factores de estudo	Y_T (ton/ha)	Y_C (ton/ha)	$\sum_{perdas\ de\ produção}$ (ton/ha)	Y_{PA} (ton/ha)	Y_{ES} (ton/ha)	FW (g)	NT/kg
Variedade	*	*	n.s.	*	n.s.	**	**
Roma	95,7±8,0	73,4±6,1	22,3±2,6	9,8±3,6	3,4±2,8	47,6±9,0	21,7±3,6
Rio Grande	109,6±17,3	87,4±14,3	22,2±3,5	5,0±4,2	5,1±2,1	52,4±10,3	19,8±4,2
Tratamento	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	***	***
T_0	105,3±3,3	80,5±2,4	24,9±0,9	3,8±3,8	8,5±0,0a	57,3±7,4a	18±2d
T_1	113,3±15,7	88,1±16,1	25,2±0,4	3,4±4,8	4,8±1,9b	60,4±7,9a	17±2d
T_2	104,8±26,6	83,0±23,6	21,8±3,0	8,9±4,4	2,3±2,4b	51,0±9,1b	20±4c
T_3	102,6±14,7	81,6±14,5	21,0±0,2	8,8±3,2	1,8±0,8b	49,3±12,4b	21±5c
T_4	84,1±8,5	65,1±3,5	19,0±5,0	10,2±7,3	3,5±0,9b	42,9±0,5c	23±0b
T_5	105,9±13,7	84,2±11,2	21,7±2,5	9,3±3,3	4,7±1,4b	39,4±1,9c	25±1a
VARxTRAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	***	***
Roma							
T_0	107,7±15,2	82,2±8,6	25,5±6,6	6,5±0,2	8,5±2,8	62,5±9,4ab	16±2de
T_1	102,1±10,8	76,7±13,0	25,4±2,3	6,8±1,1	3,5±0,6	54,8±5,5c	18±2cd
T_2	86,0±7,5	66,3±3,5	19,7±11,0	12,0±6,7	0,6±0,9	44,6±7,1de	23±4b
T_3	92,2±18,7	71,3±13,0	20,9±5,8	11,0±6,0	1,2±0,4	40,6±1,0e	25±1ab
T_4	90,2±25,4	67,6±27,6	22,6±2,2	15,4±4,7	2,9±2,7	42,6±1,0e	24±1b
T_5	96,2±19,5	76,3±10,2	19,9±9,3	7,0±0,5	3,6±1,3	40,7±0,5e	25±0ab
Rio Grande							
T_0	103,0±5,7	78,8±5,4	24,2±0,3	1,2±1,1	8,5±1,4	52,0±6,8cd	19±3c
T_1	124,4±15,3	99,5±14,1	24,9±1,2	0,0	6,2±0,6	66,0±4,9a	15±1e
T_2	123,6±24,1	99,7±9,6	23,9±14,6	5,7±7,2	3,9±1,7	57,4±6,5bc	18±2cde
T_3	113,0±14,4	91,9±20,4	21,2±6,0	6,5±5,6	2,3±1,9	58,0±3,8bc	17±1cde
T_4	78,1±8,4	62,6±14,8	15,4±6,5	5,0±0,7	4,2±5,0	43,2±5,6e	23±3b
T_5	115,6±0,3	92,1±8,8	23,5±8,5	11,6±6,3	5,7±2,1	38,0±1,6e	26±1a
C.V. (%)	14,83	17,53	33,44	60,25	50,03	6,81	6,50

*, **, *** significância para $p \leq 0,05$, $p \leq 0,01$ e $p \leq 0,001$, respectivamente; n.s. – não significativo. Letras minúsculas distintas indicam diferenças com $p \leq 0,05$, segundo o teste LSD. C.V. Coeficiente de variação.

O efeito da salinidade sobre a produção está relacionado com o desenvolvimento do fruto, uma vez que um aumento do peso fresco unitário do fruto (FW), segue a mesma tendência que a produção, e consequentemente pode-se dizer que o menor número de frutos/kg associado está relacionado com a produção de frutos de maiores dimensões. Assim, as variedades estudadas têm influência muito significativa no peso unitário e no número de frutos/kg, enquanto que o tratamento e a interacção VARxTRAT têm influencia altamente significativa. Na variedade Roma ocorre redução linear (r^2=0,999) do peso unitário do tomate e aumento linear do número de frutos/kg (r^2=0,88) para os tratamentos compreendidos entre T_0-T_3, a partir do qual se mantêm praticamente constante. No que diz respeito a variedade Rio Grande ocorre redução linear do peso unitário (r^2=0,88) e aumento linear do número de frutos/kg (r^2=0,93) para os tratamentos compreendidos entre T_1-T_5.

Alguns investigadores observaram que o crescimento e desenvolvimento da planta em condições de salinidade ou de défice de água são favorecidos à custa da formação do fruto [27-29]. De realçar que as duas variedades estudadas apresentam comportamento vegetativo diferente quando expostas a condições de salinidade, a variedade Rio Grande para o intervalo de salinidade compreendido entre 1,75-3,22 mS/cm apresenta uma menor área foliar, no entanto a Y é maximizada. Para salinidade elevada (≥ 5,02 mS/cm) a redução da Y é compensada pelo desenvolvimento da folha. Na variedade Roma, a redução da Y é equilibrada pelo desenvolvimento vegetativo das folhas e hastes.

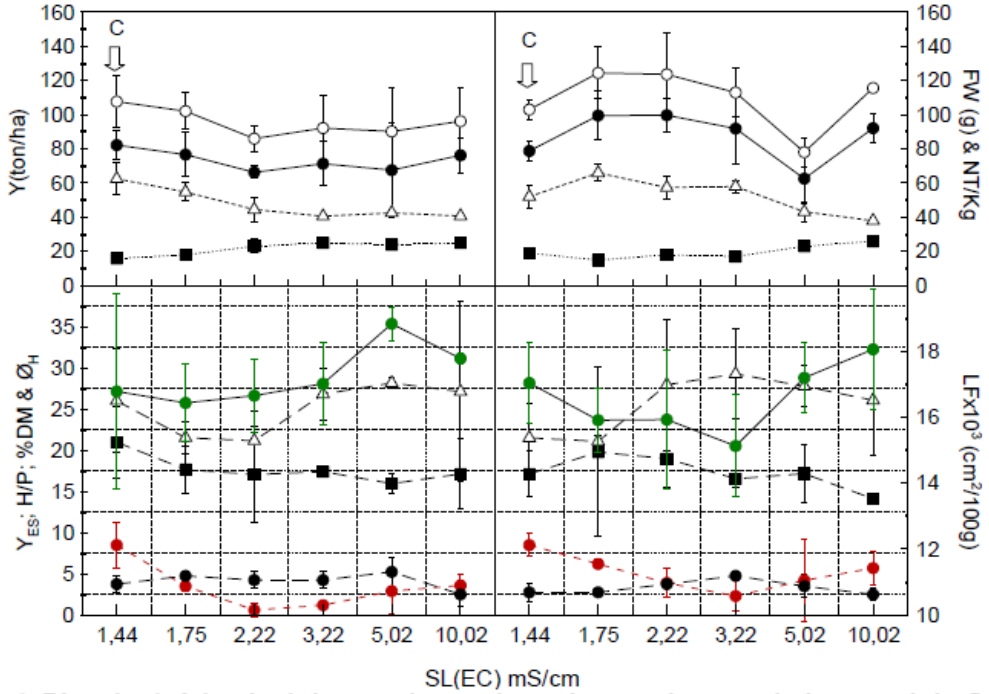


Figura 1. *Efeito do nível de salinidade na produção e desenvolvimento de tomate de duas variedades Roma (à esquerda) e Rio Grande (à direita).* Figura em cima. Y (produção); FW (peso fresco unitário); NT/Kg (N° de tomates/kg); C (Ensaio testemunha). Símbolos: ○, Y_{total}; ●, $Y_{comercializável}$; Δ, FW; ■ NT/Kg. Figura abaixo. Y_{ES} (produção com defeito na epiderme por exposição solar em ton/ha); H/P (N° de hastes/planta); %DM (% matéria seca nas folhas); $Ø_H$ diâmetro da haste principal (mm); LF (área foliar). Símbolos: ●, Y_{ES}; ●, H/P; Δ, %DM; ■ ,$Ø_H$; ●, LF.

O efeito da variedade e do nível de salinidade na caracterização do fruto de tomateiro comercializável encontra-se na tabela 3, no que se refere ao calibre longitudinal, transversal, relação comprimento/largura (C/L), resistência da epiderme e ºBrix. O calibre longitudinal é influenciado significativamente pela variedade estudada, enquanto o ºBrix é afectado muito significativamente pelo nível de salinidade.

A produção de tomate com defeito na epiderme por exposição solar sofreu redução para as duas variedades, atingindo valores mínimos para o T_2 e T_3 na variedade Roma e Rio Grande de 0,6 e 2,3 ton/ha, respectivamente. Assim, a redução desta perda de produção corresponde a 93% para a variedade Roma e 73% para a variedade Rio Grande (tabela 2). Este efeito parece estar relacionado com o aumento de aproximadamente 30% da resistência da epiderme do tomate em condições de salinidade. No factor de estudo tratamento a distinção estatística entre dois grupos: um representado pela água do tratamento testemunha e outro representado pela água de irrigação dos tratamentos T_1-T_5 realça este efeito (tabela 2). Assim o aumento da resistência da epiderme do tomate em condições de salinidade constitui uma vantagem não só na colheita, transporte, embalagem e comercialização, mas também minimiza o ataque de insectos e a entrada de fungos e bactérias, etc., com consequente redução das perdas na produção efectiva.

No que se refere ao teor de açúcares no fruto do tomateiro (ºBrix) aumentaram quando as plantas foram expostas a condições de salinidade (1,75-10,02 mS/cm), logo verificou-se um aumento de 16% e 27% para a variedade Roma e Rio Grande na condutividade de 2,22-3,22 e 10,02 mS/cm, respectivamente.

Tabela 3. Efeito da variedade e do nível de salinidade na caracterização do fruto de tomateiro comercializável Lycopersicum Esculentum Mill.

Factores de estudo	Calibre longitudinal (mm)	Calibre transversal (mm)	C/L	Resistência da epiderme (kg/cm^2)	°Brix (%)
Variedade	*	n.s.	-	n.s.	n.s.
Roma	62,33±2,62	40,86±2,40	1,53±0,08	3,54±0,50	5,68±0,41
Rio Grande	58,16±1,95	42,37±4,42	1,39±0,11	4,03±0,71	5,72±0,68
Tratamento	n.s.	n.s.	-	n.s.	**
T_0	60,83±2,48	45,65±0,17	1,35±0,07	2,83±0,16	5,0±0,1c
T_1	62,88±5,46	43,87±4,16	1,45±0,26	3,74±0,90	5,2±0,1bc
T_2	60,65±1,19	41,54±1,24	1,47±0,06	4,35±0,29	6,0±0,2a
T_3	59,94±0,89	41,84±3,46	1,44±0,14	3,92±0,26	5,8±0,4ab
T_4	58,13±1,50	39,63±0,80	1,47±0,06	4,00±0,77	5,9±0,3a
T_5	59,03±6,19	37,17±3,42	1,59±0,02	3,89±0,54	6,3±0,7a
VARxTRAT	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
Roma					
T_0	62,59±5,60	45,53±5,74	1,39±0,30	2,94±1,17	5,1±0,2
T_1	66,74±2,26	40,93±0,66	1,63±0,08	3,11±0,24	5,3±0,2
T_2	61,49±0,98	40,67±0,80	1,51±0,01	4,14±1,41	6,1±0,0
T_3	60,57±0,10	39,40±0,70	1,54±0,02	4,10±1,13	6,1±0,7
T_4	59,19±2,04	39,07±1,41	1,52±0,00	3,45±0,62	5,7±0,2
T_5	63,41±0,11	39,59±0,89	1,60±0,04	3,51±0,44	5,8±0,4
Rio Grande					
T_0	59,08±0,42	45,77±4,44	1,30±0,13	2,72±0,17	4,9±0,5
T_1	59,02±0,11	46,81±2,68	1,26±0,07	4,38±1,43	5,1±0,3
T_2	59,81±3,16	42,42±8,24	1,43±0,20	4,55±1,07	5,9±0,7
T_3	59,32±1,09	44,29±1,20	1,34±0,01	3,73±0,22	5,5±0,1
T_4	57,08±3,59	40,20±3,16	1,43±0,20	4,54±1,46	6,2±0,5
T_5	54,66±7,37	34,75±3,46	1,57±0,06	4,27±1,38	6,7±0,4
C.V. (%)	5,47	8,22	-	27,83	7,31

*, **, *** significância para p≤0,05, p≤0,01 e p≤0,001, respectivamente; n.s. – não significativo. Letras minúsculas distintas indicam diferenças com p≤0,05, segundo o teste LSD. C.V. Coeficiente de variação.

A produção de tomate com podridão apical sofreu incrementos de 57,8% e 89,7% para a variedade Roma e Rio Grande nas condutividades de 5,02 e 10,02 mS/cm, respectivamente. Alguns investigadores referem que este efeito deve-se à deficiência de cálcio [30]. Porém, as diferentes classes de água de irrigação em estudo caracterizam-se por elevado conteúdo de cálcio e magnésio, os quais têm conteúdo semelhante em todas as classes de água utilizadas. Assim outros efeitos podem controlar o aparecimento de podridão apical, nomeadamente, irradiação, temperatura, disponibilidade de água, características físico-químicas do solo, balanço catiónico do solo, humidade do ar, salinidade, etc. Na tabela 4 apresenta-se o efeito dos factores de estudo na caracterização do tomate com desordem fisiológica de podridão apical. Apesar de estatisticamente não existir diferenças significativas para os factores de estudo: variedade e tratamento (tabela 2), o nível salinidade da água de irrigação afecta severamente a incidência da podridão apical do tomate. Contudo, verificou-se inexistência desta desordem fisiológica na variedade Rio Grande no tratamento T_1. O stress pela elevada concentração de sais provoca a deterioração das membranas das células do fruto, com consequente redução da firmeza da epiderme e vazamento do líquido. No primeiro caso, pode mencionar-se redução da resistência da epiderme aproximadamente de 40% no T_2 e T_3 para a variedade Roma e Rio Grande, respectivamente, em comparação com o fruto comercializável. No que diz respeito ao tamanho do fruto observou-se redução de 30-41% e 16-27% para o calibre longitudinal e transversal, respectivamente na variedade Roma. Para a variedade Rio Grande o decréscimo apresentou valores de 15-38% no calibre longitudinal e 23-36% no calibre transversal. De forma geral, o teor de açúcares presentes, monitorizados pelo °Brix, aumentou para os frutos com desordem de podridão apical.

Tabela 4. *Efeito da variedade e do nível de salinidade na caracterização do fruto de tomateiro com desordem fisiológica de podridão apical Lycopersicum Esculentum Mill.*

Factores de estudo	Calibre longitudinal (mm)	Calibre transversal (mm)	Resistência da epiderme (kg/cm^2)	°Brix (%)
Variedade	-	-	-	-
Roma	39,68±3,98	32,41±3,57	2,97±0,53	6,04±0,39
Rio Grande	40,96±6,55	29,61±2,40	2,97±0,55	6,18±0,85
Tratamento	-	-	-	-
T_0	46,91±4,51	33,82±6,56	2,83±0,74	5,14±0,20
T_1	45,20	34,36	3,61	6,00
T_2	41,31±2,94	31,83±1,10	2,94±0,66	6,46±0,43
T_3	39,34±3,85	28,95±0,04	2,53±0,52	6,08±0,23
T_4	35,18±0,02	31,67±0,83	3,17±0,18	6,13±0,18
T_5	36,11±2,89	27,80±2,23	3,06±0,60	6,77±0,62
VARxTRAT	-	-	-	-
Roma				
T_0	43,72±2,29	38,46±5,35	2,30±1,46	5,28±0,39
T_1	45,20±5,08	34,36±1,78	3,61±1,42	6,00±0,10
T_2	39,23±6,71	31,05±2,97	2,47±0,99	6,15±0,28
T_3	36,61±0,07	28,92±1,91	2,89±0,61	6,24±0,54
T_4	35,16±1,29	32,26±4,95	3,04±0,10	6,25±0,09
T_5	38,15±3,61	29,38±0,41	3,48±0,83	6,33±0,47
Rio Grande				
T_0	50,1	29,18	3,35	5
T_1	-	-	-	-
T_2	43,39±7,63	32,60±6,26	3,40±2,03	6,76±0,65
T_3	42,06±8,25	28,97±0,39	2,16±0,48	5,91±0,12
T_4	35,19±2,20	31,08±0,16	3,30±2,23	6,00±1,13
T_5	34,06±2,19	26,23±0,89	2,64±0,46	7,21±0,63

*, **, *** significância para p≤0,05, p≤0,01 e p≤0,001, respectivamente; n.s. – não significativo. Letras minúsculas distintas indicam diferenças com p≤0,05, segundo o teste LSD.

IV. CONCLUSÕES

A água residual proveniente da fabricação de queijo pré-tratada, por processos de precipitação, pode constituir uma alternativa de irrigação de tomate industrial *Lycopersicum Esculentum Mill.*, uma vez que apresenta factores de crescimento para as plantas, nomeadamente, matéria orgânica biodegradável, nutrientes (P, K, Na, Cl, Ca, Mg) e sais. Vários estudos têm verificado redução da produção do fruto de tomateiro em condições de salinidade, como se verificou para a Variedade Roma neste trabalho, constituindo uma das principais desvantagens. No entanto, a variedade Rio Grande apresentou aumento da produção comercializável até 21%. Este efeito parece estar relacionado com a maior capacidade de absorção e acumulação foliar da variedade Rio Grande nos nutrientes cálcio e potássio em condições de salinidade, uma vez que as concentrações foliares de cálcio e potássio foram aproximadamente 13 e 4 vezes a concentração de sódio para a condutividade de 10,02 mS/cm. Na variedade Roma estas relações foram reduzidas para valores de 9,6 e 2 [31]. Além disso, Cuartero e Muñoz [32] afirmam que quando as plantas de tomate absorvem maior quantidade de Ca e K de um meio salino, apresentarão um equilíbrio nutricional mais próximo das plantas cultivadas em meio não salino. Por outro lado, a concentração de sódio foliar aumenta, respectivamente, 2,6 e 3,2 vezes quando as plantas da variedade Rio Grande e Roma são expostas a condições de salinidade de 10,02 mS/cm, comparativamente ao nível de salinidade 1,44 mS/cm [31]. Assim, o efeito de toxicidade de sódio apresenta-se mais significativo na Variedade Roma. A perda de produção de tomate com defeito na epiderme por exposição solar sofre redução de 73% para a variedade Rio Grande e 93% para a variedade Roma. Este efeito parece dever-se ao aumento em 30% da resistência da epiderme quando as plantas de tomate são expostas a níveis de salinidade≥1,75 mS/cm. Por outro lado,

a qualidade do tomate ao nível do teor de açúcares aumenta aproximadamente 30% para a variedade Rio Grande, constituindo uma vantagem junto aos consumidores, em que a procura de tomate doce é cada vez mais acentuada. A incidência de podridão apical constitui uma desvantagem na produção de tomate em condições de salinidade, sendo necessário produzir tomate em níveis de salinidade que minimizem a perda de tomate por esta desordem fisiológica e maximizem as vantagens observadas, nomeadamente: resistência da epiderme; diminuição da produção com defeitos na epiderme por exposição solar; aumento da produção comercializável; aumento do teor de açúcares; produção de frutos de maiores dimensões, factores apelativos ao consumidor.

V. AGRADECIMENTOS. Os autores agradecem o suporte financeiro recebido ao Grupo de Investigação TRATAGUAS (Espanha) e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), no âmbito do QREN – POPH, bem como ao Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas (IPBeja).

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Aiello, R.; Cirelli, G. L.; Consoli, S. (2007). "Effects of reclaimed wastewater irrigation on soil and tomato fruits: A case study in Sicily (Italy)". *Agr Water Manage* 93 (1-2), 65-72.
2. [www.worldometers.info/water/ acedido em 26-01-11].
3. [http://portaldaagua.inag.pt/PT/InfoUtilizador/UsoEficiente/Pages/ConsumoPortugal.aspx acedido em 26-01-11].
4. Hancock, F.E., (1999). "Catalytic strategies for industrial water re-use". *Catal Today* 53 (1), 3–9.
5. Al-Lahlam, O.; El Assi, N.M.; Fayyad, M. (2003). "Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit". *Agr Water Manage* 61 (1), 51-62.
6. Al-Lahham, O.; El Assi, N.M.; Fallad, M. (2007). "Translocation of heavy metals to tomato (Solanum lycopersicom L.) fruit irrigated with treated wastewater". *Scientia Horticulturae* 113 (3), 250-254.
7. Carvalho, M.F.N.; Rivas, F.J.; Patanita, M.; Prazeres, A.R.S.; Dores, J. (2010). "Reuse of Serpa Cheese Whey Wastewater in Culture of Tomato. I-Effects on the composition of the soil". *Congresso Nacional de Rega e Drenagem*, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio, Maio, Beja, Portugal.
8. Jiménez-Cisneros, B. (1995). "Wastewater reuse to increase soil productivity". *Water Sci Technol* 32 (12), 173–180.
9. Paranychianakis, N.V.; Nikolantonakis, M.; Spanakis, Y.; Angelakis, A.N. (2006). "The effect of recycled water on the nutrient status of Soultanina grapevines grafted on different rootstocks". *Agr Water Manage* 81 (1–2), 185-198.
10. Angelakis, A.N.; Marecos Do Monte, M.H.F.; Bontoux, L.; Asano, T. (1999). "The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines". *Water Res* 33 (10), 2201-2217.
11. Klaiber, R.G.; Baur, S.; Wolf, G.; Hammes, W.P.; Carle, R. (2005). "Quality of minimally processed carrots as affected by warm water washing and chlorination". *Innov Food Sci Emerg* 6 (3), 351-362.
12. Sato, S.; Sakaguchi, S.; Furukawa, H.; Ikeda, H. (2006). "Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.)". *Scientia Horticulturae* 109 (3), 248-253.

13. Ehret, D.L.; Ho, L.C. (1986). "The effects of salinity on dry matter partitioning and fruit growth in tomatoes grown in nutrient film culture". *J Hortic Sci* 61 (3), 361-367.
14. Adams, P.; Ho, L.C. (1992). "The susceptibility of modern tomato cultivars to blossom-end rot in relation to salinity". *J Hortic Sci* 67 (6), 827-839.
15. Buttery, R.G.; Teranishi, R.; Ling, L.C. (1987). "Fresh tomato aroma volatiles: a quantitative study". *J Agr Food Chem* 35 (4), 540-544.
16. Petersen, K.K.; Willumsen, J.; Kaack, K. (1998). "Composition and taste of tomato as affected by increased salinity and different salinity sources". *J Hortic Sci Biotech* 73 (2), 205-215.
17. Nasir, F. A.; Batarseh, M. I. (2008). "Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan". *Chemosphere* 72 (8), 1203-1214.
18. Gutiérrez, J.L.R.; Encina, P.A.G.; Fdz-Polanco, F. (1991). "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor". *Bioresource Technol* 37 (3), 271-276.
19. Kalyuzhnyi, S.V.; Martinez, E.P.; Martinez, J.R. (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *Bioresource Technol* 60 (1), 59-65.
20. Gavala, H.N.; Kopsinis, H.; Skiadas, I.V.; Stamatelatou, K.; Lyberatos, G. (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J Agr Eng Res* 73 (1), 59-63.
21. Fang, H.H.P (1991). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J Dairy Sci* 74 (6), 2015-2019.
22. Martins, R.C.; Quinta-Ferreira, R.M. (2010). "Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone". *Int J Chem React Eng* 8, Article A142.
23. Rivas, J.; Prazeres, A.R.; Carvalho, F. ; Beltrán, F. (2010). "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". *J Agr Food Chem* 58 (13), 7871-7877.
24. Rivas, J.; Prazeres, A.R.; Carvalho, F. (2011). "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". *J Agr Food Chem* 59 (6), 2511-2517.
25. APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th Ed. Washington DC, USA.
26. Sawyer, C.N., Mccarty, P.L.; Parkin, G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4ª Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.
27. Katerji, N.; Hoorn, J.W. V.; Hamdy, A.; Mastrorilli, M. (1998). "Response of tomatoes, a crop of indeterminate growth, to soil salinity". *Agr Water Manage* 38 (1), 59-68.
28. Fisher, H.H.; Nel, P.C. (1990). "Deficit drip irrigation of market tomatoes on three soil types". *Acta Hortic.* 278, 797-806.
29. Gionquinto, G.; Ceccon, P.; Giovanardi, R. (1990). "Evapotranspiration, growth and yield of fresh market tomato at two irrigation levels". *Acta hortic* 278, 579-586.
30. Saure, M. C. (2001). "Review. Blossom-end rot of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) — a calcium- or a stress-related disorder?". *Scientia Horticulturae* 90 (3-4), 193-208.
31. Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Reutilização de Águas Residuais da Indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na Caracterização Química das Folhas de Tomate (*Lycopersicum Esculentum Mill.)* Em Diferentes Níveis De Salinidade". *XI CNEA – Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente*, Associação Portuguesa de Engenharia do Ambiente, Maio, Lisboa, Portugal.
32. Cuartero, J.; Muñoz, R.F (1999). "Tomato and salinity". *Scientia Horticulturae* 78, 83-125.

11º Encontro de Química dos Alimentos

Efeito da reutilização de água residual de queijo tratada por processos de precipitação na caracterização química de sumo de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Ana R. Prazeres[a,b], Fátima Carvalho[a], Javier Rivas[b], Manuel Patanita[a], José Dôres[a], Carlos Ribeiro[a], Maria Conceição Fernandes[c]*

[a]Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Beja, Portugal.
[b]Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Badajoz, Espanha.
[c]CEBAL - Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Baixo Alentejo e Litoral, Beja, Portugal.
* E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com.

Palavras chave: água residual de queijo; precipitação básica; tomate; nutrientes; açúcares redutores.

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito da reutilização de água residual de queijo tratada no sumo de tomate de duas cultivares *Lycopersicon Esculentum Mill.*, em diferentes condições de salinidade. Assim, foram constituídos 6 tratamentos diferentes e designados como T_0-T_5: T_0 – irrigação com água de consumo humano (nível de salinidade de 1.44 mS cm^{-1}); T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 – irrigação com água residual de queijo tratada e diluída com água de consumo humano (níveis de salinidade de 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 e 10.02 mS cm^{-1}, respetivamente). O teor de Na no sumo de tomate apresentou uma relação linear positiva com o nível de salinidade para as duas cultivares estudas, com coeficiente de determinação de 0.97 para a cv. Roma e 0.77 para a cv. Rio Grande. Assim, os teores de sódio no nível de salinidade de 10.02 mS cm^{-1} exibiram incrementos de 43% e 56% para a cv. Roma e cv. Rio Grande (respetivamente), em comparação com o ensaio testemunha. Resultados semelhantes foram obtidos no teor de potássio do sumo de tomate da cv. Roma e cv. Rio Grande, onde o teor de potássio se ajustou também a uma relação linear positiva (r^2=0.6). Na cv. Rio Grande o incremento de K correspondeu aproximadamente a 25% no nível de salinidade de 5.02 mS cm^{-1}, comparativamente ao tratamento T_0. Além disso, o teor de açúcares redutores (r^2=0.7) e proteínas totais (r^2=0.8) ajustaram-se a equações polinomiais de 2ª ordem. No sumo de tomate da cv. Rio Grande, registou-se aumentos de aproximadamente 40% no teor de açúcares e 21% no teor de proteínas, para os níveis de salinidade de 5.02 e 10.02 mS cm^{-1} (respetivamente). O efeito da reutilização da água residual de queijo tratada também foi avaliado pela monitorização de outros parâmetros, nomeadamente, °Brix e condutividade.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes resultantes da fabricação de queijo constituem a principal fonte de contaminação da indústria de lacticínios devido à carga orgânica, sólidos em suspensão, gorduras, nível de salinidade e nutrientes como o fósforo e azoto, etc. Por outro lado, o impacte ambiental

também está associado à elevada quantidade produzida, assim, a descarga diária de soro de queijo, em Portugal, foi estimada em 1 milhão de litros [1]. A gestão destes efluentes baseia-se principalmente na aplicação de processos biológicos [2-4] e físico-químicos [5,6]. No entanto, os estreitos requisitos da Legislação Ambiental Europeia torna a gestão destes efluentes difícil, sendo necessário a aplicação de sequências de processos de tratamento e/ou valorização para chegar ao limite de descarga. A utilização de soluções enriquecidas em nutrientes tem sido reportada no crescimento e produção de tomate, no entanto, a reutilização de águas residuais tratadas com propriedades intrínsecas de salinidade é escassa. O crescimento de plantas de tomate em condições de salinidade apresenta efeitos benéficos na qualidade do tomate, nomeadamente, incremento das espécies antioxidantes, sólidos solúveis, ácidos orgânicos e aminoácidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Desenho experimental

O ensaio de irrigação foi conduzido no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja (38°01`37.28``N e 7°52`10.75``O; altitude de 240 m) durante 6 meses. A área experimental e o período de exposição foram 36 m^2 e 72 dias, respetivamente. O delineamento experimental utilizado foi um bifatorial com duas repetições e duas cultivares, inscritas no Catálogo Europeu como cv. Roma e cv. Rio Grande. O ensaio foi instalado em um solo de textura media muito pouco salino (condutividade=0.455 mS cm^{-1}), pouco alcalino (pH=8.3) e com baixo teor de matéria orgânica (1.28%).

2.2. Caraterização da água residual de queijo

A água residual utilizada foi proveniente de uma empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa". A aplicação de pré-tratamento de precipitação básica permitiu a eliminação parcial dos principais indicadores de contaminação orgânica e inorgânica, mantendo elevada a salinidade. A caracterização físico-química da água pré-tratada encontra-se na Tabela 1. A partir da água residual pré-tratada foram constituídos 6 tratamentos diferentes e designados como T_0-T_5: T_0 – irrigação com água de consumo humano (nível de salinidade de 1.44 mS cm^{-1}); T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 – irrigação com água residual de queijo tratada e diluída com água de consumo humano (níveis de salinidade de 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 e 10.02 mS cm^{-1}, respetivamente).

Tabela 1. Caraterização da água residual de queijo tratada por precipitação básica.

Parâmetro	Valor médio	Parâmetro	Valor médio
CQO (mg L^{-1})	9780±2020	Na (mg L^{-1})	3400.2±141.6
CBO_5 (mg L^{-1})	8075±2111	K (mg L^{-1})	272.0±88.3
CBO_5/CQO	0.82±0.08	P (mg L^{-1})	49.7±7.2
Turvação (NTU)	112.6±98.2	Cl (mg L^{-1})	2218.4±489.2
pH	7.49±0.44	N (mg L^{-1})	267.4±46.6
Condutividade (mS cm^{-1})	14.90±2.32	Ca (mg L^{-1})	38.6±13.7
Potencial redox (mV)	-169.6±98.3	Mg (mg L^{-1})	42.3±5.9

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

A qualidade da água de irrigação utilizada na produção de tomate influenciou a sua caraterização físico-química. Na figura 1 apresenta-se o efeito da salinidade da água de irrigação na concentração de Na e K do sumo de tomate das duas cultivares estudadas. O teor de Na no sumo de tomate apresentou uma relação linear positiva com o nível de salinidade para as duas cultivares estudadas, cv. Roma (r^2=0.97) e cv. Rio Grande (r^2=0.77). Assim, os teores de Na no nível de salinidade de 10.02 mS cm^{-1} exibiram incrementos de 43% e 56% para a cv. Roma e cv. Rio Grande (respetivamente), em comparação com T_0. Resultados semelhantes foram obtidos no teor de K para as duas cultivares, onde o teor de K se ajustou também a uma relação linear positiva (r^2=0.6). Neste caso, o aumento observado correspondeu a 13.1% para a cv. Roma (T_5) e 25.4% para a cv. Rio Grande (T_4), comparativamente ao tratamento T_0. O aumento de K no tomate irrigado com água residual de queijo constitui um benéfico para a saúde dos consumidores, uma vez que é responsável por diversas funções, nomeadamente, redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, etc.

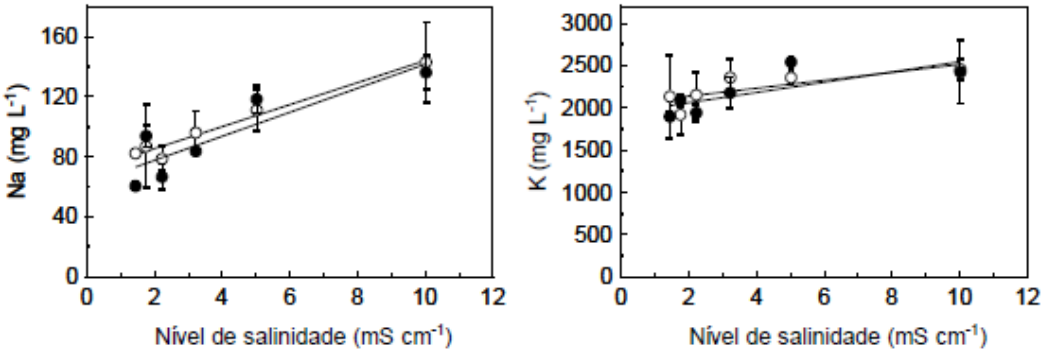


Figura 1. Efeito da água de irrigação na concentração de sódio e potássio do sumo de tomate da cv. Roma (○) e cv. Rio Grande (●).

Os valores máximos de condutividade do sumo foram obtidos nos tratamentos T_3 (5.96 mS cm^{-1}) e T_5 (5.67 mS cm^{-1}) para a cv. Roma e cv. Rio Grande, respetivamente. Os teores de açúcares redutores e de proteínas totais no sumo de tomate encontram-se representados na figura 2. Os teores de açúcares redutores ajustaram-se a relações polinomiais de 2ª ordem no sumo de tomate da cv. Roma e cv. Rio Grande, com coeficiente de determinação de 0.7. O teor máximo de açúcares redutores foi obtido na cv. Roma no T_2 e T_4 e na cv. Rio Grande no T_4. Neste último caso, um aumento de aproximadamente 40% foi obtido, em comparação com o ensaio testemunha. O aumento do teor de açúcares redutores no sumo da cv. Roma foi de apenas 14% no tratamento T_4. Resultados semelhantes foram obtidos na relação das proteínas totais com a qualidade da água de irrigação (coeficiente de determinação=0.8). Assim, obteve-se um aumento de cerca de 17% de proteínas totais na cv. Roma (T_4) e 21%

na cv. Rio Grande (T_5). Outra vantagem resultou do aumento da doçura do tomate, monitorizada pelo ºBrix, com incremento de 27% para a cv. Rio Grande (T_5). Wu e Kubota [7] também obtiveram aumento da concentração total de açúcares e do ºBrix quando utilizaram uma solução nutritiva de 4.5 dS m^{-1} na cv. Durinta.

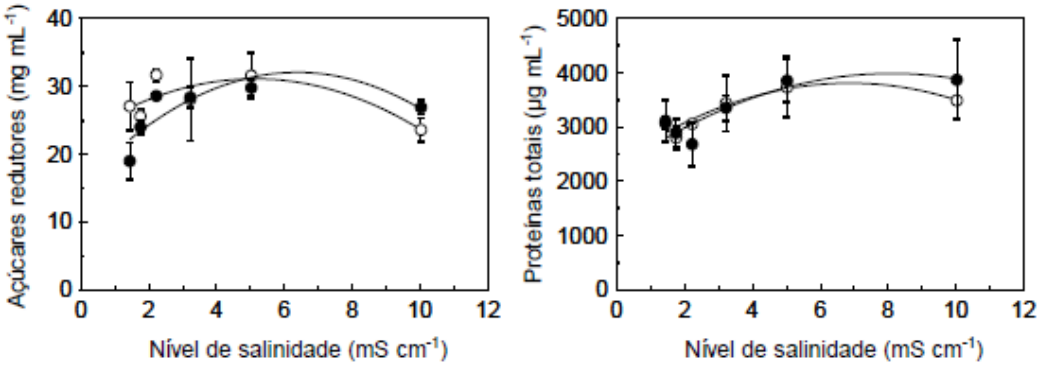


Figura 2. Efeito da água de irrigação na concentração de açúcares redutores e proteínas totais do sumo de tomate da cv. Roma (○) e cv. Rio Grande (●).

4. CONCLUSÕES

A irrigação de tomate com água residual de queijo apresenta duas vantagens principais:

1. Gestão de águas residuais de queijo, que constituem uma das principais fontes de contaminação orgânica e de nutrientes da indústria de lacticínios.
2. Produção de tomate doce enriquecido em proteínas, potássio e antioxidantes (licopeno), com melhoria das propriedades organolépticas e nutricionais, beneficiando os consumidores.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

Referências

[1] L Domingues, N Lima, JA Teixeira, Actas da 6.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, 1999, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal. Vol. 3, 271-280.

[2] SV Kalyuzhnyi, EP Martinez, JR Martinez, Bioresour. Technol, 1997, 60 (1), 59-65.

[3] JLR Gutiérrez, PAG Encina, F Fdz-Polanco, Bioresour. Technol., 1991, 37 (3), 271-276.

[4] HN Gavala, H Kopsinis, IV Skiadas, K Stamatelatou, G Lyberatos, J. Agric. Eng. Res. 1999, 73 (1), 59-63.

[5] G Güven, A Perendeci, A Tanyolac, J. Hazard. Mater. 2008; 157 (1), 69-78.

[6] J Rivas, AR Prazeres, F Carvalho, F Beltrán, J. Agric. Food Chem., 2010, 58 (13), 7871-7877.

[7] M Wu, C Kubota, *Sci. Hortic.-Amsterdam,* 2008, 116 (2), 122-129.

REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDUSTRIA DO "QUEIJO SERPA" NA REGA DA CULTURA DO TOMATE. I – EFEITOS NO SOLO.

Carvalho, M.F.N.[a]; Patanita, M[c]., Rivas, F.J.[b] , Prazeres, A.R.S.[ab]; Dores, J.[c]

[a]*Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*
[b] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[c] *Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*

Resumo

As águas residuais provenientes da indústria de Queijo (ARIQ), resultantes da junção do soro de queijo com a água de lavagem das instalações das queijarias, caracterizam-se por possuírem elevadas concentrações de proteínas, lactose, azoto, fósforo, sais minerais, nomeadamente cloretos e sódio, resultantes da adição de sal no fabrico de queijo, e ainda sólidos em suspensão, óleos e gorduras. A existência de sais dissolvidos confere a estas águas elevada condutividade.

As características físico-químicas da ARIQ não permitem a sua reutilização sem se proceder a um tratamento prévio. A água residual utilizada neste estudo foi a proveniente do sistema de lagunagem da Queijaria Guilherme, situada na região Queijo Serpa. A esta água aplicou-se um pré-tratamento de precipitação básica de forma a eliminar parcialmente os sólidos em suspensão, os óleos e gorduras, bem como a carga orgânica, os quais podem ter efeitos negativos nas características do solo.

Considerando que a cultura do tomate é uma das que tolera a rega com águas de elevadas condutividades, instalou-se um ensaio de campo com duas variedades desta cultura Roma e Rio Grande, utilizando para rega água com cinco níveis de salinidade 1,7; 2,3; 3,4; 5,0 e 10,0 mS/cm, obtidas por diluição da água pré-tratada com água da rede pública de Beja. Na testemunha foi usada a rega com a água da rede pública utilizada para a diluição. De forma a estudar a viabilidade da reutilização destas ARIQ pré-tratadas, avaliou-se o efeito na cultura e no solo.

As análises de solo realizadas em cada um dos seis tratamentos, mostram um aumento de 26 e 67 % de cloretos quando se utiliza, respectivamente, ARIQ com condutividade de 5,0 e 10 mS/cm, enquanto que a utilização de ARIQ com condutividade entre 1,7 e 3,4 mS/cm mantém a concentração de cloretos em relação à testemunha. No que respeita aos teores de sódio, verifica-se um aumento de 28, 39, 68, 66 e 85 %, respectivamente, para a utilização de ARIQ com condutividade de 1,7; 2,3; 3,4; 5,0 e 10 mS/cm, quando comparado com o valor registado na testemunha.

Os resultados obtidos parecem indicar que a utilização deste tipo de águas na rega das culturas, requer cuidados especiais e apertado controlo, de modo a não comprometer a utilização agrícola do solo.

Palavras-chave: reutilização de águas residuais; rega de tomate; salinidade; caracterização do solo.

REUSE OF SERPA CHEESE WHEY WASTEWATER IN CULTURE OF TOMATO. I - EFFECTS ON LAND

Carvalho, M.F.N.[a]; Patanita, M[c]., Rivas, F.J.[b] , Prazeres, A.R.S.[ab]; Dores, J.[c]

[a] *Departamento of Environmental Sciences, College of Agriculture of Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
[c] Department of Agricultural Production, College of Agriculture of Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.

ABSTARCT

The cheese whey wastewater (CWW), resulted from the combination of cheese whey with water for washing the premises of the dairies are characterized by having high concentrations of protein, lactose, nitrogen, phosphorus, mineral salts, including chlorides and sodium, result from addition of salt in the manufacture of cheese, suspended solids, oils and fats. The presence of dissolved salts makes these with high conductivity waters.

The physico-chemical properties of these waters do not allow the reuse carried out without any prior treatment. The wastewater used in this study was obtained from the system of impoundment *Queijaria Guilherme*, located in the Serpa cheese. To this water was applied to a pre-treatment of primary precipitation to eliminate partially suspended solids, oils and fats, organic load, etc.., Preventing clogging and soil sealing.

Whereas the tomato crop is one that tolerates irrigation with water of high conductivity, was settled a field trial with two varieties of this crop, Roma and Rio Grande, using irrigation water with five salinity levels 1.7, 2 , 3, 3.4, 5.0 and 10.0 mS / cm, obtained by dilution of the water pre-treated with tap water from Beja. The control was used to irrigate with tap water used for dilution. In order to study the feasibility of reuse of these CWW pre-treated, evaluated the effect on the culture and soil.

Soil analysis conducted in each of six treatments, showing an increase of 26 and 67% chloride when using, respectively, CWW with a conductivity of 5.0 and 10 mS / cm, while the use of CWW with conductivity between 1.7 and 3.4 mS / cm maintains the concentration of chlorides in relation to the control. With regard to the contents of sodium, there is an increase of 28, 39, 68, 66 and 85%, respectively, for the use of ariq with a conductivity of 1.7, 2.3, 3.4, 5.0 and 10 mS / cm, compared with the value in control.

The results seem to indicate that use of such waters for irrigation of crops, requires special care and close monitoring so as not to compromise the agricultural use of land.

Keywords: wastewater reuse, tomato irrigation , salinity, soil characterization.

III Congresso Nacional de Rega e Drenagem *Beja, 19 e 20 de Maio de 2010*

REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO "QUEIJO SERPA" PARA REGA DA CULTURA DE TOMATE. I-EFEITOS NO SOLO.

Carvalho, M.F.N.[a]; Rivas, F.J.[b] , Patanita, M[c]., Prazeres, A.R.S.[a,b]; Dôres, J.[c]
[a] *Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*
[b] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Espanha.*
[c] *Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7800-501, Beja, Portugal.*

1) Introdução

As águas residuais provenientes da indústria de queijo (*ARIQ*) resultam da mistura do soro e da água de lavagem das instalações e recipientes usados durante o processo de produção, em proporções normalmente 1:5. As *ARIQ* caracterizam-se por elevado conteúdo em cloretos, matéria orgânica (Carência Química e Biológica de Oxigénio, hidrocarbonetos biodegradáveis, lactose, proteínas, sais minerais [1-8], sólidos em suspensão e elementos biogénicos [8]. Por outro lado, as gorduras presentes contribuem para a formação de espumas e os altos níveis de fósforo e azoto podem dar lugar à eutrofização nos meios receptores [9].

Assim, o tratamento das *ARIQ* converteu-se num problema cada vez mais importante [9,10].

Na figura 1 apresentam-se os principais processos de tratamento e tecnologias de valorização para os subprodutos da indústria de queijo.

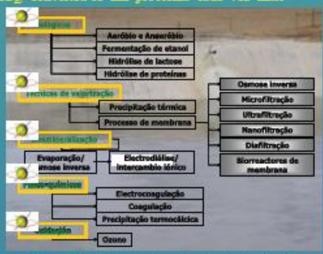


Figura 1. Tratamentos e tecnologias de valorização para os subprodutos da indústria de queijo [11].

2) Objectivos

Neste trabalho experimental, pretendeu-se estudar o efeito e a viabilidade da reutilização de *ARIQ* pré-tratadas, diluídas para se atingir 5 níveis de salinidade (1,7; 2,3; 3,4; 5,0 e 10,0 mS/cm) em comparação com a testemunha (1,4 mS/cm) de forma a verificar:
I – Efeito na caracterização físico-química do solo.
II – Determinação da produção comercializável e não comercializável em duas variedades de tomate (Roma e Rio Grande). Caracterização química do fruto.
III – Avaliação do Comportamento vegetativo. Caracterização química da planta (folhas, caule e raízes).
IV – Medição do consumo de água e caracterização físico-química da água de rega.

3) Materiais e Métodos

A água residual utilizada neste estudo foi proveniente do sistema de lagunagem da "Queijaria Guilherme", situada na região geográfica do "Queijo Serpa". A esta água aplicou-se um pré-tratamento de precipitação básica de forma a eliminar parcialmente sólidos em suspensão, óleos e gorduras, carga orgânica, etc., evitando a colmatação e impermeabilização do solo. O ensaio foi realizado próximo de Beja, mais concretamente no Centro Experimental da Escola Superior Agrária, tendo como área experimental 36 m² com parcelas de 2 m² para cada tratamento. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados com quatro repetições, tendo-se testado 5 níveis de diluição de água pré-tratada proveniente da *ARIQ* (T1-T5) e uma testemunha com água da rede pública (T0) em duas variedades de tomate. O consumo total de água foi de 9984 L, por cada tratamento estudado utilizou-se 1664 L de água. O ensaio de rega teve a duração de três meses: Junho, Julho e Agosto de 2009. Para a caracterização do solo foram recolhidas amostras a uma profundidade de 0-30 cm.

4) Discussão de Resultados e Conclusões

Tabela 1. Caracterização físico-química do solo .

Parâmetro	Expressão de resultados	T0	T1	T2	T3	T4	T5
Potássio	K_2O mg/kg	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Magnésio	Mg mg/kg	>125	>125	>125	>125	>125	>125
Textura		Média					
pH (H_2O)		8,3	8,0	8,1	8,2	8,2	8,1
Necessidade de cal	$CaCO_3$ t/ha	0	0	0	0	0	0
Carbonatos	$CaCO_3$ %	27	24	25	25	22	27
Bases de troca							
Ca	me/100g	25,48	18,99	28,41	22,54	18,99	20,85
Mg	me/100g	1,60	1,42	1,87	1,67	1,11	1,20
K	me/100g	0,32	0,28	0,37	0,34	0,30	0,35
Na	me/100g	0,43	0,48	0,90	1,37	1,02	2,29
Acidez de troca	me/100g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SBT	me/100g	27,83	21,17	31,66	25,92	21,42	24,69
CTC	me/100g	27,83	21,17	31,66	25,92	21,42	24,69
GSB	%	100	100	100	100	100	100
Grau de saturação do complexo de troca com:							
Ca^{2+}	%	91,6	89,7	89,7	87,0	88,7	84,4
Mg^{2+}	%	5,7	6,7	6,2	6,4	5,2	4,9
K^+	%	1,1	1,3	1,2	1,3	1,4	1,4
Calcário activo	% $CaCO_3$	6,88	5,38	6,50	5,60	4,75	6,13

Os resultados obtidos na caracterização físico-química do solo apresentam-se na tabela 1. No final da cultura verificou-se o seguinte:
1) o solo apresenta pH pouco alcalino com valores entre 8,0-8,2 em todas as CE (Condutividade Eléctrica) estudadas de *ARIQ*, comparativamente à testemunha que apresenta pH= 8,3.
2) As bases de troca (Ca, Mg, K, Na) do solo foram influenciadas pela salinidade da *ARIQ*, verificando-se aumento de Na com aumento da CE da *ARIQ*. Relativamente às bases Ca, Mg e K apresentam os valores máximos para CE de 2,3 e 3,4 mS/cm, bem como a Soma das Bases de Troca (SBT) e Capacidade de Troca Catiónica (CTC).
3) O aumento do nível de salinidade da *ARIQ* influi no grau de saturação do complexo de troca, com diminuição da percentagem de cálcio e aumento de magnésio e potássio.

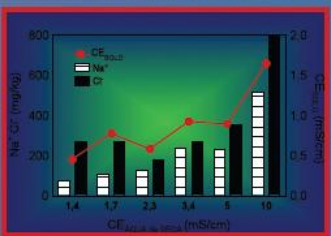


Figura 2. Efeito da CE da água de rega na CE e concentração de Na e Cl do solo.

Na figura 2 representa-se a variação da concentração dos principais iões responsáveis pela salinidade da *ARIQ* (sódio e cloreto) e a CE do solo em função da CE da água de rega. Da análise da figura constata-se:

1) aumento de 26 e 67 % de cloretos quando se utiliza *ARIQ* com CE de 5,0 e 10,0 mS/cm. Contrariamente, a utilização de *ARIQ* com CE entre 1,7 e 3,4 mS/cm a concentração de cloretos mantém-se. A aplicação de *ARIQ* com CE=2,3 mS/cm permite redução de cloretos no solo de 33% comparativamente à testemunha.
2) Os teores de sódio aumentam 28, 39, 68, 66 e 85 % para a utilização de *ARIQ* com CE de 1,7; 2,3; 3,4; 5,0 e 10,0 mS/cm comparativamente à testemunha.
3) O aumento da CE da água de rega, de forma geral, aumenta a CE do solo.

De forma geral, a aplicação de *ARIQ* permite aumentar os teores de: fósforo, matéria orgânica, azoto total do solo. A relação C/N do solo aumenta 1 unidade para valores de condutividade entre 1,7-3,4 (figura 3).

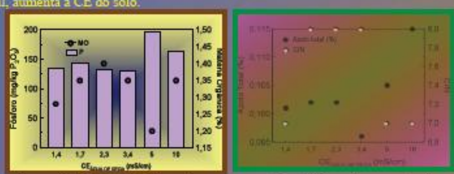


Figura 3. Efeito da CE da água de rega na caracterização do solo: concentração de Fósforo, Matéria orgânica, Azoto Total e Relação C/N.

Os resultados obtidos parecem indicar que a utilização deste tipo de águas na rega das culturas, requer cuidados especiais e apertado controlo, de modo a não comprometer a utilização agrícola do solo.

5) Referências bibliográficas

1. González-Siso, M.I. (1996). "The biotechnological utilization of cheese whey: a review". *Bioresour. Technol* 57, 1-11.
2. Borruga, M.I.; A. Jaspe and C. SanJose (1997). "Selection of yeast strains for lactose hydrolysis in dairy effluents". *Int. Biodeter. Biodegr.* 40, 119-123.
3. Perle, M.; Sh. Kimchie and G. Shelef (1995). "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater". *Water Research* 29 (6), 1549-1554.
4. Ozturk I.; V. Eroglu; G. Ubay and I. Demir (1993). "Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy effluents". *Water Science and Technology* 28 (2), 77-85.
5. Urbina, E.C.; A.R.N. Munoz; F.J.M. Rojas; C.J. Ramirez; N.R. Cedar and J.G. Mayer (2000). "Batch and fed-batch cultures for the treatment of whey with mixed yeast cultures". *Process Biochem.* 25, 657-694.
6. Lee, H.; M. Song, Y. Yu and S. Hwang (2003). "Production of *Ganoderma lucidum* mycelium using cheese whey as an alternative substrate: response surface analysis and biokinetics". *Biochemical Engineering Journal* 15, 93-99.
7. Kotoupas, A.; F. Rigas and M. Chalaris (2007). "Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater". *Desalination* 213, 238-252.
8. Janczukowicz, W.; M. Zieliński and M. Dębowski (2008). "Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production". *Bioresource Technology* 99, 4199-4205.
9. Farizoglu, B.; B. Keskinler; E. Yildiz and A. Nuhoglu (2007). "Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR)". *Journal of Hazardous Materials* 146, 399-407.
10. Mawson, A.J. (1994). "Bioconversion for whey utilization and waste abatement." *Biores. Technol.*, 47, 195-203.
11. Carvalho, M.F.N., Rivas F.J., Prazeres A.R.S. (2009)."TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL QUESO: COAGULACIÓN CON HIERRO III A DIFERENTES pH". *Congreso sobre Tecnologías del Agua Water'09*. Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos (ISR), noviembre, Madrid, España.

Reuse of pretreated cheese whey wastewater. Case study: cultivation of industrial tomato (*Lycopersicon Esculentum Mill*)

Ana R. Prazeres [a,b,*], Fátima Carvalho [a], Javier Rivas [b], Manuel Patanita [c] and Jóse Dôres [c]

[a]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[b]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[c]*Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*

*(E-mail address: *ana.prazeres@ipbeja.pt, anaritaprazeres@gmail.com;* Telephone: +351925205415)

Abstract

Due to the high organic load, suspended solids presence, fats content, salinity, etc., cheese whey wastewater (CWW) disposal/management represents a complex issue from an environmental and engineering point of view. In this work, an alternative wastewater management option is suggested. The process includes the CWW pretreatment by means of a basic precipitation stage followed by neutralization of the supernatant. This pre-stage is capable of reducing the organic, suspended solids and fats content to different levels. In a second step, the pretreated CWW has been used in the irrigation of tomato crops (cv. Roma and cv. Rio Grande). Different salinity levels corresponding to 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 dS m^{-1} have been tested. Compared to results obtained in control runs (fresh water), the salinity level of the pretreated cheese whey wastewater had no significant effect on the flower clusters number per plant, tomatoes number per plant, tomatoes number per cluster, longitudinal and transversal calibers and epidermis firmness of the fruits. The increment of soluble solid content in fruits (16% for cv. Roma and 27% for cv. Rio Grande) is another advantage that should be highlighted. Amongst the drawbacks experienced after high saline irrigation, physiological disorders such as blossom-end rot should be mentioned. In this case, epidermis firmness and caliber reductions were observed. The cv. Rio Grande is less sensible to the aforementioned disorder. The effects of irrigation with CWW on the soil properties were also investigated. As expected, soil conductivity linearly increased with the CWW salinity level. Additionally, soil contents in phosphorus, nitrogen and organic matter were increased after the CWW irrigation.

Keywords: cheese whey wastewater reuse; fertirrigation; salinity; tomato quality; *Lycopersicon Esculentum Mill*; soil.

1. Introduction

Byproducts of the cheese industry (cheese whey – CW, second cheese whey – SCW and cheese whey wastewater – CWW) represent a serious risk from an environmental point of view due to the high organic load, suspended solids presence, oil and fats contents, acidity, and salt concentration. Being a potential environmental hazard, these effluents can also be a source of proteins and lactose. Proteins recovery is normally carried out by means of physicochemical processes such as thermal and isoelectric precipitation, electrocoagulation, coagulation-flocculation with chitosan; acid precipitation, and membrane technologies (Casal *et al.*, 2006; Janson and Lewis, 1994; Lee *et al.*, 2003; Mukhopadhyay *et al.*, 2003;

Sternberg *et al.*, 1975; Suárez *et al.*, 2006). Lactose valorization is mainly conducted through biological processes, namely, enzymatic hydrolysis or fermentation to ethanol, hydrogen or lactic acid. However, lactose can also be recovered by chemical processes, for example, nanofiltration, reverse osmosis and ion exchange.

Under controlled conditions, cheese whey can be used as a fertilizer, improving the physical and chemical characteristics of soils. Hence, cheese whey may promote the aggregation of the soil particles, simultaneously acting as a source of carbon, energy and nutrients (N, P, K, Ca, Mg, etc.) to plants and microorganisms. Some soil properties such as porosity, aeration capability, retention and water infiltration capacities, etc. can be improved after the controlled application of the cheese industry byproducts for agricultural purposes. The main drawbacks associated to the application of theses by-products are related to the potential excess of fat, suspended solids or salt contents.

Basic precipitation applied to cheese whey wastewater leads to roughly 86-90% of fat elimination and 30-80% of suspended solids removal. However, salinity level cannot be reduced by means of the aforementioned technology. Reuse of saline wastewaters in irrigation systems is limited to species showing medium to high salinity tolerance. Tomatoes are catalogued as plants with medium tolerance to salinity environments. Additionally, the tomato is one of the leading horticultural crops in the world (Latef and Chaoxing, 2011; Santa-Cruz *et al.*, 2002).

Tomato crops response to adverse salinity levels depends on various factors, including weather conditions, plant development, salt concentration and exposure time (Maggio *et al.*, 2004; Pérez-Alfocea *et al.*, 1993). Salinity might affect the yield (Katerji *et al.*, 1998) and the weight of fruits (Katerji *et al.*, 1998; Sato *et al.*, 2006). Additionally, reductions of the leaf area (Gao *et al.*, 1998); leaves, stems and/or roots dry matter, (Maggio *et al.*, 2007; Romero-Aranda *et al.*, 2001; Zribi *et al*, 2009), plant height (Mohammad *et al.*, 1998; Romero-Aranda *et al.*, 2001) and root length (Mohammad *et al.*, 1998) have been reported. Moreover, a decrease of the calcium content and the subsequent increases of the sodium and chloride in leaves (Maggio *et al.*, 2007; Zribi *et al.*, 2009; Alian *et al.*, 2000) have also been observed.

After using saline irrigation waters for the tomato plants growth, some benefits have been notified. Therefore, increases in antioxidant species (De Pascale *et al.*, 2001; Wu and Kubota, 2008; Zushi and Matsuzoe, 2009), soluble solids (Sato *et al.*, 2006; Wu and Kubota, 2008), acidity (De Pascale *et al.*, 2001, Sato *et al.*, 2006), amino acids and organic acids (Sato *et al.*, 2006) can be reported. Consequently, this work aims at checking the positive and negative effects of pretreated and diluted CWW applied as irrigation water in tomato cultivation. Additionally, soil characterization under different salinity levels has also been completed.

2. Materials and methods

2.1. Pretreated cheese whey wastewater

Raw cheese whey wastewater was collected from a small "Serpa Cheese industry" located in the South of Portugal. This factory produces about 5 L of CWW per liter of processed milk. The effluent is characterized by a high value of organic matter in terms of chemical

oxygen demand – COD (9.3-18.5 kg m^{-3}), biological oxygen demand – BOD (6.9-12.9 kg m^{-3}) and BOD_5/COD ratio (0.70-0.77). The high salinity (7.13-10.91 dS m^{-1}) and low pH (3.28-4.78) observed are due to the whey type produced and the anaerobic conditions in the storage ponds, respectively. Prior to its use as irrigation water, basic precipitation was applied to raw cheese whey wastewater. This pretreatment was capable of removing a high fraction of the fat and suspended solid contents. Accumulation of solids and fats on soil surface might deteriorate its permeation and gas exchange capacity.

Pretreated cheese whey wastewater can still be catalogued as a strong contaminated effluent, showing values of approximately 8 kg m^{-3} of BOD and 10 kg m^{-3} of COD (ratio BOD_5/COD > 0.80). Nevertheless, total suspended solids content was reduced about 84% (compared to raw CWW). After the precipitation stage, CWW maintains a high salinity level (electrical conductivity – EC close to 15 dS m^{-1}) and a high total dissolved solids (TDS) content of roughly 13 kg m^{-3}. According to Fipps (2003), the pretreated effluent can be considered as an irrigation water of Class 5 (unsuitable) having a high risk of soil salinity (Varennes, 2003). Bauder *et al.* (2011) report the severe limitations in the use of these types of effluents. An adequate drainage of the soil is necessary. Additionally, sensitive plants may have some difficulties in the germination stages. To overcome an excess of salts, in this study, the pretreated cheese whey wastewater was previously diluted with fresh water.

2.2. Experimental design

Six different treatments, T_0-T_5, were completed. Table 1 presents the main characteristics of the irrigation waters (treatments) used. Treatment levels T_1-T_5 were obtained after dilution of pretreated cheese whey wastewater with fresh water (1:50, 1:22, 1:10, 1:5 and 1:2). Average conductivity values were 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 dS m^{-1}. According to literature, salinity values of 1.75, 2.3, 3.4 and 5.0 dS m^{-1} should give the salt tolerances leading to theoretical yield potentials of 100, 90, 75 and 50% for tomato crops (Fipps, 2003).

The control experiment water (T_0) is characterized by a low organic matter content (COD=30 ppm), with an average biodegradability index (BOD_5/COD) close to 0.1. Control irrigation water has a salinity level of 1.44 dS m^{-1} (medium risk according to Varennes, 2003 and Bauder *et al.*, 2011) and TDS content of 688 ppm (Class 3 water catalogued as permissible (Fipps, 2003). Phosphorus, nitrogen and potassium levels are substantially lower than values corresponding to waters T_1-T_5.

Table 1. Physicochemical characterization of irrigation waters. (Parameters express in ppm; [a](adimensional), [b](NTU), [c](°C), [d](dS m^{-1}), [e](mV)).

Water Classes	T_0		T_1		T_2		T_3		T_4		T_5	
Parameters	Average	Interval	Average	Interval	Average	Interval	Average	Interval	Average	Interval	Average	Interval
COD	30±19	17-43	172±57	100-240	404±107	293-547	895±278	666-1299	1883±470	1533-2565	5014±1481	3931-7197
BOD_5	3±1	2-4	140±49	80-200	305±100	200-440	738±149	600-950	1675±574	1200-2500	4450±1652	3300-6900
BOD_5/COD^a	0.11±0.02	0.09-0.12	0.81±0.03	0.78-0.84	0.75±0.05	0.68-0.81	0.84±0.08	0.73-0.90	0.88±0.08	0.78-0.97	0.88±0.06	0.84-0.96
Turbidity[b]	1.9±1.2	1.0-2.7	12.2±2.9	9.2-15.2	19.0±2.0	17.1-21.7	27.4±5.9	19.3-32.8	33.8±15.1	23.6-55.9	69.6±40.7	31.5-125.4
pH	7.38±0.16	7.27-7.50	7.51±0.27	7.31-7.89	7.30±0.29	6.99-7.69	7.32±0.24	7.11-7.61	7.36±0.28	6.98-7.57	7.43±0.47	6.83-7.91
Temperature[c]	25.7±0.7	25.3-26.2	25.5±2.3	22.3-27.7	25.6±2.5	22.1-28.2	25.5±2.5	22.1-28.0	25.4±2.5	21.9-27.8	25.5±2.5	21.9-27.7
Conductivity[d]	1.44±0.05	1.40-1.47	1.75±0.03	1.73-1.79	2.22±0.11	2.08-2.33	3.22±0.21	3.03-3.40	5.02±0.36	4.65-5.42	10.02±0.96	9.18-11.08
Redox potential[e]	212.1±32.8	188.9-235.3	110.8±72.5	55.7-217.5	26.7±155.4	-105.4-198.4	-96.2±181.2	-257.1-163.9	-122.2±172.1	-290.3-118.6	-186.9±79.0	-268.4-(-79.4)
TSS	118±48	84-152	82±12	68-96	100±58	36-176	193±34	164-236	265±27	248-304	241±47	172-276
TDS	688±51	652-724	796±44	764-860	1043±31	1016-1080	1602±198	1468-1896	2899±501	2464-3620	6653±1183	5864-8404
VSS	22±8	16-28	107±14	92-120	106±70	28-196	170±25	136-188	233±19	208-252	219±50	148-260
VDS	152±6	148-156	163±16	148-184	150±54	96-224	314±171	168-560	623±296	332-1036	1759±742	1088-2808
Na	97.3±13.0	88.1-106.5	147.1±9.6	139.3-160.4	217.8±13.2	200.8-232.4	419.1±64.5	359.4-510.5	734.5±137.6	615.9-932.2	1638.6±329.0	1381.6-2110.8
K	10.3±1.4	9.4-11.3	14.6±2.3	11.3-16.4	24.1±9.6	18.7-38.4	41.4±16.1	29.6-65.0	73.9±22.8	49.3-104.4	141.6±59.9	108.3-231.4
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.2±6.6	3.8-18.3
Cl	237.1±0.0	237.1-237.1	265.9±11.4	255.1-280.2	309.0±11.7	294.6-323.3	421.2±43.5	391.6-485.0	643.1±106.5	564.0-797.6	1257.4±302.4	1077.8-1706.5
N	3.2±2.8	1.3-5.2	7.7±2.6	5.2-11.3	18.6±8.8	9.7-28.7	35.2±8.5	23.6-42.1	60.1±20.6	46.6-90.7	136.4±33.7	118.1-186.9
CH	185.1±0.0	185.1-185.1	131.1±8.9	123.4-138.8	129.2±11.6	115.7-138.8	121.5±3.9	115.7-123.4	188.9±51.0	123.4-246.8	104.1±14.8	92.5-123.4
Ca	74.0±0.0	74.0-74.0	52.4±3.6	49.4-55.5	51.7±4.6	46.3-55.5	48.6±1.5	46.3-49.4	75.6±20.4	49.4-98.7	41.6±5.9	37.0-49.4
MH	171.6±13.6	161.9-181.2	187.0±15.9	169.6-208.2	140.7±11.6	131.1-154.2	196.6±36.4	146.5-223.6	158.1±40.1	123.4-215.9	204.4±51.0	138.8-262.2
Mg	41.9±3.3	39.5-44.2	45.6±3.9	41.4-50.8	34.3±2.8	32.0-37.6	48.0±8.9	35.7-54.6	38.6±9.8	30.1-52.7	49.9±12.4	33.9-64.0
TH	356.6±13.6	347.0-366.3	318.1±19.3	308.5-347.0	269.9±0.0	269.9-269.9	318.1±36.9	269.9-347.0	347.0±83.3	269.9-462.7	308.5±63.0	231.3-385.6
Ca/Mg^a	1.8±0.1	1.7-1.9	1.2±0.1	1.1-1.3	1.5±0.3	1.2-1.7	1.0±0.2	0.9-1.4	2.0±0.5	1.4-2.5	0.9±0.2	0.7-1.1
CH/MH^a	1.1±0.1	1.0-1.1	0.7±0.1	0.7-0.8	0.9±0.2	0.8-1.1	0.6±0.1	0.6-0.8	1.2±0.3	0.8-1.5	0.5±0.1	0.4-0.7

Results after 4 different collections. COD – Chemical oxygen demand, BOD – Biological oxygen demand, TSS – Total suspended solids, TDS – Total dissolved solids, VSS – Volatile suspended solids, VDS – Volatile dissolved solids, CH – Calcium hardness ($CaCO_3$), MH – Magnesium hardness ($CaCO_3$), TH – Total hardness ($CaCO_3$). T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.

4

2.3. Analytical procedures

pH and redox potential were monitored in a *WTW InoLab* apparatus (pH electrode *SenTix 41* and redox electrode *SenTix RP*). Conductivity and turbidity were quantified in a *Jenway 4510* conductivimeter and *WTW Turb550* turbidimeter, respectively. COD was determined by a colorimetric method at 600 nm after hot acid digestion with potassium dichromate (150ºC for 2 hours) in the presence of silver and mercury sulfates in a *WPA Hydrocheck HC 6016* digester (APHA, 1998). BOD was determined by a respirometric method (*WTW OxiTop®*), under controlled conditions of temperature, agitation, light absence, neutral pH and acclimated microorganisms. Solids and Kjeldahl nitrogen were analyzed by standard methods (APHA, 1998). Total phosphorus was evaluated by a colorimetric method at 470 nm after the reaction of orthophosphates with vanadate-molybdate reagent. Sodium and potassium were determined in a *CORNING 410* photometer after acid digestion and filtration through *Whatman* 40 paper filters. The measurement of calcium and magnesium was conducted by volumetric complexation with EDTA in the presence of eriochrome black T indicator. The calcon indicator was used to determine the calcium content. The chloride concentration was titrated with silver nitrate in the presence of potassium chromate through Mohr´s method.

2.4. Agronomy

Irrigation runs were conducted at the Experimental Center of the *Escola Superior Agrária de Beja*, Portugal (38º01`37.28``N and 7º52`10.75``W; altitude of 240 m). Two tomato cultivars of *Lycopersicon Esculentum Mill*. were used, inscribed in the European Catalog as Roma and Rio Grande varieties. The plants were transplanted with a distance of 0.20 m and 1 m in the line and between lines, respectively. The experimental design was a bifactorial, having as study factors the cultivar, treatment (salinity level) and interaction cultivar x treatment.

Experiments were carried out in a soil with medium texture, low salt content and slightly alkaline nature. Soil conditioning included a first mobilization by disc harrows, mobilization with cultivators, application of fund fertilizer and a final mobilization with a rotary cultivator. Irrigation was conducted by gravity into the furrows. Irrigation was carried out, on average, three times per week for a period of 72 days. The water volume applied was estimated on the basis of the soil matric potential, monitored by "watermark" sensors installed at two depths 20 and 35 cm. Soil samples were collected at depths in the interval 0-30 cm for characterization. The fruit was weekly harvested.

2.5. Monitoring the environmental conditions

The environmental conditions of the experiment were monitored in the weather station of *Quinta da Saúde*, in the city of Beja (*COTR-Centro Operativo e de Tecnologia do Regadio*). Figure 1 illustrates some operating conditions, such as, average, maximum and minimum temperatures, reference evapotranspiration (ET_0) and global solar radiation (GSR).

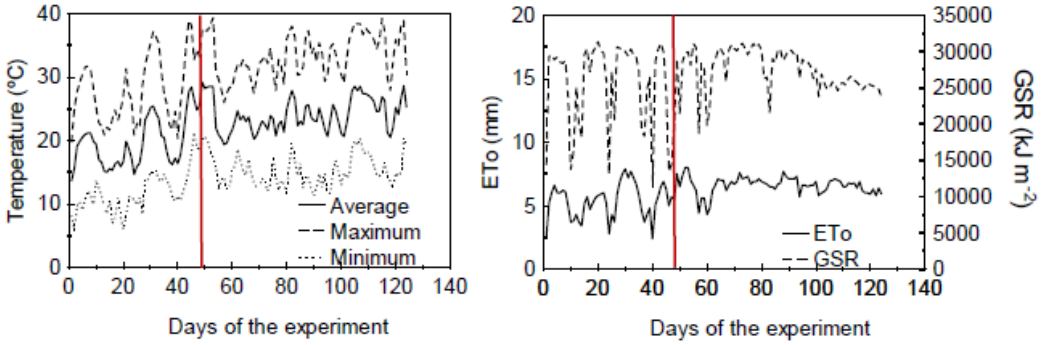


Figure 1. Temperature, reference evapotranspiration (ETo) and global solar radiation (GSR) during the experiment. Saline irrigation start (—).

2.6. Analyzed characteristics

During the experiment, the following physiological data were monitored: flower clusters number per plant, tomato number per plant, tomato number per cluster, longitudinal and transversal calibers, Brix grade (ºBrix or TSS_f – total soluble solids or SS_f – soluble solids) and epidermis firmness (or resistance). Twenty fruits were analyzed for each repetition.

The longitudinal and transversal calibers were determined using a *Quantum-Maschinen* digital paquimeter. The epidermis firmness and ºBrix were monitored by means of a Vortex penetrometer – *Fruit Pressure Tester* and an *Atagro* refractometer, respectively.

2.7. Statistical analysis

The software program MSTAT-C was used for the statistical analysis of results. Differences among the means were calculated by applying the Least Significant Difference test (LSD) with a confidence range of 95%.

3. Results and discussion

3.1. Production of flower clusters and tomatoes per plant

The effects of the cultivar, treatment and interaction cv x treatment in the production of flower clusters per plant, tomatoes number per plant and tomatoes number per cluster are shown in Table 2. Each tomato plant produced an average of 17-24 flower clusters in the case of cv. Roma and 16-30 flower clusters in the case of cv. Rio Grande. The tomatoes number per plant was 46-62 and 44-68 corresponding to cv. Roma and cv. Rio Grande, respectively. According to the LSD test, no significant effect of the studied factors (cultivar, treatment, cv x treatment) was observed for the flower clusters number per plant, tomatoes number per plant and tomatoes number per cluster.

Frequently, literature reports negative effects of salinity on fruits production. Thus, Katerji and collaborators (1998), cultivating the variety cv. ELKO 190 that grown in loam, experienced a reduction close to 31% in the tomatoes number per plant when used an irrigation water with a conductivity of 3.6 dS m^{-1} (results compared to the control run=0.9 dS m^{-1}). Similarly, Tuna *et al.* (2007) claimed a decrease in fruit number per plant around 11% (cv. Target F1) when using a nutrient solution 75 mM in NaCl (EC=8.3 dS m^{-1}) if compared to results obtained in the control experiment (EC=1.9 dS m^{-1}).

Table 2. Effect of the cultivar, treatment and their interaction (CV x TREAT) on the flower clusters number per plant, tomatoes number per plant and tomatoes number per cluster.

Characteristics	Flower cluster number plant^{-1}	Tomatoes number plant^{-1}	Tomatoes number cluster^{-1}
CULTIVAR	n.s.	n.s.	n.s.
Roma	20±3	54±5	3±0
Rio Grande	20±5	54±8	3±0
TREATMENT	n.s.	n.s.	n.s.
T_0	18±1	53±1	3±0
T_1	27±5	62±8	2±0
T_2	19±1	52±1	3±0
T_3	18±1	48±3	3±0
T_4	19±4	51±10	3±0
T_5	22±2	60±2	3±0
CV X TREAT	n.s.	n.s.	n.s.
	cv. Roma		
T_0	19±5	54±22	3±0
T_1	23±0	56±6	2±0
T_2	18±4	52±11	3±0
T_3	17±6	46±15	3±0
T_4	22±7	58±25	3±0
T_5	24±8	62±14	3±0
	cv. Rio Grande		
T_0	17±3	52±12	3±0
T_1	30±11	68±31	2±0
T_2	20±11	53±35	3±0
T_3	18±5	51±13	3±0
T_4	16±3	44±11	3±0
T_5	20±7	59±16	3±0
Coeff.Variat. (%)	29.20	31.26	14.85

n.s. – not significant. Coeff.Variat. – Coefficient of variation. T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.

3.2. Marketable fruit quality: caliber, epidermis firmness and °Brix

The effects of the cultivar, treatment and interaction cv x treatment in the marketable fruit characterization are presented in Table 3 in terms of longitudinal caliber (L_C), transversal caliber (T_C), L_C/T_C ratio, epidermis firmness and °Brix. From experimental data, cultivar statistically affected the longitudinal caliber and the L_C/T_C ratio ($p \leq 0.05$), while salinity level (treatment) significantly influenced the °Brix ($p \leq 0.01$).

Figure 2 shows the treatment effect (salinity level) on the longitudinal caliber, transversal caliber and L_C/T_C ratio for the two studied cultivars. Contrarily to the findings reported in this study for cv. Roma, Yurtseven and collaborators (2005) observed a significant linear decrease of both tomato caliber (longitudinal and transversal) for increasing salinity values of the irrigation water (from 2.5 to 10.0 dS m^{-1}) if compared to results of the control run (0.25 dS m^{-1}). Depletion of the tomato fruit size under saline conditions can be attributed to inhibition of water absorption by roots and the subsequent reduction of water transport to the fruit. As a result, soluble solids concentration increases in the fruits (Sakamoto *et al.*, 1999; Wu and Kubota, 2008).

Table 3. Effect of the cultivar, treatment and their interaction (CV x TREAT) on the marketable fruit quality.

Characteristics	Longitudinal caliber (mm)	Transversal caliber (mm)	L_C/T_C	Epidermis firmness (kg cm^{-2})	ºBrix (%)
CULTIVAR	*	n.s.	*	n.s.	n.s.
Roma	62.33±2.62	40.86±2.40	1.53±0.08	3.54±0.50	5.7±0.4
Rio Grande	58.16±1.95	42.37±4.42	1.39±0.11	4.03±0.71	5.7±0.7
TREATMENT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
LSD value	-	-	-	-	0.6492
T_0	60.83±2.48	45.65±0.17	1.35±0.07	2.83±0.16	5.0±0.1c
T_1	62.88±5.46	43.87±4.16	1.45±0.26	3.74±0.90	5.2±0.1bc
T_2	60.65±1.19	41.54±1.24	1.47±0.06	4.35±0.29	6.0±0.2a
T_3	59.94±0.89	41.84±3.46	1.44±0.14	3.92±0.26	5.8±0.4ab
T_4	58.13±1.50	39.63±0.80	1.47±0.06	4.00±0.77	5.9±0.3a
T_5	59.03±6.19	37.17±3.42	1.59±0.02	3.89±0.54	6.3±0.7a
CV x TREAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Coeff.Variat (%)	5.47	8.22	8.44	27.83	7.31

* and ** significance for $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.01$, respectively; n.s. – not significant. Different lowercase letters indicate significant differences with $p \leq 0.05$, according to the LSD test. Coeff.Variat. – Coefficient of variation. T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.

The increase of the tomato epidermis firmness constitutes an advantage not only in the collection, transportation, storage and commercialization processes, but also minimizes the insect, fungus and bacteria attacks. The epidermis firmness and ºBrix trends for both cultivars are displayed in Figure 3. According to the statistical analysis, salinity level does not affect the epidermis firmness, however, Sato *et al.* (2006) reported a 24% increase in this parameter (compared to the control run=1.4 dS m^{-1}) when using a nutrient solution of NaCl with a conductivity of 5 dS m^{-1}.

The ºBrix value increased when tomato plants were exposed to saline conditions. This effect was more remarkable in the cv. Rio Grande. The cv. Rio Grande presented a positive linear relationship of the ºBrix with the salinity level. Thus, maximum values in the ºBrix were obtained in treatments T_2-T_3 and T_5 corresponding to cv. Roma and cv. Rio Grande, respectively (16% and 27% increase). Yurtseven *et al.* (2005) have reported increments in the TSS_f values of 10.4 and 5.4% when applying irrigation waters with salinity levels of 10 and 0.25 dS m^{-1}, respectively. As stated previously, the tomato growth with saline solutions leads to an increase of the soluble solids content (°Brix) by reducing the water flow to the fruits (Wu and Kubota, 2008). The TSS_f content increase is an important factor at the time of tomato processing (Shao-wei *et al.*, 2010).

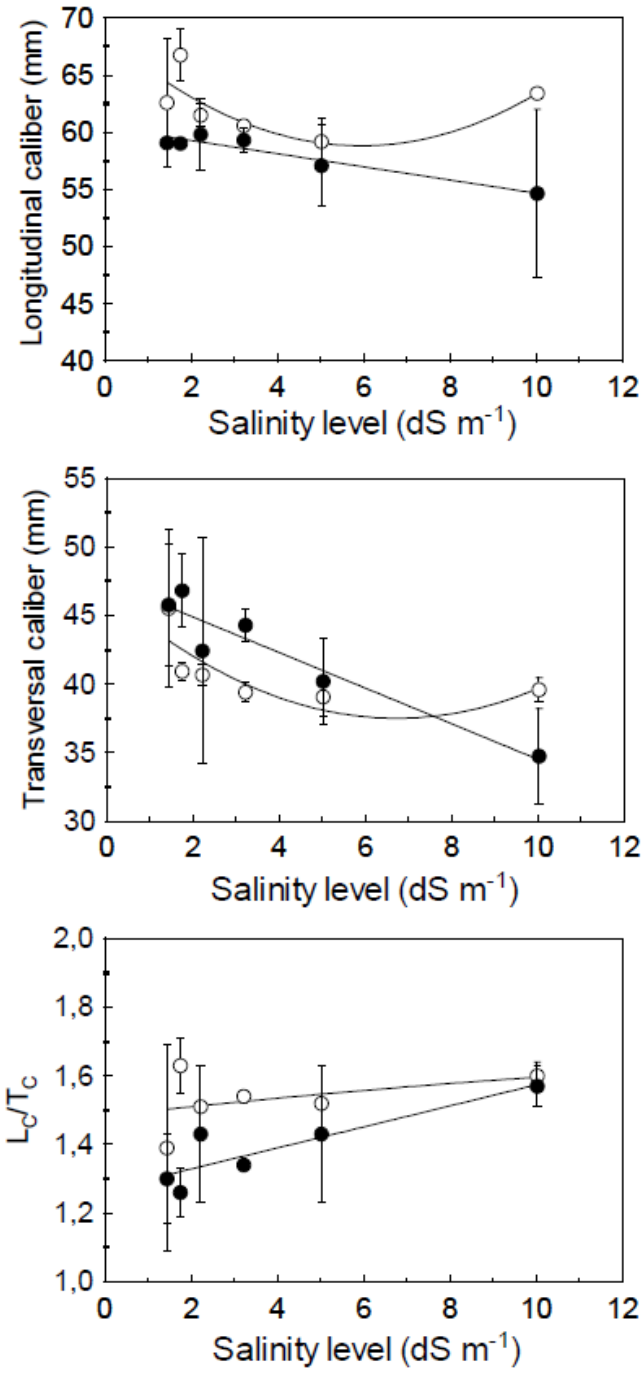


Figure 2. Effect of the treatment (salinity level) on the longitudinal caliber (L_C), transversal caliber (T_C) and L_C/T_C ratio for cv. Roma (○) and cv. Rio Grande (●).

9

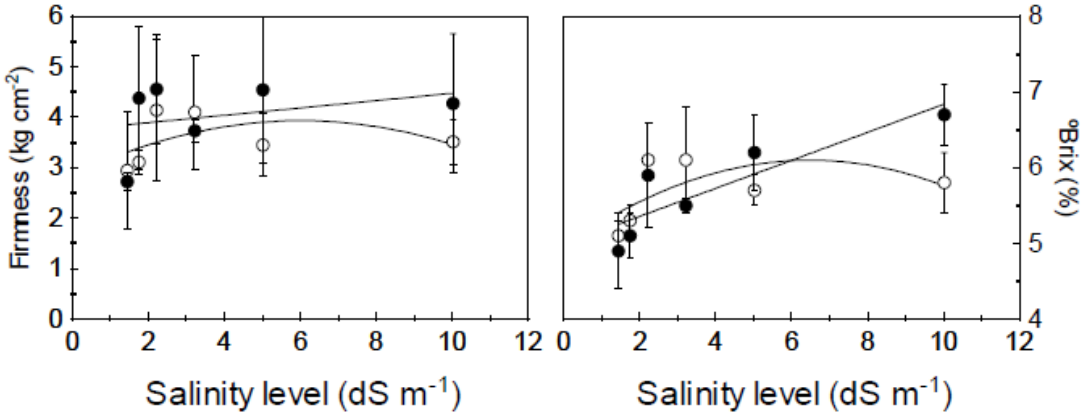


Figure 3. Effect of the treatment (salinity level) on the epidermis firmness and ºBrix for cv. Roma (○) and cv. Rio Grande (●).

3.3. Fruit quality in terms of the physiological disorder: blossom-end rot

The presence of the physiological disorder blossom-end rot depends on several factors including irradiation, temperature, water availability, soil physicochemical characterization, soil cationic balance, air humidity, etc. Due to reduced uptake of Ca^{2+} (Adams and Ho, 1992), blossom-end rot constitutes one of the main disadvantages of using saline conditions (Martinez *et al*., 1987). Thus, the site deficiency of Ca^{2+} in the distal placental tissue of the fruit begins with a slight browning symptom in the distal placental tissue, which progressively invades the pericarp (Cuartero and Fernández-Muñoz, 1999). Table 4 shows the effect of the studied factors on the tomato characterization with physiological disorder of blossom-end rot. The stress by high concentration of salts leads to fruit cell membrane deterioration with the subsequent reduction in epidermis firmness and liquid leakage. In the worst of cases, epidermis firmness reduction of approximately 40% compared to the marketable fruit has been obtained (T_3). Besides of the tissue necrosis and firmness reduction, the fruits affected by physiological disorder of blossom-end rot have inhibited growth and maturing more quickly (Cuartero and Fernández-Muñoz, 1999). Fruit caliber reductions (T_1-T_5) within the ranges of 32-41% and 16-27% for the longitudinal and transversal calibers, respectively, were observed in the cv. Roma compared to the marketable fruits. In this case, the control treatment presented fruit caliber reductions of 30 (for the longitudinal caliber) and 16% (for the transversal caliber), compared to the marketable fruits. Additionally, decreases of 24-38% in longitudinal caliber and 20-35% in transversal caliber were obtained in the case of cv. Rio Grande (compared to the marketable fruits at the same salinity level). For control treatment, declines of 19 (longitudinal caliber) and 39% (transversal caliber) were observed. As a rule of thumb, ºBrix increased with the salinity for fruits with disorder of blossom-end rot if compared to the marketable fruits.

Table 4. Effect of the cultivar, treatment and their interaction (CV x TREAT) on the fruit quality with physiological disorder of blossom-end rot.

Characteristics	Longitudinal caliber (mm)	Transversal caliber (mm)	L_C/T_C	Epidermis firmness (kg cm^{-2})	°Brix (%)
CULTIVAR	n.s.	*	*	n.s.	n.s.
Roma	39.68±3.98	32.41±3.57	1.23±0.09	2.96±0.53	6.1±0.4
Rio Grande	40.96±6.18	29.61±2.97	1.39±0.21	2.97±0.61	6.2±0.8
TREATMENT	**	*	n.s.	n.s.	*
LSD value	4.819	3.395	-	-	0.8342
T_0	45.93±3.13a	33.18±7.47a	1.42±0.39	2.66±0.52	5.2±0.2b
T_1	-	-	-	-	-
T_2	42.28±4.32ab	32.46±2.01a	1.30±0.06	3.10±0.90	6.4±0.4a
T_3	39.33±3.85bc	28.94±0.03bc	1.36±0.13	2.52±0.52	6.1±0.2a
T_4	35.18±0.02c	31.67±0.84ab	1.12±0.02	3.17±0.19	6.1±0.2a
T_5	36.11±2.89c	27.81±2.23c	1.30±0.00	3.06±0.60	6.8±0.6a
CV x TREAT	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.
LSD value	-	4.801	-	-	-
			cv. Roma		
T_0	43.72±2.29	38.46±5.35a	1.14±0.10	2.30±1.46	5.3±0.4
T_1	45.20±5.08	34.36±1.78	1.32±0.11	3.61±1.42	6.0±0.1
T_2	39.23±6.71	31.05±2.97bc	1.26±0.10	2.47±0.99	6.2±0.3
T_3	36.61±0.07	28.92±1.91cd	1.27±0.09	2.89±0.61	6.2±0.5
T_4	35.16±1.29	32.26±4.95bc	1.10±0.13	3.04±0.10	6.3±0.1
T_5	38.15±3.61	29.38±0.41bcd	1.30±0.10	3.48±0.83	6.3±0.5
			cv. Rio Grande		
T_0	48,15±2,76	27.90±1,81cd	1.70±0.03	3.03±0.45	5.1±0.1
T_1	-	-	-	-	-
T_2	45.34±2.76	33.88±1.81ab	1.35±0.03	3.74±0.49	6.7±0.0
T_3	42.06±8.25	28.97±0.39cd	1.45±0.30	2.16±0.48	5.9±0.1
T_4	35.19±2.20	31.08±0.16bc	1.13±0.06	3.30±2.23	6.0±1.1
T_5	34.06±2.19	26.23±0.89d	1.30±0.04	2.64±0.46	7.2±0.6
Coeff.Variat. (%)	7.58	6.89	9.81	31.82	8.51

* and ** significance for $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.01$, respectively; n.s. – not significant. Different lowercase letters indicate significant differences with $p \leq 0.05$, according to the LSD test. Coeff.Variat. – Coefficient of variation. T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.

3.4. Soil characterization

Figure 4 displays the soil matric potential at two depths (20 and 35 cm). The irrigation water volume for each treatment is also represented. As inferred from the figure, when the matric potential had a value below -70 centibars, the irrigation water volume increased from 480 m^3 ha^{-1} to a range of 640-800 m^3 ha^{-1}. Consequently, soil matric potential values increased of approximately -90 centibars to values of -59 (depth=35 cm) and -9 centibars (depth=20 cm). From this moment, the irrigation water volume was 400 m^3 ha^{-1}. Matric potential varied within the following ranges: -50-(-40) and -37-(-17) centibars to depths of 35 and 20 cm, respectively.

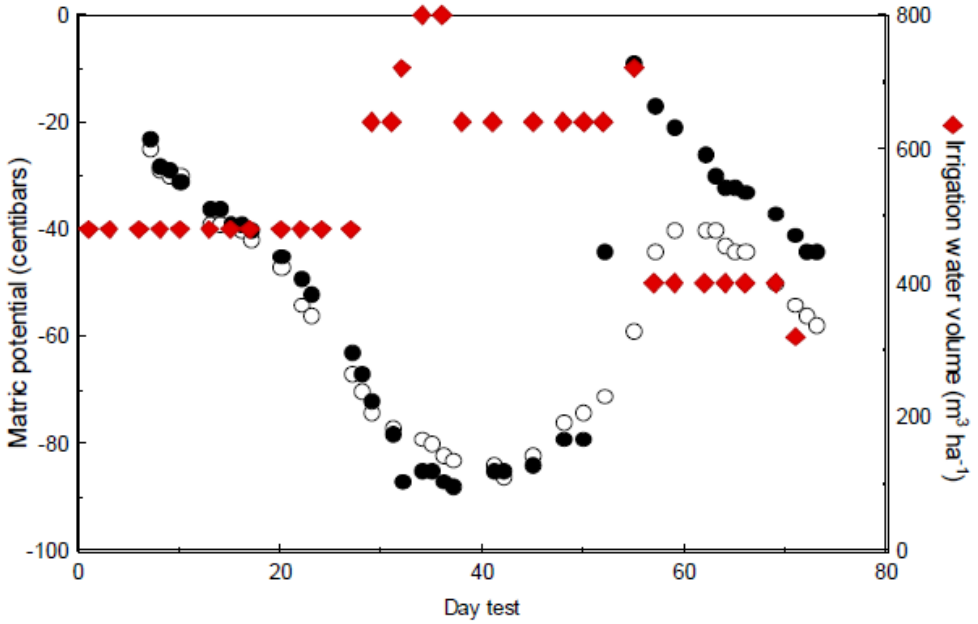


Figure 4. Soil matric potential at two depths: 20 cm (●) and 35 cm (○). Irrigation water volume for each treatment.

Soil characterization is shown in Table 5. The analyzed soil was found to be slightly alkaline with pH values in the proximity of 8.0. Broadly speaking, soil conductivity linearly increased with the salinity level of the irrigation water. Soil salinity increase was primarily due to the sodium and chloride accumulation (see Figure 5). Hence, sodium increments of 28, 39, 68, 66, and 85% were obtained for the irrigation waters with salinity levels of 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 dS m^{-1}, respectively. This condition may affect the soil structure in terms of soil clay dispersion, preventing the infiltration and reducing the permeability (Bauder *et al*., 2011). Additionally, sodium and chloride may have a toxic effect on plants (Glover, 2001). However, in this study, soil salinity level presented always a lower value than the soil maximum salinity tolerance for the tomato crops (Fipps, 2003; Maas and Hoffman, 1977), including the maximum irrigation water salinity treatment (T_5). Katerji *et al*. (1998) by using irrigation waters with salinity levels of 2.3 and 3.6 dS m^{-1} reported increases in the soil salinity in the ranges of 4.5-6.4 and 4.0-5.4 dS m^{-1}, respectively, for the loam and clay, compared to the control that presented a soil salinity of 0.8 dS m^{-1}.

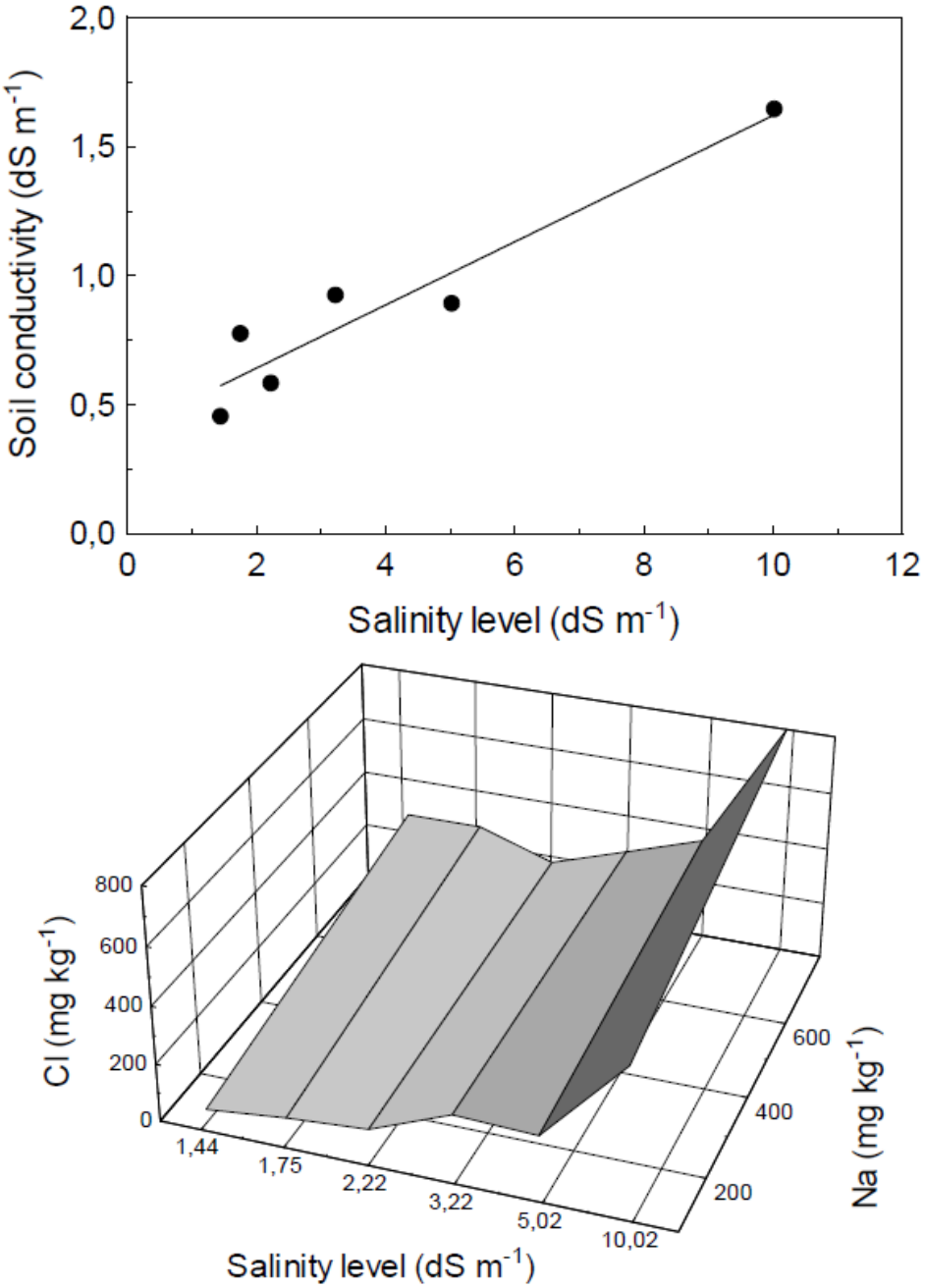


Figure 5. Conductivity, chloride and sodium contents on the soil at different salinity levels of the irrigation water.

In addition, fertirrigation with pretreated and diluted cheese whey wastewater (T_1-T_5) improved the phosphorus and total nitrogen levels of the soil, especially in T_4 and T_5 treatments. The exchange basis (Ca, Mg, K, Na) were also affected by the salinity level. A positive and linear increase of the Na exchange basis with irrigation water salinity level was experienced. Exchange basis of Ca, Mg and K showed maximum values for the salinity

level of 2.22 dS m^{-1}. Similar results were obtained for the exchange basis sum (EBS) and cationic exchange capacity (CEC).

The salinity level increase influenced the saturation degree of the exchange complex, with depletion of the calcium percentage (≤ 8%), and increase of magnesium (T_1-T_3) and potassium (T_1-T_5).

Table 5. Soil characterization after the irrigation with different saline waters.

Parameter	Expression of results	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
Phosphorus	P_2O_5 mg kg^{-1}	135	143	132	129	197	164
Potassium	K_2O mg kg^{-1}	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Magnesium	Mg mg kg^{-1}	>125	>125	>125	>125	>125	>125
Organic matter	%	1.28	1.35	1.4	1.35	1.2	1.35
Texture	-	Medium					
pH (H_20)	-	8.3	8	8.1	8.2	8.2	8.1
Lime need	$CaCO_3$ t ha^{-1}	0	0	0	0	0	0
Carbonates	$CaCO_3$ %	27	24	25	25	22	27
Active calcareous	$CaCO_3$ %	6.88	5.38	6.5	5.5	4.75	6.13
Total nitrogen	N %	0.101	0.102	0.102	0.096	0.105	0.115
C/N	-	7	8	8	8	7	7
Exchange basis							
Ca	me/100g	25.48	18.99	28.41	22.54	18.99	20.85
Mg	me/100g	1.6	1.42	1.97	1.67	1.11	1.2
K	me/100g	0.32	0.28	0.37	0.34	0.3	0.35
Na	me/100g	0.43	0.48	0.9	1.37	1.02	2.29
Exchange acidity	me/100g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
EBS	me/100g	27.83	21.17	31.66	25.92	21.42	24.69
CEC	me/100g	27.83	21.17	31.66	25.92	21.42	24.69
SDB	%	100	100	100	100	100	100
Saturation degree of the exchange complex with:							
Ca^{2+}	%	91.6	89.7	89.7	87	88.7	84.4
Mg^{2+}	%	5.7	6.7	6.2	6.4	5.2	4.9
K^+	%	1.1	1.3	1.2	1.3	1.4	1.4

EBS - Exchange basis sum. CEC - Cationic exchange capacity. SDB - Saturation degree in basis. T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.

4. Conclusion

Tomato irrigation with pretreated and diluted cheese whey wastewater can be an alternative for small and medium cheese producing factories. The process presents some beneficial effects on fruit quality. Thus, under controlled saline conditions, epidermis firmness and soluble solids content (monitored by ºBrix) are improved if compared to control runs. Salinity levels between 1.75 and 10.02 dS m^{-1} had no significant effect in fruit caliber. Thus, this study presents a new vision on the marketable tomato production at salinity conditions through the reuse of pretreated and diluted wastewater from the cheese industry. Additionally, soluble solids increment creates an economic benefit towards the consumers, once sweet fresh tomato demand is increasingly more pronounced.

The main drawback of the proposed alternative is the soil salinity increase. However, under the conditions used in this study, the soil presented lower salinity values than the maximum values tolerated by tomato crops (2.5 dS m^{-1}). The soil salinity increase was mainly due to the sodium and chloride accumulation.

Acknowledgments
The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* (grant SFRH/BD/47559/2008), Portugal under the QREN–POPH with co-participation of the *Fundo Social Europeu* and national funds. The financial support of the Laboratory of Water Quality Control (IPBeja - Portugal) and cheese whey wastewater from *Queijaria Guilherme* are also acknowledged.

References

Adams, P., Ho, L.C., 1992. The susceptibility of modern tomato cultivars to blossom-end rot in relation to salinity. J. Hortic. Sci. 67 (6), 827–839.

Alian, A., Altman, A., Heuer, B., 2000. Genotypic difference in salinity and water stress tolerance of fresh market tomato cultivars. Plant Sci. 152 (1), 59–65.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 20th Ed. Washington DC, USA.

Bauder, T.A., Waskom, R.M., Sutherland, P.L., Davis, J.G., 5/11. Irrigation Water Quality Criteria. Colorado State University Extension no. 0.506. (http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00506.html) – accessed in 07-10-2011.

Casal, E., Montilla, A., Moreno, F.J., Olano, A., Corzo, N., 2006. Use of chitosan for Selective removal of b-Lactoglobulin from whey. J. Dairy Sci. 89 (5), 1384–1389.

Cuartero, J., Fernández-Muñoz, R., 1999. Tomato and salinity. Sci. Hortic.-Amsterdam 78 (1-4), 83–125.

De Pascale, S., Maggio, A., Fogliano, V., Ambrosino, P., Ritieni, A., 2001. Irrigation with saline water improves carotenoids content and antioxidant activity of tomato. J. Hortic. Sci. Biotech. 76 (4), 447–453.

Fipps, G., 2003. Irrigation Water Quality Standards and Salinity Management Strategies. Texas Cooperative Extension. College Station, TX. Publication Number B-1667.

Gao, Z., Sagi, M., Lips, S.H., 1998. Carbohydrate metabolism in leaves and assimilate partitioning in fruits of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) as affected by salinity. Plant Sci. 135 (2), 149–159.

Glover, C.R., 2001. Irrigation water classification systems. Guide A-116. Las Cruces, NM: New México State University, Cooperative Extension Service. (http://mansvu.mans.edu.eg/sites/recalsite/pdf%20course/37/a-116.pdf) – accessed in 27-05-09.

Janson, H.V., Lewis, M.J., 1994. Electrochemical coagulation of whey protein. Int. J. Dairy Technol. 47 (3), 87–90.

Katerji, N., Hoorn, J.W.V., Hamdy, A., Mastrorilli, M., 1998. Response of tomatoes, a crop of indeterminate growth, to soil salinity. Agric. Water Manage. 38 (1), 59–68.

Latef, A.A.H.A., Chaoxing, H., 2011. Effect of arbuscular mycorrhizal fungi on growth, mineral nutrition, antioxidant enzymes activity and fruit yield of tomato grown under salinity stress. Sci. Hortic.-Amsterdam 127 (3), 228–233.

Lee, H., Song, M., Yu, Y., Hwang, S., 2003. Production of Ganoderma lucidum mycelium using cheese whey as an alternative substrate: response surface analysis and biokinetics. Biochem. Eng. J. 15 (2), 93–99.

Maas, E.V., Hoffman, G.J., 1977. Crop salt tolerance - current assessment. J. Irr. Drain. Div.-ASCE 103 (2), 115–134.

Maggio, A., De Pascale, S., Angelino, G., Ruggiero, C., Barbieri, G., 2004. Physiological response of tomato to saline irrigation in long-term salinized soils. Eur. J. Agron. 21 (2), 149–159.

Maggio, A., Raimondi, G., Martino, A., De Pascale, S., 2007. Salt stress response in tomato beyond the salinity tolerance threshold. Environ. Exp. Bot. 59 (3), 276–282.

Martinez, V., Cerda, A., Fernandez, F.G., 1987. Salt tolerance of four tomato hybrids. Plant Soil 97 (2), 233–241.

Mohammad, M., Shibli, R., Ajlouni, M., Nimri, L., 1998. Tomato Root and Shoot Responses to Salt Stress under Different levels of Phosphorus Nutrition. J. Plant Nutr. 21(8), 1667–1680.

Mukhopadhyay, R., Talukdar, D., Chatterjee, B.P., Guha, A.K., 2003. Whey processing with chitosan and isolation of lactose. Process Biochem. 39 (3), 381–385.

Pérez-Alfocea, F., Estan, M.T., Cruz, A.S., Bolarin, M.C., 1993. Effects of salinity on nitrate, total nitrogen, soluble protein and free amino acid levels in tomato plants. J. Hortic. Sci. 68 (6), 1021–1027.

Romero-Aranda, R., Soria, T., Cuartero, J., 2001. Tomato plant-water uptake and plant-water relationships under saline growth conditions. Plant Sci. 160 (2), 265–272.

Sakamoto, Y., Watanabe, S., Nakashima, T., Okano, K., 1999. Effects of salinity at two ripening stages on the fruit quality of single-truss tomato grown in hydroponics. J. Hortic. Sci. Biotech. 74 (6), 690–693.

Santa-Cruz, A., Martinez-Rodriguez, M.M., Perez-Alfocea, F., Romero-Aranda, R., Bolarin, M.C., 2002. The rootstock effect on the tomato salinity response depends on the shoot genotype. Plant Sci. 162 (5), 825–831.

Sato, S., Sakaguchi, S., Furukawa, H., Ikeda, H., 2006. Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (*Lycopersicon esculentum Mill.*). Sci. Hortic.-Amsterdam 109 (3), 248–253.

Shao-wei, L., Tian-lai, L., Jing, J., 2010. Full Length Research Paper: Effects of tomato fruit under Na^+ -salt and Cl^- -salt stresses on sucrose metabolism. Afr. J. Agric. Res. 5(16), 2227–2231.

Sternberg, M., Chiang, J.P., Eberts, N.J., 1975. Cheese whey proteins isolated with polyacrylic acid. J. Dairy Sci. 59 (6), 1042–1050.

Suárez, E., Lobo, A., Álvarez, S., Riera, F.A., Álvarez, R., 2006. Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale. Desalination 198 (1-3), 274–281.

Tuna, A.L., Kaya, C., Ashraf, M., Altunlu, H., Yokas, I., Yagmur, B., 2007. The effects of calcium sulphate on growth, membrane stability and nutrient uptake of tomato plants grown under salt stress. Environ. Exp. Bot. 59 (2), 173–178.

Varennes, A., 2003. Produtividade dos Solos e Ambiente. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.

Wu, M., Kubota, C., 2008. Effects of high electrical conductivity of nutrient solution and its application timing on lycopene, chlorophyll and sugar concentrations of hydroponic tomatoes during ripening. Sci. Hortic.-Amsterdam 116 (2), 122–129.

Yurtseven, E., Kesmez, G.D., Ünlükara, A., 2005. The effects of water salinity and potassium levels on yield, fruit quality and water consumption of a native central Anatolian tomato species (*Lycopersicon esculantum*). Agric. Water Manage.78 (1-2), 128–135.

Zribi, L., Fatma, G., Fatma, R., Salwa R., Hassan, N., Néjib, R.M., 2009. Application of chlorophyll fluorescence for the diagnosis of salt stress in tomato "*Solanum lycopersicum*" (variety Rio Grande). Sci. Hortic.-Amsterdam 120 (3), 367–372.

Zushi, K., Matsuzoe, N., 2009. Seasonal and cultivar differences in salt-induced changes in antioxidant system in tomato. Sci. Hortic.-Amsterdam 120 (2), 181–187.

4.5.2. Crescimento e desenvolvimento de plantas de tomate: avaliação biométrica e efeitos nas folhas, caules e raízes

ARTIGO 8. *Growth and development of tomato plants Lycopersicon Esculentum Mill. under different saline conditions by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater*

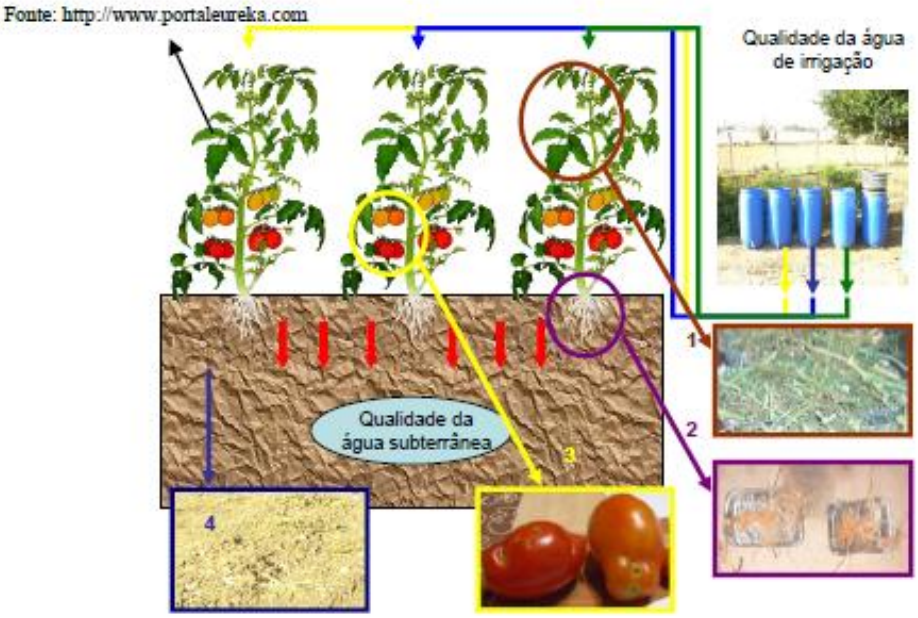
COMUNICAÇÃO 10. *Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na caracterização química das folhas de tomate (Lycopersicum Esculentum Mill.) em diferentes níveis de salinidade*

COMUNICAÇÃO 11. *Comportamento da raiz de plantas de tomate Lycopersicon Esculentum Mill. expostas a diferentes condições de salinidade*

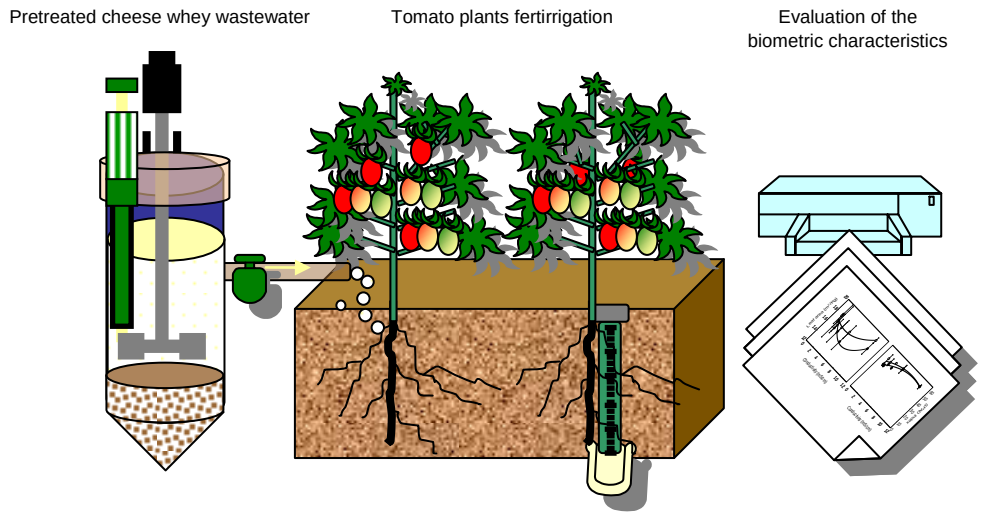
ARTIGO 9. *Pretreated cheese whey wastewater management by agricultural reuse: Chemical characterization and response of tomato plants Lycopersicon Esculentum Mill. under salinity conditions*

4.5.2.1. Resumo

A qualidade da água de irrigação pode afetar severamente o crescimento e desenvolvimento das plantas, quando expostas a condições adversas. Estas perturbações podem ser avaliadas por sintomas de deficiência/toxicidade, designadamente, na avaliação biométrica (peso fresco e seco, diâmetro e comprimento do caule, comprimento da raiz, etc.) e na caracterização química das folhas, caules e raízes das plantas.



Desta forma, este estudo iniciou-se com a avaliação biométrica das plantas de tomate (***Artigo 8***). O nível de salinidade da ARIQ pré-tratada não teve efeito significativo no peso fresco/seco das folhas/caules/raízes, na área foliar específica, na área do folheto, no número de ramificações de 1ª ordem/planta, no diâmetro do caule, no comprimento do caule, no número de nós/caule e no comprimento da raiz primária. Contudo, apresentou efeito significativo positivo no índice SPAD, com incremento de 21% para o nível de salinidade de 5,02 e 10,02 dS m^{-1} para a cv. Rio Grande, comparativamente ao ensaio testemunha.



A caracterização química das folhas (***Comunicação 10***) constitui um dos indicadores mais importantes do comportamento da planta em condições de salinidade. Assim, o nível de salinidade afetou significativamente os teores foliares de sódio, fósforo, azoto e magnésio, enquanto a interação cultivar x tratamento (nível de salinidade) afetou significativamente os teores foliares de sódio, azoto e magnésio. Adicionalmente, o sódio e a relação Na/Ca aumentaram linearmente para os seguintes fatores de estudo: nível de salinidade e interação cultivar x tratamento (nível de salinidade). A acumulação de sódio nas folhas de plantas de tomate, em condições de salinidade, constitui um efeito frequentemente encontrado. Este efeito contribui para manter a diferença de potencial de água entre as folhas e o solo, condição necessária para a obtenção de água pelas plantas a partir da solução salina. Apesar do elevado teor de cloreto nas ARIQ pré-tratadas e diluídas, o teor de azoto pode levar à menor absorção ou rejeição do ião cloreto, devido à alteração da composição catiónica da membrana radicular, principalmente na composição lipídica (ver Figura 49, B). Desta forma, obteve-se uma redução de 28,6% na relação Cl/N no nível de salinidade de 10,02 dS m^{-1}.

A resposta da produção, da qualidade do fruto e da parte área da planta em condições de salinidade tem sido amplamente estuda. Porém, a resposta do sistema radicular em condições de salinidade tem sido alvo de poucos estudos. Na ***Comunicação 11*** estudou-se o efeito da reutilização da ARIQ pré-tratada e diluída na caracterização química da raiz das plantas de tomate após exposição prolongada de 72 dias. Assim, o nível de salinidade apresentou efeito significativo no teor de matéria orgânica, azoto, potássio, cloreto, fósforo e sódio. Neste último caso, o aumento máximo radicular foi de 40,6 e 33,3% para a cv. Roma e cv. Rio Grande, respetivamente.

O estudo exaustivo da caracterização química (matéria orgânica, Na, K, P, Cl, N, Ca e Mg), assim como, dos principais rácios indicadores (Ca/Mg, Na/Ca, Na/K e Cl/N) das diferentes partes vegetativas: folhas, caules e raízes foi realizado no ***Artigo 9***. O teor de sódio apresentou aumento linear com o nível de salinidade, para as duas cultivares estudadas, nas folhas e caules. Resultados semelhantes foram obtidos no teor de potássio foliar. A cv. Rio Grande parece apresentar mecanismos que minimizam a acumulação foliar de sódio. Este efeito pode resultar da maior capacidade de absorção de Ca e K (ver Figura 49, A). Desta forma, as concentrações de K e Ca foram aproximadamente 4 e 13 vezes a concentração de sódio no nível de salinidade de 10,02 dS m^{-1}. No caso da cv. Roma, as concentrações de K e Ca foram de apenas 2,0 e 9,6 vezes a concentração de sódio. Consequentemente, os rácios Na/Ca e Na/K apresentaram menores valores na cv. Rio Grande.

A raiz da cv. Rio Grande apresentou um valor mínimo de matéria orgânica de 80,1% quando as plantas foram expostas ao nível de salinidade máximo (10,02 dS m^{-1}). Adicionalmente, os teores de K, Cl, N, Ca e Mg foram máximos no nível de salinidade de 10,02 dS m^{-1} para a cv. Rio Grande, com aumento de aproximadamente 12, 12, 32, 10 e 24%, respetivamente. No que diz respeito à cv. Roma foram encontrados teores radiculares máximos de Cl e N no nível de salinidade de 3,22 dS m^{-1}. O rácio Na/Ca apresentou uma relação linear e positiva com o nível de salinidade para as duas cultivares nos tecidos das folhas e caules.

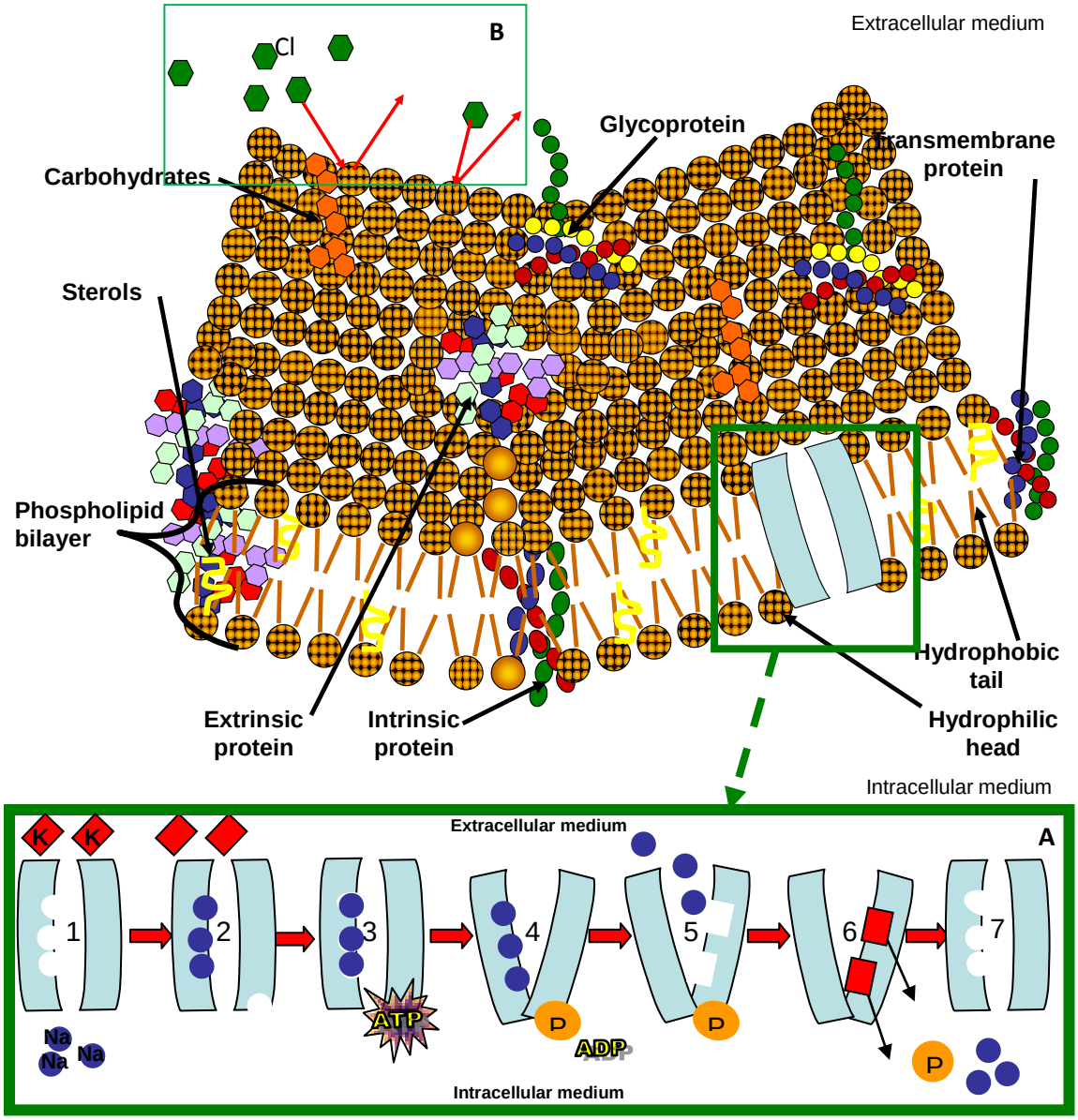


Figura 49. A – Fenómeno de competição entre os iões Na e K que partilham o mesmo sistema de transporte na superfície da raiz. *1 – Bomba sódio-potássio com as subunidades α e β. 2 – Três iões de sódio são capturados a partir do meio intracelular e ocorre a transformação da subunidade β que cria um sítio ativo para a ligação de ATP (adenosina trifosfato). 3 – Um grupo fosfato da molécula de ATP liga-se ao sítio ativo da subunidade β. 4 – A molécula de ATP sofre hidrólise com formação de uma molécula de ADP (adenosina difosfato) e um grupo fosfato que permanece ligado à subunidade β. 5 – Libertação dos três iões sódio para o meio extracelular. A configuração da bomba tem uma grande afinidade pelos iões potássio. 6 – Transporte de dois iões potássio do meio extracelular para o meio intracelular e libertação do grupo fosfato. 7 – A proteína regressa à sua configuração original e um novo ciclo pode ser iniciado.* ***B – Rejeição do ião cloreto através da composição catiónica da membrana da raiz (composição lipídica).***

2033 © IWA Publishing 2013 Water Science & Technology | 67.9 | 2013

Growth and development of tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.* under different saline conditions by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater

Ana R. Prazeres, Fátima Carvalho, Javier Rivas, Manuel Patanita and Jóse Dôres

ABSTRACT

Pretreated cheese whey wastewater (CWW) has been used at different salinity levels: 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 dS m^{-1} and compared with fresh water (1.44 dS m^{-1}). Two cultivars (cv.) of the tomato plant *Lycopersicon Esculentum Mill.* (Roma and Rio Grande) were exposed to saline conditions for 72 days. Salinity level (treatment) had no significant effects on the fresh weight and dry matter of the leaves, stems and roots. Similar results were found when specific leaf area, leaflet area, ramifications number of 1st order/plant, stem diameter and length, nodes number/stem and primary root length were considered. Conversely, the salinity level significantly influenced the Soil Plant Analysis Development (SPAD) index and the distance between nodes in the plant stem. In the first case, an increase of 21% was obtained in the salinity levels of 5.02 and 10.02 dS m^{-1} for cv. Rio Grande, compared with the control run. The results showed that the pretreated CWW can be a source of nutrients for tomato plants, with reduced effects on growth and development.

Key words | agricultural reuse, cheese whey wastewater, leaf area, salinity level, SPAD index, tomato plant

Ana R. Prazeres (corresponding author)
Fátima Carvalho
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas,
Escola Superior Agrária de Beja,
Instituto Politécnico de Beja,
Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902,
Beja,
Portugal
E-mail: *ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com*

Ana R. Prazeres
Javier Rivas
Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura,
Avenida de Elvas S/N, 06071, Badajoz,
Spain

Manuel Patanita
Jóse Dôres
Departamento de Biociências,
Escola Superior Agrária de Beja,
Instituto Politécnico de Beja,
Rua de Pedro Soares,
Apartado 158-7801-902, Beja,
Portugal

INTRODUCTION

Due to the generated volume and organic/nutritional composition, cheese whey wastewater (CWW) has an important role in the negative environmental impact of dairy effluents. Organic/nutritional load is responsible for oxygen depletion leading to eutrophication of the natural aquatic receptors. These negative effects occur when CWW disposal is not conducted in a controlled way. Additionally, CWW characterization varies considerably. In this context, the organic load ranges from approximately 0.8 to 77 kg m^{-3} and 0.6 to 16 kg m^{-3} for chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD), respectively.

The acid pH and high salinity level are other important characteristics (Prazeres *et al.* 2012). In the latter case, sodium (0.9–1.7 kg m^{-3}) and chloride (2.1–2.8 kg m^{-3}) are the main cause of the salinity values. Thus, biological and chemical treatments, valorization technologies and agricultural reuse have emerged as promising management mechanisms. Agricultural reuse after chemical precipitation has been the technology selected in this work. In the chemical precipitation step, an effluent with low content in fats and suspended solids but rich in nutrients is generated. Physicochemical pretreatment also avoids the damage of pumps or equipment downstream (Rivas *et al.* 2011). This pretreated wastewater has a high salinity level that permits its use in plant irrigation with moderate to high salinity tolerance. Several studies have been conducted to report the effect of salinity on the production and quality of tomatoes (Petersen *et al.* 1998; Sato *et al.* 2006). However, the use of pretreated wastewater containing intrinsic characteristics of salinity is scarce.

Use of non-conventional water resources for agricultural purposes has been the target of several research studies (Hancock 1999; Al-Lahham *et al.* 2007). The background

doi: 10.2166/wst.2013.085

of unconventional resource application is very extensive; usually it is in response to the growing need for water, and it reduces the pollution and effluent treatment costs. However, irrigation water quality can severely affect the growth and development of the plant. These perturbations can be evaluated by symptoms of deficiency/toxicity, namely, fresh and dry weight, stem diameter and length, root length, leaf area, etc.

Thus, in this work the growth and development of the tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.* (cv. Roma and cv. Rio Grande) under five different salinity conditions by fertirrigation with pretreated CWW were investigated. The biometric response of the different vegetative parts (leaves, stems and roots) of the tomato plants was assessed.

METHODS

Raw and pretreated cheese whey wastewater

Raw CWW was collected from a small 'Serpa Cheese industry' located in the south of Portugal. Prior to its use as irrigation water, basic precipitation was applied to raw CWW at the optimal operating conditions. Fats and suspended solids were mainly removed. Pretreated CWW (Table 1) still presents a high organic load (approximately 8 kg m^{-3} of BOD and 10 kg m^{-3} of COD) with a biodegradability index of approximately 0.82. The principal drawback of the pretreated CWW is the salinity level, monitored by the average electrical conductivity (15 dS m^{-1}) and total dissolved solids (TDS) (13 kg m^{-3}). The high salinity is, principally, due to the sodium content, followed by chloride and potassium contents. Magnesium hardness is responsible for 64.3% of the total hardness. Additionally, pretreated CWW is rich in nutrients, such as phosphorus and Kjeldahl nitrogen. Analytical procedures can be found elsewhere (APHA 1998; Rivas *et al.* 2010).

Experimental design

Pretreated CWW was diluted with fresh water (1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2) obtaining five salinity levels ($T_1 = 1.75$, $T_2 = 2.22$, $T_3 = 3.22$, $T_4 = 5.02$ and $T_5 = 10.02$ dS m^{-1}). Table 1 presents the main characteristics of the irrigation waters. Fresh water was used as control (T_0) and is poor in organic matter, hardly biodegradable and with low nutrient content, such as phosphorus, nitrogen and potassium.

Agronomy

Field experiments were conducted at the Experimental Center of the Escola Superior Agrária de Beja, Portugal (38°01′37.28″N and 7°52′10.75″W; altitude of 240 m). Tomato plants of two cultivars (cv.) *Lycopersicon Esculentum Mill.* (cv. Roma and cv. Rio Grande) were transplanted with a distance of 0.20 and 1 m in the line and between lines, respectively. The experimental design was bifactorial. Four tomato producing plants for each cultivar and treatment were analyzed after an exposure time of 72 days. The experiment was installed in a soil with medium texture, scarcely salty and alkaline with conductivity = 0.455 dS m^{-1} and pH = 8.3. Additionally, this soil is poor in organic matter (1.28%) and presents the following nutrient contents (mg kg^{-1}): phosphorus (135), potassium (>200), magnesium (>125), sodium (77) and chloride (266.3).

Monitoring the environmental conditions

The experimental area is influenced by the Mediterranean climate, characterized by soft winters and hot and long summers, with frequent and long-lasting periods of drought. The environmental conditions of the experiment were collected from the meteorological station of the Quinta da Saúde, in the city of Beja (COTR-Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio). The minimum and maximum temperature during the experiment ranged from 5.80 to 21.24 °C (13.92 ± 3.30) and 19.70 to 39.34 °C (31.32 ± 5.06), respectively (values in brackets are average ± standard deviation). Reference evapotranspiration exhibited an average value of 6.1 ± 1.1 mm (2.4–8.0 mm). Precipitation had an average value of 0.16 mm and a range of 0–8.50 mm.

Analyzed characteristics

The stem diameter was determined using a digital paquimeter Quantum-Maschinen. Leaf area was determined by a Li-COR® Biosciences LI-3100C apparatus. The SPAD (Soil Plant Analysis Development) index was monitored by a SPAD Minolta 502 chlorophyll-meter. Dry matter was determined by the gravimetric method after drying in an oven with forced ventilation at 65–70 °C, until constant weight (Varennes 2003).

Statistical analysis

The results were treated by using the statistical program MSTAT-C. The Least Significant Difference (LSD) test for

Table 1 | Physicochemical characterization of the pretreated CWW and irrigation waters. Results after four different collections. Parameters are expressed in ppm

Parameters	Pretreated CWW	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
COD	7,931–12,660	17–43	100–240	293–547	666–1,299	1,533–2,565	3,931–7,197
BOD_5	6,100–10,900	2–4	80–200	200–440	600–950	1,200–2,500	3,300–6,900
BOD_5/COD[a]	0.74–0.91	0.09–0.12	0.78–0.84	0.68–0.81	0.73–0.90	0.78–0.97	0.84–0.96
Turbidity[b]	7.7–244.7	1.0–2.7	9.2–15.2	17.1–21.7	19.3–32.8	23.6–55.9	31.5–125.4
pH	7.05–8.02	7.27–7.50	7.31–7.89	6.99–7.69	7.11–7.61	6.98–7.57	6.83–7.91
Temperature[c]	20.0–27.1	25.3–26.2	22.3–27.7	22.1–28.2	22.1–28.0	21.9–27.8	21.9–27.7
Conductivity[d]	12.23–16.24	1.40–1.47	1.73–1.79	2.08–2.33	3.03–3.40	4.65–5.42	9.18–11.08
Redox potential[e]	−314.5–(−97.9)	188.9–235.3	55.7–217.5	−105.4–198.4	−257.1–163.9	−290.3–118.6	−268.4–(−79.4)
TS	12,324–16,868	816–850	874–952	1,126–1,304	1,682–2,208	2,828–4,082	6,238–9,230
TVS	3,086–6,274	312–312	252–286	320–442	398–842	772–1,686	1,630–3,822
TSS	160–440	84–152	68–96	36–176	164–236	248–304	172–276
VSS	112–336	16–28	92–120	28–196	136–188	208–252	148–260
Na	3,255.2–3,553.9	88.1–106.5	139.3–160.4	200.8–232.4	359.4–510.5	615.9–932.2	1,381.6–2,110.8
K	221.6–403.7	9.4–11.3	11.3–16.4	18.7–38.4	29.6–65.0	49.3–104.4	108.3–231.4
P	39.9–57.3	–	–	–	–	–	3.8–18.3
Cl	1,922.0–2,945.9	237.1–237.1	255.1–280.2	294.6–323.3	391.6–485.0	564.0–797.6	1,077.8–1,706.5
N	224.9–333.9	1.3–5.2	5.2–11.3	9.7–28.7	23.6–42.1	46.6–90.7	118.1–186.9
CH	61.7–138.8	185.1–185.1	123.4–138.8	115.7–138.8	115.7–123.4	123.4–246.8	92.5–123.4
Ca	24.7–55.5	74.0–74.0	49.4–55.5	46.3–55.5	46.3–49.4	49.4–98.7	37.0–49.4
MH	154.2–208.2	161.9–181.2	169.6–208.2	131.1–154.2	146.5–223.6	123.4–215.9	138.8–262.2
Mg	37.6–50.8	39.5–44.2	41.4–50.8	32.0–37.6	35.7–54.6	30.1–52.7	33.9–64.0
TH	231.3–347.0	347.0–366.3	308.5–347.0	269.9–269.9	269.9–347.0	269.9–462.7	231.3–385.6
Ca/Mg[a]	0.6–1.1	1.7–1.9	1.1–1.3	1.2–1.7	0.9–1.4	1.4–2.5	0.7–1.1
CH/MH[a]	0.4–0.7	1.0–1.1	0.7–0.8	0.8–1.1	0.6–0.8	0.8–1.5	0.4–0.7

[a]Adimensional.
[b](NTU).
[c](°C).
[d](dS m^{-1}).
[e](mV).
T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively.
CWW – Cheese whey wastewater, COD – Chemical oxygen demand, BOD – Biological oxygen demand, TS – Total solids, TVS – Total volatile solids, TSS – Total suspended solids, VSS – Volatile suspended solids, CH – Calcium hardness ($CaCO_3$), MH – Magnesium hardness ($CaCO_3$), TH – Total hardness ($CaCO_3$).

a confidence range of 95% was applied for the differences among the means.

RESULTS AND DISCUSSION

Plant fresh weight and dry matter: leaves, stems and roots

The effect of the pretreated CWW reuse on the plant fresh weight is shown in Table 2. No significant differences were found in the plant fresh weight. Salinity can severely affect the dry matter content of different vegetative parts of the plant. The tomato cultivars' response to salinity has been quite diversified. Reductions in the dry matter of 61% in leaves, 40% in stems and 44% in roots have been reported when a solution of 200 mM in NaCl was used as irrigation water (Zribi *et al.* 2009). Conversely, a root dry matter increase of about 40% was reported by Maggio *et al.* (2007) when a tomato exposition to a solution of 13.2 dS m^{-1} conductivity was accomplished. Dry matter reduction results from the osmotic effect and toxicity of certain ions, like sodium and chloride (Hajiboland *et al.* 2010).

Thus, in this work the effect of the pretreated CWW reuse on the tissues' dry matter was analyzed (Table 3). From the experimental data obtained, it is inferred that the cultivar effect was statistically significant for the dry matter content of the leaves for the test day after the

Table 2 | Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the fresh weights of the tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Characteristics	Total g plant^{-1}	Leaves g plant^{-1}	Stems g plant^{-1}	Roots g plant^{-1}
CULTIVAR	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
cv. Roma	397.76 ± 36.50	177.68 ± 38.77	213.38 ± 13.78	6.70 ± 1.38
cv. Rio Grande	345.45 ± 72.72	158.85 ± 53.70	180.09 ± 34.27	6.51 ± 1.07
TREATMENT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
T_0	312.56 ± 128.92	120.49 ± 56.98	185.13 ± 69.61	6.95 ± 2.33
T_1	360.34 ± 37.53	173.63 ± 11.81	181.44 ± 49.69	5.28 ± 0.35
T_2	435.84 ± 16.39	219.39 ± 28.44	208.71 ± 12.04	7.74 ± 0.02
T_3	399.95 ± 67.99	210.46 ± 49.52	183.16 ± 17.84	6.33 ± 0.64
T_4	373.38 ± 10.15	150.38 ± 10.50	216.01 ± 0.05	6.99 ± 0.30
T_5	347.59 ± 6.28	135.24 ± 3.13	205.98 ± 7.88	6.38 ± 1.52
CV × TREAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
cv. Roma				
T_0	403.73 ± 211.53	160.78 ± 71.24	234.35 ± 140.64	8.60 ± 0.35
T_1	386.88 ± 115.36	165.28 ± 73.36	216.58 ± 41.61	5.03 ± 0.39
T_2	424.25 ± 114.34	199.28 ± 79.37	217.23 ± 33.69	7.75 ± 1.27
T_3	448.03 ± 125.33	245.48 ± 71.95	195.78 ± 51.30	6.78 ± 2.09
T_4	380.55 ± 133.93	157.80 ± 55.15	215.98 ± 79.23	6.78 ± 0.46
T_5	343.15 ± 88.53	137.45 ± 44.69	200.40 ± 42.99	5.30 ± 0.85
cv. Rio Grande				
T_0	221.40 ± 132.16	80.20 ± 73.19	135.90 ± 58.27	5.30 ± 0.71
T_1	333.80 ± 180.03	181.98 ± 100.52	146.30 ± 79.41	5.53 ± 0.11
T_2	447.43 ± 298.58	239.50 ± 142.34	200.20 ± 152.74	7.73 ± 3.50
T_3	351.88 ± 26.34	175.45 ± 22.20	170.55 ± 5.73	5.88 ± 1.59
T_4	366.20 ± 22.20	142.95 ± 10.47	216.05 ± 11.81	7.20 ± 0.07
T_5	352.03 ± 40.48	133.03 ± 4.99	211.55 ± 37.76	7.45 ± 2.26
Coeff. Variat. (%)	37.65	42.33	36.30	22.52

n.s. – not significant, Coeff. Variat. – Coefficient of variation.

Table 3 | Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the dry matter, leaf area and SPAD index of the tomato plant *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Characteristics	Leaf dry matter (TDABSI = 35 days) %	Leaf dry matter (TDABSI = 72 days) %	Stem dry matter %	Root dry matter %	Specific leaf area $m^2\ kg^{-1}$ of dry matter	Leaflet area cm^2 leaflet^{-1}	SPAD index –
CULTIVAR	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	*	*
cv. Roma	17.3 ± 0.9	25.1 ± 3.0	16.4 ± 1.8	83.4 ± 2.7	17.258 ± 0.904	8.774 ± 1.821	51.5 ± 4.7
cv. Rio Grande	17.6 ± 1.7	25.6 ± 3.5	17.7 ± 0.9	81.7 ± 5.4	16.551 ± 1.074	7.419 ± 1.192	48.1 ± 5.5
TREATMENT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**
LSD value	–	–	–	–	–	–	4.873
T_0	18.0 ± 0.5	26.6 ± 0.7	19.1 ± 1.2	82.4 ± 3.8	17.930 ± 0.198	8.290 ± 0.514	47.3 ± 6.0bc
T_1	16.0 ± 0.9	23.8 ± 3.2	17.4 ± 2.0	83.6 ± 0.9	16.917 ± 0.180	8.488 ± 0.727	42.4 ± 0.7c
T_2	17.8 ± 0.3	21.3 ± 0.3	17.0 ± 2.1	77.9 ± 5.1	16.179 ± 0.370	7.667 ± 1.296	48.9 ± 1.8b
T_3	16.8 ± 0.8	24.6 ± 4.8	16.7 ± 0.5	84.2 ± 1.4	16.299 ± 0.514	7.141 ± 0.717	50.2 ± 5.2ab
T_4	19.1 ± 1.6	28.1 ± 1.7	16.1 ± 0.5	85.8 ± 0.4	16.079 ± 1.336	7.073 ± 2.252	55.1 ± 0.5a
T_5	16.9 ± 1.4	28.0 ± 0.3	16.1 ± 1.4	81.1 ± 8.5	18.023 ± 1.157	9.920 ± 3.134	54.8 ± 0.2a
CV × TREAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
LSD value	–	–	–	–	–	–	–
Coeff. Variat. (%)	8.76	22.07	18.19	5.04	9.18	17.29	6.29

* and ** significance for $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.01$, respectively; n.s. – not significant. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test. Coeff. Variat. – Coefficient of variation. TDABSI – Test day after the beginning of the saline irrigation.

beginning of the saline irrigation (TDABSI) 72 ($p \leq 0.05$). The leaf dry matter according to the irrigation water salinity was monitored 35 days after the beginning of the saline irrigation and at the end of the experiment (72 days) (Figure 1, top). It was found that the exposure time to salts affects the dry matter of the leaves. Thus, a longer exposure to the salt content leads to solutes accumulation in the leaves, and consequently increases the dry matter in the tissues. In the treatment with conductivity level of 10.02 dS m^{-1} increments of 43.6 and 35.6% were obtained for cv. Roma and cv. Rio Grande, respectively, when exposed to a period of 72 days compared to 35 days exposure. Additionally, the dry matter of the stems and roots is also depicted in Figure 1 (bottom) for both cultivars.

Leaf area and SPAD index

The effect of the pretreated CWW reuse on the leaf area and SPAD index is presented in Table 3. From the experimental data obtained, the cultivar effect was statistically significant for the leaflet area and SPAD index ($p \leq 0.05$). The salinity level (treatment) significantly influenced the SPAD index ($p \leq 0.01$). The relationships of the leaf area and the SPAD index with the salinity level are displayed in Figure 2, for both cultivars. The expansion rate reduction of leaf surface is the immediate response of the plants to salt stress (Wang & Nil 2000). This effect influences the carbon assimilation with the consequent reduction in photosynthetic rate (Munns 1993). However, this reduction can be presented as a strategy mechanism to increase the solute content in leaves (Fernandes *et al.* 2003) by keeping the osmotic potential in the dual system plant – soil. In the work carried out by Gao *et al.* (1998) leaf area reductions of about 41 and 66% were experienced when the tomato plants were exposed to saline conditions of 50 and 100 mM NaCl, respectively.

The irrigation with saline water containing high nitrogen concentration can lead to the development of leaves with a more intense green color due to an increase in chlorophyll content. The SPAD index, closely related to the chlorophyll content in the plant leaf, was significantly increased in saline wastewater treatments T_3, T_4 and T_5, benefiting the photosynthesis process. The cv. Rio Grande recorded the highest increase in the SPAD index with the salinity level. Treatments T_4 and T_5 showed SPAD index values 21% higher than treatment T_0 for cv. Rio Grande. Romero-Aranda *et al.* (2001) also obtained an increase in the chlorophyll content with increasing salinity.

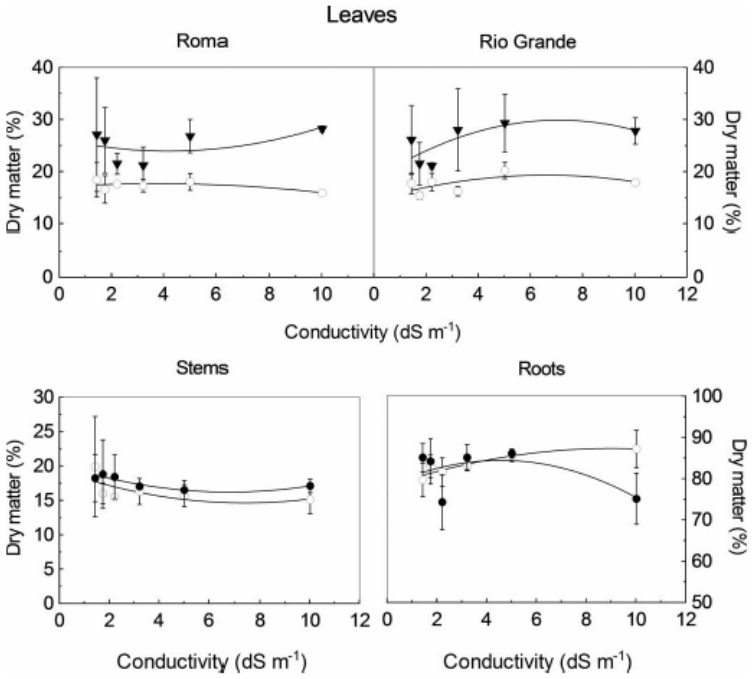


Figure 1 | Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the tissues' dry matter of the two cultivars. Top – leaf dry matter at two different exposure times: ○ 35 days; ▾72 days. Bottom – dry matter of stems and roots: ○ cv. Roma; ● cv. Rio Grande.

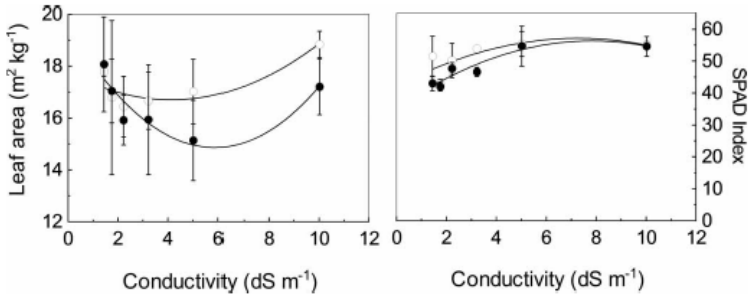


Figure 2 | Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the leaf area and SPAD index of the two cultivars. ○ cv. Roma; ● cv. Rio Grande.

Growth and development of stems and roots: plant height and primary root length

The effect of the pretreated CWW reuse on the growth and development of stems and roots is presented in Table 4. The salinity level (treatment) significantly influenced the distance between nodes in the plant stems ($p \leq 0.01$), with maximum value in the control run (12.4 cm). Plant height reductions were found by Mohammad *et al.* (1998) and Romero-Aranda *et al.* (2001). The plant growth is inhibited firstly by osmotic effect and subsequently by the excessive accumulation of salts in the leaves that causes a toxic effect (Munns 1993; Neumann 1997).

Table 4 | Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the growth and development of stems and roots of the tomato plant *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Plant fraction	Stem						Primary root
Characteristics	Ramifications number of 1st order/plant –	Diameter (TDABSI = 37 days) mm	Diameter (TDABSI = 72 days) mm	Length cm	Nodes number/stem –	Distance internode cm	Length cm
CULTIVAR	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
cv. Roma	4 ± 1	17.74 ± 1.53	17.71 ± 1.71	75.1 ± 6.6	9 ± 2	9.1 ± 1.8	32.9 ± 4.9
cv. Rio Grande	3 ± 1	19.68 ± 3.77	17.29 ± 1.99	66.6 ± 6.1	8 ± 2	9.3 ± 1.8	27.3 ± 4.7
TREATMENT	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.
LSD value	–	3.447	–	–	–	2.165	–
T_0	3 ± 0	16.36 ± 1.94c	15.63 ± 2.14	70.7 ± 16.5	6 ± 2	12.4 ± 0.1a	26.8 ± 3.6
T_1	3 ± 1	17.36 ± 0.05bc	19.06 ± 2.73	69.9 ± 9.5	8 ± 2	9.1 ± 0.1b	31.4 ± 1.9
T_2	4 ± 1	22.03 ± 3.78a	18.73 ± 1.48	72.8 ± 6.4	9 ± 1	8.8 ± 0.5b	29.8 ± 13.8
T_3	4 ± 0	18.97 ± 0.18abc	18.03 ± 1.37	71.6 ± 8.0	11 ± 1	7.2 ± 0.4b	33.8 ± 5.3
T_4	5 ± 0	20.78 ± 4.15ab	16.98 ± 0.60	74.2 ± 8.6	9 ± 2	8.9 ± 1.2b	28.9 ± 2.3
T_5	4 ± 1	16.77 ± 2.37c	16.57 ± 0.86	66.1 ± 0.4	8 ± 1	8.8 ± 0.7b	30.2 ± 5.4
CV ×TREAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
LSD value	–	–	–	–	–	–	–
cv. Roma							
T_0	3 ± 1	17.73 ± 4.74	17.14 ± 4.24	82.4 ± 11.1	7 ± 3	12.5 ± 3.4	29.4 ± 3.7
T_1	4 ± 1	17.33 ± 1.27	20.99 ± 4.31	76.6 ± 5.1	9 ± 2	9.0 ± 1.8	30.0 ± 7.5
T_2	5 ± 0	19.36 ± 1.52	17.68 ± 2.91	68.3 ± 6.3	8 ± 0	9.1 ± 0.9	39.5 ± 2.1
T_3	4 ± 1	19.10 ± 0.56	17.07 ± 5.75	77.3 ± 19.1	11 ± 0	7.5 ± 1.1	37.5 ± 12.0
T_4	4 ± 1	17.84 ± 5.34	17.41 ± 0.09	80.3 ± 13.4	10 ± 1	8.0 ± 0.2	27.3 ± 1.1
T_5	5 ± 2	15.09 ± 0.20	15.97 ± 1.14	65.8 ± 0.4	9 ± 0	8.2 ± 0.8	34.0 ± 2.1
cv. Rio Grande							
T_0	3 ± 1	14.99 ± 0.40	14.12 ± 0.57	59.0 ± 17.7	5 ± 1	12.3 ± 1.0	24.3 ± 8.1
T_1	3 ± 1	17.40 ± 1.57	17.13 ± 2.75	63.1 ± 22.1	7 ± 2	9.2 ± 0.9	32.8 ± 15.2
T_2	3 ± 0	24.70 ± 2.43	19.78 ± 10.29	77.4 ± 21.0	10 ± 4	8.4 ± 0.8	20.0 ± 5.7
T_3	4 ± 0	18.84 ± 1.47	19.00 ± 3.55	65.9 ± 5.8	10 ± 0	6.8 ± 0.5	30.0 ± 6.4
T_4	5 ± 0	23.71 ± 1.76	16.56 ± 1.01	68.1 ± 24.2	7 ± 1	9.7 ± 1.7	30.5 ± 2.1
T_5	4 ± 1	18.44 ± 1.64	17.18 ± 3.45	66.4 ± 0.9	7 ± 0	9.3 ± 0.7	26.4 ± 3.4
Coeff. Variat. (%)	25.92	11.84	24.34	21.68	20.68	15.15	24.67

* and ** significance for $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.01$, respectively; n.s. – not significant. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test. Coeff. Variat. – Coefficient of variation. TDABSI – Test day after the beginning of the saline irrigation.

Mohammad *et al.* (1998) found a root length reduction when the cv. Rio Grande was exposed under saline conditions (50–150 mM NaCl). The difference observed in the present study may be related to the water used, rich in nutrients such as phosphorus, potassium and nitrogen. Some authors have observed that the presence of phosphorus can stimulate the development and growth of the root system even in dry/salinity conditions (Mohammad *et al.* 1998).

CONCLUSIONS

Fertirrigation with pretreated CWW can be a viable, promising and encouraging alternative, with two main advantages:

1. CWW management: this effluent is one of the major contaminants of the dairy industry, together with cheese whey, ice-cream, butter and whey effluents. The new

presented strategy constitutes a solution to small and medium cheese factories: basic precipitation + reutilization. In the first case, organic load, nutrients, fats and solids contents are reduced to enable the land application, preventing the clogging and water/gas impermeabilization. Second stage consists of the pretreated cheese whey valorization by land application in crops with moderate to high salinity tolerance.

2. Growth and development of tomato plants: under controlled conditions, leaves/stems/root fresh weight/dry matter, specific leaf area, leaflet area, ramifications number of 1st order/plant, stem diameter, stem length, nodes number/stem and primary root length were not influenced significantly (statistically) by treatment (salinity level of pretreated CWW) and interaction CV × TREAT. The treatment (salinity level) only affected significantly:
   - SPAD index, obtaining the highest values of 50.2, 55.1 and 54.8 for salinity levels of 3.22, 5.02 and 10.02 dS m^{-1}, respectively;
   - distance between nodes in the main stem, where a reduction was obtained of around 42% in the treatment T_3 (3.22 dS m^{-1}), compared to the control (with an average distance between nodes = 12.4 cm).

On the other hand, the cultivar significantly influenced the following biometric characteristics: leaflet area, SPAD index and leaves dry matter.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia (grant SFRH/BD/47559/2008), Portugal under the QREN–POPH with co-participation of the Fundo Social Europeu and national funds. The financial support of the Laboratory of Water Quality Control (IPBeja - Portugal) and the raw cheese whey wastewater from the Queijaria Guilherme are also acknowledged.

REFERENCES

Al-Lahham, O., El Assi, N. M. & Fayyad, M. 2007 Translocation of heavy metals to tomato (*Solanum lycopersicom L.*) fruit irrigated with treated wastewater. *Scientia Horticulturae* **113** (3), 250–254.

APHA 1998 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edn. American Public Health Association, Washington, DC, USA.

Fernandes, A. R., Carvalho, J. G., Curi, N., Guimarães, P. T. G. & Pinto, J. E. B. P. 2003 Crescimento de mudas de pupunheira (*Bactris gasipaes* H.B.K.) sob diferentes níveis de salinidade. *Ciência e Agrotecnologia Lavras* **27** (2), 278–284.

Gao, Z., Sagi, M. & Lips, S. H. 1998 Carbohydrate metabolism in leaves and assimilate partitioning in fruits of tomato (*Lycopersicon esculentum L.*) as affected by salinity. *Plant Science* **135** (2), 149–159.

Hajiboland, R., Aliasgharzadeh, N., Laiegh, S. F. & Poschenrieder, C. 2010 Colonization with arbuscular mycorrhizal fungi improves salinity tolerance of tomato (*Solanum lycopersicum L.*) plants. *Plant and Soil* **331** (1–2), 313–327.

Hancock, F. E. 1999 Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catalysis Today* **53** (1), 3–9.

Maggio, A., Raimondi, G., Martino, A. & De Pascale, S. 2007 Salt stress response in tomato beyond the salinity tolerance threshold. *Environmental and Experimental Botany* **59** (3), 276–282.

Mohammad, M., Shibli, R., Ajlouni, M. & Nimri, L. 1998 Tomato root and shoot responses to salt stress under different levels of phosphorus nutrition. *Journal of Plant Nutrition* **21** (8), 1667–1680.

Munns, R. 1993 Physiological processes limiting plant growth in saline soils: Some dogmas and hypotheses. *Plant, Cell and Environment* **16** (1), 15–24.

Neumann, P. 1997 Salinity resistance and plant growth revised. *Plant, Cell and Environment* **20** (9), 1193–1198.

Petersen, K. K., Willumsen, J. & Kaack, K. 1998 Composition and taste of tomato as affected by increased salinity and different salinity sources. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* **73** (2), 205–215.

Prazeres, A. R., Carvalho, F. & Rivas, J. 2012 Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management* **110**, 48–68.

Rivas, J., Prazeres, A. R., Carvalho, F. & Beltrán, F. 2010 Treatment of cheese whey wastewater: Combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **58** (13), 7871–7877.

Rivas, J., Prazeres, A. R. & Carvalho, F. 2011 Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59** (6), 2511–2517.

Romero-Aranda, R., Soria, T. & Cuartero, J. 2001 Tomato plant-water uptake and plant-water relationships under saline growth conditions. *Plant Science* **160** (2), 265–272.

Sato, S., Sakaguchi, S., Furukawa, H. & Ikeda, H. 2006 Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (*Lycopersicon esculentum Mill.*). *Scientia Horticulturae* **109** (3), 248–253.

Varennes, A. 2003 *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.

Wang, Y. & Nil, N. 2000 Changes in chlorophyll, ribulose bisphosphate carboxylase–oxygenase, glycine betaine content, photosynthesis and transpiration in *Amaranthus tricolor* leaves during salt stress. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* **75** (6), 623–627.

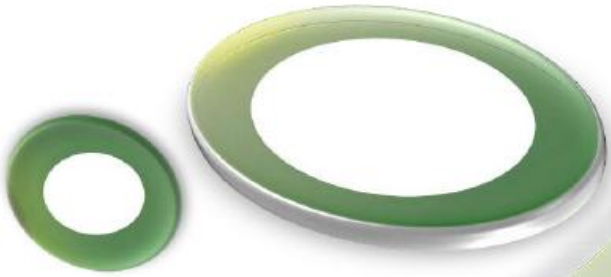
Zribi, L., Fatma, G., Fatma, R., Salwa, R., Hassan, N. & Néjib, R. M. 2009 Application of chlorophyll fluorescence for the diagnosis of salt stress in tomato '*Solanum lycopersicum* (variety Rio Grande)'. *Scientia Horticulturae* **120** (3), 367–372.

First received 30 October 2012; accepted in revised form 4 January 2013

Livro de actas do

XI Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente

Certificação Ambiental e Responsabilização Social nas Organizações



20 e 21 de Maio de 2011

Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias
Campo Grande, 376
Lisboa

Organização

20 e 21 de Maio de 2011
ULHT, Lisboa

REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO "QUEIJO SERPA". III – EFEITOS NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE TOMATE (*LYCOPERSICUM ESCULENTUM MILL.*) EM DIFERENTES NÍVEIS DE SALINIDADE

Prazeres, A.[a,b]; Carvalho, F.[a]; Rivas, J.[b]; Patanita, M.[c]; Dores, J.[c]

[a]Departamento de Ciências do Ambiente
Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares,
Apartado 158-7801-902, Beja
Portugal.

[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física
Universidad de Extremadura
Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz
Spain.

[c] Departamento de Produção Agrícola
Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado
158-7801-902, Beja, Portugal.

Artigo apresentado no XI CNEA – Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente, subordinado ao tema "Certificação Ambiental e Responsabilização Social nas Organizações", que decorreu na Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia (Lisboa), nos dias 20 e 21 de Maio de 2011.

Citar como:

Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M. e Dores, J. (2011). *Reutilização de Águas Residuais da Indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na Caracterização Química das Folhas de Tomate (*Lycopersicum esculentum *Mill.) em Diferentes Níveis de Salinidade*. XI CNEA – Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente. Lisboa.

www.apea.pt

SUMÁRIO

A reutilização de águas residuais industriais pré-tratadas resultantes do fabrico de queijo constitui um dos mecanismos de gestão que apresenta diversas vantagens económicas e de controlo de poluição. Este tipo de efluente apresenta elevado conteúdo em matéria orgânica biodegradável, elevada salinidade e nutrientes, tais como, fósforo, potássio, magnésio, azoto, etc., que podem ser utilizados como factores de crescimento em plantas de tomateiro. A caracterização das folhas de tomateiro constitui um dos indicadores do comportamento da planta em condições de salinidade.

Nos resultados obtidos, alguns nutrientes (Na, P, N e Mg) apresentaram efeitos significativos na concentração foliar quando as plantas foram expostas a condições de salinidade, compreendida entre 1,75-10,02 mS/cm, em consequência da diluição da água pré-tratada com água de consumo (1,44 mS/cm), a qual foi utilizada como tratamento testemunha. No que se refere às variedades (Roma e Rio Grande) verificou-se influência destas na concentração de determinados nutrientes nas folhas, nomeadamente para o sódio, fósforo e cálcio. O sódio apresenta uma relação linear com o nível de salinidade e constitui o nutriente com efeito altamente significativo para os dois factores de estudo: variedade e nível de salinidade. Apesar da água residual apresentar elevado conteúdo de cloretos, verificou-se redução da sua concentração nas folhas de tomateiro com o aumento da salinidade. A relação Na/Ca varia linearmente com o nível de salinidade para os dois factores de estudo: variedade e tratamento. A relação Na/K varia linearmente com o nível de salinidade para a variedade Roma, contrariamente à variedade Rio Grande, onde a relação se manteve aproximadamente constante para níveis de salinidade ≥3,22 mS/cm. A reutilização de águas residuais industriais para irrigação requer a monitorização do complexo sistema solo-recursos hídricos-planta/fruto de forma a minimizar os riscos ambientais e de saúde pública.

PALAVRAS-CHAVE: Tomate; salinidade; água residual; planta.

INTRODUÇÃO

Alguns países mediterrânicos, como Portugal, Espanha e Itália, têm graves desequilíbrios na quantidade de água, com frequentes e duradouros períodos de seca [AIELLO *ET AL.*, 2007]. A escassez de água diminui a sua disponibilidade para as actividades agrícolas em detrimento das actividades prioritárias, uso doméstico e industrial. Em Portugal, o consumo de água está estimado em 7500 milhões m^3/ano, onde 87% é consumido pelo sector da agricultura [http://portaldaagua.inag.pt]. Assim, o uso de recursos hídricos não convencionais, tais como, águas residuais tratadas, tem vindo a ser alvo de estudos de investigação [HANCOCK, 1999; AL-LAHHAM *ET AL.*, 2003; AL-LAHHAM *ET AL.*, 2007; CARVALHO *ET AL.*, 2010]. A reutilização de água residual industrial constitui uma das principais alternativas para a irrigação agrícola [ANGELAKIS *ET AL.*, 1999].

A qualidade da água de irrigação pode afectar severamente o sistema solo-recursos hídricos-planta/fruto. As plantas quando sujeitas a qualquer desequilíbrio de um ou mais nutrientes sofrem perturbações no seu metabolismo, podendo ser avaliadas por sintomas de deficiência/toxicidade e por análise química das diversas partes da própria planta e do solo. De forma a melhorar a qualidade do fruto, é frequente, na cultura do tomate, a utilização de soluções contendo moderada a elevada concentração de nutrientes. Alguns estudos demonstram que a qualidade do fruto do tomateiro aumenta [BUTTERY *ET AL.*, 1987; PETERSEN *ET AL.*, 1998; SATO *ET AL.*, 2006] em detrimento da produção [KATERJI *ET AL.*, 1998; FISHER AND NEL, 1990; GIONQUINTO *ET AL.*, 1990; SATO *ET AL.*, 2006; NASIR AND BATARSEH, 2008] em condições de salinidade.

Por outro lado, a alteração da concentração intracelular de compostos orgânicos e inorgânicos nas folhas das plantas de tomateiro constitui um factor importante no ajuste osmótico [AZIZ *ET AL.*, 1999], nomeadamente acumulação do aminoácido prolina [CLAUSSEN, 2005], sódio e cloreto [MARTINEZ *ET AL.*, 1987; ALIAN *ET AL.*, 2000], cálcio e magnésio [MARTINEZ *ET AL.*, 1987].

O objectivo do presente trabalho experimental consiste na avaliação dos efeitos da reutilização de água residual pré-tratada da indústria de queijo, com diferentes níveis de salinidade, na concentração de nutrientes nas folhas de tomateiro.

METODOLOGIA

a) Caracterização físico-química da água de irrigação

A água residual utilizada, também designada por água bruta, foi proveniente de uma pequena a média empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Figura 1). Este efluente caracteriza-se por elevado teor de sólidos em suspensão e gorduras, responsáveis pela formação de espumas e camadas superficiais densas nas lagoas de armazenamento. Este efeito origina a formação de condições anaeróbias nas lagoas e consequentemente a conversão da lactose a ácido láctico e decomposição da caseína, resultado do baixo pH. A formação de odores desagradáveis causa incómodo e atrai insectos como moscas e mosquitos, com risco de propagação de doenças. Além disso, apresenta baixo valor de pH e elevada salinidade, consequência do tipo de soro produzido e da adição de NaCl durante o processo de fabricação. Por outro lado, constitui uma fonte rica de nutrientes como azoto, potássio, fósforo, cloretos, matéria orgânica biodegradável, etc., que podem ser responsáveis por eutrofização. Porém, quando reciclados, podem ser factores de crescimento de plantas.

Figura 1. Localização geográfica das indústrias produtoras de "Queijo Serpa".

A aplicação de pré-tratamento de precipitação básica permitiu a eliminação parcial dos principais indicadores de contaminação orgânica e inorgânica, mantendo elevada a salinidade. A caracterização físico-química da água pré-tratada encontra-se na Tabela 1. Procedeu-se à diluição da água residual pré-tratada com água da rede pública (Testemunha – T_0) de forma a obter cinco níveis de diluição com salinidade diferente, variando os valores de condutividade entre 1,75-10,02 mS/cm. Desta forma, foram constituídos seis tratamentos, sendo um deles o T_0 (1,44 mS/cm). Na Tabela 1 apresenta-se também a caracterização físico química da água utilizada na diluição (T_0) e no tratamento com máxima condutividade (T_5). A água utilizada na diluição é

pobre em matéria orgânica, a qual é dificilmente biodegradável e pobre em nutrientes como o fósforo, azoto e magnésio. Apresenta uma dureza cálcica superior à água do tratamento 5 e semelhante conteúdo em magnésio.

	Água pré-tratada*		Água do Tratamento T_5[b]		Água do Tratamento T_0[c]	
	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo
CQO (mg/L)	9780±2020	7931-12660	5014±1481	3931-7197	30±19	17-43
CBO_5 (mg/L)	8075±2111	6100-10900	4450±1652	3300-6900	3±1	2-4
CBO_5/CQO	0,82±0,08	0,74-0,91	0,88±0,06	0,84-0,96	0,11±0,02	0,09-0,12
Turvação (NTU)	112,6±98,2	7,7-244,7	69,6±40,7	31,5-125,4	1,9±1,2	1,0-2,7
pH	7,49±0,44	7,05-8,02	7,43±0,47	6,83-7,91	7,38±0,16	7,27-7,50
Temperatura (ºC)	24,9±3,3	20,0-27,1	25,5±2,5	21,9-27,7	25,7±0,7	25,3-26,2
Condutividade (mS/cm)	14,90±2,32	12,23-16,24	10,02±0,96	9,18-11,08	1,44±0,05	1,40-1,47
Potencial redox (mV)	-169,6±98,3	-314,5-(-97,9)	-186,9±79,0	-268,4-(-79,4)	212,1±32,8	188,9-
ST (mg/L)	13889±2032	12324-16868	7299±1321	6238-9230	833±24	816-850
STV (mg/L)	4451±1328	3086-6274	2448±953	1630-3822	312±0	312-312
SST (mg/L)	256±125	160-440	241±47	172-276	118±48	84-152
SSV (mg/L)	183±106	112-336	219±50	148-260	22±8	16-28
SDT (mg/L)	12789±1556	11652-15076	6653±1183	5864-8404	688±51	652-724
SDV (mg/L)	3219±839	2284-4292	1759±742	1088-2808	152±6	148-156
Na (mg/L)	3400,2±141,6	3255,2-3553,9	1638,6±329,0	1381,6-	97,3±13,0	88,1-106,5
K (mg/L)	272,0±88,3	221,6-403,7	141,6±59,9	108,3-231,4	10,3±1,4	9,4-11,3
P (mg/L)	49,7±7,2	39,9-57,3	13,2±6,6	3,8-18,3	-	-
Cl (mg/L)	2218,4±489,2	1922,0-2945,9	1257,4±302,4	1077,8-	237,1±0,0	237,1-
N-Kj (mg N/L)	267,4±46,6	224,9-333,9	136,4±33,7	118,1-186,9	3,2±2,8	1,3-5,2
DC (mg/L $CaCO_3$)	96,4±34,2	61,7-138,8	104,1±14,8	92,5-123,4	185,1±0,0	185,1-
Ca (mg/L)	38,6±13,7	24,7-55,5	41,6±5,9	37,0-49,4	74,0±0,0	74,0-74,0
DM (mg/L $CaCO_3$)	173,5±24,0	154,2-208,2	204,4±51,0	138,8-262,2	171,6±13,6	161,9-
C magnésio (mg/L)	42,3±5,9	37,6-50,8	49,9±12,4	33,9-64,0	41,9±3,3	39,5-44,2
DT (mg/L $CaCO_3$)	269,9±54,5	231,3-347,0	308,5±63,0	231,3-385,6	356,6±13,6	347,0-
Relação Ca/Mg	0,9±0,2	0,6-1,1	0,9±0,2	0,7-1,1	1,8±0,1	1,7-1,9
Relação DC/DM	0,5±0,1	0,4-0,7	0,5±0,1	0,4-0,7	1,1±0,1	1,0-1,1

Tabela 1. Caracterização físico química da água pré-tratada e das águas de irrigação correspondentes à água de diluição (T_0) e à água com máxima condutividade (T_5).

DC - Dureza cálcica; DM - Dureza magnesiana; DT- Dureza total.

*Água residual pré-tratada por precipitação química sem qualquer diluição.

[b] Água residual pré-tratada diluída com água de consumo humano de forma a obter CE=10,02 mS/cm.

[c] Água de consumo humano utilizada na diluição da água pré-tratada, constituindo o tratamento testemunha.

7

b) Caracterização do ensaio de irrigação

O ensaio de reutilização da água pré-tratada foi realizado no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja, tendo como área experimental 36 m^2 com parcelas de 2 m^2 para cada tratamento num solo de textura média, muito pouco salino e pouco alcalino. O consumo total de água foi de aproximadamente 10 m^3 e por cada tratamento de 1,66 m^3. O delineamento experimental utilizado foi um bifactorial em blocos casualizados com quatro repetições, tendo como factores de estudo os seguintes:

-níveis de salinidade, T_0, T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5, correspondendo, respectivamente, a 1,44;1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 mS/cm, por diluição da água pré-tratada com água da rede pública, à qual corresponde o T_0 (1,44 mS/cm);

-cultivares de tomate *(Lycopersicum Esculentum Mill.)*, inscritas no Catálogo Europeu, designadamente, 'Roma' e 'Rio Grande'.

XI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DO AMBIENTE
20·21 MAIO
20 e 21 de Maio de 2011
ULHT, Lisboa

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeitos da qualidade da água de irrigação na caracterização química das folhas de tomateiro

O objectivo global do presente trabalho de investigação consiste na monitorização do efeito da água de irrigação no sistema solo-planta/fruto, com determinação da concentração dos parâmetros indicadores das folhas, caules e raízes, bem como, da produção e da composição físico-química do fruto e solo (Figura 2). A maior parte dos nutrientes absorvidos pelo tomateiro são, preferencialmente, acumulados nas folhas, depois na raiz, caule e frutos [LIPTAY AND AREVALO, 2000]. Assim, a determinação da caracterização química das folhas constitui um importante indicador para a determinação do efeito da água residual pré-tratada no comportamento do tomateiro em condições de salinidade.

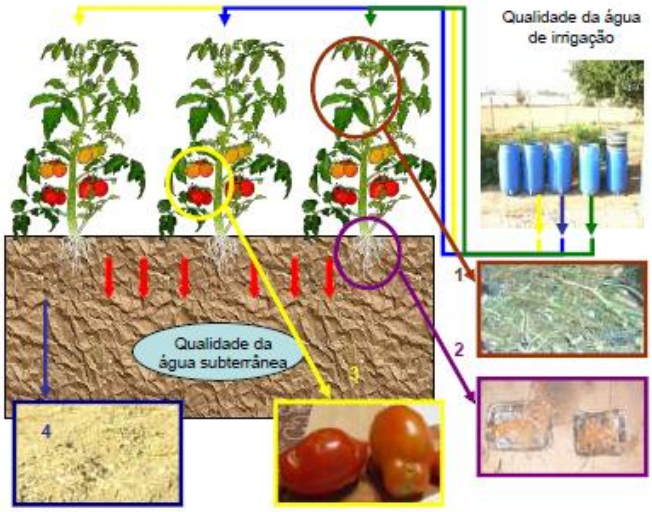


Figura 2. Constituintes do sistema solo-recursos hídricos-planta/fruto. Planta (1- Parte aérea; 2- Raiz); 3-Fruto; 4-Solo.

A caracterização química das folhas das plantas de tomateiro sujeitas à água de irrigação residual pré-tratada, com diferentes níveis de salinidade, encontra-se na Tabela 2. Os factores de estudo correspondem à variedade; salinidade e interacção variedadeXsalinidade.

Factor de estudo: VARIEDADE

No que se refere às variedades verificou-se uma influência destas na concentração de determinados nutrientes nas folhas, nomeadamente para o sódio, fósforo e cálcio. A concentração foliar de sódio apresenta diferenças altamente significativas, enquanto o fósforo e o cálcio foliar apresentam diferenças significativas para as duas variedades estudas.

O comportamento da concentração dos nutrientes Na, P e Ca nas folhas de tomateiro com o nível de salinidade encontra-se representado na figura 3. Observa-se que a concentração de sódio foliar aumenta linearmente com o nível de salinidade para as duas variedades estudadas, Roma (r^2=0,96) e Rio Grande

(r^2=0,89). No entanto, na Variedade Roma a acumulação de sódio nas folhas é mais acentuada, uma vez que a concentração de Na aumenta 3,2 vezes quando as plantas são expostas a um nível de salinidade de 10,02 mS/cm, comparativamente a um nível de salinidade de 1,44 mS/cm. No que diz respeito à Variedade Rio Grande parece apresentar mecanismos que minimizam a acumulação de Na, dado que o seu teor aumenta 2,6 vezes (em comparação com o ensaio testemunha). Este efeito parece dever-se à maior capacidade de absorção da Variedade Rio Grande no nutriente cálcio e potássio em condições de salinidade, uma vez que a concentração de potássio e cálcio é aproximadamente 4 e 13 vezes a concentração de sódio, na máxima condutividade estudada. No caso da variedade Roma a concentração de potássio e cálcio é aproximadamente 2 e 9,6 vezes a concentração sódio. CUARTERO E MUÑOZ [1999] afirmam que as plantas de tomate quando absorvem maior quantidade de Ca e K de um meio salino, consequentemente apresentam menor valor nas relações de Na/Ca e Na/K nas folhas, o que acontece com a variedade Rio Grande (Na/Ca=0,075 e Na/K=0,256) comparativamente à variedade Roma (Na/Ca=0,105 e Na/K=0,515). Consequentemente, estas plantas (variedade Rio Grande) apresentarão um equilíbrio nutricional mais próximo das plantas cultivadas em meio não salino.

A representação gráfica das relações foliares Na/Ca e Na/K encontram-se na figura 3. De realçar que a relação Na/Ca varia linearmente com o nível de salinidade para a variedade Roma (r^2=0,97) e para a variedade Rio Grande (r^2=0,91). No que diz respeito à relação Na/K apresenta uma relação linear com o nível de salinidade para a variedade Roma (r^2=0,94). No entanto, para a variedade Rio Grande verifica-se que a relação mantém-se aproximadamente constante para níveis de salinidade ≥3,22 mS/cm, em que a concentração de sódio é acompanhada pelo aumento da concentração de K, que se mantém 4 vezes superior ao teor de sódio foliar. Este mecanismo de resistência à salinidade da variedade Rio Grande parece estar relacionada com a sua maior capacidade de absorver K do que a variedade Roma, minimizando a acumulação de Na.

Em relação ao fósforo pode-se referir que na variedade Roma as maiores concentrações foliares são observadas para o tratamento T_1 e T_2. No que diz respeito à variedade Rio Grande a concentração de fósforo e cálcio apresentam comportamento semelhante, sendo máxima para as condições de salinidade compreendidas 1,75-3,22 mS/cm e mínima para o ensaio testemunha.

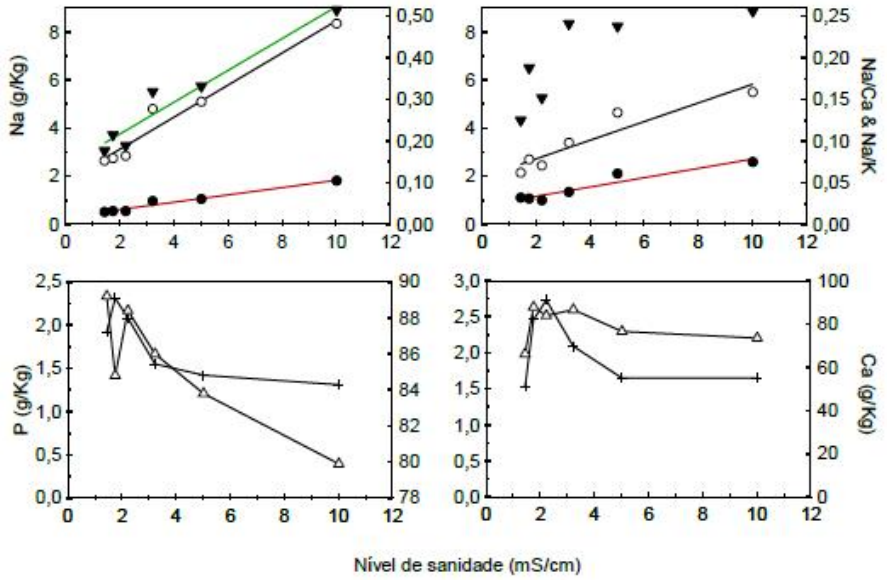


Figura 3. Comportamento da concentração foliar dos nutrientes Na (○), P (+) e Ca (Δ) e das relações Na/Ca (●) e Na/K (▼) em função da salinidade da água de irrigação para a variedade Roma (à esquerda) e Rio Grande (à direita).

Factores de estudo	% M.O.	Na (g/Kg)	K (g/Kg)	P (g/Kg)	Cl (g/Kg)	N (g/Kg)	Ca (g/Kg)	Mg (g/Kg)
VARIEDADE	n.s.	***	n.s.	*	n.s.	n.s.	*	n.s.
'Roma'								
T_0 (CE=1,44)	71,65	2,65	15,00	1,92	50,70	14,15	89,20	7,20
T_1 (CE=1,75)	69,35	2,75	12,80	2,31	51,45	13,60	84,80	11,10
T_2 (CE=2,22)	68,70	2,85	15,05	2,08	51,90	14,45	88,40	9,15
T_3 (CE=3,22)	68,40	4,80	15,05	1,55	45,20	14,85	86,00	9,40
T_4 (CE=5,02)	69,15	5,10	15,35	1,42	48,45	13,00	83,80	7,70
T_5 (CE=10,02)	67,40	8,35	16,20	1,31	51,40	15,15	79,90	9,90
'Rio Grande'								
T_0 (CE=1,44)	75,65	2,15	17,15	1,53	56,80	9,70	66,20	11,75
T_1 (CE=1,75)	68,95	2,70	14,35	2,46	51,55	11,35	87,80	9,40
T_2 (CE=2,22)	68,50	2,45	16,10	2,73	50,45	14,90	83,80	8,05
T_3 (CE=3,22)	67,20	3,40	14,10	2,09	47,50	13,15	86,60	8,30
T_4 (CE=5,02)	69,85	4,65	19,50	1,65	50,65	16,50	76,55	7,55
T_5 (CE=10,02)	69,80	5,50	21,50	1,65	52,80	17,25	73,45	8,60
SALINIDADE	n.s.	***	n.s.	***	n.s.	**	n.s.	*
T_0 (CE=1,44)	73,65	2,40 d	16,08	1,72 b	53,75	11,93 d	77,70	9,48 ab
T_1 (CE=1,75)	69,15	2,73 d	13,58	2,39 a	51,50	12,48 cd	86,30	10,25 a
T_2 (CE=2,22)	68,60	2,65 d	15,58	2,40 a	51,18	14,68 ab	86,10	8,60 bc
T_3 (CE=3,22)	67,80	4,10 c	14,58	1,82 b	46,35	14,00 bc	86,30	8,85 abc
T_4 (CE=5,02)	69,50	4,88 b	17,43	1,54 b	49,55	14,75 ab	80,18	7,63 c
T_5 (CE=10,02)	68,60	6,93 a	18,85	1,48 b	52,10	16,20 a	76,68	9,25 ab
Var.×SALINIDADE	**n.s.**	*	**n.s.**	**n.s.**	**n.s.**	**	**n.s.**	**
C.V. (%)	3,42	12,12	24,86	13,61	6,45	8,66	6,58	10,80

Tabela 2. Efeito do nível de salinidade e da variedade na caracterização química das folhas de tomate industrial *Lycopersicum Esculentum Mill.*

M.O. – matéria orgânica. CE – condutividade eléctrica (mS/cm). *, **, *** significância para p≤0,05, p≤0,01 e p≤0,001, respectivamente; n.s. – não significativo. Letras minúsculas distintas indicam diferenças com p≤0,05, segundo o teste LSD.

Factor de estudo: SALINIDADE (Tratamentos)

A concentração foliar de sódio e fósforo apresentaram diferenças estatísticas altamente significativas para os diferentes tratamentos. No caso do sódio (Tabela 2) o valor mais elevado verificou-se no T_5, com uma concentração 65,4% superior à verificada em T_0, tratamento onde se obteve o valor mais baixo (2,4 g/Kg). ALIAN *ET AL.* [2000] obtiveram resultados similares no incremento da concentração de sódio foliar quando plantas de tomateiro foram expostas a condições de salinidade.

Na figura 4 apresenta-se o efeito do nível de salinidade na concentração dos nutrientes: Na, P e Ca. Observa-se que a concentração de sódio foliar apresenta uma relação linear (r^2=0,96) com o nível de salinidade. Em relação ao nutriente fósforo e cálcio apresentam picos de maior concentração para os níveis de salinidade da água de irrigação entre 1,75-2,22 e 1,75-3,22, respectivamente. No primeiro caso, a concentração foliar atinge valores de 28% (T_1 e T_2 estatisticamente diferentes dos restantes tratamentos) superior ao controlo e no caso do cálcio apresenta valores superiores em aproximadamente 10%.

Em relação à concentração de azoto nas folhas, verificaram-se diferenças estatisticamente muito significativas entre os tratamentos, aumentando a sua concentração com o aumento da condutividade. Este aumento foi de 26,4 % entre o tratamento que apresentou o maior valor (T_5) e o que apresentou o menor valor T_0 (água da rede pública) (Tabela 2).

A concentração de magnésio nas folhas apresentou diferenças estatísticas significativas entre os diversos tratamentos, no entanto, a sua concentração nas folhas parece não estar relacionada com aumento da condutividade da água de rega utilizada. Para os restantes nutrientes analisados não se verificaram diferenças estatísticas entre os diversos tratamentos, no entanto é de referir a redução da % de matéria orgânica à medida que se foi aumentando a condutividade da água de rega (Tabela 2).

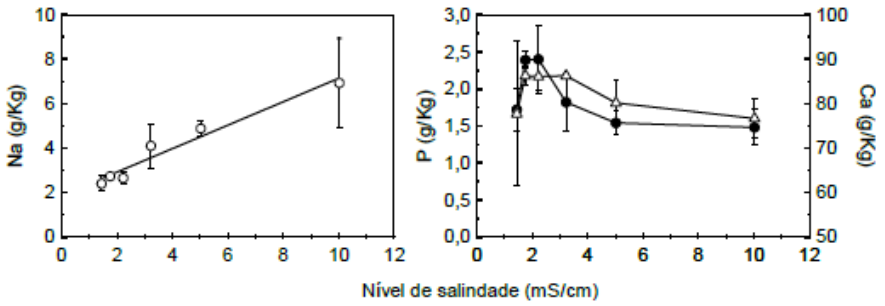


Figura 4. Concentração foliar dos nutrientes Na (○), P (●) e Ca (Δ) em função da salinidade da água de irrigação.

A relação Na/Ca apresenta um aumento linear (r^2=0,97) com o nível de salinidade. No tratamento T_5 verifica-se que as relações Na/Ca e Na/K aumentam 3 e 2,5 vezes, relativamente ao T_0, contudo para o T_1 e T_2 a alteração dos rácios não se mostra significativa. Além disso, ocorre redução aproximadamente de 28,6% na relação Cl/N no T_5. Este efeito deve-se à menor absorção ou rejeição de ião cloreto quando se aplicam maiores doses de azoto, que corresponde a 3,2 e 136,4 mg N/L no T_0 e no T_5, respectivamente. A composição da água de irrigação pode alterar a composição catiónica da membrana radicular, principalmente na composição lipídica, o que afecta a absorção de aniões, embora a água do T_5 apresente uma concentração de Cl superior em 81% à água do T_0. KAFKAFI *ET AL.*, [1982] observaram resultados semelhantes na redução de cloreto foliar no tomateiro quando aumentaram a dose de azoto, contrariamente, no trabalho desenvolvido por ALIAN *ET AL.* [2000] verificou-se incremento da concentração de cloreto nas folhas em condições de salinidade.

Factor de estudo: VARxSALINIDADE

A interação Var.×SALINIDADE é significativa para o Na, N e Mg, o que indica que as variedades, para o mesmo nível de salinidade, tiveram comportamentos diferentes para estes nutrientes. A variedade Roma apresenta maior concentração foliar nos seguintes nutrientes: Na, Ca e Mg de aproximadamente 34, 8 e 13 %, respectivamente, que a Variedade Rio Grande para a máxima condutividade estudada. O aumento da concentração de Na nas folhas contribui para a manutenção da diferença de potencial de água entre as folhas e o solo, condição necessária para a obtenção de água a partir da solução salina [CUARTERO E

MUÑOZ, 1999]. No entanto a Variedade Rio Grande apresenta maior teor foliar de K, P e N de aproximadamente 25, 21 e 12 % que a variedade Roma. A maior absorção de K é bastante importante para a regulação do potencial osmótico dos tecidos e neutralização de aniões [VARENNES, 2003]. Além disso, o nutriente K e N podem conferir tolerância das culturas à salinidade. As duas variedades parecem apresentar mecanismos de resposta diferentes em condições de stress osmótico.

Na reutilização de água residual industrial pré-tratada, além da avaliação rigorosa dos efeitos ambientais, tais como a contaminação de águas subterrâneas e do solo, importa dedicar especial atenção ao efeito na planta e suas possíveis repercussões na saúde pública, considerando não só o risco químico inerente, mas também o risco microbiológico. Os resultados obtidos parecem indicar que a reutilização de água residual pré-tratada não constitui um problema para determinados níveis de salinidade (1,75-3,22), nos quais o aumento dos nutrientes não acarreta riscos para o solo [CARVALHO *ET AL.*, 2010], nem para a planta, consequentemente, não afectará o consumidor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIELLO, R.; CIRELLI, G. L.; CONSOLI, S. [2007]. "Effects of reclaimed wastewater irrigation on soil and tomato fruits: A case study in Sicily (Italy)". *Agricultural Water Management* 93, 65 –72.

ALIAN, A.; ALTMAN, A.; HEUER, B. [2000]. "Genotypic difference in salinity and water stress tolerance of fresh market tomato cultivars". *Plant Science* 152 (1), 59-65.

AL-LAHHAM, O.; EL ASSI, N.M.; FALLAD, M. [2007]. "Translocation of heavy metals to tomato (Solanum lycopersicom L.) fruit irrigated with treated wastewater". *Scientia Horticulturae* 113, 250–254.

AL-LAHHAM, O.; EL ASSI, N.M.; FAYYAD, M. [2003]. "Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit". *Agricultural Water Management* 61, 51–62.

ANGELAKIS, A.N.; MARECOS DO MONTE, M.H.F.; BONTOUX, L.; ASANO, T. [1999]. "The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines". *Water Research* 33 (10), 2201–2217.

AZIZ, A.; TANGUY, J.M.; LARHER, F. [1999]. "Salt stress-induced proline accumulation and changes in tyramine and polyamine levels are linked to ionic adjustment in tomato leaf discs". *Plant Science* 145 (2), 83-91.

BUTTERY, R.G.; TERANISHI, R.; LING, L.C. [1987]. "Fresh tomato aroma volatiles: a quantitative study". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 35 (4), 540–544.

CARVALHO, M.F.N.; RIVAS, F.J.; PATANITA, M.; PRAZERES, A.R.S.; DORES, J. [2010]. "Reuse of Serpa Cheese Whey Wastewater in Culture of Tomato. I-Effects on the composition of the soil". *Congresso Nacional de Rega e Drenagem*, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio, Maio, Beja, Portugal.

CLAUSSEN, W. [2005]. "Proline as a measure of stress in tomato plants". *Plant Science* 168, 241–248.

CUARTERO, J. AND MUÑOZ, R.F [1999]. "Tomato and salinity". *Scientia Horticulturae* 78, 83-125.
FISHER, H.H. AND NEL, P.C. [1990]. "Deficit drip irrigation of market tomatoes on three soil types". *Act. Hort.* 278, 797-806.

GIONQUINTO, G.; CECCON, P.; GIOVANARDI, R. [1990]. "Evapotranspiration, growth and yield of fresh market tomato at two irrigation levels". *Act. Hort.* 278, 579-586.

HANCOCK, F.E. [1999]. "Catalytic strategies for industrial water re-use". *Catal. Today* 53 (1), 3–9.
[http://portaldaagua.inag.pt/PT/InfoUtilizador/UsoEficiente/Pages/ConsumoPortugal.aspx acedido em 26-01-11].

KAFKAFI, U.; VALORAS, N.; LETEY, J. [1982]. "Chloride interaction with nitrate and phosphate nutrition in tomato (Lycopersicon esculentum L.)". *Journal of Plant Nutrition* 5 (12), 1369-1385.

KATERJI, N.; HOORN, J.W. V.; HAMDY, A.; MASTRORILLI, M. [1998]. "Response of tomatoes, a crop of indeterminate growth, to soil salinity". *Agricultural Water Management* 38, 59-68.

LIPTAY, A. AND AREVALO, A.E. [2000]. "Plant mineral accumulation, use and transport during the life cycle of plants: a review". *Canadian Journal of Plant Science* 80 (1), 29-38.

MARTINEZ, V.; CERDA, A.; FERNANDEZ, F.G. [1987]. "Salt tolerance of four tomato hybrids". *Plant and Soil* 97 (2), 233-242.

NASIR, F. A. AND BATARSEH, M. I. [2008]. "Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan". *Chemosphere* 72, 1203–1214.

PETERSEN, K.K.; WILLUMSEN, J.; KAACK, K. [1998]. "Composition and taste of tomato as affected by increased salinity and different salinity sources". *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 73 (2), 205–215.

SATO, S.; SAKAGUCHI, S.; FURUKAWA, H.; IKEDA, H. [2006]. "Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.)". *Scientia Horticulturae* 109, 248–253.

VARENNES, A. [2003]. *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido ao Grupo de Investigação TRATAGUAS (Espanha) e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), no âmbito do QREN – POPH.

XI Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente 20 e 21 Maio, 2011

REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO "QUEIJO SERPA". III – EFEITOS NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS DE TOMATE (*LYCOPERSICUM ESCULENTUM MILL.*) EM DIFERENTES NÍVEIS DE SALINIDADE.

Prazeres, A.R.S.[a,b];Carvalho, M.F.N.[a]; Rivas, F.J.[b], Patanita, M.[c]; Dôres, J.[c]

[a] Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Espanha.
[c] Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.

I. INTRODUÇÃO.

Alguns países mediterrânicos, como Portugal, Espanha e Itália, têm graves desequilíbrios na quantidade de água, com frequentes e duradouros períodos de seca[1]. A escassez de água diminui a disponibilidade para as actividades agrícolas. Em Portugal, o consumo de água está estimado em 7500 milhões m^3/ano, onde 87% é consumido pelo sector da agricultura[2]. Assim, o uso de recursos hídricos não convencionais, tais como, águas residuais tratadas, tem vindo a ser alvo de estudos de investigação[3-5]. A qualidade da água de irrigação pode afectar severamente o sistema solo-recursos hídricos-planta/fruto. De forma a melhorar a qualidade do fruto, é frequente, na cultura do tomate, a utilização de soluções contendo moderada a elevada concentração de nutrientes.

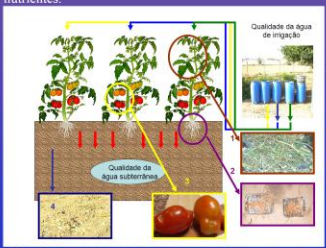


Figura 1. Constituintes do sistema solo-recursos hídricos-planta/fruto. Planta (1- Parte aérea; 2- Raiz); 3-Fruto; 4-Solo.

Alguns estudos demonstram que a qualidade do fruto do tomateiro aumenta[6-8] em detrimento da produção[8-10] em condições de salinidade. Por outro lado, a alteração da concentração intracelular de compostos nas folhas das plantas de tomateiro constitui um factor importante no ajuste osmótico[11], nomeadamente acumulação do aminoácido prolina, Na, Cl, Ca e Mg [12-14].

II. METODOLOGIA.

a)Caracterização físico-química da água de irrigação

A água residual bruta foi proveniente de uma pequena empresa localizada na região geográfica do "Queijo Serpa". Este efluente caracteriza-se por elevado teor de matéria orgânica, sólidos em suspensão, gorduras, salinidade e baixo valor de pH. Por outro lado, constitui uma fonte rica de nutrientes como N, K, P, Cl, etc. A aplicação de pré-tratamento de precipitação básica permitiu a eliminação parcial dos principais indicadores de contaminação, mantendo elevada a salinidade. A caracterização físico-química da água pré-tratada encontra-se na Tabela 1.

Figura 2. Localização geográfica das indústrias produtoras de "Queijo Serpa".

b) Caracterização do ensaio de irrigação.

O ensaio de reutilização da água pré-tratada foi realizado no Centro Experimental da ESAB, tendo como área experimental 36 m^2 com parcelas de 2 m^2 para cada tratamento num solo de textura média, muito pouco salino e pouco alcalino. O consumo total de água foi de aproximadamente 10 m^3. O delineamento experimental utilizado foi um bifactorial em blocos casualizados com 4 repetições, tendo como factores de estudo (FE) os seguintes:

-níveis de salinidade (NS), T_0, T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5, correspondendo, respectivamente, a 1,44; 1,75; 2,22; 3,22; 5,02 e 10,02 mS/cm, por diluição da água pré-tratada com água da rede pública, à qual corresponde o T_0 (1,44 mS/cm);

-cultivares de tomate *(Lycopersicum Esculentum Mill.)*, inscritas no Catálogo Europeu, designadamente, 'Roma' e 'Rio Grande'. A caracterização da água de irrigação do T_0 e T_5 encontra-se na Tabela 1.

A água do T_0 é pobre em matéria orgânica, a qual é dificilmente biodegradável e pobre em nutrientes como o P, N e K. Apresenta uma dureza cálcica superior à água do T_5 e semelhante conteúdo em Mg.

Tabela 1. Caracterização físico química da água pré-tratada e das águas de irrigação correspondentes à água de diluição (T_0) e à água com máxima condutividade (T_5).

Parâmetro	Água pré-tratada		Água do Tratamento T_5		Água do Tratamento T_0	
	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo
CQO (mg/L)	9780±2020	7931-12660	5014±1481	3931-7197	30±19	17-43
CBO_5 (mg/L)	8075±2111	6100-10900	4450±1652	3300-6900	3±1	2-4
CBO_5/CQO	0,82±0,08	0,74-0,91	0,88±0,06	0,84-0,96	0,11±0,02	0,09-0,12
Turvação (NTU)	112,6±98,2	7,7-244,7	69,6±40,7	31,5-125,4	1,9±1,2	1,0-2,7
pH	7,49±0,44	7,05-8,02	7,43±0,47	6,83-7,91	7,38±0,16	7,27-7,50
Temperatura (°C)	24,9±3,3	20,0-27,1	25,5±2,5	21,9-27,7	25,7±0,7	25,3-26,2
Condutividade (mS/cm)	14,90±2,32	12,23-16,24	10,02±0,96	9,18-11,08	1,44±0,05	1,40-1,47
Potencial redox (mV)	-169,6±98,3	-314,5-(-97,9)	-186,9±79,0	-268,4-(-79,4)	212,1±32,8	188,9-235,3
ST (mg/L)	13889±2032	12324-16868	7299±1321	6238-9230	833±24	816-850
SST (mg/L)	256±125	160-440	241±47	172-276	118±48	84-152
SDT (mg/L)	12789±1556	11652-15076	6653±1183	5864-8404	688±51	652-724
Na (mg/L)	3400,2±141,6	3255,2-3553,9	1638,6±329,0	1381,6-2110,8	97,3±13,0	88,1-106,5
K (mg/L)	272,0±88,3	221,6-403,7	141,6±59,9	108,3-231,4	10,3±1,4	9,4-11,3
P (mg/L)	49,7±7,2	39,9-57,3	13,2±6,6	3,8-18,3	-	-
Cl (mg/L)	2218,4±489,2	1922,0-2945,9	1257,4±302,4	1077,8-1706,5	237,1±0,0	237,1-237,1
N-Kj (mg N/L)	267,4±46,6	224,9-333,9	136,4±33,7	118,1-186,9	3,2±2,8	1,3-5,2
Ca (mg/L)	38,6±13,7	24,7-55,5	41,6±5,9	37,0-49,4	74,0±0,0	74,0-74,0
Mg (mg/L)	42,3±5,9	37,6-50,8	49,9±12,4	33,9-64,0	41,9±3,3	39,5-44,2

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na figura 3 apresenta-se o efeito do NS na concentração foliar dos nutrientes: Na, P e Ca. Observa-se que a concentração de Na apresenta uma relação linear (r^2=0,96) com o NS, com uma concentração no T_5 65,4% superior à verificada em T_0.

O P e Ca apresentam picos de maior concentração para os NS entre 1,75-2,22 e 1,75-3,22, respectivamente de 28% e 10% relativamente ao T_0.

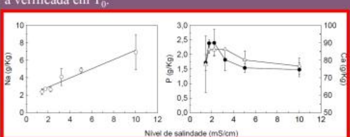


Figura 3. Concentração foliar dos nutrientes Na (○), P (●) e Ca (Δ) em função da salinidade da água de irrigação.

O comportamento da concentração dos nutrientes Na, P e Ca e das relações Na/Ca e Na/K nas folhas de tomateiro com o NS encontra-se representado na figura 4 para as duas variedades (VAR). Observa-se que a concentração de Na e a relação Na/Ca aumentam linearmente com o NS para as duas VAR estudadas, Roma (r^2=0,96 e 0,97) e Rio Grande (r^2=0,89 e 0,91).

A relação Na/K apresenta uma relação linear com o NS para a VAR Roma (r^2=0,94). No entanto, para a VAR Rio Grande a relação mantém-se aproximadamente constante para níveis de salinidade ≥3,22 mS/cm

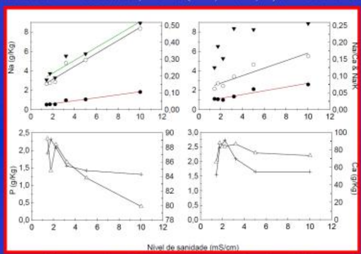


Figura 4. Comportamento da concentração foliar dos nutrientes Na (○), P (+) e Ca (Δ) e das relações Na/Ca (●) e Na/K (▼) em função da salinidade da água de irrigação para a variedade Roma (à esquerda) e Rio Grande (à direita).

Na tabela 2 encontra-se o efeito do NS e da VAR na caracterização química das folhas. A concentração foliar de Na, P, N e Mg apresentaram diferenças estatísticas significativas para os diferentes tratamentos. No que se refere às variedades verificou-se uma influência destas na concentração de Na, P e Ca. As variedades, para o mesmo NS, tiveram comportamentos diferentes para os nutrientes: Na, N e Mg.

A VAR Roma apresenta maior concentração foliar de Na (34%), Ca (8%) e Mg (13%) que a VAR Rio Grande para T_5. No entanto, a VAR Rio Grande apresenta maior teor foliar de K (25%), P (21%) e N (12%).

Tabela 2. Efeito do nível de salinidade e da variedade na caracterização química das folhas de tomate industrial *Lycopersicum Esculentum Mill.*

FE	% M.O.	Na (g/Kg)	K (g/Kg)	P (g/Kg)	Cl (g/Kg)	N (g/Kg)	Ca (g/Kg)	Mg (g/Kg)
T_0	73,65	2,40 d	16,08	1,72 b	53,75	11,93 d	77,70	9,48 ab
T_1	69,15	2,73 d	13,58	2,39 a	51,50	12,48 cd	86,30	10,25 a
T_2	68,60	2,65 d	15,58	2,40 a	51,18	14,68 ab	86,10	8,60 bc
T_3	67,80	4,10 c	14,58	1,82 b	46,35	14,00 bc	86,30	8,85 abc
T_4	69,50	4,88 b	17,43	1,54 b	49,55	14,75 ab	80,18	7,63 c
T_5	68,60	6,93 a	18,85	1,48 b	52,10	16,20 a	76,68	9,25 ab
VAR	n.s.	***	n.s.	*	n.s.	n.s.	*	n.s.
SAL	n.s.	***	n.s.	***	n.s.	**	n.s.	*
VARXSAL	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.	**
C.V. (%)	3,42	12,12	24,86	13,61	6,45	8,66	6,58	10,80

M.O. – matéria orgânica. *, **, *** significância para p≤0,05, p≤0,01 e p≤0,001, respectivamente; n.s. – não significativo. Letras minúsculas distintas indicam diferenças com p≤0,05, segundo o teste LSD.

IV. CONCLUSÃO.

As duas variedades parecem apresentar mecanismos de resposta diferentes em condições de stress osmótico:
-aumento da concentração de Na nas folhas contribui para a manutenção da diferença de potencial de água entre as folhas e o solo
-maior absorção de K para a regulação do potencial osmótico dos tecidos, minimizando a acumulação de Na foliar

Os resultados obtidos parecem indicar que a reutilização de água residual pré-tratada não constitui um problema para determinados níveis de salinidade (1,75-3,22), nos quais o aumento dos nutrientes não acarreta riscos para o solo [5], nem para a planta, consequentemente, não afectará o consumidor.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. AIELLO, R.; CIRELLI, G. L.; CONSOLI, S. [2007]. "Effects of reclaimed wastewater irrigation on soil and tomato fruits: A case study in Sicily (Italy)". *Agricultural Water Management* 93, 65 -72.
2. [http://portaldaagua.inag.pt/PT/InfoUtilizador/UsoEficiente/Pages/ConsumoPortugal.aspx acedido em 26-01-11].
3. AL-LAHHAM, O.; EL ASSI, N.M.; FAYYAD, M. [2003]. "Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit". *Agricultural Water Management* 61, 51–62.
4. AL-LAHHAM, O.; EL ASSI, N.M.; FALLAD, M. [2007]. "Translocation of heavy metals to tomato (Solanum lycopersicum L.) fruit irrigated with treated wastewater". *Scientia Horticulturae* 113, 250-254.
5. CARVALHO, M.F.N.; RIVAS, F.J.; PATANITA, M.; PRAZERES, A.R.S.; DORES, J. [2010]. "Reuse of Serpa Cheese Whey Wastewater in Culture of Tomato. 1-Effects on the composition of the soil". *Congresso Nacional de Rega e Drenagem*, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio. Maio. Beja, Portugal.
6. BUTTERY, R.G.; TERANISHI, R.; LING, L.C. [1987]. "Fresh tomato aroma volatiles: a quantitative study". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 35 (4), 540–544.
7. PETERSEN, K.K.; WILLUMSEN, J.; KAACK, K. [1998]. "Composition and taste of tomato as affected by increased salinity and different salinity sources". *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 73 (2), 205–215.
8. SATO, S.; SAKAGUCHI, S.; FURUKAWA, H.; IKEDA, H. [2006]. "Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.)". *Scientia Horticulturae* 109, 248–253.
9. KATERJI, N.; HOORN, J.W. V.; HAMDY, A.; MASTRORILLI, M. [1998]. "Response of tomatoes, a crop of indeterminate growth, to soil salinity". *Agricultural Water Management* 38, 59-68.
10. NASIR, F.A. AND BATARSEH, M.I. [2008]. "Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan". *Chemosphere* 72, 1203–1214.
11. AZIZ, A.; TANGUY, J.M.; LARHER, F. [1999]. "Salt stress-induced proline accumulation and changes in tyramine and polyamine levels are linked to ionic adjustment in tomato leaf discs". *Plant Science* 145 (2), 83-91.
12. CLAUSSEN, W. [2005]. "Proline as a measure of stress in tomato plants". *Plant Science* 168, 241–248.
13. MARTINEZ, V.; CERDA, A.; FERNANDEZ, F.G. [1987]. "Salt tolerance of four tomato hybrids". *Plant and Soil* 97 (2), 233-242.
14. ALIAN, A.; ALTMAN, A.; HEUER, B. [2000]. "Genotypic difference in salinity and water stress tolerance of fresh market tomato cultivars". *Plant Science* 152 (1), 59-65.

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido ao Grupo de Investigação TRATAGUAS (Espanha) e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), no âmbito do QREN - POPH

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

COMPORTAMENTO DA RAIZ DE PLANTAS DE TOMATE *LYCOPERSICON ESCULENTUM MILL.* EXPOSTAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE SALINIDADE

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Manuel Patanita[3] e José Dôres[3]

[1]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3]*Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Resumo

A irrigação de culturas de tomate com água salina apresenta aspetos positivos e negativos. Assim, vários estudos de investigação relatam não só a incidência de podridão apical, mas também reduções no rendimento e no peso fresco do fruto. No entanto, a irrigação com água salina apresenta efeitos benéficos na qualidade do tomate, nomeadamente, o aumento de espécies antioxidantes, sólidos solúveis, ácidos orgânicos e aminoácidos. A resposta da produção, da qualidade do fruto e da parte aérea da planta em condições de salinidade tem sido amplamente estuda. Porém, poucos estudos incidem no desenvolvimento, crescimento e composição da raiz da planta de tomate após exposição prolongada a condições de *stress* salino. Por outro lado, o conhecimento da resposta do sistema radicular constitui um indicador importante, uma vez que tem sido considerado como o sistema básico para neutralizar o *stress* salino. Assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar o comportamento da raiz de duas cultivares de plantas de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill.* (cv. Roma e cv. Rio Grande) expostas a águas de irrigação com diferentes níveis de salinidade (1.44-10.02 mS/cm).

O ensaio de irrigação foi conduzido no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja, Portugal (38°01`37.28``N e 7°52`10.75``O; altitude de 240 m) durante 6 meses. A área experimental e o período de exposição foram 36 m^2 e 72 dias, respetivamente. O delineamento experimental utilizado foi um bifatorial com duas repetições, tendo como fatores de estudo a cultivar, o tratamento (nível de salinidade) e a interação cultivar x tratamento. Assim, foram constituídos 6 tratamentos diferentes e designados como T_0-T_5:
- T_0 – irrigação com água de consumo humano (nível de salinidade de 1.44 mS/cm);
- T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 – irrigação com água residual de queijo tratada e diluída com água de consumo humano (níveis de salinidade de 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 e 10.02 mS/cm, respetivamente).

A cultivar teve efeito significativo na concentração radicular de sódio, potássio, fósforo, rácios Na/Ca e Na/K ($p \leq 0.001$). No que diz respeito ao nível de salinidade (tratamento) apresentou efeito significativo no teor de matéria orgânica, azoto, rácio Na/K ($p \leq 0.05$); potássio, cloreto ($p \leq 0.01$); sódio, fósforo e rácio Na/Ca ($p \leq 0.001$). A matéria orgânica apresentou uma relação quadrática ($r^2=0.92$) com o nível de salinidade para as raízes da cv. Rio Grande. Os conteúdos de sódio ($r^2=0.96$) e fósforo ($r^2=0.80$) nas raízes da cv. Roma mostraram também uma relação quadrática com o nível de salinidade. Neste caso, o aumento de sódio radicular foi de 40.6% contra 33.3% verificado para a cv. Rio Grande.

As concentrações máximas de K, Cl, N, Ca e Mg foram encontradas na condutividade de 10.02 mS/cm para a cv. Rio Grande. Para a cv. Roma verificou-se acumulação radicular máxima de Cl e N na condutividade 3.22 mS/cm, com um aumento de 15% e 32%, respetivamente. O efeito do nível de

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

salinidade na raiz foi também avaliado por determinação de matéria seca, comprimento da raiz principal e comportamento das seguintes relações: Na/Ca, Ca/Mg, Na/K e Cl/N.

Palavras Chave: raiz, tomate, salinidade, cv. Roma e cv Rio Grande.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

ROOT BEHAVIOR OF TOMATO PLANTS *LYCOPERSICON ESCULENTUM MILL.* EXPOSED TO DIFFERENT SALINITY CONDITIONS

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Manuel Patanita[3] and José Dôres[3]

[1]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3]*Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Abstract

The tomato crop irrigation with saline water has positive and negative aspects. Therefore, several research studies report, not just the incidence of blossom-end rot, but also reductions on the yield and on the fruit fresh weight. However, the irrigation with saline water presents beneficial effects on tomato quality, namely, the increase of antioxidant species, soluble solids, organic acids and amino acids. The response of the production, fruit quality and plant leaves under saline conditions has been extensively studied. Nevertheless, only few studies report the development, growth and composition of the tomato plant roots after extended exposure to saline stress conditions. Moreover, the response of the root system is an important indicator, since it has been regarded as the basic system to neutralize the salt stress. Thus, this study aims to evaluate the root behavior of two cultivars of the tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.* (cv. *Roma* and cv. *Rio Grande*) exposed to irrigation waters with different salinity levels (1.44-10.02 mS/cm).

The irrigation experiment was performed in the Experimental Center of *Escola Superior Agrária de Beja,* Portugal (38°01`37.28``N and 7°52`10.75``O; altitude of 240 m), during 6 months. The experimental area and the exposure time were 36 m^2 and 72 days, respectively. The experimental design has been a bifactorial with two replications and the following study factors: cultivar, treatment (salinity level) and interaction cultivar x treatment. Therefore, 6 different treatments were constituted and designated as T_0-T_5:
- T_0 – irrigation with drinking water (salinity level of 1.44 mS/cm);
- T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 – irrigation with treated cheese whey wastewater and diluted with drinking water (salinity levels of 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 and 10.02 mS/cm, respectively).

The cultivar had a significant effect on the concentration of sodium, potassium, phosphorus, Na/Ca and Na/K ratios ($p \leq 0.001$). As regards to salinity level (treatment) showed a significant effect on the content of organic matter, nitrogen, Na/K ratio ($p \leq 0.05$); potassium, chloride ($p \leq 0.01$); sodium, phosphorus and Na/Ca ratio ($p \leq 0.001$). The organic matter presented a quadratic relation ($r^2=0.92$) with the salinity level for roots of the cv. *Rio Grande*. The contents of sodium ($r^2=0.96$) and phosphorus ($r^2=0.80$) in the roots of the cv. *Roma* also showed a quadratic relation with the salinity level. In this case, the sodium increase was 40.6% against 33.3% observed for cv. *Rio Grande*.

The maximum concentrations of K, Cl, N, Ca e Mg were found in the conductivity of 10.02 mS/cm for cv. *Rio Grande*. For cv. *Roma* was verified the maximum accumulation of Cl and N in the conductivity of 3.22 mS/cm, with an increase of 15% and 32%, respectively. The salinity level effect in the roots was also evaluated by determination of dry matter, main root length and behavior of the following ratios: Na/Ca, Ca/Mg, Na/K and Cl/N.

Keywords: root, tomato, salinity, cv. *Roma* and cv *Rio Grande*.

IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem   Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

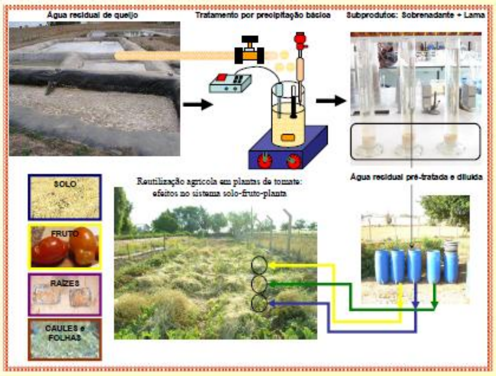
COMPORTAMENTO DA RAIZ DE PLANTAS DE TOMATE *LYCOPERSICON ESCULENTUM MILL.* EXPOSTAS A DIFERENTES CONDIÇÕES DE SALINIDADE

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Manuel Patanita[3] e José Dôres[3]

[1]*Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal*
[2]*Departamento de Ingeniería Química y Química Física, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3]*Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

1. INTRODUÇÃO

A irrigação de culturas de tomate com água salina apresenta aspetos positivos e negativos. Assim, vários estudos de investigação relatam não só a incidência de podridão apical (Martinez *et al.*, 1987), mas também reduções no rendimento e no peso fresco do fruto (Gianquinto *et al.*, 1990; Katerji *et al.*, 1998; Sato *et al.*, 2006; Zushi & Matsuzoe, 2009). No entanto, a irrigação com água salina apresenta efeitos benéficos na qualidade do tomate, nomeadamente, o aumento de espécies antioxidantes (De Pascale *et al.*, 2001; Krauss *et al.*, 2006; Wu & Kubota, 2008; Zushi & Matsuzoe, 2009), sólidos solúveis (Sato *et al.*, 2006; Wu & Kubota, 2008), ácidos orgânicos e aminoácidos (Sato *et al.*, 2006). A resposta da produção, da qualidade do fruto e da parte aérea da planta em condições de salinidade tem sido amplamente estuda. Porém, poucos estudos incidem no desenvolvimento, crescimento e composição da raiz da planta de tomate após exposição prolongada a condições de *stress* salino. Por outro lado, o conhecimento da resposta do sistema radicular constitui um indicador importante, uma vez que tem sido considerado como o sistema básico para neutralizar o *stress* salino (Smith *et al.*, 1992). Assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar o comportamento da raiz de duas cultivares de plantas de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill.* (cv. Roma e cv. Rio Grande) expostas a águas de irrigação com diferentes níveis de salinidade (1.44-10.02 mS/cm).



2. MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio de irrigação foi conduzido no Centro Experimental da Escola Superior Agrária de Beja, Portugal (38°01´37.28´´N e 7°52´10.75´´O; altitude de 240 m) durante 6 meses. A área experimental e o período de exposição foram 36 m^2 e 72 dias, respetivamente. O delineamento experimental utilizado foi um bifatorial com duas repetições, tendo como fatores de estudo a cultivar, o tratamento (nível de salinidade) e a interação cultivar x tratamento.

Assim, foram constituídos 6 tratamentos diferentes e designados como T_0-T_5:

- T_0 – irrigação com água de consumo humano (nível de salinidade de 1.44 mS/cm);
- T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 – irrigação com água residual de queijo tratada e diluída com água de consumo humano (níveis de salinidade de 1.75, 2.22, 3.22, 5.02 e 10.02 mS/cm, respetivamente). A figura 1 demonstra a concentração de nutrientes em função do nível de salinidade da água de irrigação.

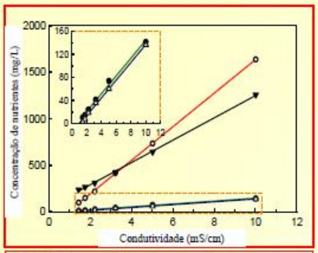


Figura 1. Concentração de nutrientes nos diferentes tratamentos. ○ Na; ● K; Δ N; ▼ Cl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cultivar teve efeito significativo na concentração radicular de sódio, potássio, fósforo, rácios Na/Ca e Na/K ($p \leq 0.001$). No que diz respeito ao nível de salinidade (tratamento) apresentou efeito significativo no teor de matéria orgânica (M.O), azoto, rácio Na/K ($p \leq 0.05$); potássio, cloreto ($p \leq 0.01$); sódio, fósforo e rácio Na/Ca ($p \leq 0.001$). A matéria orgânica apresentou uma relação quadrática (r^2=0.92) com o nível de salinidade para as raízes da cv. Rio Grande. Por outro lado, os conteúdos de sódio (r^2=0.96) e fósforo (r^2=0.80) nas raízes da cv. Roma também mostraram uma relação quadrática com o nível de salinidade. Neste caso, o aumento de sódio radicular foi de 40.6% contra 33.3% verificado para a cv. Rio Grande.

Tabela 1. Efeito da cultivar, tratamento e interação CV x TRAT na caracterização química da raiz de plantas de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Características	M. O.	Na	K	P	Cl	N	Ca	Mg
Unidades	%	g/kg de matéria seca						
CULTIVAR	n.s.	***	***	***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Roma	84.6±2.4	5.2±1.4	14.1±1.8	1.1±0.2	17.5±2.2	14.5±2.0	39.5±3.2	4.9±0.8
Rio Grande	83.4±2.5	4.0±1.1	17.0±2.5	1.5±0.5	17.3±1.9	15.8±2.1	41.1±1.5	5.4±0.9
TRATAMENTO	*	***	**	***	**	*	n.s.	n.s.
LSD value	3.262	0.9035	2.096	0.2897	1.967	2.726	-	-
T_0	86.6±0.3a	3.8±0.0b	16.7±0.1a	0.8±0.0b	17.2±0.4bc	11.9±1.3b	39.9±1.9	5.5±0.4
T_1	85.1±0.3ab	3.6±0.5b	12.7±0.8b	1.0±0.2b	14.0±0.6d	14.4±1.5ab	37.3±4.7	4.6±0.6
T_2	85.4±2.1ab	3.3±1.2b	13.5±1.9b	1.5±0.6a	16.7±1.2c	16.1±1.2a	40.2±1.9	5.0±1.4
T_3	82.6±2.3bc	5.3±0.9a	16.9±3.0a	1.6±0.4a	18.9±1.4ab	15.2±1.3a	41.6±0.0	5.1±0.1
T_4	83.0±3.2bc	5.4±2.1a	17.1±2.7a	1.4±0.3a	18.3±0.4abc	16.3±0.1a	39.9±1.8	4.6±1.1
T_5	81.3±1.7c	6.0±0.5a	16.4±3.8a	1.5±0.5a	19.2±0.8a	17.0±2.8a	43.0±0.0	6.2±0.9
CV x TRAT	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Valor LSD	-	1.278	-	-	-	-	-	-
cv. ROMA								
T_0	86.8±0.1	3.8±0.4cd	16.6±1.7	0.81±0.13	17.0±2.3	11.0±1.2	41.2±4.7	5.8±3.2
T_1	85.3±3.0	3.9±0.3cd	12.1±0.4	0.83±0.15	13.5±0.0	13.4±0.5	33.9±4.7	5.0±0.3
T_2	86.9±0.0	4.1±0.3cd	12.2±2.2	1.05±0.04	17.5±3.0	15.2±0.9	38.9±0.5	4.0±0.6
T_3	80.9±5.3	5.9±0.3ab	14.8±2.8	1.29±0.00	19.9±0.1	16.1±0.4	41.6±1.5	5.2±0.0
T_4	85.2±1.1	6.9±0.6a	15.2±0.1	1.23±0.28	18.6±0.7	16.4±3.6	38.6±3.8	3.8±0.3
T_5	82.5±0.5	6.4±0.9a	13.8±1.1	1.20±0.24	18.7±0.6	15.0±0.4	43.0±2.3	5.6±0.0
cv. RIO GRANDE								
T_0	86.4±1.8	3.8±0.5cd	16.8±0.8	0.80±0.02	17.5±0.5	12.8±2.6	38.6±1.8	5.2±0.0
T_1	84.9±0.0	3.3±0.1de	13.2±0.9	1.12±0.09	14.4±1.2	15.5±2.5	40.6±0.9	4.2±0.3
T_2	83.9±0.1	2.4±0.2e	14.9±1.4	1.94±0.12	15.8±2.5	16.9±0.1	41.6±2.4	6.0±0.0
T_3	84.2±0.7	4.7±0.0bc	19.1±0.2	1.91±0.28	18.0±1.3	14.3±1.3	41.6±0.5	5.0±0.9
T_4	80.7±0.6	3.9±0.1cd	19.0±0.2	1.60±0.23	18.0±0.4	16.3±1.0	41.2±5.5	5.4±0.9
T_5	80.1±3.7	5.7±1.3ab	19.1±0.5	1.88±0.29	19.8±1.1	18.9±1.7	43.0±5.2	6.8±0.6
C.V. (%)	2.50	12.74	8.66	14.25	7.26	11.57	7.47	19.39

40.6%

33.3%

*, **, *** significância para $p \leq 0.05$, $p \leq 0.01$ e $p \leq 0.001$, respetivamente; n.s. - não significativo. As letras minúsculas diferentes indicam diferenças com $p \leq 0.05$, de acordo com o teste LSD. C.V. - Coeficiente de variação.

4. CONCLUSÕES

A água residual proveniente da indústria do queijo pré-tratada apresenta propriedades compatíveis com a reutilização agrícola em culturas resistentes à salinidade, tais como as plantas de tomate. A resposta do sistema radicular das diferentes cultivares pode influenciar a produção e a qualidade do tomate, por isso constitui um sistema a monitorizar. Assim, as concentrações radiculares máximas de K, Cl, N, Ca e Mg foram encontradas na condutividade de 10.02 mS/cm para a cv. Rio Grande. Para a cv. Roma verificou-se acumulação radicular máxima de Cl e N na condutividade 3.22 mS/cm.

Agradecimentos: Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

BIBLIOGRAFIA

De Pascale S., Maggio A., Fogliano V., Ambrosino P. & Ritieni A. (2001). Irrigation with saline water improves carotenoids content and antioxidant activity of tomato. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 76 (4), 447-453.
Gianquinto G., Cavazza F. & Giovanardi R. (1990). Evapotranspiration, growth and yield of fresh market tomato (*Lycopersicon Esculentum Mill.*) at two irrigation levels. *Acta Horticulturae* 278, 579-586.
Katerji N., Hoorn J.W.V., Hamdy A. & Mastrorilli M. (1998). Response of tomatoes, a crop of indeterminate growth, to soil salinity. *Agricultural Water Management* 38 (1), 59-68.
Krauss S., Schnitzler W.H., Grassmann J. & Woitke M. (2006). The influence of different electrical conductivity values in a simplified recirculating soilless system on inner and outer fruit quality characteristics of tomato. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2), 441-448.
Martinez V., Cerda A., Fernandez F.G. (1987). Salt tolerance of four tomato hybrids. *Plant and Soil* 97 (2), 233-241.
Sato S., Sakaguchi S., Furukawa H., Ikeda H. (2006). Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (*Lycopersicon esculentum Mill.*). *Scientia Horticulturae* 109 (3), 248-253.
Smith M.A.L., Spomer L.A., Shibli R.A. & Knight S.L. (1992). Effects of NaCl salinity on miniature dwarf tomato 'Micro-Tom': II. Shoot and root growth responses, fruit production, and osmotic adjustment. *Journal of Plant Nutrition* 15 (11), 2329-2345.
Wu M. & Kubota C. (2008). Effects of high electrical conductivity of nutrient solution and its application timing on lycopene, chlorophyll and sugar concentrations of hydroponic tomatoes during ripening. *Scientia Horticulturae* 116 (2), 122-129.
Zushi K. & Matsuzoe N. (2009). Seasonal and cultivar differences in salt-induced changes in antioxidant system in tomato. *Scientia Horticulturae* 120 (2), 181-187.

Science of the Total Environment 463–464 (2013) 943–951

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Pretreated cheese whey wastewater management by agricultural reuse: Chemical characterization and response of tomato plants *Lycopersicon esculentum* Mill. under salinity conditions

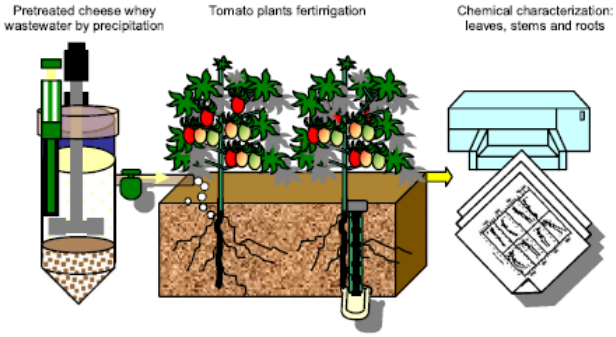
Ana R. Prazeres [a,b,*], Fátima Carvalho [a], Javier Rivas [b], Manuel Patanita [c], Jóse Dôres [c]

[a] Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
[b] Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071, Badajoz, Spain
[c] Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal

HIGHLIGHTS

- Plant growth with diluted wastewater does not lead to visible negative effects.
- Leaf and stem sodium linearly increases with salinity level.
- No significant differences are obtained in leaf and stem chloride content.
- Sodium accumulation is more pronounced in cv. Roma than in cv. Rio Grande.
- Ca and K accumulation seems to act as a saline tolerance mechanism in cv. Rio Grande.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 April 2013
Received in revised form 19 June 2013
Accepted 19 June 2013
Available online xxxx

Editor: Eddy Y. Zeng

Keywords:
Dairy effluents
Saline wastewater
Vegetative tissues
Sodium accumulation
Tolerance mechanisms
Nutrient competition

ABSTRACT

The agricultural reuse of pretreated industrial wastewater resulting from cheese manufacture is shown as a suitable option for its disposal and management. This alternative presents attractive advantages from the economic and pollution control viewpoints. Pretreated cheese whey wastewater (CWW) has high contents of biodegradable organic matter, salinity and nutrients, which are essential development factors for plants with moderate to elevated salinity tolerance. Five different pretreated CWW treatments (1.75 to 10.02 dS m^{-1}) have been applied in the tomato plant growth. Fresh water was used as a control run (average salinity level = 1.44 dS m^{-1}). Chemical characterization and indicator ratios of the leaves, stems and roots were monitored. The sodium and potassium leaf concentrations increased linearly with the salinity level in both cultivars, Roma and Rio Grande. Similar results were found in the stem sodium content. However, the toxic sodium accumulations in the cv. Roma exceeded the values obtained in the cv. Rio Grande. In this last situation, K and Ca uptake, absorption, transport and accumulation capacities were presented as tolerance mechanisms for the osmotic potential regulation of the tissues and for the ion neutralization. Consequently, Na/Ca and Na/K ratios presented lower values in the cv. Rio Grande. Na/Ca ratio increased linearly with the

* Corresponding author at: Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
E-mail addresses: ana.prazeres@ipbeja.pt, anaritaprazeres@gmail.com (A.R. Prazeres).

0048-9697/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.080

salinity level in leaves and stems, regardless of the cultivar. Regarding the Na/K ratio, the values demonstrated competition phenomena between the ions for the cv. Rio Grande. Despite the high chloride content of the CWW, no significant differences were observed for this nutrient in the leaves and stems. Thus, no nitrogen deficiency was demonstrated by the interaction NO_3^-/Cl^-. Nitrogen also contributes to maintain the water potential difference between the tissues and the soil. Na, P, Cl and N radicular concentrations were maximized for high salinity levels (≥ 2.22 dS m^{-1}) of the pretreated CWW.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cheese whey wastewater is defined as the greenish-yellow and/or whitish effluent generated in cheese making plants. The characteristics of the CWW may significantly vary depending on the milk type (goat, cow, sheep and buffalo), final products (cheese and/or cottage cheese), volume and quality of the washing water, cleaning agent type (alkaline and/or acidic chemicals) and valued whey volume. The principal contaminant indicators show a relatively high organic load with biodegradability index higher than 0.5, which suggests the suitability of the biological process application. Consequently, organic removal levels higher than 80% have been reported. However, the final effluent still presents an unaffordable organic content with COD (chemical oxygen demand) values close to 11 kg m^{-3} in some cases (Gavala et al., 1999). Additionally, excessive hydraulic retention times between 8 and 13 days are normally required (Kalyuzhnyi et al., 1997; Rivas et al., 2010; Yang et al., 2003), constituting a serious drawback of the biological technology.

Some physicochemical processes have been applied to pretreat the CWW. For instance, calcium hydroxide, sodium hydroxide, iron and aluminum salts have already been employed to deal with raw CWW (Rivas et al., 2010, 2011). Chemical precipitation has been reported to be a very efficient technology to remove total suspended solids, fats, turbidity and some nutrients like phosphorus and nitrogen. Simultaneously, COD removal can reach values close to 50%. Hence, the effluent obtained can still be catalogued as a strong organic pollutant. Recently, the application of technologies based on the use of ozone, Fenton and combination of ozone with hydrogen peroxide or catalysts has been described to treat CWW after the aerobic biodegradation (Martins and Quinta-Ferreira, 2010; Martins et al., 2010). However, due to the high organic load, these technologies fail when dealing with raw CWW.

The utilization of a component of CWW, namely, the cheese whey as a potential fertilizer is a common practice (Lehrsch et al., 2008; Robbins et al., 1996). However, soil application of cheese whey may affect the physicochemical structure of the former (Saddoud et al., 2007). This effect is mainly due to the solids, fat and salt contents (Prazeres et al., 2012). Solids and fats associated problems can be minimized when physicochemical treatments are first applied. Nevertheless, the salinity level remains unchanged. High salt concentrations in the soil can result in a "physiological" drought condition because the roots are unable to absorb water (Fipps, 2003). Thus, salinity management procedures are imperative. The demand for crops with moderate to elevated salinity tolerance can be a solution. Tomato plants have a moderate salt tolerance (Tuna et al., 2007). These plants present irrigation water and soil maximum salinity tolerances of 1.7 and 2.5 dS m^{-1} (Fipps, 2003), respectively.

The tomato crop irrigation with saline water has positive and negative aspects. Several research studies have reported reductions in the yield and in the fruit fresh weight under saline conditions (Sato et al., 2006; Zushi and Matsuzoe, 2009). Additionally, changes in the intracellular concentration of organic and inorganic compounds in the plant tissues are important factors for the osmotic adjustment, specifically, in leaves (Aziz et al., 1999; Tuna et al., 2007). Accumulation of the amino acid proline (Zushi and Matsuzoe, 2009), sodium and chloride (Alian et al., 2000; Maggio et al., 2007; Martinez et al., 1987), calcium and magnesium (Martinez et al., 1987) has been described.

The aim of this experimental work was to assess the effects of the tomato plant irrigation with pretreated and saline CWW under different salinity conditions (1.75–10.02 dS m^{-1}) compared to fresh water (1.44 dS m^{-1}). Thus, in the present work, the chemical composition response of the different vegetative tissues (leaves, stems and roots) of the tomato plants was investigated. The biometric evaluation (fresh weight, dry matter, leaf area, stem diameter and length, primary root length, etc.) of the leaves, stems and roots of the tomato plants was studied in a previous work (Prazeres et al., 2013).

2. Materials and methods

2.1. Pretreated cheese whey wastewater characterization

Pretreated CWW by basic precipitation shows a high biodegradable organic matter. The total suspended solids (TSS) content of about 256 ppm also contributes to the contamination. However, most of the solids are sugars and proteins susceptible to biodegradation, improving the soil aggregation (Kelling and Peterson, 1981). Pretreated CWW is also rich in nutrients (ppm), such as, sodium ($\approx$3400), potassium ($\approx$270), phosphorus ($\approx$50), chloride ($\approx$2200), nitrogen ($\approx$270), calcium ($\approx$40) and magnesium ($\approx$40). As stated previously, the main problem of the pretreated CWW is the salinity level (sodium and chloride). As a consequence, the pretreated CWW was diluted with fresh water.

2.2. Experimental design

Six different treatments were considered and designed as treatment levels T_0–T_5 (Table 1). Treatment levels T_1–T_5 were obtained after dilution of pretreated CWW with fresh water (1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2). The electrical conductivity of these irrigation waters ranged between 1.75 and 10.02 dS m^{-1}. Fresh water was used as control run (T_0). The detailed characterization of the pretreated CWW and irrigation waters can be found in a previous work (Prazeres et al., 2013).

2.3. Irrigation experiments and soil characterization

Irrigation experiments were carried out at the Experimental Center of the *Escola Superior Agrária de Beja*, Portugal. Two tomato cultivars *Lycopersicon esculentum* Mill. were used, inscribed in the European Catalog as cv. Roma and cv. Rio Grande. The field experiments were conducted for a saline exposure time of 72 days in a soil with medium texture (silty clay loam textural class with sand, clay and silt ratio = 67, 21 and 12%), scarcely salty and alkaline (Table 2). The reference evapotranspiration, temperature and precipitation presented average values of approximately 6 mm, 23 °C and 0.2 mm, respectively.

2.4. Analytical procedures in plant chemical characterization

Plants were separated into the different vegetative tissues: leaves, stems (including ramifications) and roots. The dry samples were triturated and passed through a sieve with 1 mm of diameter (Nag, 2006).

Table 1
Physicochemical characterization of the irrigation waters.

Parameters	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
COD	30 ± 19	172 ± 57	404 ± 107	895 ± 278	1883 ± 470	5014 ± 1481
BOD_5	3 ± 1	140 ± 49	305 ± 100	738 ± 149	1675 ± 574	4450 ± 1652
BOD_5/COD[a]	0.11 ± 0.02	0.81 ± 0.03	0.75 ± 0.05	0.84 ± 0.08	0.88 ± 0.08	0.88 ± 0.06
Turbidity[b]	1.9 ± 1.2	12.2 ± 2.9	19.0 ± 2.0	27.4 ± 5.9	33.8 ± 15.1	69.6 ± 40.7
pH	7.38 ± 0.16	7.51 ± 0.27	7.30 ± 0.29	7.32 ± 0.24	7.36 ± 0.28	7.43 ± 0.47
Temperature[c]	25.7 ± 0.7	25.5 ± 2.3	25.6 ± 2.5	25.5 ± 2.5	25.4 ± 2.5	25.5 ± 2.5
Conductivity[d]	1.44 ± 0.05	1.75 ± 0.03	2.22 ± 0.11	3.22 ± 0.21	5.02 ± 0.36	10.02 ± 0.96
Redox potential[e]	212.1 ± 32.8	110.8 ± 72.5	26.7 ± 155.4	−96.2 ± 181.2	−122.2 ± 172.1	−186.9 ± 79.0
TSS	118 ± 48	82 ± 12	100 ± 58	193 ± 34	265 ± 27	241 ± 47
TDS	688 ± 51	796 ± 44	1043 ± 31	1602 ± 198	2899 ± 501	6653 ± 1183
Na	97.3 ± 13.0	147.1 ± 9.6	217.8 ± 13.2	419.1 ± 64.5	734.5 ± 137.6	1638.6 ± 329.0
K	10.3 ± 1.4	14.6 ± 2.3	24.1 ± 9.6	41.4 ± 16.1	73.9 ± 22.8	141.6 ± 59.9
P	–	–	–	–	–	13.2 ± 6.6
Cl	237.1 ± 0.0	265.9 ± 11.4	309.0 ± 11.7	421.2 ± 43.5	643.1 ± 106.5	1257.4 ± 302.4
N	3.2 ± 2.8	7.7 ± 2.6	18.6 ± 8.8	35.2 ± 8.5	60.1 ± 20.6	136.4 ± 33.7
Ca	74.0 ± 0.0	52.4 ± 3.6	51.7 ± 4.6	48.6 ± 1.5	75.6 ± 20.4	41.6 ± 5.9
Mg	41.9 ± 3.3	45.6 ± 3.9	34.3 ± 2.8	48.0 ± 8.9	38.6 ± 9.8	49.9 ± 12.4

Parameters are expressed in ppm. Results after 4 different collections. T_0 represents the fresh water (control run). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50; 1:22; 1:10; 1:5 and 1:2, respectively. COD — chemical oxygen demand; BOD — biological oxygen demand; TSS — total suspended solids; TDS — total dissolved solids.
[a] Adimensional.
[b] NTU.
[c] °C.
[d] dS m^{-1}.
[e] mV.

Organic matter was determined after calcination at 550 °C for 6 h in a *P SELECTA-HORN 186331* muffle. The calcined residue was thereafter digested in acid medium with a 3 N HCl solution and filtered through *Whatman 40* filters. The P, Na, K, Ca, and Mg levels could be analyzed. Total phosphorus was evaluated by a colorimetric method at 430 nm after the reaction of orthophosphates with vanadate–molybdate reagent. Sodium and potassium were determined in a *CORNING 410* photometer. Calcium and magnesium determinations were conducted by volumetric complexation with EDTA (0.010 M) in the presence of eriochrome black T indicator and buffer solution. The calcon indicator and triethanolamine (30%) were used to determine the calcium content in basic medium (0.5 N NaOH solution).

Chloride was obtained from the dry samples after extraction with a 0.085 M calcium nitrate solution on a horizontal agitator for 15 min. Once filtrated, the solution was titrated with standardized solution of silver nitrate (0.028 M) in the presence of potassium chromate indicator until the appearance of red color (www.editora.ufla.br).

Kjeldahl nitrogen was obtained after calcination under an acidic (H_2SO_4) and hot medium in the presence of a metallic catalyst (copper sulfate and potassium sulfate) in a *6 1007 Tecator* digester.

Table 2
Physicochemical characterization of the soil used.

Parameter	Value
Phosphorus[a] (P_2O_5)	135
Potassium[a] (K_2O)	>200
Magnesium[a]	>125
Organic matter[b]	1.28
pH (H_2O)	8.3
Lime need[c] ($CaCO_3$)	0
Carbonates[b] ($CaCO_3$)	27
Active calcareous[b] ($CaCO_3$)	6.88
Total nitrogen[b]	0.101
Electric conductivity[d]	0.455
C/N[e]	7
Sodium[a]	77
Chloride[a]	266.3

[a] mg kg^{-1}.
[b] %.
[c] t ha^{-1}.
[d] dS m^{-1}.
[e] Adimensional.

The residue was dissolved in a basic medium (32% NaOH solution) and distilled (*BÜCHI Distillation B-316*). Ammoniacal nitrogen was collected into a boric acid solution (4%) and titrated with standardized solution of hydrochloric acid (0.2 M).

2.5. Statistical analysis

MSTAT-C statistical program was used to treat the experimental results. The differences between the means were determined by using the Least Significant Difference (LSD) test for a confidence range of 95%.

3. Results and discussion

The irrigation water quality can severely affect the system soil–water resources–plant. When plants suffer any imbalance of one or more nutrients, their metabolism experiences critical disturbances. These perturbations can be monitored by visible symptoms of deficiency/toxicity (Prazeres et al., 2013) and physicochemical characterization of the plant tissues. Significant visible symptoms of deficiency or excess of nutrients on the plant tissues were not observed during the irrigation tests. Thus, the determination of the chemical characterization of the plant tissues is of paramount importance to detect adverse/positive effects in tomato plant growing under salinity conditions. Effect of the cultivar, treatment (salinity level) and their interaction on the leaf, stem and root chemical characterization was investigated (Supplementary Table 1). The behaviors of the organic matter, nutrients and ratios for the different vegetative tissues are discussed in the following sections.

3.1. Foliar nutrients behavior

The organic matter and nutrients behavior with the salinity level for cv. Roma and cv. Rio Grande is illustrated in Fig. 1. The sodium and potassium leaf concentrations increased linearly with the salinity level in both cultivars. However, the leaf sodium accumulation was more pronounced for cv. Roma. The toxic accumulation of sodium and chloride in leaves has been correlated with the stomata closure and the chlorophyll reduction (Romero-Aranda and Syvertsen, 1996). Nevertheless, photosynthetic activity reduction by chlorophyll synthesis depletion has not been experienced when diluted and pretreated CWW

was used in tomato plants growth. A chlorophyll content increase measured by the SPAD (Soil Plant Analysis Development) index was found in a previous work (Prazeres et al., 2013). The cv. Rio Grande seems to have mechanisms that minimize the sodium accumulation in the leaf tissues. This effect appears to be due to the higher Ca and K absorption capacity of the cv. Rio Grande. Cuartero and Fernández-Muñoz (1999) reported that the tomato plants which absorb greater amounts of Ca and K show lower Na/Ca and Na/K ratios in their leaves. This finding occurred in the cv. Rio Grande compared to the cv. Roma. Consequently, plants of the cv. Rio Grande present a nutritional balance closer to the plants grown under non-saline conditions. Additionally, Na/K ratio in the tomato plant leaves is one of the principal indicators of the plant tolerance capacity to select and use K (inclusion and selectivity) in salinity conditions with Na exclusion (Cuartero et al., 1992). An increase on the Na/Ca ratio is connected with the membrane sites competition and the inhibition phenomena of the uptake and transport of calcium under saline conditions (Tuna et al., 2007).

Increasing the nitrogen concentration around 98% in the irrigation water (treatment T_5) compared with the control led to an increase of about 44% in the leaf tissues of the cv. Rio Grande. This effect is related with no nitrogen deficiency. The nitrogen deficiency can happen by the interaction NO_3^-/Cl^- (Tuna et al., 2007) under salinity conditions due to the depolarization by Na^+ of the plasmatic membrane (Suhayda et al., 1990).

The cv. Rio Grande presented a calcium content increase in the range of 10–25% and a magnesium content decrease in the interval of 20–35.0%, if compared to results obtained in the control run. Consequently, the ratio Ca/Mg increased to values within the range of 8.8–10.5 (T_1–T_5) compared to the value of 5.9 experienced in treatment T_0. When exposed to saline conditions, leaf calcium content in tomato

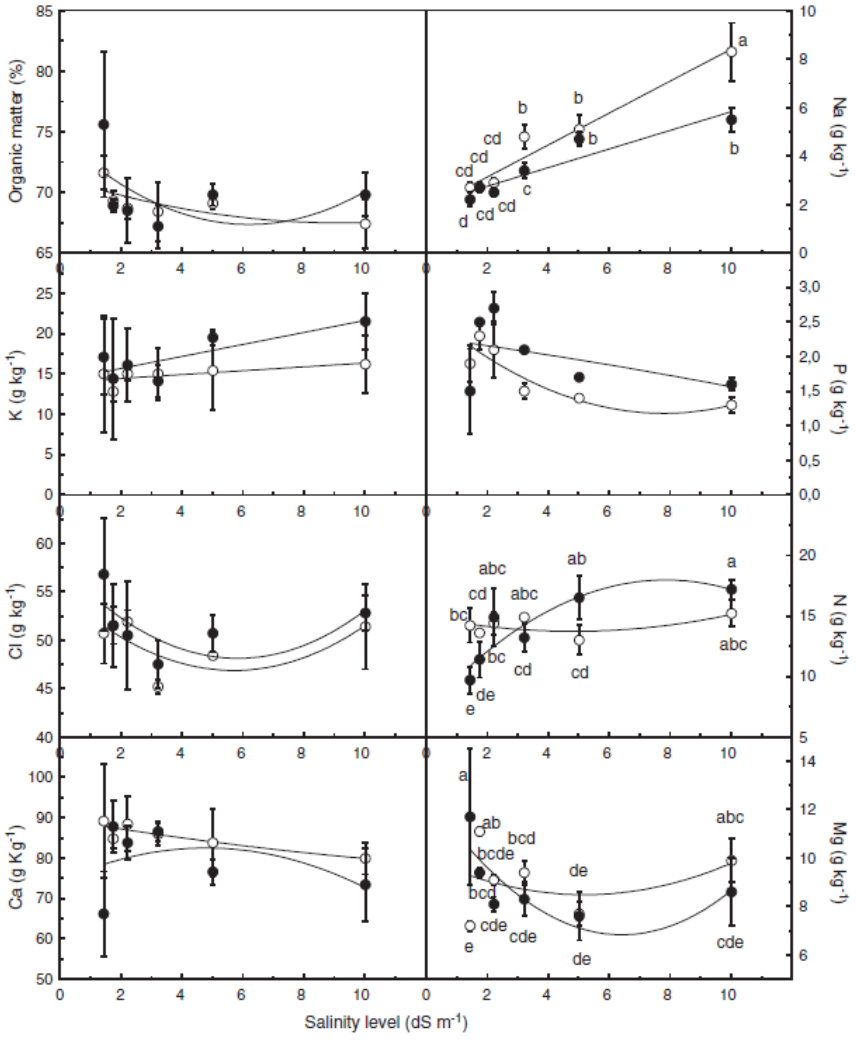


Fig. 1. Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the leaf nutrients and organic matter of the two cultivars. ○, cv. Roma; ●, cv. Rio Grande. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test.

cultivars has been reported to follow different trends. Maggio et al. (2007) achieved a reduction of the leaf calcium content, identifying a reduction in activity of this ion in the presence of NaCl by competition phenomena in the root surface.

The cv. Roma presented higher leaf concentration in Na, Ca and Mg than the cv. Rio Grande in the salinity level T_5. Increasing the leaf Na concentration contributes to maintain the water potential difference between the leaves and the soil, required condition to obtain water from the saline solution (Cuartero and Fernández-Muñoz, 1999). The cv. Rio Grande showed higher leaf concentration of K, P, Cl and N than the cv. Roma for the salinity level T_5. K absorption is of paramount importance for the osmotic potential regulation of the tissues and for the anion neutralization (Varennes, 2003). Furthermore, the K and N nutrients may confer tolerance of the crops to salinity.

3.2. Stem nutrients behavior

The organic matter and nutrients behavior is depicted in Fig. 2, for both cultivars. Similarly to results observed in leaf tissues, a linear and positive relationship between the sodium content in the stems of tomato plants and the salinity level for both cultivars ($r^2 = 0.98$) was also found. An analogous result was obtained in the K content for the cv. Rio Grande ($r^2 = 0.93$).

Regarding calcium concentration, a negative linear relationship with the salinity level for the cv. Rio Grande was verified. In this case, the minimum value was achieved in the salinity level of 10.02 dS m^{-1}, with a reduction of approximately 19%. Simultaneously, a positive linear relationship of the magnesium content with the salinity level (T_1–T_5) for the cv. Rio Grande was also revealed (where the maximum magnesium value was obtained with an increase of about 16%). Opposite

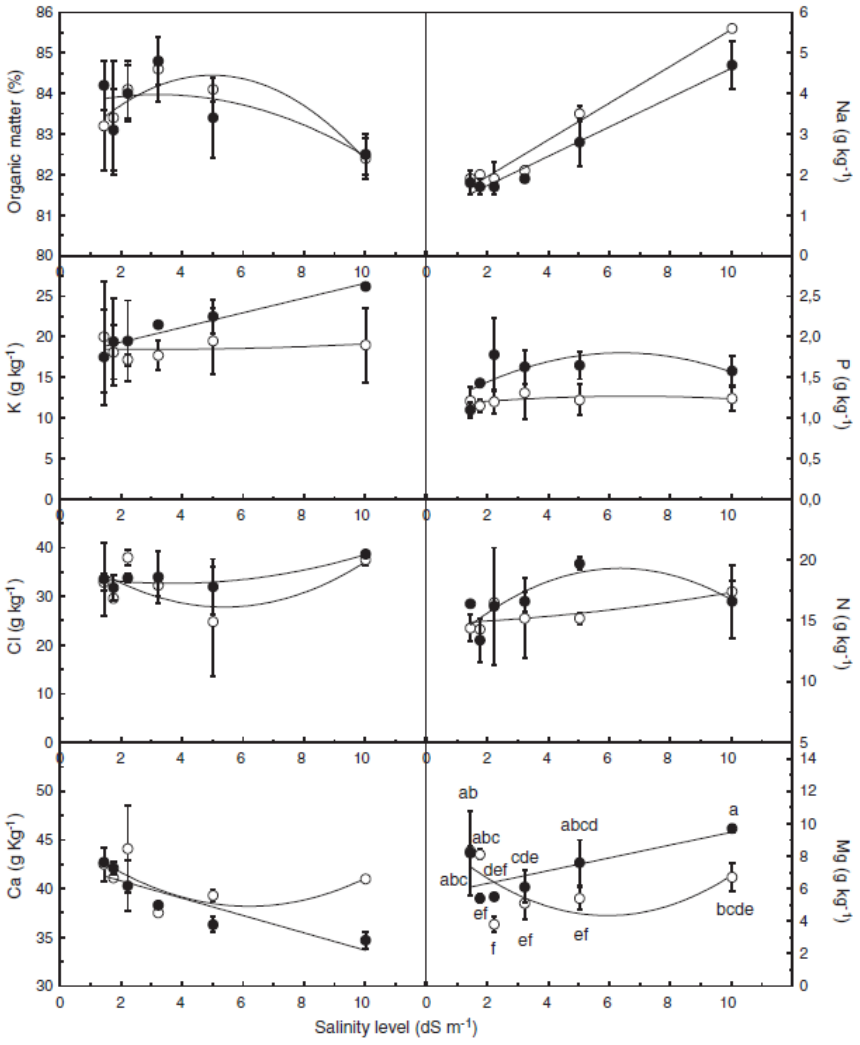


Fig. 2. Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the stem nutrients and organic matter of the two cultivars. ○, cv. Roma; ●, cv. Rio Grande. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test.

behavior showed the cv. Roma in the treatment with salinity level of 2.22 dS m^{-1}, where the calcium increase was negligible (≈4%). However, a magnesium reduction of 54% was recorded.

3.3. Radicular nutrients behavior

Only few studies have been focused on the salinity effect in the development, growth and chemical composition of the tomato plant roots after prolonged exposure to conditions of salt stress. Moreover, the knowledge of the radicular system response to salinity conditions constitutes an important indicator. Roots constitute the basic system to neutralize the salt stress (Smith et al., 1992), which may be affected in the same way that the leaves (Caines and Shennan, 1999).

The organic matter and nutrients behavior with the salinity level of the irrigation waters is shown in Fig. 3, for both cultivars. Concerning the cv. Roma, the root sodium increase was 41% against 33% recorded for the cv. Rio Grande. Similar result was obtained by Tuna et al. (2007) when used a nutritional solution containing 75 mM NaCl in tomato plants of the cv. Target F1. In this case, a sodium concentration increase around 74% was achieved.

In addition, the maximum radicular concentrations of K, Cl, N, Ca and Mg were achieved in the salinity level T_5 for the cv. Rio Grande. For the cv. Roma, the maximum root accumulation of Cl, N and P was found when the salinity level of 3.22 dS m^{-1} was applied. Some investigators have reported a reduction of calcium and potassium, and no significant increase of the nitrogen content in terms of saltiness in the tomato plants. The study of Tuna et al. (2007) reported reductions in calcium and potassium of 14 and 43%, respectively.

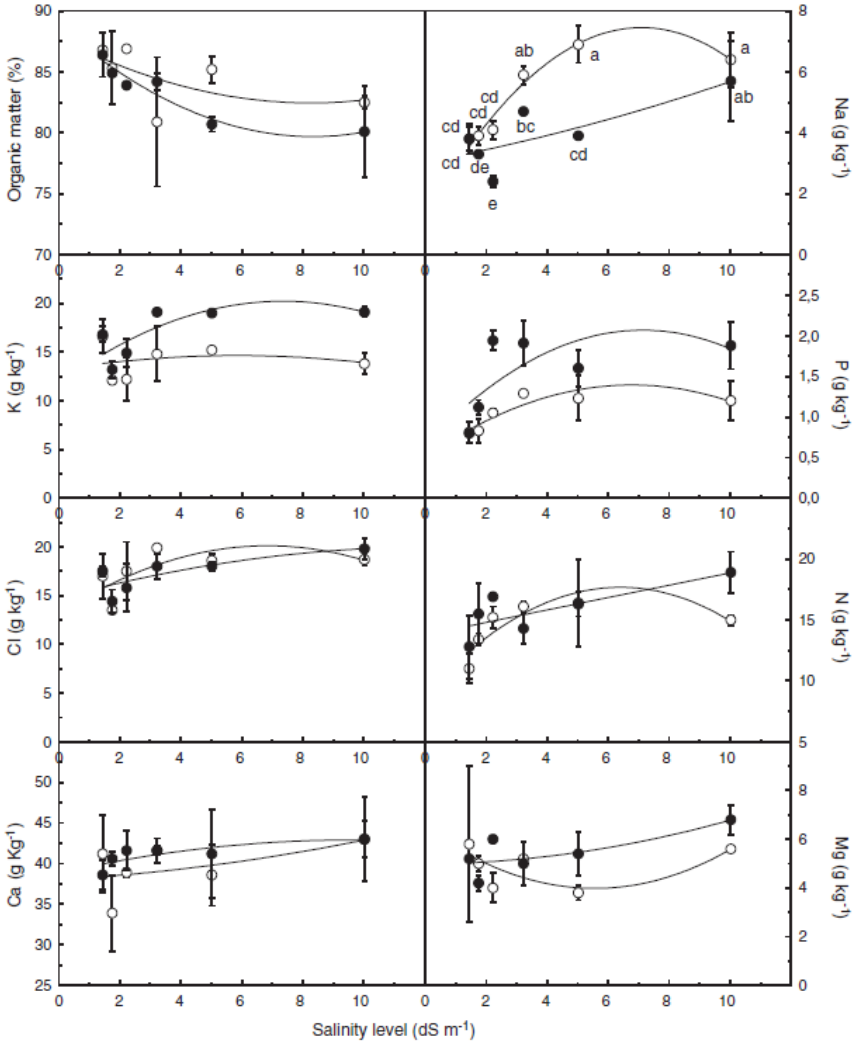


Fig. 3. Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the root nutrients and organic matter of the two cultivars. ○, cv. Roma; ●, cv. Rio Grande. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test.

3.4. Ratios: Na/Ca, Na/K and Cl/N

3.4.1. Foliar ratios

As stated above, the behavior of some nutrients ratios constitutes an important factor to understand the plant response to adverse conditions. Fig. 4 (top) shows the foliar ratios for the cv. Roma and cv. Rio Grande. The Na/Ca ratio demonstrated a linear and positive relationship with the salinity level of the irrigation water, regardless of the cultivar ($r^2 = 0.91–0.97$). Similar linear trend was obtained for the Na/K ratio when analyzing the results from the cv. Roma ($r^2 = 0.95$). However, for the cv. Rio Grande, the Na/K ratio did remain approximately constant for salinity levels ≥ 3.22 dS m^{-1}. In this situation, a sodium concentration increase was accompanied by a potassium concentration rise. This effect indicates a high activity of the potassium nutrient and competition phenomena between Na and K ions that probably share the same transport system on the root surface (Rus et al., 2001). For cv. Rio Grande, the transport through the sodium–potassium pump appears to be more efficient. The active transport, namely, the sodium–potassium pump may explain the competition phenomena between sodium and potassium (see Fig. 5A). The sodium–potassium pumps are transmembrane proteins that act against the concentration gradient with energy expenditure through ATP (adenosine triphosphate) molecule hydrolysis, with formation of ADP (adenosine diphosphate) and phosphate group. In the work presented by Tuna et al. (2007), the K concentration was about 3 times the leaf sodium concentration (K/Na = 2.67 and Ca/Na = 4.79) when using a nutrient solution with 75 mM NaCl in the tomato plants cv. Target F1.

The maximum reductions in the ratio Cl/N were observed in the cv. Roma (15%) and cv. Rio Grande (38–47%) for the treatments T_3 and T_2–T_5, respectively. This effect seems to be due to lower absorption or rejection of the chloride ion when applying high nitrogen concentrations (18.6 to 136.4 ppm) compared to the control (3.2 ppm). The irrigation water composition may change the root membrane cationic composition, especially in the lipid composition, which affects the anions absorption (see Fig. 5B). Kafkafi et al. (1982) reported similar results in the leaf chloride reduction for the tomato plants when increasing the nitrogen concentration. Oppositely, in the study conducted by Alian et al. (2000), there was a chloride concentration increment in the leaves under saline conditions.

3.4.2. Stem ratios

The stem response under salinity conditions can be identified in the Na/Ca, Na/K and Cl/N ratios, represented in Fig. 4 (middle), for the cv. Roma and cv. Rio Grande. Unlike the Cl/N ratio, Na/Ca and Na/K ratios increased linearly with the salinity level, regardless of the cultivar ($r^2 = 0.90–0.99$). This effect seems to be due to the increased mobilization of sodium along the stem and its concentration at the level of the leaf tissues. In the cv. Roma, the sodium concentration in the stems achieved a value 66% higher (treatment T_5) than the

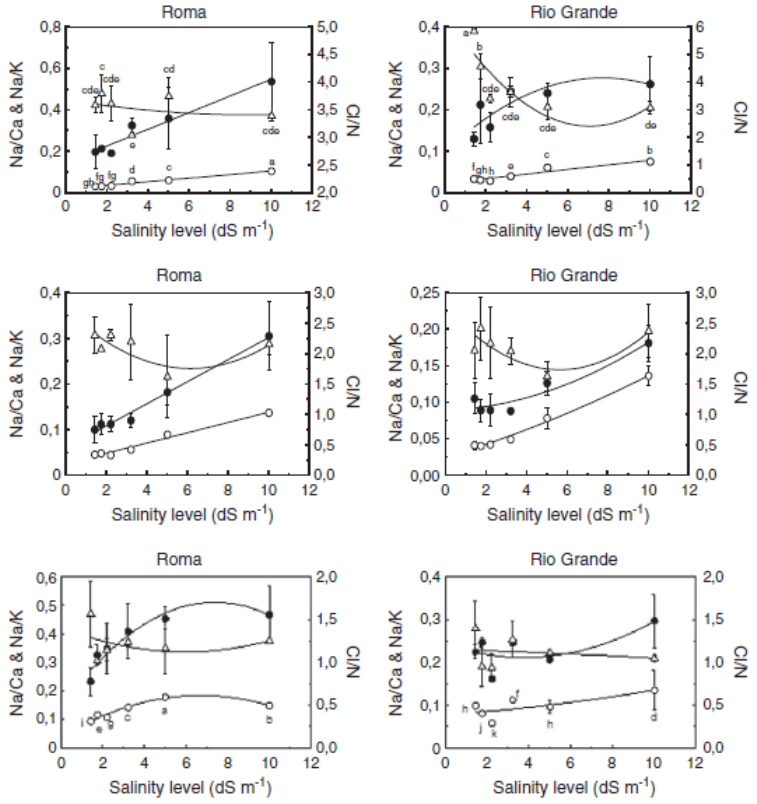


Fig. 4. Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the tissue ratios of the two cultivars: leaf ratios (top), stem ratios (middle) and root ratios (bottom). ○, Na/Ca; ●, Na/K; Δ, Cl/N. Different lowercase letters indicate differences with $p \leq 0.05$, according to LSD test.

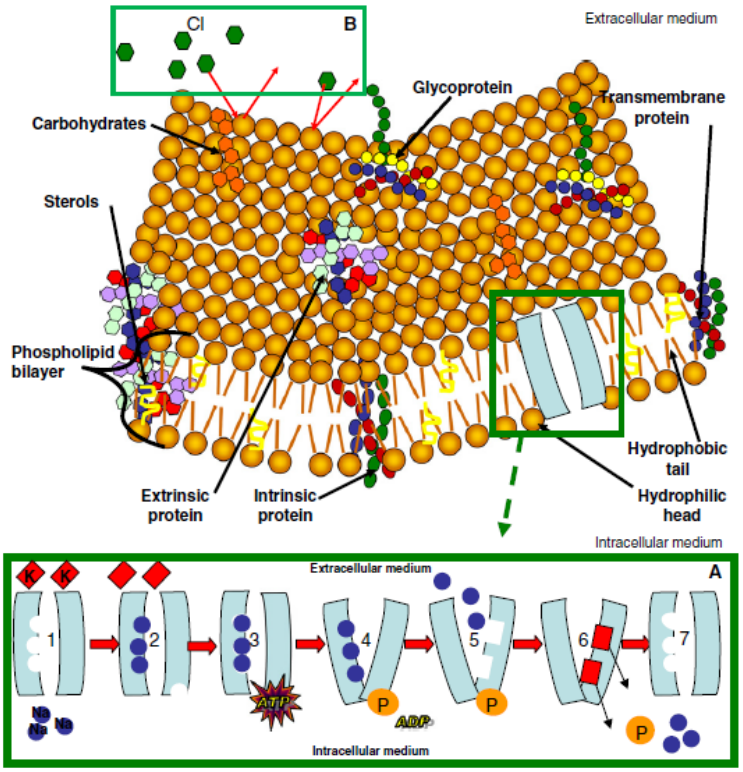


Fig. 5. A — Competition phenomena between Na and K ions that share the same transport system on the root surface. 1 — Sodium–potassium pump with two subunits: α and β. 2 — Three ions of sodium were captured from the intracellular medium and occurs the subunit β transformation that creates an active site for ATP binding. 3 — One phosphate group of the ATP molecule is bound to the active site of the subunit β. 4 — ATP is hydrolyzed with formation of the ADP molecule + phosphate group that remains connected to the subunit β. 5 — Liberation of the three sodium ions for extracellular medium. The pump conformation has high affinity for potassium ions. 6 — Transport of the two potassium ions from the extracellular medium for intracellular medium and phosphate group liberation. 7 — The protein returns to its original conformation and a new cycle can be started. B — Chloride ion rejection through the cationic composition of the root membrane (lipid composition).

one observed in the control, with insignificant reduction of K (5%). Similar value was obtained in the cv. Rio Grande when comparing the treatments T_0 and T_5. However, a K increase was experienced (33%) in this latter case.

3.4.3. Radicular ratios

The Na/Ca, Na/K and Cl/N ratios of the radicular nutrients with the irrigation water salinity level are represented in Fig. 4 (bottom), for both cultivars. Na/Ca and Na/K ratios showed maximum values for T_4–T_5 (cv. Roma) and T_5 (cv. Rio Grande). This effect may enhance the sodium ion toxicity in the root tissues, and consequently, their transportation to the leaves.

4. Conclusions

The results of this study allow to understand the tomato plant behavior (*Lycopersicon esculentum* Mill.) when exposed to different saline environments by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater. Under saline conditions, the nutrients P, Cl and Ca were, preferentially, accumulated in leaves, followed by stems and roots. Contrary, potassium and nitrogen were accumulated, on a larger scale, in stem tissues.

Sodium content varied linearly and positively with the salinity for both study factors (treatment and interaction CV × TREAT) and in the different vegetative tissues (with exception for the roots). Additionally, this parameter was accumulated in roots, subsequently in leaves and stems.

In accordance with the previous statements, organic matter and nutrient contents constitute important indicators to determine the tomato response under irrigation with saline/pretreated cheese whey wastewater. As well as, the nutrient ratios indicate the presence of competition, accumulation, exclusion and/or compartmentalization phenomena of the tomato plant. The diverse behavior of the studied cultivars suggests that present different tolerance mechanisms to maintain the osmotic potential in the vegetative tissues. Accordingly, the optimal cultivar selection should take into account the tolerance capacity under saline conditions.

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.080.

Acknowledgment

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and the *Fundação para a Ciência e a Tecnologia*, Portugal (grant SFRH/BD/47559/2008) under the QREN–POPH with co-participation of the *Fundo Social Europeu* and national funds. The financial support of the Laboratories of Water Quality Control/Land Analysis (IPBeja — Portugal) and the raw cheese whey wastewater from the *Queijaria Guilherme* are also acknowledged.

References

Alian A, Altman A, Heuer B. Genotypic difference in salinity and water stress tolerance of fresh market tomato cultivars. Plant Sci 2000;152(1):59–65.

Aziz A, Tanguy JM, Larher F. Salt stress-induced proline accumulation and changes in tyramine and polyamine levels are linked to ionic adjustment in tomato leaf discs. Plant Sci 1999;145(2):83–91.

Caines AM, Shennan C. Interactive effects of Ca^{2+} and NaCl salinity on the growth of two tomato genotypes differing in Ca^{2+} use efficiency. Plant Physiol Biochem 1999;37(7/8):569–76.

Cuartero J, Fernández-Muñoz R. Tomato and salinity. Sci Hortic–Amsterdam 1999;78(1–4):83–125.

Cuartero J, Yeo AR, Flowers TJ. Selection of donors for salt-tolerance in tomato using physiological traits. New Phytol 1992;121(1):63–9.

Fipps G. Irrigation water quality standards and salinity management strategies. College Station, TX: Texas Cooperative Extension; 2003 [Publication Number B-1667].

Gavala HN, Kopsinis H, Skiadas IV, Stamatelatou K, Lyberatos G. Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. J Agric Eng Res 1999;73(1):59–63.

Kafkafi U, Valoras N, Letey J. Chloride interaction with nitrate and phosphate nutrition in tomato (*Lycopersicon esculentum* L.). J Plant Nutr 1982;5(12):1369–85.

Kalyuzhnyi SV, Martinez EP, Martinez JR. Anaerobic treatment of high-strength cheese–whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. Bioresour Technol 1997;60(1):59–65.

Kelling KA, Peterson AE. Using whey on agricultural land: a disposal alternative. Madison, Wisconsin: Cooperative Extension Programs, Univ. of Wisconsin; 1981 [Serial No. A3098].

Lehrsch GA, Robbins CW, Brown MJ. Whey utilization in furrow irrigation: effects on aggregate stability and erosion. Bioresour Technol 2008;99(17):8458–63.

Maggio A, Raimondi G, Martino A, De Pascale S. Salt stress response in tomato beyond the salinity tolerance threshold. Environ Exp Bot 2007;59(3):276–82.

Martinez V, Cerda A, Fernandez FG. Salt tolerance of four tomato hybrids. Plant Soil 1987;97(2):233–41.

Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Final remediation of post-biological treated milk whey wastewater by ozone. Int J Chem Reactor Eng 2010;8. [Article A142].

Martins RC, Rossi AF, Castro-Silva S, Quinta-Ferreira RM. Fenton's process for post-biologically treated cheese production wastewaters final remediation. Toxicity assessment. Int J Chem Reactor Eng 2010;8. [Article A84].

Nag A. Analytical techniques in agriculture, biotechnology and environmental engineering. New Delhi, India: Prentice-Hall of India Private Limited; 2006.

Prazeres AR, Carvalho F, Rivas J, Patanita M, Dôres J. Growth and development of tomato plants *Lycopersicon esculentum* Mill. under different saline conditions by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater. Water Sci Technol 2013;67(9):2033–41.

Prazeres AR, Carvalho F, Rivas J. Cheese whey management: a review. J Environ Manage 2012;110:48–68.

Rivas J, Prazeres AR, Carvalho F, Beltrán F. Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation. J Agric Food Chem 2010;58(13):7871–7.

Rivas J, Prazeres AR, Carvalho F. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. J Agric Food Chem 2011;59(6):2511–7.

Robbins CW, Hansen CL, Roginske MF, Sorensen DL. Extractable potassium and soluble calcium, magnesium, sodium and potassium in two whey-treated calcareous soils. J Environ Qual 1996;25(4):791–5.

Romero-Aranda R, Syvertsen JP. The influence of foliar-applied urea nitrogen and saline solutions on net gas exchange of citrus leaves. J Am Soc Hortic Sci 1996;121(3):501–6.

Rus A, Yokoi S, Sharkhuu A, Reddy M, Lee B-H, Matsumoto TK, et al. AtHKT1 is a salt tolerance determinant that controls Na^+ entry into plant roots. PNAS 2001;98(24):14150–5.

Saddoud A, Hassaïri I, Sayadi S. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. Bioresour Technol 2007;98(11):2102–8.

Sato S, Sakaguchi S, Furukawa H, Ikeda H. Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Sci Hortic-Amsterdam 2006;109(3):248–53.

Smith MAL, Sporaer LA, Shibli RA, Knight SL. Effects of NaCl salinity on miniature dwarf tomato 'Micro-Tom': II. Shoot and root growth responses, fruit production, and osmotic adjustment. J Plant Nutr 1992;15(11):2329–41.

Suhayda CG, Giannini JL, Briskin DP, Shannon MC. Electrostatic changes in *Lycopersicon esculentum* root plasma membrane resulting from salt stress. Plant Physiol 1990;93(2):471–8.

Tuna AL, Kaya C, Ashraf M, Altunlu H, Yokas I, Yagmur B. The effects of calcium sulphate on growth, membrane stability and nutrient uptake of tomato plants grown under salt stress. Environ Exp Bot 2007;59(2):173–8.

Varennes A. Produtividade dos Solos e Ambiente. Lisboa, Portugal: Escolar Editora; 2003.

Yang K, Yu Y, Hwang S. Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese–whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. Water Res 2003;37(10):2467–77.

Zushi K, Matsuzoe N. Seasonal and cultivar differences in salt-induced changes in antioxidant system in tomato. Sci Hortic–Amsterdam 2009;120(2):181–7.

Supplementary material

Supplementary Table 1. Effect of the pretreated cheese whey wastewater reuse on the vegetative tissues chemical characterization of the tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.*

Characteristics	O.M.[a]	Na[b]	K[b]	P[b]	Cl[b]	N[b]	Ca[b]	Mg[b]	Ca/Mg[c]	Na/Ca[c]	Na/K[c]	Cl/N[c]
Leaves												
CULTIVAR	n.s.	***	n.s.	*	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	**	**	**
Roma	69.1±1.4	4.4±2.2	14.9±1.1	1.8±0.4	49.8±2.6	14.2±0.8	85.3±3.4	9.1±1.4	9.7±1.8	0.053±0.028	0.30±0.13	3.53±0.28
Rio Grande	70.0±2.9	3.5±1.3	17.1±2.9	2.0±0.5	51.6±3.1	13.8±2.9	79.1±8.5	8.9±1.5	9.2±1.7	0.045±0.019	0.21±0.05	3.94±1.08
TREATMENT	n.s.	***	n.s.	***	n.s.	**	n.s.	*	n.s.	***	**	***
LSD value	-	0.7448	-	0.4006	-	1.887	-	1.515	-	0.0016	0.110	0.4922
T_0	73.6±2.8	2.4±0.3d	16.1±1.5	1.7±0.3b	53.7±4.4	11.9±3.1d	77.7±16.3	9.5±3.2ab	9.2±4.7	0.032±0.002d	0.16±0.05d	4.71±1.60a
T_1	69.1±0.3	2.7±0.0d	13.6±1.1	2.4±0.1a	51.5±0.0	12.5±1.6cd	86.3±2.1	10.2±1.2a	8.5±1.3	0.031±0.001d	0.21±0.00bcd	4.18±0.55b
T_2	68.6±0.1	2.7±0.3d	15.5±0.7	2.4±0.5a	51.2±1.0	14.7±0.3ab	86.1±3.2	8.6±0.8bc	10.1±0.6	0.031±0.002d	0.18±0.02cd	3.50±0.15c
T_3	67.8±0.9	4.1±1.0c	14.5±0.7	1.8±0.4b	46.4±1.6	14.0±1.2bc	86.3±0.4	8.8±0.8abc	9.8±0.9	0.048±0.012c	0.28±0.06bc	3.34±0.42c
T_4	69.5±0.5	4.9±0.3b	17.4±2.9	1.5±0.2b	49.5±1.6	14.7±2.5ab	80.2±5.1	7.6±0.1c	10.7±0.6	0.061±0.000b	0.30±0.08ab	3.42±0.46c
T_5	68.6±1.7	6.9±2.0a	18.8±3.8	1.5±0.2b	52.1±1.0	16.2±1.5a	76.7±4.6	9.2±0.9ab	8.5±0.4	0.090±0.020a	0.40±0.19a	3.23±0.22c
CV x TREAT	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.	**	**	*	n.s.	***
LSD value	-	1.053	-	-	-	2.669	-	2.142	2.361	0.0022	-	0.696
Coeff. Variat. (%)	3.42	12.12	24.86	13.61	6.45	8.66	6.58	10.80	11.34	11.28	28.69	8.46
Stems												
CULTIVAR	n.s.	**	n.s.	**	n.s.	n.s.	*	n.s.	*	n.s.	**	n.s.
Roma	83.6±0.8	2.8±1.5	18.6±1.1	1.2±0.1	32.5±5.0	15.5±1.2	40.9±2.3	6.2±1.8	7.3±2.7	0.070±0.037	0.15±0.08	2.11±0.25
Rio Grande	83.7±0.8	2.4±1.2	21.1±3.0	1.5±0.2	34.0±2.5	16.5±2.0	39.1±3.2	7.1±1.7	5.9±1.6	0.065±0.038	0.11±0.04	2.11±0.29
TREATMENT	**	***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**	**	**	***	***	n.s.
LSD value	1.021	0.4591	-	-	-	-	2.664	1.500	2.228	0.0016	0.0492	-
T_0	83.7±0.7b	1.8±0.1c	18.8±1.8	1.2±0.1	33.3±0.5	15.4±1.4	42.6±0.2a	8.3±0.1a	5.3±0.3b	0.043±0.002de	0.10±0.00c	2.18±0.17
T_1	83.2±0.2bc	1.8±0.2c	18.7±1.0	1.3±0.2	30.7±1.5	13.8±0.7	41.6±0.7a	6.7±1.9bc	6.5±1.9b	0.044±0.006d	0.10±0.02c	2.24±0.24
T_2	84.0±0.1ab	1.8±0.2c	18.4±1.6	1.5±0.4	35.9±3.0	16.4±0.2	42.2±2.7a	4.6±1.2d	9.9±3.6a	0.043±0.001e	0.10±0.02c	2.23±0.09
T_3	84.7±0.1a	2.0±0.1c	19.6±2.7	1.5±0.2	33.2±1.2	15.9±1.0	37.9±0.6b	5.6±0.7cd	6.9±0.7b	0.053±0.005c	0.10±0.02c	2.12±0.11
T_4	83.8±0.5ab	3.2±0.5b	21.0±2.1	1.4±0.3	28.4±5.1	17.5±3.1	37.8±2.1b	6.5±1.6c	6.1±1.8b	0.083±0.007b	0.15±0.04b	1.62±0.00
T_5	82.4±0.1c	5.2±0.6a	22.6±5.1	1.4±0.2	38.1±0.8	17.0±0.6	37.8±4.4b	8.2±2.1ab	4.9±1.8b	0.137±0.001a	0.24±0.09a	2.26±0.15
CV x TREAT	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	*	n.s.	n.s.	n.s.
LSD value	-	-	-	-	-	-	-	2.121	3.151	-	-	-
Coeff. Variat. (%)	0.78	11.20	17.11	14.94	14.61	12.41	4.28	14.49	21.63	10.33	19.97	20.06
Roots												
CULTIVAR	n.s.	***	***	***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	***	***	n.s.
Roma	84.6±2.4	5.2±1.4	14.1±1.8	1.1±0.2	17.5±2.2	14.5±2.0	39.5±3.2	4.9±0.8	8.6±1.4	0.131±0.031	0.37±0.09	1.23±0.18
Rio Grande	83.4±2.5	4.0±1.1	17.0±2.5	1.5±0.5	17.3±1.9	15.8±2.1	41.1±1.5	5.4±0.9	8.0±1.4	0.097±0.026	0.23±0.05	1.12±0.18
TREATMENT	*	***	**	***	**	*	n.s.	n.s.	n.s.	***	*	n.s.
LSD value	3.262	0.9035	2.096	0.2897	1.967	2.726	-	-	-	0.0016	0.0852	-
T_0	86.6±0.3a	3.8±0.0b	16.7±0.1a	0.8±0.0b	17.2±0.4bc	11.9±1.3b	39.9±1.9	5.5±0.4	8.1±0.7	0.095±0.003e	0.23±0.01c	1.48±0.12
T_1	85.1±0.3ab	3.6±0.5b	12.7±0.8b	1.0±0.2b	14.0±0.6d	14.4±1.5ab	37.3±4.7	4.6±0.6	8.7±2.5	0.098±0.025d	0.29±0.06bc	0.98±0.04
T_2	85.4±2.1ab	3.3±1.2b	13.5±1.9b	1.5±0.6a	16.7±1.2c	16.1±1.2a	40.2±1.9	5.0±1.4	8.6±2.2	0.082±0.034f	0.26±0.13bc	1.04±0.14
T_3	82.6±2.3bc	5.3±0.9a	16.9±3.0a	1.6±0.4a	18.9±1.4ab	15.2±1.3a	41.6±0.0	5.1±0.1	8.3±0.4	0.127±0.021c	0.33±0.12ab	1.25±0.02
T_4	83.0±3.2bc	5.4±2.1a	17.1±2.7a	1.4±0.3a	18.3±0.4abc	16.3±0.1a	39.9±1.8	4.6±1.1	9.2±1.8	0.137±0.058b	0.33±0.17ab	1.14±0.04
T_5	81.3±1.7c	6.0±0.5a	16.4±3.8a	1.5±0.5a	19.2±0.8a	17.0±2.8a	43.0±0.0	6.2±0.9	7.1±0.9	0.141±0.009a	0.38±0.12a	1.15±0.14
CV x TREAT	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.
LSD value	-	1.278	-	-	-	-	-	-	-	0.0022	-	-
Coeff. Variat. (%)	2.50	12.74	8.66	14.25	7.26	11.57	7.47	19.39	23.67	13.58	19.00	17.30

[a](organic matter in %), [b](g kg^{-1} of dry matter) and [c](adimensional). *, ** and *** significance for p≤0.05, p≤0.01 and p≤0.001, respectively. n.s. – not significant. Different lowercase letters indicate differences with p≤0.05, according to LSD test. Coeff. Variat. – Coefficient of variation. T_0 represents the fresh water (control run with average salinity level of 1.44 dS m^{-1}). T_1, T_2, T_3, T_4 and T_5 represent the pretreated CWW diluted with fresh water in the following ratios 1:50 (1.75 dS m^{-1}); 1:22 (2.22 dS m^{-1}); 1:10 (3.22 dS m^{-1}); 1:5 (5.02 dS m^{-1}) and 1:2 (10.02 dS m^{-1}), respectively.

4.6. Reutilização de águas e lamas residuais provenientes da precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$

COMUNICAÇÃO 12. Produtividade e avaliação biométrica de alface verde irrigada com águas residuais tratadas provenientes das indústrias do etanol e do queijo

COMUNICAÇÃO 13. Avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo

COMUNICAÇÃO 14. Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo

COMUNICAÇÃO 15. Efeito da valorização de diferentes doses de lama obtida no tratamento de águas residuais de queijo na caracterização química foliar de alface roxa

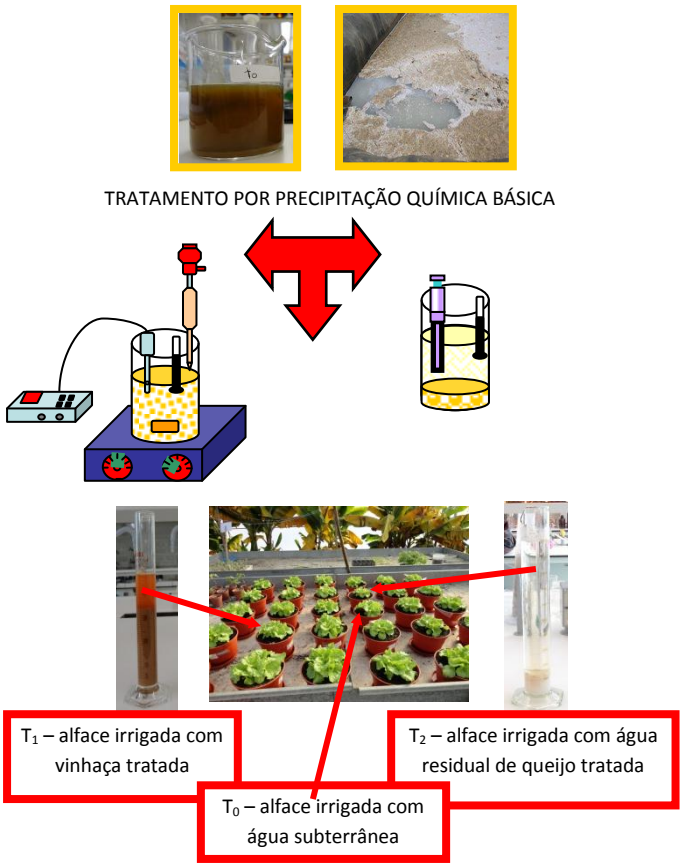
COMUNICAÇÃO 16. Utilização de águas e lamas resultantes do tratamento de efluentes de queijarias e de vinhaça no cultivo de alfaces: influência nas suas características sensoriais

4.6.1. Resumo

As águas/lamas residuais proveniente do tratamento de ARIQ por processo de precipitação química básica com $Ca(OH)_2$ foram utilizadas na cultura de alface, uma vez que esta é muito exigente em matéria orgânica e muito sensível à acidez do solo. Atualmente, a alface é a salada mais consumida devido ao seu teor em fibras, vitaminas e nutrientes (potássio, ferro, cálcio e fósforo), sendo nos Estados Unidos da América a planta hortícola que tem maior valor comercial, depois da batata e do tomate. A alface apresenta-se como uma cultura moderadamente sensível à salinidade (Tanji, 1990), apresentando baixo valor energético com reduzido conteúdo em hidratos de carbono. O nível de tolerância de salinidade da água de irrigação que permite um rendimento potencial de 100% para a cultura de alface corresponde a 0,9 dS m^{-1}. Adicionalmente, as culturas de alface apresentam uma tolerância ao cloreto de 350 mg L^{-1} no extrato de solo saturado (Fipps, 2003).

a) Reutilização das águas residuais na cultura de alface

A implementação de precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$ permite a obtenção de um efluente clarificado, com reduzido teor de sólidos em suspensão e gorduras. Contudo, a matriz obtida ainda apresenta na sua composição matéria orgânica e nutrientes, que podem ser utilizados para o desenvolvimento e crescimento de culturas, designadamente, a alface. A reutilização de efluentes tratados por precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$ constitui uma alternativa inovadora. Assim, foram realizados ensaios de irrigação de alface com ARIQ pré-tratada (***Comunicação 12***), obtendo-se redução da produção comercializável de alface em 33%, comparativamente ao ensaio testemunha (irrigação de alface com água subterrânea). A matéria seca da parte aérea e a matéria seca da raiz da planta não foram influenciadas significativamente pela irrigação com água residual tratada. Contudo, o peso fresco total da planta foi influenciado, tendo-se obtido valores de 128,9 e 85,3 g $planta^{-1}$ para os ensaios de irrigação com água subterrânea e ARIQ pré-tratada, respetivamente. Adicionalmente, foi avaliado o efeito no comprimento da raiz, no diâmetro da copa, na área foliar específica, no diâmetro do caule e no índice SPAD. Simultaneamente, foram implementados ensaios de irrigação de alface com vinhaça tratada por precipitação química com adição de $Ca(OH)_2$.



Por outro lado, a qualidade das águas de irrigação afetam não só a produção e a qualidade das culturas, mas também a estrutura e a composição físico-química do solo, a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, a vegetação e a fauna. Desta forma, avaliou-se a composição físico-química das águas de lixiviação provenientes da irrigação com ARIQ pré-tratada (***Comunicação 13***). Assim, verificou-se um aumento do nível de salinidade da água de lixiviação de ARIQ pré-tratada, em comparação com o ensaio testemunha (água subterrânea). Este efeito deve-se, principalmente, aos teores de cloreto, sódio e potássio. Os teores de azoto e magnésio nas águas de lixiviação de ARIQ pré-tratada apresentaram valores cerca de 15 e 23% superiores ao ensaio testemunha.

b) Reutilização das lamas residuais na cultura de alface

As lamas obtidas no tratamento de ARIQ por precipitação com $Ca(OH)_2$ apresentaram propriedades alcalinas e alto valor de condutividade elétrica. Além disso, apresentaram um teor de matéria orgânica de aproximadamente 200 g kg^{-1} e o teor de cálcio de 245,3 g kg^{-1}, atinge valores 18 e 56 vezes superiores aos teores de Mg e Na, respetivamente. Por outro lado, a precipitação em meio básico proporciona vantagens na desinfeção das lamas. A aplicação do processo de tratamento de precipitação básica à ARIQ, teoricamente, prevê a ausência de microrganismos patogénicos e vírus nas lamas obtidas devido às condições de pH. De acordo com Fytili e Zabaniotou (2008), a estabilização da lama líquida por adição de cal com elevação do pH para um valor superior a 12,0 e suficiente para assegurar que o pH não é inferior a esse valor por um período mínimo de 2 horas, permite a utilização direta

da lama. Este mesmo autor refere outra opção, nomeadamente, o condicionamento da lama não tratada com cal seguido de desidratação e armazenamento por um período mínimo de 3 meses. Adicionalmente, como se trata de uma indústria alimentar, os metais pesados exigidos pela Directiva 86/278/CEE (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg e Cr) não constituem um fator limitante na aplicação agrícola das lamas resultantes do tratamento de ARIQ. Por outro lado, a reutilização das lamas constitui uma vantagem para os solos portugueses, principalmente a sul do País, que se caracterizam por baixo teor de matéria orgânica. Assim, as lamas conferem ao solo uma maior capacidade de retenção de água, um melhor arejamento e uma maior drenagem. Simultaneamente, evita a eliminação das lamas por deposição em aterro, armazenamento em lagoas ou incineração.

Deste modo, foram realizados ensaios de reutilização de lamas em culturas de alface verde (***Comunicação 14***) e roxa (***Comunicação 15***) com 4 tratamentos diferentes: T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 ton ha^{-1}. A aplicação de 9 ton ha^{-1} de lama permitiu a obtenção de alface verde rica em magnésio e ferro, com incrementos de 20 e 44%, comparativamente ao ensaio testemunha. Resultados semelhantes foram obtidos na aplicação de 12 ton ha^{-1} para o teor de cálcio da alface, onde se observou um incremento de 46%. Adicionalmente, verificou-se uma redução do teor de azoto na alface independentemente da dose de lama aplicada.

No que diz respeito às características químicas da alface roxa, os teores mínimos de Na e N foram obtidos na dose de lama de 12 ton ha^{-1}, com reduções de 31 e 15%, comparativamente ao ensaio testemunha. Apesar da lama apresentar um conteúdo médio de sódio de 4,4 g kg^{-1}, o aumento da dose de lama não conduziu ao aumento do teor foliar de sódio na alface. Assim, os riscos de hipertensão e problemas renais associados à ingestão elevada de sódio não são intensificados na adubação de alface com lama proveniente do tratamento de ARIQ. O aumento linear de K e Fe com a dose de lama aplicada permitiu obter uma alface rica nestes dois nutrientes na dose de lama de 12 ton ha^{-1}. Este efeito constitui uma vantagem nutricional junto aos consumidores, uma vez que o potássio, como referido anteriormente, é responsável por diversas funções, nomeadamente, redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, etc. Por outro lado, o ferro apresenta funções ao nível da formação de hemoglobina do sangue. A concentração de cálcio aumentou independentemente da dose de lama aplicada, neste caso benefícios ao nível da coagulação do sangue, da transmissão nervosa, da manutenção e formação óssea podem ser potencializados pelo consumo de alface adubada com lama proveniente do tratamento de ARIQ.

Na ***Comunicação 16*** estudou-se o efeito da reutilização de águas e lamas residuais obtidas no processo de precipitação química com $Ca(OH)_2$ de ARIQ e de vinhaça nas características sensoriais de alface verde. Assim, não se verificou diferenças significativas ($p < 0,05$) nos seguintes parâmetros analisados: "cor verde", "tenrura", "sabor amargo", "paladar a alface" e "preferência".

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

PRODUTIVIDADE E AVALIAÇÃO BIOMÉTRICA DE ALFACE VERDE IRRIGADA COM ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS DO ETANOL E DO QUEIJO

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Mariana Regato[3], João Lelis[4], Júnia Caturra[1] e Idália Costa[3]

[1] *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3] *Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[4] *Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Resumo

Alguns países mediterrânicos, como Portugal, Espanha e Itália, têm graves desequilíbrios na quantidade de água, com frequentes e duradouros períodos de seca. A contaminação e a escassez de água diminuem a disponibilidade para as actividades agrícolas em detrimento das actividades prioritárias. Mundialmente, a agricultura representa 70% do consumo total de água. Assim, o uso de recursos hídricos não convencionais, tais como, águas residuais tratadas, tem vindo a ser alvo de estudos de investigação. O âmbito de aplicação de recursos não convencionais é bastante abrangente, geralmente, responde às crescentes necessidades de água, reduz a poluição dos efluentes e os custos de tratamento. Adicionalmente, beneficia os agricultores, nomeadamente, na utilização de recursos a baixo custo e, em alguns casos, minimiza as taxas de aplicação de fertilizantes.

A reutilização de água residual industrial constitui um dos principais desafios para a irrigação agrícola. Assim, o objectivo deste trabalho foi avaliar a produção e desenvolvimento de alface verde irrigada com duas águas residuais tratadas provenientes das indústrias do etanol e do queijo, designadas como vinhaça e água residual de queijo, respectivamente. A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol (cana-de-açúcar) localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região do "Queijo Serpa" (Portugal). As águas residuais brutas apresentam propriedades ácidas e alto teor de matéria orgânica. Adicionalmente, estas águas residuais são caracterizadas por elevado conteúdo de sólidos em suspensão e gorduras. A aplicação destes efluentes tratados, por precipitação química, como fertilizantes na produção de alface não foi encontrada. Assim, foram constituídos três tratamentos com cinco repetições: T_0 – alface irrigada com água subterrânea, T_1 – alface irrigada com vinhaça tratada e T_2 – alface irrigada com água residual de queijo tratada. Os ensaios de irrigação foram realizados em uma estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) durante dois meses. As plantas foram transplantadas para um substrato com as seguintes características físico-químicas: pH (H_20)=7.66, condutividade (mS/cm)=0.90, matéria seca (%)=86.4, matéria orgânica (%)=30.4, N (g kg^{-1})=2.5, Ca (g kg^{-1})=9.4, Mg (g kg^{-1})=3.7, K (g kg^{-1})=1.14, P (g kg^{-1})=0.19 e Na (g kg^{-1})=0.55.

A produção total e comercializável de alface irrigada com água subterrânea foi de 22072 e 21232 kg ha^{-1}, respectivamente. Nos ensaios de irrigação com água residual tratada de vinhaça e de queijo obtiveram-se reduções na produção comercializável de 49% e 33%, respectivamente, em comparação ao T_0. No ensaio de irrigação com água residual tratada de queijo obteve-se uma produção comercializável aproximadamente 25% superior à obtida em T_1. No entanto, a acumulação de

nutrientes na parte aérea da planta, relacionada com o valor nutricional da alface, apresentou o valor máximo no tratamento T_1. Assim, a matéria seca da parte aérea da planta apresentou um valor médio de 11.9%, 14.0% e 12.3% nos tratamentos T_0, T_1 e T_2, respectivamente. No que diz respeito à matéria seca da raiz obtiveram-se os seguintes valores 19.7%, 18.5% e 18.2% nos tratamentos T_0, T_1 e T_2, respectivamente.

O índice SPAD, relacionado com o teor de clorofila na folha, apresentou um incremento de aproximadamente 6.0% no tratamento T_2 comparativamente a T_0 e T_1. Adicionalmente, a irrigação com água residual tratada afectou o peso fresco da planta, obtendo-se os seguintes valores (g planta^{-1}): 128.9, 71.0 e 85.3 nos tratamentos T_0, T_1 e T_2, respectivamente. Na determinação do efeito da irrigação com água residual tratada também foram avaliados a altura da planta, o comprimento da raiz, o diâmetro do caule e da copa, a área foliar, o peso fresco e seco da parte aérea e da raiz.

Palavras Chave: Reutilização agrícola, vinhaça, água residual de queijo, alface, produção comercializável.

IV CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM
Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012

YIELD AND BIOMETRIC EVALUATION OF GREEN LETTUCE IRRIGATED WITH TREATED WASTEWATERS FROM ETHANOL AND CHEESE INDUSTRIES

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Mariana Regato[3], João Lelis[4], Júnia Caturra[1] and Idália Costa[3]

[1] *Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.*
[3] *Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[4] *Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.*
* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

Abstract

Mediterranean countries, such as Portugal, Spain and Italy have serious imbalances in the water quantity, with frequent and long periods of drought. Water pollution and scarcity reduce the availability for agricultural activities in detriment of priority activities. Worldwide, agriculture accounts for 70% of total water consumption. Thus, the use of non-conventional water resources for agricultural purposes such as treated wastewaters has been the target of recent research studies. The background of unconventional resources application is very extensive, usually, responds to the growing needs of water, reduces the pollution and effluent treatment costs. Additionally, the farmers are benefited, namely, using low cost resources and, in some cases, minimizing the rate of fertilizer applications.

The reuse of industrial wastewater is one of the important challenges in the agricultural irrigation. Therefore, the objective of this work was to evaluate the production and the development of green lettuce irrigated with two treated wastewaters from ethanol and cheese industries, designated as vinasse and cheese whey wastewater, respectively. Vinasse and cheese whey wastewater were collected from an ethanol distillery (sugar-cane) located in the state of "São Paulo" (Brazil) and a factory located in the "Serpa Cheese" region (Portugal). The raw wastewaters present acid properties and high organic matter content. Additionally, these wastewaters are characterized by an elevated content of suspended solids and fats. The application of these treated wastewaters (by chemical precipitation) as fertilizers in the lettuce production wasn´t found. Thus, three treatments were constituted with five replicates: T_0 – lettuce irrigated with groundwater, T_1 – lettuce irrigated with treated vinasse and T_2 – lettuce irrigated with treated cheese whey wastewater. The irrigation experiments were conducted in a greenhouse at the "Hortofrutícola" center of *Escola Superior Agrária de Beja* (Portugal) during two months. The plants were transplanted for a substrate with the following physicochemical characteristics: pH (H_20)=7.66, conductivity (mS/cm)=0.90, dry matter (%)=86.4, organic matter (%)=30.4, N (g kg^{-1})=2.5, Ca (g kg^{-1})=9.4, Mg (g kg^{-1})=3.7, K (g kg^{-1})=1.14, P (g kg^{-1})=0.19 and Na (g kg^{-1})=0.55.

The total and marketable productions of the lettuce irrigated with groundwater were 22072 kg ha^{-1} and 21232 kg ha^{-1}, respectively. Reductions in the marketable production of 49% and 33% were obtained in the irrigation experiments with treated wastewaters from vinasse and cheese whey wastewater, respectively, compared to T_0. In the irrigation experiment with treated cheese whey wastewater, the marketable production was approximately 25% higher than the marketable production obtained in T_1.

However, the nutrient accumulation in the leaves, related to the lettuce nutritional value, presented the maximum value at the treatment T_1. Therefore, the leaf dry matter showed an average value of 11.9%, 14.0% and 12.3% for the treatments T_0, T_1 and T_2, respectively. As regards to the root dry matter, the following values were obtained 19.7%, 18.5% and 18.2% in the treatments T_0, T_1 and T_2, respectively.

The SPAD index, related with the leaf chlorophyll content, had an increase of approximately 6% in the treatment T_2, compared to T_0 and T_1, respectively. Additionally, the irrigation with treated wastewater affected the plant fresh weight, obtaining the following values (g plant^{-1}): 128.9, 71.0 and 85.3 in the treatments T_0, T_1 and T_2, respectively. The effect of the irrigation with treated wastewater was also evaluated by plant height, root length, stem and canopy diameters, leaf area, fresh and dry weights of the leaves and roots.

Keywords: Agricultural reuse, vinasse, cheese whey wastewater, lettuce, marketable production.

IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem — *Coimbra, 20 e 21 de Setembro de 2012*

PRODUTIVIDADE E AVALIAÇÃO BIOMÉTRICA DE ALFACE VERDE IRRIGADA COM ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS PROVENIENTES DAS INDÚSTRIAS DO ETANOL E DO QUEIJO

Ana R. Prazeres[1,2*], Fátima Carvalho[1], Javier Rivas[2], Mariana Regato[3], João Lelis[4], Júnia Caturra[1] e Idália Costa[3]

[1]Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politecnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[2]Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.
[3]Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politecnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[4]Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.

* E-mail address: anaritaprazeres@gmail.com; ana.prazeres@ipbeja.pt

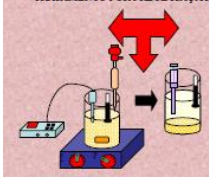
I. INTRODUÇÃO.

Alguns países mediterrânicos, como Portugal, Espanha e Itália, têm graves desequilíbrios na quantidade de água, com frequentes e duradouros períodos de seca (Aiello *et al.*, 2007). A contaminação e a escassez de água diminuem a disponibilidade para as actividades agrícolas em detrimento das actividades prioritárias. Mundialmente, a agricultura representa 70% do consumo total de água. Assim, o uso de recursos hídricos não convencionais, tais como, águas residuais tratadas, tem vindo a ser alvo de estudos de investigação (Hancock, 1999; Al-Lahlam *et al.*, 2003; Al-Lahlam *et al.*, 2007; Carvalho *et al.*, 2010). O âmbito de aplicação de recursos não convencionais é bastante abrangente, geralmente, responde às crescentes necessidades de água, reduz a poluição dos efluentes e os custos de tratamento. Adicionalmente, beneficia os agricultores, nomeadamente, na utilização de recursos a baixo custo e, em alguns casos, minimiza as taxas de aplicação de fertilizantes (Jiménez-Cisneros, 1995; Paranychianakis *et al.*, 2006).

TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA BÁSICA

A reutilização de água residual industrial constitui um dos principais desafios para a irrigação agrícola (Angelakis *et al.*, 1999). Assim, o objectivo deste trabalho foi avaliar a produção e desenvolvimento de alface verde irrigada com duas águas residuais tratadas provenientes das indústrias do etanol e do queijo, designadas como vinhaça e água residual de queijo, respectivamente.

II. MATERIAIS E MÉTODOS.



A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol (cana-de-açúcar) localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região do "Queijo Serpa" (Portugal). As águas residuais brutas apresentam propriedades ácidas e alto teor de matéria orgânica. Adicionalmente, são caracterizadas por elevado conteúdo de sólidos em suspensão e gorduras.

Os ensaios de irrigação foram realizados em uma estufa do Centro Hortofruticola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) durante dois meses. As plantas foram transplantadas para um substrato com as características físico-químicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do substrato.

Parâmetro	Unidades	Valor médio	Intervalo
pH[a]	Lama:água=1:2.5	7.66±0.16	7.55-7.84
Condutividade[a]	Lama:água=1:2.5	0.90±0.06	0.84-0.94
Matéria seca[a]	%	86.4±0.7	85.9-87.2
Matéria orgânica[b]	%	30.4±6.5	24.8-36.8
Azoto *Kjeldahl*[b]	g kg^{-1}	2.5±1.9	0.8-4.3
Ca[b]	g kg^{-1}	9.4±1.3	8.1-11.1
Mg[b]	g kg^{-1}	3.7±1.2	2.7-5.1
K[b]	g kg^{-1}	1.14±0.10	1.01-1.24
P[b]	g kg^{-1}	0.19±0.03	0.16-0.23
Na[b]	g kg^{-1}	0.55±0.24	0.33-0.77

Resultados após [a]três e [b]quatro réplicas.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na Figura 1 apresenta-se o efeito dos tratamentos na produção total e comercializável de alface verde. Nos ensaios de irrigação com água residual tratada de vinhaça e de queijo obtiveram-se reduções na produção comercializável de 49% e 33%, respectivamente, em comparação ao T_0.

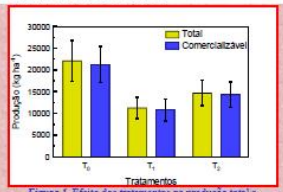


Figura 1. Efeito dos tratamentos na produção total e comercializável de alface verde.

A irrigação com água residual tratada afectou o peso fresco da planta, tendo-se obtido o valor máximo de 128.9 g planta^{-1} no tratamento T_0 (Figura 2, Gráfico A). A matéria seca das folhas e raízes encontra-se representada no Gráfico B (Figura 2). O teor de matéria seca das folhas no tratamento de irrigação com vinhaça tratada foi aproximadamente 15% superior ao obtido no ensaio testemunha.

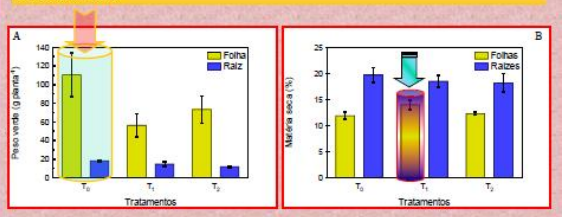


Figura 2. Efeito dos tratamentos no peso fresco e na matéria seca da planta.

O efeito dos tratamentos no índice SPAD (avaliado em dois períodos após a transplantação das plantas), comprimento da raiz, área foliar específica, diâmetro da copa e do caule encontra-se representado na Figura 3. O índice SPAD, relacionado com o teor de clorofila na folha, apresentou um incremento de aproximadamente 6% no tratamento T_2 (60 dias após a transplantação das plantas), comparativamente a T_0 e T_1. Adicionalmente, verificaram-se reduções de cerca de 16% e 12% no diâmetro da copa nos tratamentos T_1 e T_2, respectivamente, em comparação com T_0. No que diz respeito ao comprimento da raiz, diâmetro do caule e área foliar específica obtiveram-se os valores máximos no tratamento T_0

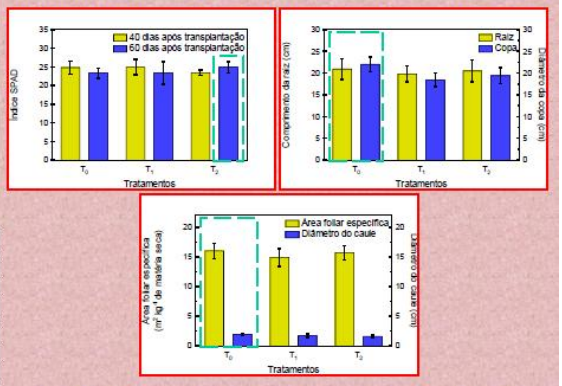


Figura 3. Efeito dos tratamentos no índice SPAD (avaliado em dois períodos após a transplantação das plantas), comprimento da raiz, área foliar específica, diâmetro da copa e do caule.

IV. CONCLUSÃO.

-Nos ensaios de irrigação com água residual tratada de vinhaça e de queijo obtiveram-se reduções na produção comercializável, comparativamente ao ensaio testemunha. No ensaio de irrigação com água residual tratada de queijo obteve-se uma produção comercializável aproximadamente 25% superior à obtida com vinhaça tratada.

-A acumulação de nutrientes na parte aérea da planta, relacionada com o valor nutricional da alface, apresentou o valor máximo no tratamento de irrigação com vinhaça tratada.

AGRADECIMENTOS.

Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Aiello, R.; Cirelli, G. L.; Consoli, S. (2007). "Effects of reclaimed wastewater irrigation on soil and tomato fruits: A case study in Sicily (Italy)". *Agric. Water Manage.* 93, 65-72.
Al-Lahlam, O.; El Assi, N.M.; Fayyad, M. (2003). "Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit". *Agric. Water Manage.* 61, 51-62.
Al-Lahlam, O.; El Assi, N.M.; Fallaf, M. (2007). "Translocation of heavy metals to tomato (Solanum lycopersicum L.) fruit irrigated with treated wastewater". *Sci. Hortic.-Amsterdam* 113, 250-254.
Angelakis, A.N.; Marecos Do Monte, M.H.F.; Bontoux, L.; Asano, T. (1999). "The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines". *Water Res.* 33 (10), 2201-2217.
Carvalho, M.F.N.; Rivas, F.J.; Peixoto, M.; Pereira, A.S.R.; Dores, J. (2010). "Status of Serpa Cheese Whey Wastewater in Culture of Tomato. I-Effects on the composition of the soil". *Congresso Nacional de Rega e Drenagem*, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio, Moit, Beja, Portugal.
Hancock, P.E. (1999). "Catalytic strategies for industrial water reuse". *Catal. Today* 53 (1), 3-9.
Jiménez-Cisneros, B. (1995). "Wastewater reuse to increase soil productivity". *Water Sci. Technol.* 32 (12), 173-180.
Paranychianakis, N.V.; Nikolantonakis, M.; Spanakis, Y.; Angelakis, A.N. (2006). "The effect of recycled water on the nutrient status of Sultanina grapevines grafted on different rootstocks". *Agric. Water Manage.* 81 (1-2), 185-198.

15º ENCONTRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
REORGANIZAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE DO SECTOR DAS ÁGUAS E RESÍDUOS
ÍNDICE POSTERS ÍNDICE GERAL
TEMA 2

Avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo (075)

Ana R. PRAZERES
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com
Fátima CARVALHO
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Javier RIVAS
Departamento de Ingeniería Química y Quimica Fisica, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
Mariana REGATO
Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
João LELIS
Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil
Júnia CATURRA
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Idália COSTA
Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal

RESUMO

A qualidade da água de irrigação afecta não só a produção e qualidade das culturas mas também a composição físico-química do solo, águas superficiais e subterrâneas, vegetação e fauna. Assim, o presente trabalho de investigação teve como objetivo avaliar a composição físico-química das águas de lixiviação provenientes da irrigação, de alface verde, com águas residuais tratadas. A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Portugal), respetivamente. As águas residuais brutas foram tratadas por processos de precipitação química básica+neutralização natural, os quais permitiram a remoção parcial de matéria orgânica, sólidos, gorduras e nutrientes, etc. A caracterização das águas residuais tratadas e utilizadas para irrigação encontra-se na Tabela 1.
Os ensaios de irrigação foram realizados em uma estuda do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja, utilizando água subterrânea como ensaio testemunha (T_0). A quantidade de água de irrigação adicionada baseou-se nas necessidades nutricionais da planta

durante o seu ciclo de vida, tendo-se efectuado recolhas semanais da água de lixiviação. O pH da água de lixiviação proveniente da irrigação com vinhaça e água residual de queijo (designadas como T_1 e T_2, respetivamente) apresentou valor médio de 7.78 e 7.69 em comparação com 8.05 para T_0. Os teores de azoto exibiram valores de 29.0 e 20.9 mg/L para as águas de lixiviação provenientes da irrigação com T_1 e T_2, respetivamente. Assim, foram obtidos incrementos de aproximadamente 40% e 15% em comparação com T0. Os valores mais elevados de dureza total e cálcica foram obtidos no tratamento T_1 (1060.9 e 758.4 mg/L $CaCO_3$), sendo 50% e 63% superiores aos obtidos no T_0. O teor máximo de magnésio foi obtido no tratamento T_2, 23% e 8% superior ao T_0 e T_1, designadamente. O nível de contaminação das águas de lixiviação também foi avaliado pela determinação do volume de água de lixiviação e dos teores de Na, K, P e Cl.

Tabela 1. Caracterização das águas residuais tratadas.

Águas residuais tratadas		Vinhaça	Queijo
Parâmetro	Unidades	Valores médios	
pH	-	7,71±0,13	7,92±0,01
Condutividade	mS/cm	9,1±0,1	3,73±0,03
Potential redox	mV	-604,9	145,9±10,0
Carência Química de Oxigénio	mg/L	21604±323	1044,4±481,1
Sólidos totais	g/L	23,2±0,1	2,5±0,1
Sólidos voláteis		11,0±0,3	0,5±0,1
Sólidos fixos		12,1±0,4	1,9±0,1
Dureza total	mg/L CaCO3	7424,5±221,7	429,7±21,3
Dureza cálcica		6144,4±192,0	380,6±21,3
Dureza magnesiana		1280,1±399,7	49,1±21,3
Azoto Kjeldahl	mg/l	223,3±3,8	95,0±9,7
Azoto Amoniacal		39,0±1,9	1,3±0,3
Ca		2457,8±76,8	152,2±8,5
Mg		311,1±97,1	11,9±5,2
K		2395,1±58,4	81,7±4,6
Na		183,9±66,3	1041,6±16,1

PALAVRAS-CHAVE
Água residual de queijo tratada, águas de lixiviação, contaminação, irrigação, vinhaça tratada.

AGRADECIMENTOS
Os autores agradecem ao Grupo TRATAGUAS; Fundação para a Ciência e a Tecnologia (bolsa SFRH/BD/47559/2008), no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES; IPBeja, e Queijaria Guilherme.

AVALIAÇÃO DA POTENCIAL CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS DE LIXIVIAÇÃO PROVENIENTES DA IRRIGAÇÃO COM ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS: VINHAÇA E ÁGUA RESIDUAL DE QUEIJO

Ana R. PRAZERES (1,2*); Fátima CARVALHO (1); Javier RIVAS (2); Mariana REGATO (3); João LELIS (4); Júnia CATURRA (1); Idália COSTA (3)

RESUMO

Os ensaios de irrigação foram realizados em uma estuda do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja, utilizando água subterrânea como ensaio testemunha (T_0). A quantidade de água de irrigação adicionada baseou-se nas necessidades nutricionais da planta durante o seu ciclo de vida, tendo-se efectuado recolhas semanais da água de lixiviação. O pH da água de lixiviação proveniente da irrigação com vinhaça e água residual de queijo (designadas como T_1 e T_2, respetivamente) apresentou valor médio de 7.78 e 7.69 em comparação com 8.05 para T_0. Os teores de azoto exibiram valores de 29.0 e 20.9 mg/L para as águas de lixiviação provenientes da irrigação com T_1 e T_2, respetivamente. Assim, foram obtidos incrementos de aproximadamente 40% e 15% em comparação com T_0. Os valores mais elevados de dureza total e cálcica foram obtidos no tratamento T_1 (1060.9 e 758.4 mg/L $CaCO_3$), sendo 50% e 63% superiores aos obtidos no T_0. O teor máximo de magnésio foi obtido no tratamento T_2, 23% e 8% superior ao T_0 e T_1, designadamente. O nível de contaminação das águas de lixiviação também foi avaliado pela determinação do volume de água de lixiviação e dos teores de Na, K, P e Cl.

Palavras-chave: *água residual de queijo tratada, águas de lixiviação, contaminação, irrigação, vinhaça tratada.*

(1) Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
(2) Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.
(3) Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
(4) Departamento de Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Avenida Pádua Dias, 11 - CEP 13418-900, Piracicaba/SP, Brazil.
** E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A reutilização de águas residuais na agricultura constitui uma alternativa de destaque, principalmente nas regiões áridas e semiáridas. Esta prática pode aumentar a produtividade agrícola, visto que as águas residuais tratadas contêm quantidades elevadas de nutrientes, necessários para o desenvolvimento e crescimento de plantas. Contudo, a seleção do(s) processo(s) que compõe a linha de tratamento deve garantir que as águas reutilizadas não representam riscos para a saúde pública (Costa e Júnior, 2005) por contaminação das culturas ou das águas subterrâneas.

Por outro lado, a reutilização de águas residuais tratadas na agricultura apresenta grande potencial para atender as necessidades crescentes de água e à redução de descarga de efluentes nos recursos hídricos. Simultaneamente, permite a diminuição dos custos de tratamento e beneficia economicamente os agricultores, devido à redução da aplicação de fertilizantes (Jiménez-Cisneros, 1995; Paranychianakis *et al*., 2006).

As indústrias de lacticínios e do etanol constituem fontes de efluentes com impacte ambiental negativo, como a água residual de queijo e a vinhaça, respetivamente. Estes efluentes apresentam características comuns, nomeadamente, elevado teor de salinidade, acidez, matéria orgânica, sólidos suspensos, gorduras, nutrientes, etc.

A produção de vinhaça, principal efluente das destilarias de álcool, encontra-se no intervalo de 12 a 15 litros por cada litro de álcool produzido, dependendo da qualidade da cana e do rendimento do processo industrial utilizado. Relativamente à indústria de lacticínios, setor que envolve o processamento de leite para a produção de diversos produtos (iogurte, manteiga, queijo, etc.) pode produzir cerca de 9 litros de soro de queijo por cada kg de queijo produzido. Neste caso, a caracterização e propriedades dos efluentes lácteos dependem do tipo de produto fabricado, da metodologia usada na produção, bem como, do volume de água utilizado na lavagem de equipamentos, condições operacionais, gestão das águas residuais e clima (Pattnaik *et al*., 2007; Rivas *et al*., 2010).

Os principais parâmetros indicadores de contaminação demonstram uma elevada carga orgânica associada a estes dois efluentes. No caso da vinhaça, os teores de CBO_5 e CQO (Carência Bioquímica e Química de Oxigénio), geralmente, variam de 13000-26000 e de 15000-27000 mg/L, respetivamente (Cortez *et al*., 1992). Similares valores têm sido reportados para os efluentes provenientes da indústria de lacticínios, com valores de CBO_5 e CQO, nos intervalos de 600-16000 e 800-77000 mg/L, respetivamente (Fang, 1991; Gutiérrez *et al*., 1991; Kalyuzhnyi *et al*., 1997; Martins *et al*., 2010; Rivas *et al*., 2011). Assim, o elevado índice de biodegradabilidade verificado para a vinhaça e para a água residual de queijo, torna o processo biológico anaeróbio um dos principais tratamentos convencionais utilizados.

O valor de salinidade apresentado pela vinhaça resulta do alto teor em K e das concentrações moderados dos seguintes nutrientes N, P, Ca e Mg (Gómez e Rodríguez, 2000; Franco *et al*., 2008; Doelsch *et al*., 2009). No caso da água residual de queijo, o cloreto e o sódio constituem os principais responsáveis pela salinidade, consequência da adição de sal durante o processo de fabricação de queijo.

A aplicação de vinhaça e água residual de queijo no solo consiste em uma prática comum, uma vez que constituem fontes de matéria orgânica biodegradável e nutrientes. Contudo, no caso da vinhaça as limitações referentes a esta prática estão relacionadas com a viabilidade

económica do transporte da vinhaça e o risco de saturação do solo. Por outro lado, as doses e frequências de aplicação de vinhaça no solo devem ser monitorizadas, uma vez que o pH e a carga líquida dos solos podem ser notavelmente influenciados pela aplicação de vinhaça (Ribeiro *et al.*, 2012). No que diz respeito à aplicação de efluentes de queijo no solo, os sólidos suspensos, gorduras e salinidade (devido ao sódio e cloreto) constituem os principais factores de risco ambiental, podendo também afetar a estrutura dos solos (Saddoud *et al.*, 2007; Dragone *et al.*, 2009). De forma similar, a aplicação de vinhaça no solo também pode provocar a salinização do solo e das águas subterrâneas, e aumento da concentração de nitrato, nitrito, magnésio, fosfato, alumínio, ferro, cloreto, etc.

Assim, este trabalho procurou avaliar a potencial contaminação das águas de lixiviação proveniente da irrigação de alface verde, utilizando águas residuais tratadas (vinhaça e água residual de queijo) por precipitação básica + neutralização natural.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Descrição do ensaio de irrigação

Os ensaios foram conduzidos no Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) durante dois meses (período do Inverno), utilizando água subterrânea como ensaio testemunha (Tratamento T_0). A quantidade de água de irrigação adicionada baseou-se nas necessidades nutricionais da planta durante o seu ciclo de vida, tendo-se efetuado recolhas semanais da água de lixiviação. Os tratamentos utilizando vinhaça e água residual de queijo tratadas foram designados por T_1 e T_2, respetivamente. A primeira irrigação ocorreu cinco dias após a transplantação das alfaces para aos vasos (Figura 1), sendo realizada uma vez nas duas primeiras semanas e duas vezes nas semanas seguintes. O volume de água de vinhaça (1ª a 8ª semana) e água residual de queijo (1ª e 2ª semana) foram completadas com água do ensaio testemunha para atingirem o volume de água pretendido. A Tabela 1 mostra os volumes de águas utilizados durante as oito semanas de cultivo.

Figura 1. Alfaces irrigadas com vinhaça e água residual de queijo tratadas.

Tabela 1. Volume total de água, de vinhaça e de água residual de queijo utilizado na irrigação semanalmente.

Semanas	Volume total de água para a irrigação (mL/vaso)	Volume de vinhaça aplicada (mL/vaso)	Volume de água residual de queijo aplicada (mL/vaso)
1º	500	10	30
2º	400	30	73
3º	870	300	870
4º	870	200	870
5º	870	200	870
6º	830	120	830
7º	830	120	830
8º	830	120	830

2.2. Caracterização do substrato

O substrato utilizado apresentou pH próximo da neutralidade e baixo valor de condutividade com cerca de 86% de matéria seca (Tabela 2). Adicionalmente, apresenta cerca de 300 g/kg de matéria orgânica e o teor de cálcio é aproximadamente 61% e 94 % superior ao teor de Mg e Na, respetivamente.

Tabela 2. Caracterização do substrato.

Parâmetro	Unidades	Intervalo	Valor médio
pH[a]	relação lama:água=1:2.5	7.55-7.84	7.66±0.16
Condutividade[a]	relação lama:água=1:2.5	0.84-0.94	0.90±0.06
Matéria seca[a]	%	85.9-87.2	86.4±0.7
Matéria orgânica[b]	%	24.8-36.8	30.4±6.5
Azoto *Kjeldahl*[b]	g/kg de matéria seca	0.8-4.3	2.5±1.9
Ca[b]	g/kg de matéria seca	8.1-11.1	9.4±1.3
Mg[b]	g/kg de matéria seca	2.7-5.1	3.7±1.2
K[b]	g/kg de matéria seca	1.01-1.24	1.14±0.10
P[b]	g/kg de matéria seca	0.16-0.23	0.19±0.03
Na[b]	g/kg de matéria seca	0.33-0.77	0.55±0.24

Resultados obtidos após [a]três e [b]quatro réplicas.

2.3. Procedimentos analíticos

O pH foi monitorizado em aparelho WTW InoLab e a condutividade foi quantificada em medidor Jenway 4510. Analisaram-se os parâmetros CQO, fósforo e azoto *Kjeldahl* recorrendo a métodos *standards* (APHA, 1998). No que diz respeito aos cloretos foram analisados pelo método *Mohr*. O sódio e potássio foram determinados num fotómetro de chama CORNING 410. As medições do cálcio e magnésio foram efetuadas por volumetria de complexação com EDTA na presença de indicador negro de eriocromo T e para a determinação do cálcio utilizou-se o indicador *Calcon*. A matéria seca/sólidos e matéria orgânica foram determinadas pelo método gravimétrico e de calcinação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das águas de irrigação

A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Portugal), respetivamente. As águas residuais brutas foram tratadas por processos de precipitação química básica + neutralização natural, os quais permitiram a remoção parcial de matéria orgânica, sólidos, gorduras e nutrientes, etc. A Tabela 3 resume as principais características físico-químicas das águas tratadas e utilizadas nos ensaios de irrigação. As águas tratadas apresentam elevado teor de salinidade, sendo no caso da vinhaça aproximadamente 60% superior à água residual de queijo. Este efeito deve-se à valorização de soro, com consequente redução da carga orgânica, sais e nutrientes na água residual de queijo.

Tabela 3. Caracterização das águas residuais tratadas.

Águas residuais tratadas		Vinhaça	Queijo
Parâmetro	Unidades	Valores médios	
pH	-	7.71±0.13	7.92±0.01
Condutividade	mS/cm	9.1±0.1	3.73±0.03
Potential redox	mV	-604.9	145.9±10.0
Carência Química de Oxigénio	mg/L	21604±323	1044.4±481.1
Sólidos totais	g/L	23.2±0.1	2.5±0.1
Sólidos voláteis	g/L	11.0±0.3	0.5±0.1
Sólidos fixos	g/L	12.1±0.4	1.9±0.1
Dureza total	mg/L $CaCO_3$	7424.5±221.7	429.7±21.3
Dureza cálcica	mg/L $CaCO_3$	6144.4±192.0	380.6±21.3
Dureza magnesiana	mg/L $CaCO_3$	1280.1±399.7	49.1±21.3
Azoto *Kjeldahl*	mg/L	223.3±3.8	95.0±9.7
Azoto Amoniacal	mg/L	39.0±1.9	1.3±0.3
Ca	mg/L	2457.8±76.8	152.2±8.5
Mg	mg/L	311.1±97.1	11.9±5.2
K	mg/L	2395.1±58.4	81.7±4.6
Na	mg/L	183.9±66.3	1041.6±16.1

Resultados obtidos após 3 réplicas.

O elevado valor de salinidade da vinhaça tratada resulta, principalmente, do teor de cálcio e potássio, com valores médios de aproximadamente 2.4 g/L. Contrariamente, o sódio com valores médios de aproximadamente 1.0 g/L constitui o principal responsável pela salinidade da água residual de queijo. De acordo com a classificação de Fipps (2003) as águas residuais estudadas podem ser catalogadas como águas de irrigação de Classe 5 (inadequada) com risco muito alto de salinidade do solo (Varennes, 2003). Segundo Bauder e colaboradores (2011) as limitações para o seu uso são graves, consequentemente uma boa drenagem do solo é necessária e as plantas sensíveis podem ter dificuldades na germinação. Contudo, algumas culturas apresentam tolerância média a elevada à salinidade, podendo mesmo aumentar a quantidade e a qualidade da produção em condições de *stress*

hídrico. Assim, alguns estudos têm demonstrado o aumento da qualidade do tomate em condições de salinidade, nomeadamente, com incremento de espécies antioxidante, sólidos solúveis, aminoácidos e ácidos orgânicos (De Pascale *et al.*, 2001; Sato *et al.*, 2006). No que diz respeito, as culturas de alface a redução de 50% da produção só é alcançada para níveis de salinidade da água de irrigação de 3.4 mS/cm, sendo a tolerância máxima de salinidade no solo de 9 mS/cm (Fipps, 2003).

O azoto das águas tratadas encontra-se principalmente na forma orgânica, sendo no caso da água residual de queijo de aproximadamente 98-99%. Em ambos os casos, a dureza das águas deve-se principalmente à presença de cálcio. Assim, no caso da vinhaça e água residual de queijo o cálcio é responsável por cerca de 83% e 89% da dureza total, respetivamente. A carga orgânica da vinhaça, monitorizada pela CQO, é cerca de 21 vezes superior à observada na água residual de queijo, apresentando valores similares à água residual bruta de queijo quando não existe valorização de soro de queijo.

3.2. Caracterização das águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo

A qualidade da água de irrigação afecta não só a produção e qualidade das culturas mas também a estrutura e composição físico-química do solo, a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, a vegetação e a fauna. Assim, o presente trabalho de investigação teve como objetivo avaliar a composição físico-química das águas de lixiviação provenientes da irrigação, de alface verde, com as águas residuais tratadas (indústrias do etanol e do queijo), caracterizadas na secção 3.1. Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização das águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo

	T_0		T_1		T_2	
	Intervalo	Valor médio	Intervalo	Valor médio	Intervalo	Valor médio
pH	7.68-8.58	8.05±0.32	7.24-8.20	7.78±0.41	7.51-7.99	7.69±0.17
Cond[a]	0.708-1.945	1.164±0.494	2.120-3.330	2.761±0.391	1.901-4.990	3.398±1.168
N	8.0-32.8	17.8±8.4	16.0-43.7	29.0±9.5	11.7-32.8	20.9±7.7
Ca	46.2-177.0	111.6±51.0	153.9-484.8	304.0±121.5	146.2-277.0	197.2±44.5
Mg	28.0-102.7	61.8±26.4	46.7-98.0	73.5±20.5	46.7-112.0	79.9±25.6
K	153.2-425.3	263.0±85.1	422.2-1383.4	816.2±355.8	325.0-626.6	442.0±115.7
Na	52.3-75.6	66.7±7.4	84.0-237.8	139.2±54.2	86.1-1005.6	572.8±380.2
P	0.1-6.1	2.9±2.5	0.3-7.4	2.7±2.5	0.4-5.8	2.7±2.2
Cl	35.6-269.4	130.1±73.2	213.9-570.3	400.2±130.4	305.4-1283.1	759.6±323.4

Parâmetros expressos em mg/L. [a] Condutividade (mS/cm). Resultados obtidos após 8 réplicas.

O pH da água de lixiviação proveniente da irrigação com vinhaça e água residual de queijo apresentou valor médio de 7.78 e 7.69 em comparação com 8.05 para o ensaio testemunha. Os teores de azoto exibiram valores de 29.0 e 20.9 mg/L para as águas de lixiviação provenientes da irrigação com vinhaça e água residual de queijo, respetivamente. Assim, foram obtidos incrementos de aproximadamente 40% e 15% em comparação com o ensaio

testemunha. Os valores mais elevados de dureza total e cálcica foram obtidos no tratamento T_1 (1060.9 e 758.4 mg/L $CaCO_3$), sendo 50% e 63% superiores aos obtidos no ensaio testemunha. O teor máximo de magnésio foi obtido no tratamento T_2, 23% e 8% superior ao tratamento T_0 e T_1, designadamente. O elevado valor de condutividade apresentado pelas águas de lixiviação provenientes da irrigação com água de vinhaça tratada deve-se principalmente aos teores de potássio, cloreto e cálcio. No que se refere à salinidade da água de lixiviação proveniente da irrigação com água residual de queijo resulta principalmente dos elevados teores de cloreto, sódio e potássio. As diferenças observadas decorrem, principalmente, da qualidade e quantidade de nutrientes nas águas de irrigação.

4. CONCLUSÕES

A gestão de vinhaça e águas residuais de queijo constitui um desafio ambiental, devido à complexidade física e química das matrizes estudadas, nomeadamente o teor e tipo de matéria orgânica, presença de sólidos em suspensão e gorduras. Assim, diferentes alternativas de tratamento e/ou valorização devem ser monitorizadas. Estes subprodutos constituem fontes de nutrientes que podem ser reciclados, no entanto, o elevado nível de salinidade apresentado por este tipo de água residual não é eliminado por tecnológicas de fácil aplicação e pouco dispendiosas. Neste contexto, a opção de reutilização em culturas com tolerância média a elevada à salinidade pode constituir uma alternativa viável, promissora e encorajadora. Contudo, um rigoroso plano de aplicação das águas residuais tratadas deve contabilizar os riscos associados à contaminação do solo, águas subterrâneas, culturas e saúde pública.

A caracterização química da vinhaça e da água residual de queijo tratadas influenciam a concentração de nutrientes das águas de lixiviação, avaliadas neste trabalho. De forma a minimizar os impactes da reutilização de vinhaça foi estabelecida no Estado de São Paulo (Brasil) a Norma Técnica CETESB P4.231 (Döll e Foresti, 2010). Em Portugal, o Decreto-Lei n.º 236/98 estabelece os valores máximos recomendados e admissíveis de qualidade da água destinada à rega. Assim, os valores de condutividade e cloretos das águas tratadas estudadas encontram-se acima dos valores máximos recomendados. Contudo, como referido anteriormente o recurso a culturas com tolerância média a elevada à salinidade pode ser uma solução futura, tais como tomate, centeio, feno de cevada e trigo alto, cujo rendimento potencial não é afetado para condutividades de água de irrigação de 1.7; 3.7; 4.0 e 5.0; respetivamente. (Fipps, 2003). Assim, estudos sugerem que a vinhaça poderá substituir cerca de 62% de P e 100% de K necessário para a produção de trigo (Arafat e Yassen, 2002). Korndorfer e Anderson (1993) afirmaram que a aplicação de vinhaça aumentou significativamente o rendimento da cana-de-açúcar, ervilha, trigo e de milho, bem como a absorção de N, P, K, S e Ca.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte económico recebido do Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha) e Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES. O suporte

financeiro recebido pelo laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja -Portugal), assim como, a cedência de águas residuais de queijo à Queijaria Guilherme são também reconhecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association. Washington DC, USA.

Arafat S., Yassen A. E. (2002). Agronomic evaluation of fertilizing efficiency of vinasse. *17th WCSS*. 14-21 August, Thailand.

Bauder T.A., Waskom R.M., Sutherland P.L., Davis J.G. (5/11). *Irrigation Water Quality Criteria*. Colorado State University Extension no. 0.506. (http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00506.html) acedido en 07-10-2011.

Cortez L., Magalhães P., Happi J. (1992). Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia* 2 (2),111-146.

Costa D.M.A., Júnior A.C.B. (2005). Avaliação da necessidade do reúso de águas residuais. *Holos*. 2, 81-101.

De Pascale S., Maggio A., Fogliano V., Ambrosino P., Ritieni A. (2001). Irrigation with saline water improves carotenoids content and antioxidant activity of tomato. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 76 (4), 447-453.

Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto: Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. *DIÁRIO DA REPÚBLICA* – I SÉRIE-A, N.º176 de 1-8-1998.

Doelsch E., Masion A., Cazevieille P., Condom N. (2009). Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management* 29 (6), 1929-1935.

Döll M.M.R., Foresti E. (2010). Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35°C. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 15 (3), 275-282.

Dragone G., Mussatto S.I., Oliveira J.M., Teixeira J.A. (2009). Characterisation of volatile compounds in an alcoholic beverage produced by whey fermentation. *Food Chemistry* 112 (4), 929-935.

Fang H.H.P (1991). Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. *Journal of Dairy Science* 74 (6), 2015-2019.

Fipps G. (2003). *Irrigation Water Quality Standards and Salinity Management Strategies. Texas Cooperative Extension*. College Station, TX. Publication Number B-1667.

Franco A., Marques M.O., Melo W.J. (2008). Sugarcane grown in an oxisol amended with sewage sludge and vinasse: nitrogen contents in soil and plant. *Scientia Agricola* (Piracicaba, Braz.). 65 (4), 408-414.

Gómez J., Rodríguez O. (2000). Effects of vinasse on sugarcane (Saccharum officinarum) productivity. *Revista de la Facultad de Agronomía* 17 (4), 318-326.

Gutiérrez J.L.R, Encina P.A.G., Fdz-Polanco F. (1991). Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using UASB reactor. *Bioresource Technology* 37 (3), 271-276.

Jiménez-Cisneros B. (1995). Wastewater reuse to increase soil productivity. *Water science and technology* 32 (12), 173-180.

Kalyuzhnyi S.V., Martinez E.P., Martinez J.R. (1997). Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresource Technology* 60 (1), 59-65.

Korndorfer G.H., Anderson D.L. (1993). Use and impact of sugar-alcohol residues vinasse and filter on sugarcane production in Brazil. *In Proc. of Inter American Seminar* 12. 15-17 September, Miami, USA.

Martins R.C., Rossi A.F., Castro-Silva S., Quinta-Ferreira R.M. (2010). Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, Article A84.

Paranychianakis N.V., Nikolantonakis M., Spanakis Y., Angelakis A.N. (2006). The effect of recycled water on the nutrient status of Soultanina grapevines grafted on different rootstocks. *Agricultural Water Management* 81 (1-2), 185-198.

Pattnaik R., Yost R.S., Porter G., Masunaga T., Attanandana T. (2007). Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. *Ecological Engineering* 32 (1), 1-10.

Ribeiro B.T., Lima J.M., Curi N., Oliveira G.C. (2012). Electrochemical attributes of soils influenced by sugarcane vinasse. *Bioscience Journal*, Uberlândia. 28 (1), 25-32.

Rivas J., Prazeres A.R., Carvalho F., Beltrán F. (2010). Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (13), 7871-7877.

Rivas J., Prazeres A.R., Carvalho F. (2011). Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2511-2517.

Saddoud A., Hassaïri I., Sayadi S. (2007). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology* 98 (11), 2102-2108.

Sato S., Sakaguchi S., Furukawa H., Ikeda H. (2006). Effects of NaCl application to hydroponic nutrient solution on fruit characteristics of tomato (Lycopersicon esculentum Mill.). *Scientia Horticulturae*, 109 (3), 248-253.

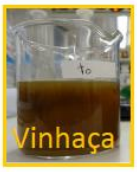
Varennes A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.

15º ENCONTRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ÉVORA OUTUBRO 2012 REORGANIZAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE DO SECTOR DAS ÁGUAS E RESÍDUOS

Instituto Politécnico de Beja Escola Superior Agrária

AVALIAÇÃO DA POTENCIAL CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS DE LIXIVIAÇÃO PROVENIENTES DA IRRIGAÇÃO COM ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS: VINHAÇA E ÁGUA RESIDUAL DE QUEIJO



Ana R. Prazeres[a,b,], Fátima Carvalho[a], Javier Rivas[b], Mariana Regato[a], Júnia Caturra[a], Idália Costa[a], Tânia Mesquita[a]*

[a]Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[b]Departamento de Ingeniería Química y Química Física, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.

*anaritaprazeres@gmail.com

I. INTRODUÇÃO

As indústrias de lacticínios e do etanol constituem fontes de efluentes com impacte ambiental negativo, como a água residual de queijo e a vinhaça, respetivamente. Estes efluentes apresentam características comuns, nomeadamente, elevado teor de salinidade, acidez, matéria orgânica, sólidos suspensos, gorduras e nutrientes.

2. MATERIAIS e Métodos

2.1. Descrição do ensaio de irrigação

Os ensaios foram conduzidos no Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) durante dois meses (período do Inverno), utilizando água subterrânea como ensaio testemunha (Tratamento T_0). A quantidade de água de irrigação adicionada baseou-se nas necessidades nutricionais da planta durante o seu ciclo de vida, tendo-se efetuado recolhas semanais da água de lixiviação. Os tratamentos utilizando vinhaça e água residual de queijo tratadas foram designados por T_1 e T_2, respetivamente.

2.2. Caracterização do substrato

O substrato utilizado apresentou pH próximo da neutralidade e baixo valor de condutividade com cerca de 86% de matéria seca. Adicionalmente, apresenta cerca de 300 g/kg de matéria orgânica e o teor de cálcio aproximadamente 61% e 94 % superior ao de Mg e Na.

2.3. Procedimentos analíticos

O pH foi monitorizado em aparelho WTW InoLab e a condutividade foi quantificada em medidor Jenway 4510. Analisaram-se os parâmetros CQO, fósforo e azoto *Kjeldahl* recorrendo a métodos *standards* (APHA, 1998). No que diz respeito aos cloretos foram analisados pelo método *Mohr*. O sódio e potássio foram determinados num fotómetro de chama CORNING 410. As medições do cálcio e magnésio foram efetuadas por volumetria de complexação com EDTA na presença de indicador negro de eriocromo T e para a determinação do cálcio utilizou-se o indicador *Calcon*. A matéria seca/sólidos e matéria orgânica foram determinadas pelo método gravimétrico e de calcinação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. Caracterização das águas de irrigação

A vinhaça e a água residual de queijo foram recolhidas de uma destilaria de etanol localizada no Estado de São Paulo (Brasil) e de uma fábrica localizada na região geográfica do "Queijo Serpa" (Portugal), respetivamente. As águas residuais brutas foram tratadas por processos de precipitação química básica + neutralização natural, os quais permitiram a remoção parcial de matéria orgânica, sólidos, gorduras e nutrientes.

O elevado valor de salinidade da vinhaça tratada resulta, principalmente, do teor de cálcio e potássio, com valores médios de aproximadamente 2.4 g/L. Contrariamente, o sódio com valores médios de aproximadamente 1.0 g/L constitui o principal responsável pela salinidade da água residual de queijo. A carga orgânica da vinhaça, monitorizada pela CQO, é cerca de 21 vezes superior à observada na água residual de queijo, apresentando valores similares à água residual bruta de queijo quando não existe valorização de soro de queijo.

3.2. Caracterização das águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo

O pH da água de lixiviação proveniente da irrigação com vinhaça e água residual de queijo apresentou valor médio de 7.78 e 7.69 em comparação com 8.05 para o ensaio testemunha. Os teores de azoto exibiram valores de 29.0 e 20.9 mg/L para as águas de lixiviação provenientes da irrigação com vinhaça e água residual de queijo, respetivamente.

Os valores mais elevados de dureza total e cálcica foram obtidos no tratamento T_1 (1060.9 e 758.4 mg/L $CaCO_3$). O teor máximo de magnésio foi obtido no tratamento T_2. O elevado valor de condutividade apresentado pelas águas de lixiviação provenientes da irrigação com água de vinhaça tratada deve-se principalmente aos teores de potássio, cloreto e cálcio. No que se refere à salinidade da água de lixiviação proveniente da irrigação com água residual de queijo resulta principalmente dos elevados teores de cloreto, sódio e potássio.

4. CONCLUSÕES

A gestão de vinhaça e águas residuais de queijo constitui um desafio ambiental, devido à complexidade física e química das matrizes estudadas, nomeadamente o teor e tipo de matéria orgânica, presença de sólidos em suspensão e gorduras.

Agradecimentos: Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

11º Encontro de Química dos Alimentos

Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo

Ana R. Prazeres[a,b,*], *Fátima Carvalho*[a], *Javier Rivas*[b], *Mariana Regato*[a], *Júnia Caturra*[a], *Idália Costa*[a], *Tânia Mesquita*[a]

[a] Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Beja, Portugal.
[b] Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Badajoz, Espanha.
* E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com

Palavras chave: água residual de queijo; lama; alface; folhas; nutrientes.

RESUMO

As lamas provenientes do tratamento de águas residuais de queijo, obtidas por processos de precipitação, foram usadas como uma alternativa promissora aos fertilizantes convencionais. Os ensaios foram realizados em uma estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja em um solo de textura média. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e 4 tratamentos: T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t ha^{-1}, respetivamente. Os teores de N e Mg foliar ajustaram-se a equações polinomiais de 2ª ordem, para os níveis de lama compreendidos entre 0-12 t ha^{-1}. No que diz respeito ao teor de N verificaram-se reduções de 69, 60 e 59% nos tratamentos T_1, T_2 e T_3, comparativamente ao ensaio testemunha. O teor de Mg foliar apresentou, no tratamento T_2, um valor 20% superior ao obtido no tratamento T_0. Além disso, o teor de Cl apresentou uma relação linear negativa (r^2=0.92) para os níveis de lama entre T_1-T_3, obtendo-se no tratamento T_1 aproximadamente 58% de incremento comparativamente ao T_0. O efeito da aplicação de diferentes doses de lama também foi avaliado pela determinação dos teores foliares de Na, K, P, Ca, Fe e matéria orgânica, os quais se ajustaram a equações polinomiais de 2ª ordem, para os níveis de lama compreendidos entre T_1-T_3. Neste caso, pode-se destacar um aumento de 44% de Ferro e 15% de sódio no tratamento T_2, comparativamente ao ensaio testemunha. A aplicação de 12 t ha^{-1} levou a um incremento de 46% de Ca foliar.

1. INTRODUÇÃO

Os mecanismos utilizados na gestão de lamas obtidas no tratamento de águas residuais têm sido bastante diversificados. Neste contexto, a valorização de resíduos na agricultura apresenta-se como uma alternativa ao uso excessivo de fertilizantes. No entanto, determinados elementos químicos presentes nas lamas, tais como metais pesados e compostos orgânicos persistentes, podem entrar na cadeia alimentar, os quais são tóxicos, mutagénicos e/ou cancerígenos [1]. Por outro lado, a reutilização de lamas celulósicas, resíduos de matadouro e agro-industriais tem aumentado exponencialmente, devido à qualidade e quantidade de

matéria orgânica e nutrientes fornecidos ao solo [2-4]. Neste contexto, as lamas provenientes do tratamento de águas residuais de queijo, obtidas por processos de coagulação/floculação, constituem uma opção competitiva pois apresentam elevado teor não só de matéria orgânica mas também de nutrientes como o fósforo e azoto [5]. Os efluentes provenientes do fabrico de queijo constituem a principal fonte de contaminação ambiental na indústria de lacticínios, sendo caracterizados por uma carga orgânica que pode atingir valores de 100 kg m^{-3} (6). A aplicação de lamas obtidas por processos de precipitação constitui uma alternativa inovadora. Consequentemente, a sua reutilização afecta o sistema solo-recursos hídricos-planta, sendo necessário a monitorização dos diferentes componentes do sistema, de forma a viabilizar e a minimizar os impactes ambientais e na saúde pública. Assim, o presente estudo tem como objectivo determinar o efeito da valorização de lamas obtidas no tratamento de águas residuais da indústria do queijo no conteúdo nutricional de alface verde.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Água residual de queijo

A água residual de queijo foi proveniente de uma indústria representativa da produção de Queijo Serpa (Queijaria Guilherme). Este efluente apresenta propriedades ácidas e salinas. Além disso, pode provocar uma rápida depleção de oxigénio nos meios recetores, devido à elevada cara orgânica, sendo bastante rico em nutrientes como o P, K, N, Ca, Mg, etc.

2.2. Desenho experimental

Os ensaios de adubação foram realizados em uma estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) em um solo de textura média, com as seguintes características físico-químicas: pH (H_20)=7.5, matéria orgânica (%)=0.9, K (mg kg^{-1})>200 e P (mg kg^{-1})>200. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e 4 tratamentos: T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t ha^{-1}, respetivamente.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

3.1. Caracterização das lamas provenientes do tratamento de água residual de queijo

As lamas obtidas apresentam características alcalinas e o alto valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. Além disso, apresentam um teor de matéria orgânica de aproximadamente 200 g kg^{-1} e o teor médio de Ca (245.3 g kg^{-1}) atinge valores 18 e 56 vezes superior aos teores de Mg e Na, respetivamente. Os teores de P e K apresentam valores médios de 2.8 g kg^{-1} e 0.21 g kg^{-1}.

3.2. Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama

A qualidade e a dose de lama aplicada na produção de alface influenciam o seu conteúdo nutricional. Na figura 1 apresenta-se o efeito da dose de lama aplicada nos teores foliares de N e Mg, os quais se ajustaram a equações polinomiais de 2ª ordem (coeficiente de determinação de 0.964 e 0.998, respectivamente) para os níveis de lama compreendidos entre 0-12 t ha^{-1}.

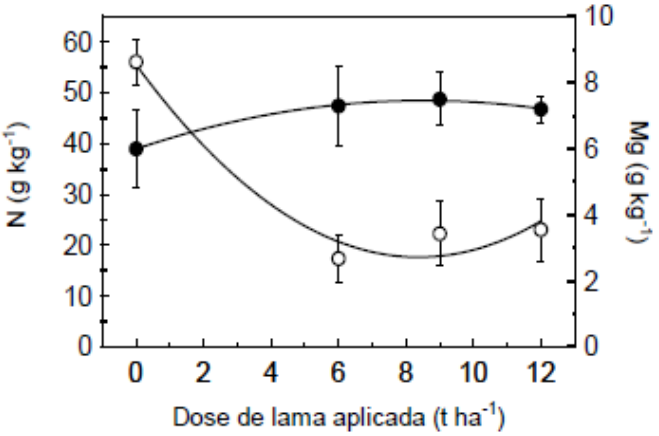


Figura 1. Efeito da dose de lama nos teores foliares de azoto (○) e magnésio (●).

O teor máximo de N foi obtido no ensaio testemunha, verificando-se reduções de 69, 60 e 59% nos tratamentos T_1, T_2 e T_3. Lopes *et al.* [7] obteve resultados semelhantes na redução de N foliar de alface Lívia cultivada com doses de lama residual compreendidas entre 33.3-133.2 g dm^{-3}. Alguns autores referem que a disponibilidade de K pode afectar a assimilação de Mg [8]. No entanto, o teor de Mg foliar apresentou, no tratamento T_2, um valor 20% superior ao obtido no tratamento T_0.

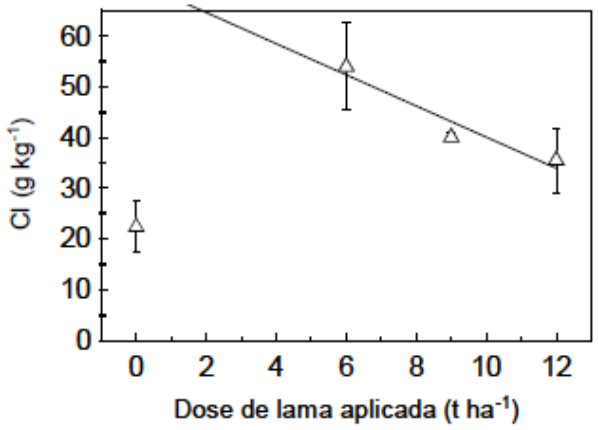


Figura 2. Efeito da dose de lama nos teores foliares de cloreto.

A aplicação do tratamento de precipitação básica à água residual de queijo, teoricamente, prevê a ausência de agentes patogénicos nas lamas obtidas. No entanto, a adição de sal durante o processo de fabrico de queijo leva à obtenção de lamas com teor de Cl de aproximadamente 6 g kg^{-1}. Assim, verificou-se um aumento da concentração de Cl foliar relativamente ao ensaio testemunha. Porém, o teor de Cl apresentou uma relação linear negativa (r^2=0.92) para os níveis de lama entre T_1-T_3 (Figura 2). O efeito da aplicação de

diferentes doses de lama também foi avaliado pela determinação dos teores foliares de Na, K, P, Ca, Fe e matéria orgânica (Tabela 1), cujos resultados se ajustaram a equações polinomiais de 2ª ordem com coeficiente de determinação de 1.0, para os níveis de lama entre T_1-T_3. Neste caso, pode-se destacar um aumento de 16% de K (T_1) e 44% de Fe e 15% de Na (T_2), comparativamente ao T_0. A presença de elevada quantidade de Ca na lama permitiu um incremento de 46% de Ca foliar quando foi aplicada uma dose de lama de 12 t ha^{-1}.

Tabela 1. Caracterização foliar de alface verde adubada com diferentes doses de lamas.

Tratamentos	T_0	T_1	T_2	T_3
Na (g kg^{-1})	7.5±1.4	7.0±1.3	8.8±0.5	7.5±2.3
K (g kg^{-1})	58.4±11.2	69.8±6.6	48.0±7.3	65.9±12.5
P (g kg^{-1})	4.8±0.5	4.5±0.4	3.8±0.4	5.0±0.7
Ca (g kg^{-1})	3.5±0.1	5.2±0.2	4.3±1.1	6.5±0.3
Fe (g kg^{-1})	0.5±0.1	0.7±0.1	0.9±0.4	0.7±0.2
Matéria orgânica (%)	83.9±1.8	83.0±1.0	84.9±0.9	80.4±2.1

4. CONCLUSÕES

A valorização das lamas obtidas no tratamento de águas residuais de queijo apresenta várias vantagens, nomeadamente o aumento do teor de matéria orgânica do solo, beneficiando a agregação das partículas coloidais. Por outro lado, as lamas obtidas constituem uma alternativa promissora aos fertilizantes convencionais, devido aos teores de N, Ca, Mg e K. A dose de lama utilizada no cultivo de alface verde influencia a sua caracterização química foliar. Assim, a aplicação de doses de 6, 9 e 12 t ha^{-1} conduz à produção de alface rica em K e Cl; Na, Mg, Fe e matéria orgânica; e P e Ca, respetivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

Referências

[1] FA Nasir, MI Batarseh, Chemosphere, 2008, 72 (8), 1203-1214.

[2] MJ, Mazzarino, F Laos, P Satti, S Moyano, Soil Sci. Plant Nutr., 1998, 44 (1), 105-113.

[3] F Laos, P Satti, I Walter, MJ Mazzarino, S Moyano, Biol. Fertil. Soils, 2000, 31 (6), 462-469.

[4] NK Teuber, FS Salazar, MV Alfaro, AB Valdebenito, Agr. Tec., 2007, 67 (4), 393-400.

[5] J Rivas, AR Prazeres, F Carvalho, F Beltrán, J. Agric. Food Chem., 2010, 58 (13), 7871-7877.

[6] MS Yorgun, IA Balcioglu, O Saygin (2008), Desalination, 2008, 229 (1-3), 204-216.

[7] JC Lopes, LG Ribeiro, MG Araújo, MRBS Beraldo, Hortic. Bras., 2005, 23 (1), 143-147.

[8] ET Rodrigues, VW Casali, Revista Ceres, 1998, 45 (261), 437-449.

11º Encontro de Química dos Alimentos
Qualidade dos alimentos: novos desafios
Bragança 2012 · 16-19 Setembro

Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo

Ana R. Prazeres[a,b,*], Fátima Carvalho[a], Javier Rivas[b], Mariana Regato[a], Júnia Caturra[a], Idália Costa[a], Tânia Mesquita[a]

[a]Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.
[b]Departamento de Ingeniería Química y Química Física, UNEX, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.
*anaritaprazeres@gmail.com

Características Físico-químicas das lamas utilizadas

As lamas utilizadas neste trabalho resultam de aplicação de precipitação química básica às águas residuais da indústria de queijo. Apresentam características alcalinas e o alto valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. Além disso, apresentam um teor de matéria orgânica de aproximadamente 200 g kg^{-1} e o teor médio de Ca (245.3 g kg^{-1}) atinge valores 18 e 56 vezes superior aos teores de Mg e Na, respetivamente. Os teores de P e K apresentam valores médios de 2.8 g kg^{-1} e 0.21 g kg^{-1}.

Desenho experimental

Os ensaios de adubação foram realizados em uma estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) em um solo de textura média, com as seguintes características físico-químicas: pH (H_2O)=7.5, matéria orgânica (%)=0.9, K (mg kg^{-1})>200 e P (mg kg^{-1})>200. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e 4 tratamentos: T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t ha^{-1}, respetivamente.

Resultados

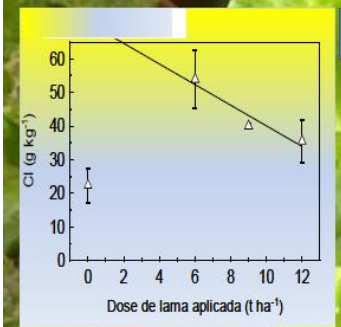


Figure 1. Efeito da dose de lama nos teores foliares de cloreto.

Caracterização foliar de alface verde adubada com diferentes doses de lamas

Tratamentos	T_0	T_1	T_2	T_3
Na (g kg^{-1})	7.5±1.4	7.0±1.3	8.8±0.5	7.5±2.3
K (g kg^{-1})	58.4±11.2	69.8±6.6	48.0±7.3	65.9±12.5
P (g kg^{-1})	4.8±0.5	4.5±0.4	3.8±0.4	5.0±0.7
Ca (g kg^{-1})	3.5±0.1	5.2±0.2	4.3±1.1	6.5±0.3
Fe (g kg^{-1})	0.5±0.1	0.7±0.1	0.9±0.4	0.7±0.2
Matéria orgânica (%)	83.9±1.8	83.0±1.0	84.9±0.9	80.4±2.1

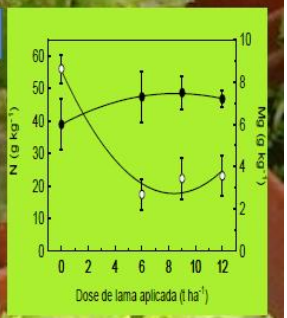


Figura 2. Efeito da dose de lama nos teores foliares de azoto (○) e magnésio (•).

CONCLUSÕES

A valorização das lamas obtidas no tratamento de águas residuais de queijo apresenta várias vantagens, nomeadamente o aumento do teor de matéria orgânica do solo, beneficiando a agregação das partículas coloidais. Por outro lado, as lamas obtidas constituem uma alternativa promissora aos fertilizantes convencionais, devido aos teores de N, Ca, Mg e K. A dose de lama utilizada no cultivo de alface verde influencia a sua caracterização química foliar. Assim, a aplicação de doses de 6, 9 e 12 t ha^{-1} conduz à produção de alface rica em K e Cl; Na, Mg, Fe e matéria orgânica; e P e Ca, respetivamente.

Agradecimentos: Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

15º ENCONTRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
REORGANIZAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE DO SECTOR DAS ÁGUAS E RESÍDUOS
ÍNDICE POSTERS ÍNDICE GERAL
TEMA 2

Efeito da valorização de diferentes doses de lama obtida no tratamento de águas residuais de queijo na caracterização química foliar de alface roxa (076)

Ana R. PRAZERES
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com
Fátima CARVALHO
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Javier RIVAS
Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
Mariana REGATO
Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Júnia CATURRA
Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Idália COSTA
Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal
Tânia MESQUITA
Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal

RESUMO

As lamas resultantes do tratamento de águas residuais apresentam características diferentes. Assim, a composição da água residual, o(s) processo(s) de tratamento e a concentração de reagentes determinam o conteúdo orgânico e nutricional das lamas. A correta eliminação ou valorização são mecanismos de gestão requeridos pela legislação. Por outro lado, o uso de lamas urbanas tornou-se uma prática comum na Europa e nos Estados Unidos por volta de 1800 (Hosetti e Frost, 1995). As lamas do tratamento de águas da indústria de lacticínios constituem outra alternativa, classificadas na Lista Europeia de Resíduos com o seguinte código 020502. As lamas obtidas por coagulação-floculação de água residual de queijo (Rivas *et al.*, 2010) apresentaram conteúdo orgânico semelhante ao obtido no tratamento de águas municipais (Acosta *et al.*, 1998) e teores de fósforo e azoto que possibilitam a utilização como fertilizante.

Assim, o presente trabalho teve como objectivo determinar a caracterização química das folhas de alface Roxa, adubada com diferentes doses de lama obtida por precipitação de águas residuais de queijo. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e quatro tratamentos: T_0 – sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t/ha, respectivamente. A figura 1 ilustra os resultados obtidos na caracterização foliar de alface Roxa para as doses de lama utilizadas. Os teores foliares de Na (r^2=0.94), N (r^2=0.80), Ca (r^2=0.95) e matéria orgânica (r^2=1) apresentaram uma relação linear negativa com a dose de lama aplicada. Contrariamente, os teores de K (r^2=0.91) e Fe (r^2=0.99) apresentaram uma relação linear positiva. Os teores mínimos de Na e N foram obtidos no tratamento T_3, com redução de 31% e 15%, comparativamente ao T_0. Os teores de cálcio foram nos tratamentos T_1, T_2 e T_3 aproximadamente 71%, 45% e 7% superiores ao obtido no tratamento T_0 (3.9 g/kg).

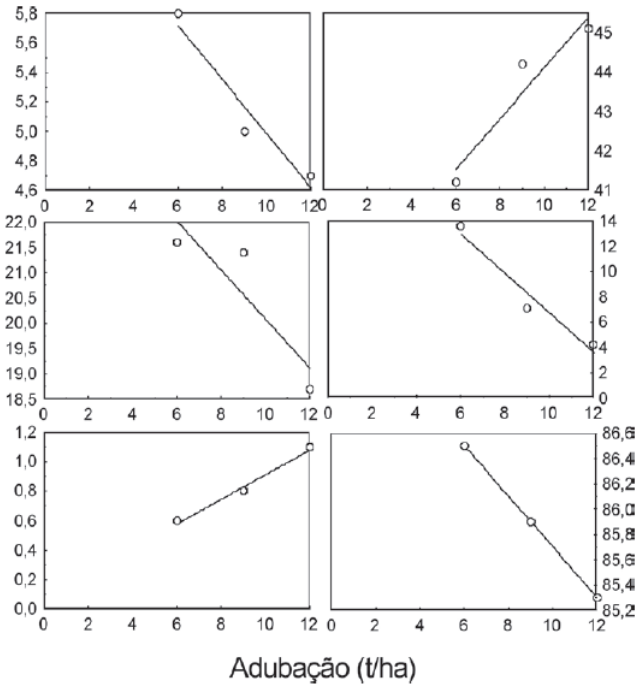


Figura 1 - Caracterização foliar de alface Roxa para as diferentes doses de lama.

PALAVRAS-CHAVE
Alface, folhas, lama, nutrientes, valorização.

AGRADECIMENTOS
Os autores agradecem ao Grupo TRATAGUAS; Fundação para a Ciência e a Tecnologia (bolsa SFRH/BD/47559/2008), no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES; IPBeja, e Queijaria Guilherme.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta G.Y., Ramírez E, Gutiérrez E. (1998). Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. *In Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental,* 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.

Hosetti B.B, Frost S. (1995). A review of the sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds. *Ecological Engineering* 5, 421-431.

Rivas J., Prazeres A.R., Carvalho F., Beltrán F (2010). Treatment of cheese whey wastewater: Combined Coagulation - Flocculation and aerobic biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (13), 7871-7877.

EFEITO DA VALORIZAÇÃO DE DIFERENTES DOSES DE LAMA OBTIDA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE QUEIJO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA FOLIAR DE ALFACE ROXA

Ana R. PRAZERES (1,2*); Fátima CARVALHO (1); Javier RIVAS (2); Mariana REGATO (3); Júnia CATURRA (1); Idália COSTA (3); Tânia MESQUITA (3)

RESUMO

O presente trabalho teve como objectivo determinar a caracterização química das folhas de alface Roxa, adubada com lama obtida na precipitação de águas residuais de queijo. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e quatro tratamentos: T_0 – alface sem adubação de lama (testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t/ha, respectivamente. Os teores foliares de Na (r^2=0.94), N (r^2=0.80), Ca (r^2=0.95) e matéria orgânica (r^2=1) apresentaram uma relação linear negativa com a dose de lama aplicada. Contrariamente, os teores de K (r^2=0.91) e Fe (r^2=0.99) apresentaram uma relação linear positiva, assim potenciais benefícios na saúde podem ser obtidos (redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, eliminação de toxinas, formação de hemoglobina do sangue, etc.). Os teores mínimos de Na e N foram obtidos no tratamento T_3, com redução de 31% e 15%, comparativamente ao ensaio testemunha. Os teores de cálcio foram nos tratamentos T_1, T_2 e T_3 aproximadamente 71%, 45% e 7% superiores aos obtidos no tratamento T_0 (3.9 g/kg). Neste caso, potenciais benefícios na saúde ao nível da coagulação do sangue, transmissão nervosa, manutenção e formação óssea podem ser realçados.

Palavras-chave: *alface, folhas, lama, nutrientes, valorização.*

(1) Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.

(2) Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.

(3) Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.

* E-mail address: ana.prazeres@ipbeja.pt; anaritaprazeres@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuais tornou-se imperativo de forma a proteger não só ambiente mas também a saúde pública. A amplificação do número de estações de tratamento conduziu também ao aumento da produção de resíduos, resultantes do próprio tratamento, nomeadamente, a formação de lamas residuais (Ferrasse *et al.*, 2003). As lamas resultantes do tratamento de águas residuais domésticas e industriais apresentam características diferentes. Assim, a composição da água residual, o(s) processo(s) de tratamento e a concentração de reagentes determinam o conteúdo orgânico e nutricional das lamas. A correta eliminação ou valorização são mecanismos de gestão requeridos pela legislação, sendo este último a solução de gestão preferencial (Otero *et al.*, 2003). Neste contexto, várias opções têm sido consideradas, das quais se pode mencionar a aplicação de adsorventes obtidos por ativação química e pirólise de lamas residuais na remoção de poluentes orgânicos (Otero *et al.*, 2003), valorização energética (Romdhana *et al.*, 2009) e recuperação de metais (Meunier *et al.*, 2002). Por outro lado, a reutilização agrícola de resíduos orgânicos (lamas de tratamento de águas residuais urbanas, lamas celulósicas, resíduos de matadouro e de agro-indústrias, etc.) tem aumentado exponencialmente, devido ao seu valor agronómico e à sua capacidade para aumentar a qualidade e a quantidade de matéria orgânica e nutrientes no solo (Mazzarino *et al.*, 1998; Laos *et al.*, 2000), como azoto, fósforo, potássio, cálcio, etc. Além disso, a valorização agrícola deste tipo de resíduos apresenta-se como uma alternativa ao uso excessivo de fertilizantes químicos comerciais. O âmbito de aplicação destes recursos não convencionais é bastante abrangente, geralmente reduz a poluição dos efluentes e os custos de tratamento, e beneficia economicamente os agricultores, nomeadamente, na utilização de recursos a baixo custo. Adicionalmente, constitui uma vantagem para os solos portugueses, principalmente a sul do País, que se caracterizam por baixo teor de matéria orgânica e evita a eliminação das lamas por deposição em aterro, armazenamento em lagoas ou incineração.

O uso de lamas urbanas tornou-se uma prática comum na Europa e nos Estados Unidos por volta de 1800 (Hosetti e Frost, 1995). As lamas do tratamento de águas da indústria de lacticínios constituem outra alternativa promissora, classificada na Lista Europeia de Resíduos com o seguinte código 020502. Neste contexto, as lamas obtidas por coagulação-floculação de água residual de queijo (Rivas *et al.*, 2010) apresentaram conteúdo orgânico semelhante ao obtido no tratamento de águas municipais (Acosta *et al.*, 1998) e teores de fósforo e azoto que possibilitam a sua utilização como fertilizante.

Os subprodutos da fabricação de queijo: soro, segundo soro e água residual, constituem as principais fontes de contaminação ambiental da indústria de lacticínios. Este problema deve-se à carga orgânica, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, acidez e conteúdo em sais. Actualmente, a gestão de águas residuais de queijo tem sido conduzida, principalmente, por aplicação de processos biológicos anaeróbios, com eficiências de remoção de matéria orgânica superiores a 80%. No entanto, na maioria dos casos, o efluente dos processos biológicos não apresenta características compatíveis com a Legislação Ambiental Europeia, excedendo os valores limite de carência química e biológica de oxigénio. Além disso, os níveis de fósforo e azoto presentes podem conduzir ao fenómeno de eutrofização.

A aplicação no solo dos subprodutos da indústria do queijo também tem sido considerada (Jones *et al.*, 1993; Lehrsch e Robbins, 1996; Lehrsch *et al.*, 2008). Contudo, as gorduras e sólidos permanecem na superfície do solo, diminuindo a permeabilidade e as trocas gasosas. Assim, o presente trabalho visa aplicar tratamentos físico-químicos inovadores e

pouco dispendiosos, tais como precipitação básica à água residual de queijo. A aplicação destes tratamentos físico-químicos permite a eliminação de 86-90% de gorduras e 30-80% de sólidos em suspensão. Todavia, o efluente obtido ainda constitui uma fonte de nutrientes tais como azoto, potássio, fósforo, cloreto e matéria orgânica biodegradável, que podem ser utilizados como fonte de crescimento na agricultura. Por outro lado, a obtenção de lamas alcalinas e ricas em nutrientes foram valorizadas para a produção de alface Roxa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Água residual de queijo bruta

A água residual de queijo foi proveniente de uma indústria representativa da produção de Queijo Serpa (Queijaria Guilherme) e as principais características físico-químicas encontram-se resumidas na Tabela 1. Este efluente apresenta propriedades ácidas (pH=4.98-5.91) e elevada salinidade (2.12-2.18 mS/cm). Os teores de sódio e cloreto são os principais responsáveis pela salinidade. Além disso, este efluente bruto pode provocar uma diminuição rápida do oxigénio nos meios recetores, devido à elevada carga orgânica, com valores médios de carência química e biológica de oxigénio (CQO e CBO) de 4151 mg/L e 3983 mg/L, respetivamente. Assim, este efluente apresenta uma biodegradabilidade de cerca de 97%, sendo os óleos e gorduras (Figura 1) os principais responsáveis pelo elevado valor de matéria orgânica. O azoto encontra-se, principalmente na forma de azoto amoniacal e na forma orgânica em uma proporção de aproximadamente 70% e 28%.

Figura 1. Água residual de queijo bruta.

Tabela 1. Caracterização de água residual de queijo bruta (3 réplicas).

Parâmetro	Intervalo	Valor médio
pH	4.98-5.91	5.74±0.37
Condutividade (mS/cm)	2.12-2.18	2.15±0.03
Temperatura (°C)	21.7-22.0	21.9±0.2
Potencial redox (mV)	92.2-118.3	103.9±13.2
Alcalinidade à fenoftaleína (mg/L $CaCO_3$)	0-0	0±0
Alcalinidade ao alaranjado de metilo (mg/L $CaCO_3$)	358.8-361.4[a]	360.1±1.8[a]
Dureza total (mg/L $CaCO_3$)	240.0-518.4	336.0±158.0
Dureza cálcica (mg/L $CaCO_3$)	76.8-172.8	115.2±50.8
Dureza magnesiana (mg/L $CaCO_3$)	153.6-345.6	220.8±108.2
CBO_5 (mg/L)	3750-4150	3983±208
CQO (mg/L)	3440-4573	4151±619
CBO_5/CQO	0.91-1.09	0.97±0.10
Azoto Kjeldahl (mg/L)	66.4-87.5	78.4±10.9
Azoto Amoniacal (mg/L)	55.3-56.7	56.2±0.8
Óleos e gorduras (mg/L)	1410.0-7150.0	4371.7±2874.4
Ca (mg/L)	30.8-69.3	46.2±20.4
Mg (mg/L)	37.3-84.0	53.7±26.3
Cl (mg/L)	659.4-862.2	732.9±112.3
P (mg/L)	5.12-8.14	6.39±1.57
K (mg/L)	18.0-37.8	25.3±10.9
Na (mg/L)	311.7-898.6	509.8±336.7
Sólidos totais (mg/L)	3304-6296	5067±1566
Sólidos suspensos totais (mg/L)	760-6005	2922±2741
Sólidos voláteis totais (mg/L)	2156-5224	3918±1584
Abs 220 nm (FD=1/20)	0.337-0.350	0.341±0.008
Abs 254 nm (FD=1/20)	0.176-0.186	0.181±0.005
Abs 292 nm (FD=1/20)	0.130-0.137	0.134±0.004
Abs 386 nm (FD=1/20)	0.067-0.075	0.071±0.004
Abs 410 nm (FD=1/20)	0.073-0.077	0.075±0.002

FD, fator de diluição.

2.2. Desenho experimental

Os ensaios de adubação foram realizados em uma estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) em um solo de textura média, com as seguintes características físico-químicas: pH (H_20) = 7.5, matéria orgânica (%) = 0.9, K (mg/kg) > 200 e P (mg/kg) > 200. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e quatro tratamentos: T0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T1, T2 e T3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t/ha, respectivamente.

2.3. Procedimentos analíticos

O pH e o potencial redox foram monitorizados em aparelho WTW InoLab. A condutividade foi quantificada em medidor Jenway 4510. Os parâmetros CQO, sólidos, fósforo, azoto *Kjeldahl* e amoniacal analisaram-se recorrendo a métodos *standards* (APHA, 1998). No que diz respeito à CBO e aos cloretos foram analisados pelo método respirométrico e Mohr, respetivamente. O sódio e potássio foram determinados num fotómetro de chama CORNING 410 após digestão ácida das amostras. A medição do cálcio e magnésio foram efectuadas por volumetria de complexação com EDTA na presença de indicador negro de eriocromo T e para a determinação do cálcio utilizou-se o indicador *Calcon*. A matéria seca e orgânica foram monitorizadas pelo método gravimétrico e de calcinação (Sawyer *et al.*, 1994), respetivamente.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

3.1. Pré-tratamento da água residual de queijo e caracterização do efluente obtido

A água residual de queijo bruta foi pré-tratada por precipitação básica, no intervalo de pH compreendido entre 8.5-13.0. O valor de pH=11.5 mostrou-se mais eficiente na remoção de CQO (53%), CBO_5 (78%), sólidos suspensos (99%), óleos e gorduras (90%), fósforo (86%), potássio (63%), etc. A selecção das melhores condições de operação permitiu a obtenção do efluente com as características representadas na tabela 2. O efluente apresenta propriedades alcalinas, no entanto, a neutralização natural do efluente (pH=7.42) é alcançada ao fim de aproximadamente 143 horas de contacto com a atmosfera. Todavia, o efluente obtido ainda constitui uma fonte de nutrientes, tais como azoto, potássio, fósforo, cloreto e matéria orgânica biodegradável, que podem ser utilizados como fonte de crescimento na agricultura, em culturas com tolerância média a elevada à salinidade. Por outro lado, a obtenção de lamas alcalinas e ricas em nutrientes constitui uma alternativa promissora aos fertilizantes convencionais (Figura 2).

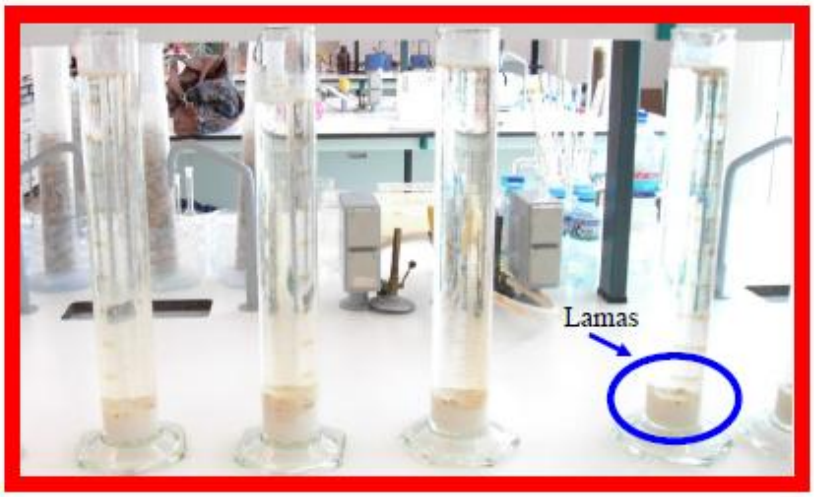


Figura 2. Características visuais do efluente e das lamas obtidas no tratamento de água residual de queijo.

Tabela 2. Caracterização da água residual de queijo tratada (5 réplicas).

Parâmetro	Intervalo	Valor médio
pH	10.21-10.62	10.40±0.15
Condutividade (mS/cm)	2.87-3.06	2.96±0.07
Temperatura (°C)	22.3-22.7	22.6±0.16
Potencial redox (mV)	(-100.2)-(-13.0)	(-46.9)±32.9
Alcalinidade à fenoftaleína (mg/L $CaCO_3$)	1000-1500	1300.0±200.0
Alcalinidade ao alaranjado de metilo (mg/L $CaCO_3$)	1900-2200	2020.0±109.5
Dureza total (mg/L $CaCO_3$)	460.8-614.4	533.8±68.4
Dureza cálcica (mg/L $CaCO_3$)	268.8-384.0	330.3±45.8
Dureza magnesiana (mg/L $CaCO_3$)	76.8-268.8	203.5±79.9
CBO_5 (mg/L)	880-900	892±11
CQO (mg/L)	1927-1993	1963±27
CBO_5/CQO	0.44-0.47	0.46±0.01
Azoto *Kjeldahl* (mg/L)	43.7-107.6	84.7±24.4
Azoto Amoniacal (mg/L)	69.9-102.2	76.4±14.4
Óleos e gorduras (mg/L)	145.7-738.6[a]	451.6±296.9[a]
Ca (mg/L)	107.7-153.9	132.4±18.4
Mg (mg/L)	18.7-65.3	49.5±19.4
Cl (mg/L)	790.4-1041.9	876.6±109.6
P (mg/L)	0.54-1.09	0.87±0.20
K (mg/L)	5.6-14.4	9.3±3.7
Na (mg/L)	1060.9-1385.5	1166.4±127.0
Sólidos totais (mg/L)	2656-2748	2696±41
Sólidos suspensos totais (mg/L)	18.0-50.0	34.4±12.2
Sólidos voláteis totais (mg/L)	796-1088	925±111
220 nm (FD=1/5)	0.613-0.645	0.625±0.013
254 nm (FD=1/5)	0.129-0.136	0.133±0.003
292 nm (FD=1/5)	0.066-0.074	0.070±0.003
385 nm (FD=1/5)	0.002-0.012	0.006±0.004
386 nm (FD=1/5)	0.000-0.004	0.002±0.002
410 nm (FD=1/5)	0.000-0.007	0.003±0.003

FD, fator de diluição. [a]3 réplicas.

3.2. Caracterização das lamas provenientes do tratamento de água residual de queijo

A caracterização físico-química das lamas obtidas no processo de precipitação encontra-se na tabela 3. As lamas apresentam características alcalinas e o alto valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. O pH elevado demonstra estabilidade e a possibilidade de utilização como correctivo de acidez em solos ácidos e/ou com carência de cálcio e magnésio. Além disso, apresentam um teor de matéria orgânica de aproximadamente 200 g/kg, sendo ricas em cálcio, magnésio, fósforo, azoto, etc. As relações das concentrações de sódio/cálcio e sódio/magnésio correspondem a 1:56 e 1:3, respetivamente.

Tabela 3. Caracterização das lamas obtidas no tratamento de água residual de queijo.

Parâmetro	Unidades	Intervalo	Valor médio
pH	Relação lama:água=1:2.5-	12.93-12.99	12.96±0.03
Condutividade[a]	Relação lama:água=1:2.5	8.55-8.98	8.70±0.24
Matéria seca[a]	%	71.2-71.6	71.4±0.2
Matéria orgânica[a]	% na lama húmida	11.9-13.5	12.5±0.9
Matéria orgânica[a]	% na lama seca	19.0-20.9	19.7±1.0
Azoto *Kjeldahl* [a]	g/Kg de peso seco	1.0-4.6	3.4±2.1
Ca[b]	g/Kg de peso seco	212.2-279.8	245.3±27.9
Mg[b]	g/Kg de peso seco	6.7-20.9	13.6±8.0
K[b]	g/Kg de peso seco	0.16-0.30	0.21±0.06
P[b]	g/Kg de peso seco	2.7-2.9	2.8±0.1
Na[b]	g/Kg de peso seco	3.0-5.6	4.4±1.1
Cl[b]	g/Kg de peso seco	6.0-6.5	6.2±0.2

[a]3 e [b]4 réplicas

3.3. Efeito da valorização de diferentes doses de lama na caracterização química foliar de alface Roxa

O efeito da valorização das lamas obtidas no tratamento de águas residuais de queijo foi avaliado por monitorização de três doses (6, 9 e 12 t/ha), como referido anteriormente. A figura 3 ilustra os resultados obtidos na caracterização química foliar de alface Roxa para as diferentes doses de lama utilizadas. Os teores foliares de Na (r^2=0.94), N (r^2=0.80), Ca (r^2=0.95) e matéria orgânica (r^2=1) apresentaram uma relação linear negativa com a dose de lama aplicada. Os teores mínimos de Na e N foram obtidos no tratamento T_3, com redução de 31% e 15%, comparativamente ao ensaio testemunha. Apesar da lama apresentar um conteúdo médio de sódio de 4.4 g/kg, o aumento da dose de lama aplicada não conduziu ao aumento do teor foliar de sódio na alface. Neste contexto, os riscos de hipertensão e problemas renais associados à ingestão elevada de sódio não são intensificados na adubação com lama obtida no tratamento de água residual de queijo. O teor médio de proteína nas folhas de alface variou no intervalo compreendido entre 116.9 g/kg e 135.1 g/kg para doses de lama aplicadas no intervalo 6-12 t/ha.

No que diz respeito aos teores de K (r^2=0.91) e Fe (r^2=0.99) apresentaram uma relação linear positiva com a dose de lama aplicada. A produção de alface enriquecida em K e Fe, na dose de lama de 12 t/ha, representa uma vantagem em termos nutricionais. Assim, o potássio é responsável por diversas funções, nomeadamente, redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, etc. Enquanto, o ferro apresenta funções ao nível da formação de hemoglobina do sangue. Neste contexto, verificou-se uma depleção de 45% do teor de Fe (tratamento T_1) e 31% do teor de Mg (tratamento T_2), no entanto, o teor de Fe na dose máxima de lama aplicada correspondeu a um valor semelhante ao ensaio testemunha. Contrariamente, Castro *et al.* (2009) obtiveram redução do teor de Fe foliar de alface (em comparação com o ensaio testemunha) quando utilizaram uma dose de lama de 40 t/ha, resultante do tratamento biológico (lamas activadas) de água residual composta por uma mistura de águas domésticas (70%) e industriais (30%). Neste último caso, proveniente de actividades de produção de vinho e queijo. Assim, o conteúdo de ferro na alface obtida por estes

mesmos autores apresenta um valor cerca de 70% inferior ao obtido no presente trabalho para uma dose de lama de águas residuais de queijo de 12 t/ha.

Os teores de cálcio foram nos tratamentos T_1, T_2 e T_3 aproximadamente 71%, 45% e 7% superiores ao obtido no tratamento T_0 (3.9 g/kg). Neste caso, os benefícios potenciais na saúde dos consumidores pode-se manifestar não só na coagulação do sangue mas também na transmissão nervosa, manutenção e formação óssea, etc.

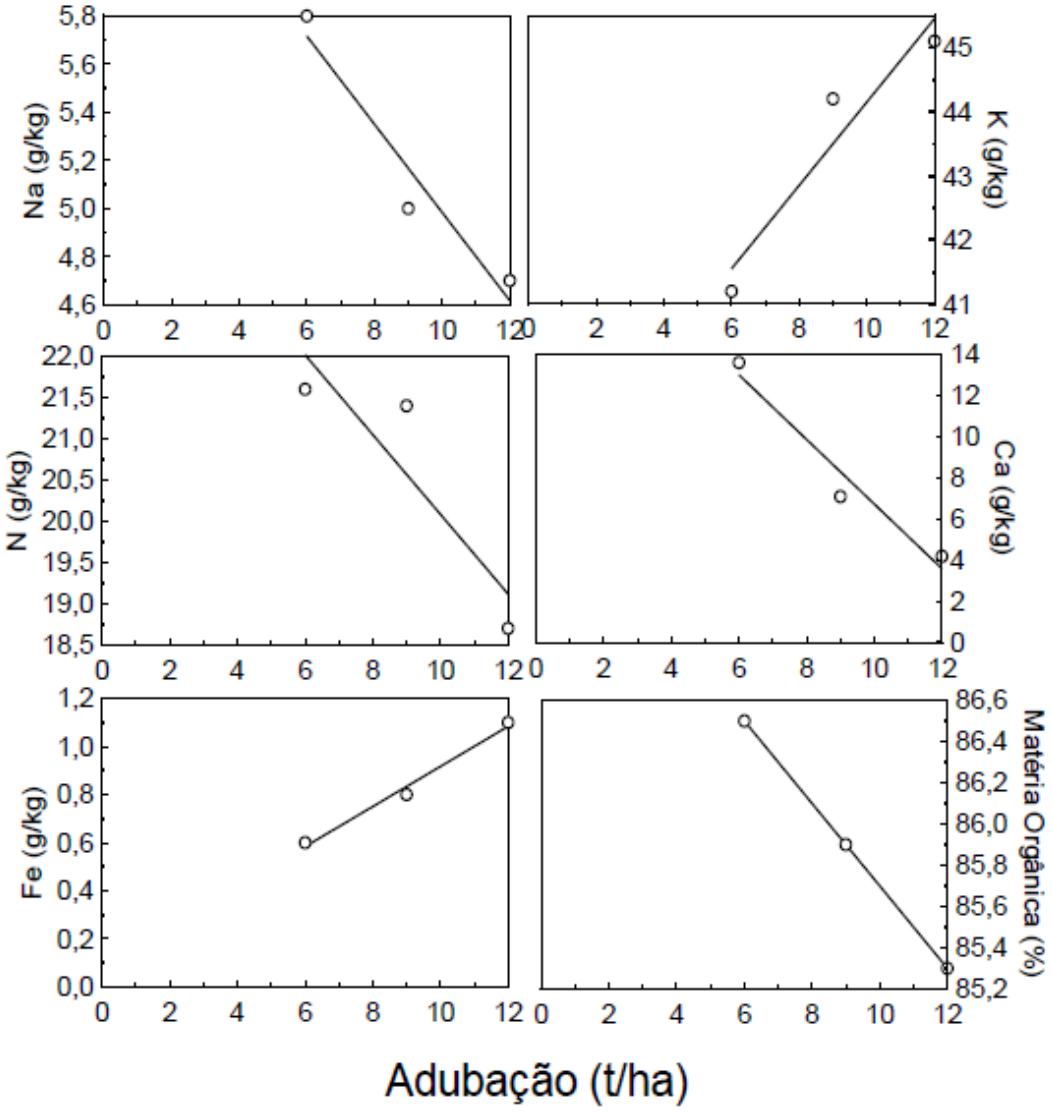


Figura 3. Caracterização química foliar de alface Roxa para as diferentes doses de lama aplicadas (6, 9 e 12 t/ha).

4. CONCLUSÕES

A adubação de alface Roxa com lamas obtidas no tratamento de águas residuais de queijo apresenta as seguintes vantagens principais:

1) produção de alface rica em potássio e ferro na dose de lama aplicada de 12 t/ha, com potenciais benefícios na saúde dos consumidores ao nível da redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, formação de hemoglobina do sangue, etc.

2) aumento do teor foliar de cálcio, independentemente da dose de lama aplicada, com potenciais benefícios na saúde ao nível da coagulação do sangue, transmissão nervosa, manutenção e formação óssea.

3) adicionalmente, não origina a produção de alface enriquecida em sódio, apesar da lama apresentar teores médios de 4.4 g/kg de sódio. O conteúdo de sódio da lama é consequência da adição de sal durante o processo de fabricação do queijo, conduzindo à formação de uma água residual bruta com concentração média de sódio de 509.8 mg/L.

4) gestão de efluentes de queijarias por reutilização das lamas obtidas no tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte económico recebido do Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha) e Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e fundos nacionais MCTES. O suporte financeiro recebido pelo laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja -Portugal), assim como, a cedência de águas residuais de queijo à Queijaria Guilherme são também reconhecidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta G.Y., Ramírez E., Gutiérrez E. (1998). Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. In *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.

APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association. Washington DC, USA.

Castro E., Mañas P., De las Heras J. (2009). A comparison of the application of different waste products to a lettuce crop: Effects on plant and soil properties. *Scientia Horticulturae* 123 (2), 148-155.

Ferrasse J.-H., Seyssiecq I., Roche N. (2003). Thermal Gasification: A Feasible Solution for Sewage Sludge Valorisation?. *Chemical Engineering &Technology* 26 (9), 941-945.

Hosetti B.B, Frost S. (1995). A review of the sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds. *Ecological Engineering* 5, 421-431.

Jones S.B., Robbins C.W., Hansen C.L. (1993). Sodic soil reclamation using cottage cheese (acid) whey. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 7 (1), 51-61.

Laos F., Satti P., Walter I., Mazzarino M.J., Moyano S. (2000). Nutrient availability of composted and noncomposted residues in a Patagonian Xeric Mollisol. *Biology and Fertility of Soils* 31, 462-469.

Lehrsch G.A., Robbins C.W. (1996). Cheese whey effects on surface soil hydraulic properties. *Soil Use and Management* 12 (4), 205-208.

Lehrsch G.A., Robbins C.W., Brown M.J. (2008). Whey utilization in furrow irrigation: effects on aggregate stability and erosion. *Bioresource Technology* 99 (17), 8458-8463.

Mazzarino M.J., Laos F., Satti P., Moyano S. (1998). Agronomic and environmental aspects of utilization of organic residues in soils of the Andean Patogonian region. *Soil Science & Plant Nutrition* 44, 105-113.

Meunier N., Blais J.F., Lounès M., Tyagi R.D., Sasseville J.L. (2002). Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal Urban Community wastewater treatment plant. *Water Science and Technology* 46 (10), 33-41.

Otero M., Rozada F., Calvo L.F., García A.I., Morán A. (2003). Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments* 57 (1), 55-65.

Rivas J., Prazeres A.R., Carvalho F., Beltrán F. (2010). Treatment of cheese whey wastewater: Combined Coagulation - Flocculation and aerobic biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (13), 7871-7877.

Romdhana M.H., Hamasaiid A., Ladevie B., Lecomte D. (2009). Energy valorization of industrial biomass: Using a batch frying process for sewage sludge. *Bioresource Technology* 100 (15), 3740-3744.

Sawyer C.N., Mccarty P.L., Parkin G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th Ed. McGraw-Hill, Inc. New York, United States.

15º ENCONTRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
ÉVORA OUTUBRO 2012 REORGANIZAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE DO SECTOR DAS ÁGUAS E RESÍDUOS
Instituto Politécnico de Beja Escola Superior Agrária

EFEITO DA VALORIZAÇÃO DE DIFERENTES DOSES DE LAMA OBTIDA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE QUEIJO NA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA FOLIAR DE ALFACE ROXA

Ana R. PRAZERES [1,2*]; Fátima CARVALHO [1]; Javier RIVAS [2]; Mariana REGATO [3]; Júnia CATURRA [1]; Idália COSTA [3]; Tânia MESQUITA [3]

(1) Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal; (2) Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain; (3) Departamento de Biociências, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.

* E-mail : anaritaprazeres@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A aplicação no solo dos subprodutos da indústria do queijo tem sido considerada (Jones *et al*., 1993; Lehrsch e Robbins, 1996; Lehrsch *et al*., 2008). Contudo, as gorduras e sólidos permanecem na superfície do solo, diminuindo a permeabilidade e as trocas gasosas. Assim, o presente trabalho visa aplicar tratamentos físico-químicos inovadores e pouco dispendiosos, tais como precipitação básica à água residual de queijo. A aplicação destes tratamentos físico-químicos permite a eliminação de 86-90% de gorduras e 30-80% de sólidos em suspensão. Todavia, o efluente obtido ainda constitui uma fonte de nutrientes tais como azoto, potássio, fósforo, cloreto e matéria orgânica biodegradável, que podem ser utilizados como fonte de crescimento na agricultura. Por outro lado, a obtenção de lamas alcalinas e ricas em nutrientes foram valorizadas para a produção de alface Roxa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1. Água residual de queijo bruta

A água residual de queijo foi proveniente de uma indústria representativa da produção de Queijo Serpa (Queijaria Guilherme) e as principais características físico-químicas encontram-se resumidas na Tabela 1. Este efluente apresenta propriedades ácidas (pH=4.98-5.91) e elevada salinidade (2.12-2.18 mS/cm). Os teores de sódio e cloreto são os principais responsáveis pela salinidade.

Parâmetro	Intervalo
pH	4.98-5.91
Condutividade (mS/cm)	2.12-2.18
Potencial redox (mV)	92.2-118.3
Alcalinidade ao alaranjado de metilo (mg/L $CaCO_3$)	358.8-361.4*
Dureza total (mg/L $CaCO_3$)	240.0-518.4
Dureza cálcica (mg/L $CaCO_3$)	76.8-172.8
Dureza magnesiana (mg/L $CaCO_3$)	153.6-345.6
CBO_5 (mg/L)	3750-4150
CQO (mg/L)	3440-4573
CBO_5/CQO	0.91-1.09
Azoto Kjeldahl (mg/L)	66.4-87.5
Azoto Amoniacal (mg/L)	55.3-56.7
Óleos e gorduras (mg/L)	1410.0-7150.0
Ca (mg/L)	30.8-69.3
Mg (mg/L)	37.3-84.0
Cl (mg/L)	659.4-862.2
P (mg/L)	5.12-8.34
K (mg/L)	18.0-37.8
Na (mg/L)	311.7-898.6
Sólidos totais (mg/L)	3304-6296
Sólidos suspensos totais (mg/L)	760-6005
Sólidos voláteis totais (mg/L)	2156-5224

Tabela 1. Caracterização de água residual de queijo bruta

2.2. Desenho experimental

Os ensaios de adubação foram realizados na estufa do Centro Hortofrutícola da Escola Superior Agrária de Beja (Portugal) num solo de textura média, com as seguintes características físico-químicas: pH (H_2O) = 7.5, matéria orgânica (%) = 0.9, K (mg/kg) > 200 e P (mg/kg) > 200. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e quatro tratamentos: T0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T1, T2 e T3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t/ha, respectivamente.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

3.1. Caracterização das lamas obtidas no tratamento de água residual de queijo

As lamas apresentam características alcalinas e o alto valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. O pH elevado demonstra estabilidade e a possibilidade de utilização como corretivo de acidez em solos ácidos e/ou com carência de cálcio e magnésio. Além disso, apresentam um teor de matéria orgânica de aproximadamente 200 g/kg, sendo ricas em cálcio, magnésio, fósforo, azoto, etc. As relações das concentrações de sódio/cálcio e sódio/magnésio correspondem a 1:56 e 1:3, respetivamente.

3.2. Efeito da valorização de diferentes doses de lama na caracterização química foliar de alface Roxa

Os teores foliares de Na (r^2=0.94), N (r^2=0.80), Ca (r^2=0.95) e matéria orgânica (r^2=1) apresentaram uma relação linear negativa com a dose de lama aplicada. Apesar da lama apresentar um conteúdo médio de sódio de 4.4 g/kg, o aumento da dose de lama aplicada não conduziu ao aumento do teor foliar de sódio na alface. Os teores de K (r^2=0.91) e Fe (r^2=0.99) apresentaram uma relação linear positiva com a dose de lama aplicada. Os teores de cálcio foram nos tratamentos T_1, T_2 e T_3 aproximadamente 71%, 45% e 7% superiores ao obtido no tratamento T_0 (3.9 g/kg).

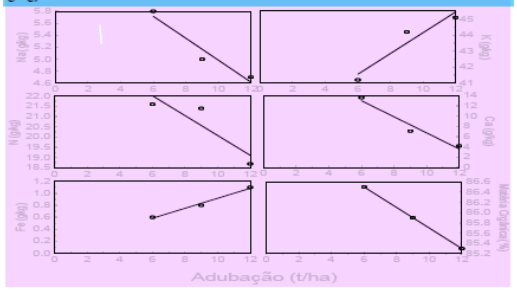


Figura 2. Caracterização química foliar de alface Roxa para as diferentes doses de lama aplicadas (6, 9 e 12 t/ha).

4. CONCLUSÃO

1) produção de alface rica em potássio e ferro na dose de lama aplicada de 12 t/ha, com potenciais benefícios na saúde dos consumidores ao nível da redução da pressão arterial, regulação do teor de água nas células, funcionamento dos sistemas enzimáticos, eliminação de toxinas, formação de hemoglobina do sangue, etc.
2) aumento do teor foliar de cálcio, independentemente da dose de lama aplicada, com potenciais benefícios na saúde ao nível da coagulação do sangue, transmissão nervosa, manutenção e formação óssea.
3) adicionalmente, não origina a produção de alface enriquecida em sódio, apesar da lama apresentar teores médios de 4.4 g/kg de sódio. O conteúdo de sódio da lama é consequência da adição de sal durante o processo de fabricação do queijo, conduzindo à formação de uma água residual bruta com concentração média de sódio de 509.8 mg/L.
4) gestão de efluentes de queijarias por reutilização das lamas obtidas no tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta G.Y., Ramirez E., Gutiérrez E. (1998). Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. In *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.
APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. American Public Health Association. Washington DC, USA.
Castro E., Mañas P., De las Heras J. (2009). A comparison of the application of different waste products to a lettuce crop: Effects on plant and soil properties. *Scientia Horticulturae* 123 (2), 148-155.
Ferrasse J.-H., Seyssiecq I., Roche N. (2003). Thermal Gasification: A Feasible Solution for Sewage Sludge Valorisation?. *Chemical Engineering &Technology* 26 (9), 941-945.
Hosetti B.B, Frost S. (1995). A review of the sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds. *Ecological Engineering* 5, 421-431.
Jones S.B., Robbins C.W., Hansen C.L. (1993). Sodic soil reclamation using cottage cheese (acid) whey. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 7 (1), 51-61.
Laos F., Satti P., Walter I., Mazzarino M.J., Moyano S. (2000). Nutrient availability of composted and noncomposted residues in a Patagonian Xeric Mollisol. *Biology and Fertility of Soils* 31, 462-469.

11º Encontro de Química dos Alimentos

Utilização de águas e lamas resultantes do tratamento de efluentes de queijarias e de vinhaça no cultivo de alfaces: influência nas suas características sensoriais

Carlos Ribeiro[a*], *Fátima Carvalho*[a], *João Canada*[a] *António Almodôvar*[a], *Javier Rivas*[b], *Ana Prazeres*[ab], *João Lelis*[c], *Júnia Caturra*[a]

[a] Departamento de Ciências e Tecnologias Aplicadas, Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária, Beja, Portugal, [b] Universidade de Extremadura, Badajoz, Espanha, [c] Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura, São Paulo, Brasil

[*]carlos.ribeiro@ipbeja.pt

Como parte de um estudo para avaliar a aptidão da água proveniente dos tratamentos de águas residuais de queijarias e da indústria de produção de açúcar de cana (água de vinhaça) como água de rega de alface, assim como da aptidão das lamas produzidas em cada um daqueles tratamentos para serem utilizadas como fertilizante no seu cultivo, uma variedade de alface foi cultivada nas seguintes diferentes condições: rega com água de furo local sem fertilização, funcionando as alfaces assim produzidas como controlo (T); rega com água proveniente de queijaria sem fertilização (C); rega com água de vinhaça sem fertilização (V); rega com água de furo local e fertilização com lama de tratamento de águas residuais de queijo (Q); e rega com água de furo local com fertilização com lama de vinhaça (V). As alfaces assim obtidas foram avaliadas sensorialmente através de painel treinado para o efeito e ficha de prova adequadamente elaborada incluindo os atributos "cor verde", "tenrura", "sabor amargo", "paladar a alface" e "preferência" para determinar qual a influência das diferentes condições sobre as características sensoriais da alface. Os dados foram tratados recorrendo a análise de variância (Statisitca© StaSoft, Inc. 2007). Dos resultados obtidos verificou-se não haver diferenças significativas ($p<0,05$) entre alfaces produzidas nas diversas condições, e nomeadamente entre as alfaces T e quaisquer das outras C, Q, V e W, no que se refere às pontuações dos vários atributos utilizados na caracterização sensorial. Assim, pode concluir-se que estas águas provenientes dos tratamentos de efluentes de queijarias e de vinhaça, assim como as respectivas lamas, podem ser utilizadas com vantagem na produção de alface uma vez que não alteram as características sensoriais das mesmas.

Utilização de águas e lamas resultantes do tratamento de efluentes de queijarias e de vinhaça no cultivo de alfaces: influência nas suas características sensoriais

Carlos Ribeiro[a], Fátima Carvalho[a], João Canada[a] António Almodôvar[a], Javier Rivas[b], Ana Prazeres[ab], João Lelis[c], Júnia Caturra[a]

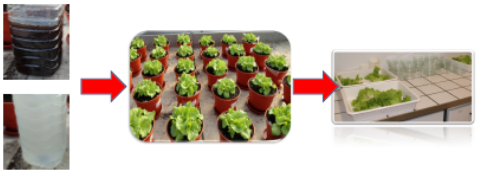
[a]Departamento de Ciências e Tecnologias Aplicadas, Instituto Politécnico de Beja – Escola Superior Agrária, Beja, Portugal, [b]Universidade de Extremadura, Badajoz, Espanha, [c]Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura, São Paulo, Brasil

Introdução

As águas residuais provenientes das indústrias do etanol e do queijo constituem fontes de contaminação orgânica e inorgânica. Consequentemente, estes efluentes são responsáveis por impactes ambientais graves. A aplicação de processos de precipitação básica permite eliminar parcialmente o conteúdo orgânico e o teor de alguns nutrientes. Contudo, os efluentes produzidos ainda são ricos em nutrientes, que podem ser utilizados como factores de crescimento de plantas. Assim, o objectivo deste trabalho foi avaliar a aptidão da água proveniente do tratamento da indústria do queijo (águas residuais de queijarias) e da indústria de produção de açúcar de cana (água de vinhaça) como água de rega de alface, assim como, a aptidão das lamas produzidas em cada um daqueles tratamentos para serem utilizadas como fertilizante no seu cultivo.

Materiais e métodos

Uma variedade de alface foi cultivada nas seguintes condições: rega com água de furo local sem fertilização, funcionando as alfaces assim produzidas como controlo (T); rega com água proveniente de queijaria sem fertilização (C); rega com água de vinhaça sem fertilização (V); rega com água de furo local e fertilização com lama de água residual de queijo (Q); e rega com água de furo local e fertilização com lama de vinhaça (V).



As alfaces assim obtidas foram avaliadas sensorialmente através de painel treinado para o efeito e ficha de prova adequadamente elaborada incluindo os atributos "cor verde", "tenrura", "sabor amargo", "paladar a alface" e "preferência" para determinar qual a influência das diferentes condições sobre as características sensoriais da alface. Os dados foram tratados recorrendo a análise de variância (Statisitca© StaSoft, Inc. 2007).

Resultados

Dos resultados obtidos verificou-se não haver diferenças significativas ($p<0,05$) entre alfaces produzidas nas diversas condições, e nomeadamente entre as alfaces T e quaisquer das outras C, Q, V e W, no que se refere às pontuações dos vários atributos utilizados na caracterização sensorial.

Conclusão

Pode concluir-se que estas águas provenientes dos tratamentos de efluentes de queijarias e de vinhaça, assim como as respectivas lamas, podem ser utilizadas com vantagem na produção de alface, uma vez que não alteram as características sensoriais das mesmas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte económico recebido pelo Grupo de investigação TRATAGUAS (Espanha), Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (bolsa SFRH/BD/47559/2008), Portugal no âmbito do QREN–POPH, comparticipada pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES. Os autores agradecem também o suporte financeiro do Laboratório de Controlo de Qualidade de Água (IPBeja - Portugal) e a cedência de águas residuais brutas à Queijaria Guilherme

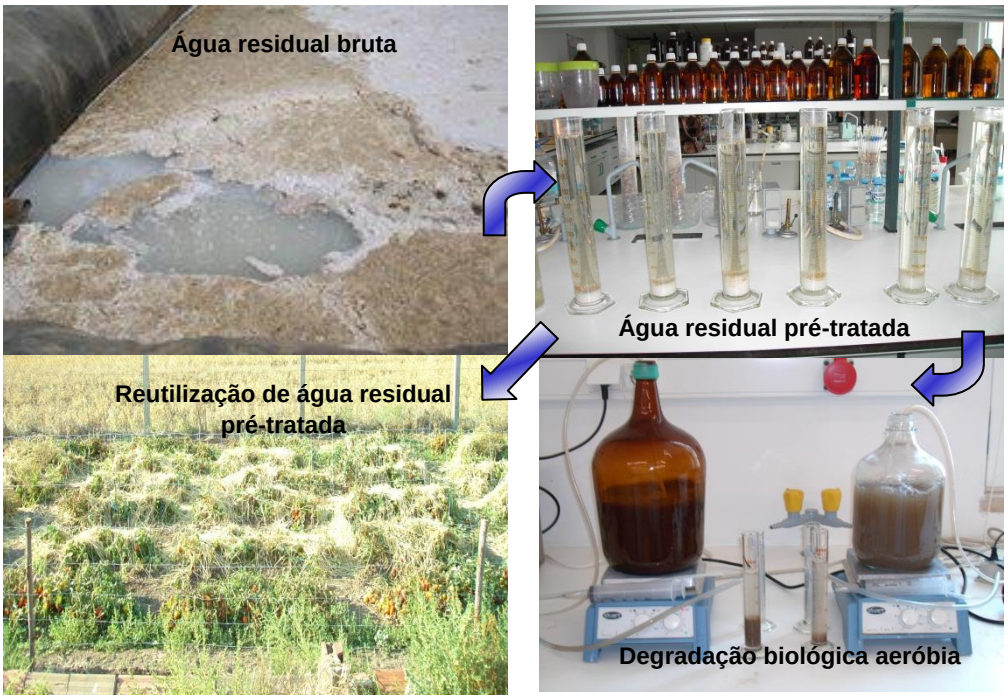
4.7. Divulgação das linhas de tratamento. Transmissão de conhecimento às partes interessadas

COMUNICAÇÃO 17. *Management of wastewater from small and medium-scale cheese making plants*

ARTIGO 10. *Gestão das águas residuais da indústria de queijo*

DISTINÇÃO: Tecnologias em Exposição no AGRO FOOD iTECH com apresentação do PROTÓTIPO 1 de funcionamento contínuo: *Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants*

4.7.1. Resumo



A ***Comunicação 17***, o ***Artigo 10*** e a apresentação do ***Protótipo 1*** (Figura 50) tiveram como principal objetivo a síntese das linhas alternativas e inovadoras desenvolvidas para pequenas e médias fábricas produtoras de queijo e a transmissão de conhecimentos aos *stakeholders*. Este objetivo focalizou-se em quatro vertentes principais:

1) Gestão de efluentes provenientes da indústria do queijo, que constituem um dos principais contaminantes da indústria de lacticínios, em conjunto com o soro de queijo, soro e efluentes provenientes do fabrico de manteiga e gelados. A estratégia inovadora propõe a aplicação de um pré-tratamento eficiente na remoção de matéria orgânica, SST, turvação, gorduras e nutrientes por:
- precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ ou NaOH, ou
- coagulação-floculação com sais de ferro ou alumínio.
A aplicação deste pré-tratamento viabiliza a aplicação no solo e a degradação biológica aeróbia.

2) Degradação biológica dos sobrenadantes obtidos no pré-tratamento com redução do tempo necessário para atingir valores de eliminação de CQO $\geq$ 90% e redução do crescimento de microrganismos filamentosos (*bulking*).

3) Reutilização de águas residuais pré-tratadas obtidas na precipitação com NaOH em culturas de tomate, que constituem culturas com tolerância moderada à salinidade. Em condições de salinidade controladas, a irrigação com ARIQ pode permitir o aumento da produção comercializável de tomate doce enriquecido em proteínas, potássio e antioxidantes (licopeno). Por outro lado, o aumento da resistência da epiderme minimiza o ataque de insetos e a contaminação por fungos e bactérias.

4) Reutilização de águas residuais e lamas obtidas na precipitação com $Ca(OH)_2$ em culturas de alface verde e roxa. A aplicação de lama, em condições controladas, pode permitir a produção de alface verde rica em magnésio, ferro e cálcio e alface roxa rica em potássio, ferro e cálcio com efeitos nutricionais potencialmente benéficos para o consumidor. No que diz respeito à

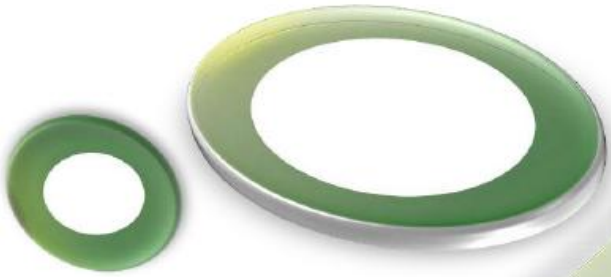
análise sensorial não se observaram diferenças estatísticas significativas nas alfaces estudadas. A presença de plantas natrofílicas (o sódio é translocado em maior quantidade e substitui o potássio em determinadas funções) nas pastagens e forragens apresenta-se como um benefício, pois aumenta a palatabilidade das plantas, com consequente aumento da ingestão de alimentos e crescimento mais rápido dos ruminantes (Varennes, 2003).

Figura 50. *Construção e apresentação do protótipo de funcionamento contínuo: Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants in AGROFOOD iTECH 2012*.

Livro de actas do

XI Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente

Certificação Ambiental e Responsabilização Social nas Organizações



20 e 21 de Maio de 2011

Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias
Campo Grande, 376
Lisboa

Organização

20 e 21 de Maio de 2011
ULHT, Lisboa

MANAGEMENT OF WASTEWATER FROM SMALL AND MEDIUM-SCALE CHEESE MAKING PLANTS

Prazeres, A.[a,b]; Carvalho, F.[a]; Rivas, J.[b]; Patanita, M.[c]; Dores, J.[c]

[a]Departamento de Ciências do Ambiente
Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja
Rua de Pedro Soares, Apartado 158, 7801-902 Beja
Portugal

[b]Departamento de Ingeniería Química y Química Física
UNEX
Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz
Spain.

[c]Departamento de Produção Agrícola
Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja
Rua de Pedro Soares, Apartado 158, 7801-902 Beja
Portugal.

Artigo apresentado no XI CNEA – Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente, subordinado ao tema "Certificação Ambiental e Responsabilização Social nas Organizações", que decorreu na Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia (Lisboa), nos dias 20 e 21 de Maio de 2011.

Citar como:
Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M. e Dores, J. (2011). *Management of Wastewater from Small and Medium-scale Cheese Making Plants.* XI CNEA – Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente. Lisboa.

www.apea.pt

SUMÁRIO

O processamento de leite na fabricação de queijo leva à formação de um grande volume de soro de queijo - CW (por cada litro de leite processado resulta em 0,6-0,9 litros de CW). A descarga diária de soro resultante da fabricação de queijo, em Portugal, foi estimada em cerca de 1 milhão de litros. A água de lavagem das tubagens e tanques de armazenamento gera um efluente, designado águas residuais de soro de queijo (CWW), que geralmente contém CW (e/ou SCW – segundo soro de queijo) e água de lavagem, na proporção 1:5. A CWW é caracterizada por elevada carga orgânica, gorduras, sólidos e salinidade, pH baixo e biodegradação lenta, etc.

O controle da CWW tem-se focalizado em tratamentos biológicos e/ou físico-químico e necessita de tecnologias capazes de remover mais de 95% de matéria orgânica para a descarga no meio ambiente. As tecnologias atuais permitem a remoção da matéria orgânica em valores superiores a 80% para o tratamento biológico. No entanto, é notável que, na maioria dos casos, origina um efluente final que não pode ser descarregado para o meio ambiente, uma vez que ultrapassa o limite legal imposto pela Legislação Ambiental Europeia, não só para a matéria orgânica (CQO e CBO), mas também para o conteúdo de nutrientes, principalmente nas áreas sensíveis, onde o N e P podem causar a eutrofização das águas superficiais. Além disso, as queijarias tradicionais são de pequena a média dimensão e têm capacidade económica e técnica reduzida. Portanto, os tratamentos inovadores são inevitáveis e imperativos.

Atualmente, os efluentes de queijo, principalmente o CW, têm sido considerados não só um resíduo, mas também uma fonte de nutrientes do leite e de biotransformação de gás/álcool. No entanto, os estudos de valorização da CWW são escassos. Assim, a equipa de investigação propõe a aplicação de um pré-tratamento barato e fácil de coagulação/floculação ou precipitação, o qual permite a reutilização agrícola da água residual pré-tratada. A água residual pré-tratada é rica em matéria orgânica, sais minerais e nutrientes, como consequência, melhora a qualidade dos frutos do tomateiro. Além disso, o pré-tratamento permite reduzir a matéria orgânica (50%) e o TRH (tempo de retenção hidráulica), quando a CWW pré-tratada foi degradada por digestão aeróbia. O TRH longo é um dos principias problemas observados no tratamento biológico. Por outro lado, a lama obtida no pré-tratamento apresenta um alto conteúdo orgânico e de nutrientes, como o fósforo e o azoto, que podem ser reciclados, como fatores importantes no crescimento de plantas.

PALAVRAS-CHAVE: águas residuais de soro de queijo, coagulação/floculação, reutilização, biodegradação aeróbia.

4

20 e 21 de Maio de 2011
ULHT, Lisboa

ABSTRACT

The milk processing in the cheese production leads to the generation of a large volume of cheese whey - CW (for each litre of processed milk results in 0,6-0,9 litres of CW). The daily discharge of whey resulting from the cheese manufacture, in Portugal, was estimated to be around 1 million of litres. The washing water of pipelines and storage tanks generates an effluent called Cheese whey wastewater (CWW), that generally contains CW (and/or SCW - second cheese whey) and washing water in the proportion 1:5. CWW is characterized by high organic load, fats, solids and salinity, low pH and slow biodegradation, etc.

The CWW controlling has concentrated in the biological and/or physicochemical treatment and needs technologies capable to remove more than 95% of organic matter for the discharge in the environment. The actual technologies permit to remove organic matter in values exceeding 80% for biological treatment. However, it is notable that, in the most case, lead with a final effluent that can't be discharged into the environment, because exceeds the legal limits impost by European Environmental Legislation, not only for the organic matter (COD and BOD), but also for the nutrients content, principally in the sensitive areas, where the N and P can cause the eutrophication of the surface waters. Additionally, the traditional cheese factories are small to medium scale and have low economic and technical capacity. Therefore, the innovative treatments are unavoidable and imperatives.

Currently, cheese effluents, mainly the CW, have been considered not only a waste but also a source of milk nutrients and gas/alcohol biotransformation. However, the studies of CWW recovery are scarce. Therefore, the research team proposes the application of a cheap and easy pre-treatment of coagulation/flocculation or precipitation, which allows the agricultural reuse of pre-treated CWW. The pre-treated CWW is rich in organic matter, mineral salts and nutrients, as consequence improves the fruit quality of tomato plants. Additionally, the pre-treatment allows to reduce the organic matter (50%) and the HRT (Hydraulic retention time), when pre-treated CWW was degraded by aerobic digestion. The long HRT is one of the major problems observed in the biological treatment, On the other hand, the sludge of pre-treatment presents a high organic content and nutrients, like phosphorus and nitrogen, which can be recycled as important factors in plant growth.

KEYWORDS: Cheese whey wastewater; coagulation/flocculation; reutilization; aerobic biodegradation.

5

CHARACTERIZATION OF WASTEWATER FROM THE PRODUCTION OF "SERPA CHEESE"

The dairy industry is one of the largest sources of industrial effluents in Europe [DEMIREL *ET AL.*, 2005], with 31% of milk world production. This industry involves the processing and manufacturing of raw milk into products such as yogurt, ice cream, butter, cheese, various types of desserts, by means of different process (pasteurization, chilling, etc) [RIVAS *ET AL.*, 2010]. The cheese effluents represent a significant environmental impact in dairy industry because of their physicochemical characteristics, namely, organic load, minerals, oils and fats, total suspended solids, acidity, etc. Moreover, the volume of effluents produced in the cheese manufacture increased with the cheese production and the problem has worsened. For the production of 1 Kg of cheese is necessary 10 Kg of milk, that originates 9 Kg of cheese whey.

The cheese manufacture is responsible for three main types of effluents; Cheese whey (resulting from cheese production), Second cheese whey (resulting from cottage cheese) and cheese whey wastewater (washing water that containing different proportions of cheese whey and second cheese whey).

Cheese whey wastewater (CWW) is a strong organic pollutant due to the biological and chemical oxygen demand (BOD and COD) [GUTIÉRREZ *ET AL.*, 1991; KALYUZHNYI *ET AL.*, 1997; GAVALA *ET AL.*, 1999; YANG *ET AL.*, 2003; LEE *ET AL.*, 2006]. The CWW studied was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese", region of *Alentejo*, Portugal. The table 1 depicts the main properties of this effluent: low pH and high salinity are consequence of the type of whey produced. Moreover, presents high values of chloride and fats, which cause sludge floatation in the anaerobic processes [PERLE *ET AL.*, 1995].

The components like proteins and lactose are presents, but in small quantities because of the anoxic lagoon conditions. As a result, this fact originates the conversion of the lactose to lactic acid, consequently the low pH cause the precipitation of casein. CWW management has become an important increasingly problem due to strict legal requirements of effluents quality [MAWSON, 1994; FARIZOGLU *ET AL.*, 2007]. In some cases, there is an application of the combination of physical, chemical and biological treatments.

6

Parameter	Interval	Average
pH	4,01-4,55	4,23±0,11
Redox potential (mV)	-436,5-148,6	5,8
Temperature (° C)	10-15	12±1
Conductivity (mS/cm)	11,25-13,47	12,39±1,11
COD (mg/L)	8838-25583	13494±4270
BOD_5 at pH=7,0 (mg/L)	10000-12500	11686±962
BOD_5 at non-modified pH	2350-8400	6342±2351
BOD_{20} at non-modified pH	1200-12400	9520±4692
BOD_5/COD at pH=7,0	0,79-1,17	1,05±0,16
BOD_5/COD at non-modified pH	0,31-0,41	0,38±0,05
Turbidity (NTU)	1331,0-2003,7	1556,9±219,2
Total solids (mg L-1)	7016-8348	7910±613
Total suspended solids (mg/L)	1628-4780	3317±1269
Total dissolved solids (mg/L)	4256-4850	4729±264
Chloride (mg/L)	2119,4-2838,0	2500,7±248,1
Oil and fats (mg/L)	1830-3758	2489±711
Kjeldahl nitrogen (mg/L N-Kj)	309,9-355,5	323,7±18,4
Ammonium nitrogen (mg/L N-	51,9-70,5	62,9±7,3
Total phosphorus (mg/L)	6,6-7,2	6,9±0,3
Total proteins (mg/L)	938-947	943±6,36
Lactose (mg/L)	178-182	180±2,83
Absorbance at 220 nm (1:50	0,609-0,878	0,736±0,105
Absorbance at 254 nm (1:50	0,324-0,470	0,370±0,045
Absorbance at 292 nm (1:50	0,248-0,359	0,285±0,035
Absorbance at 386 nm (1:50	0,162-0,207	0,186±0,011
Absorbance at 385 nm (1:50	0,156-0,207	0,172±0,016
Absorbance at 410 nm (1:50	0,142-0,190	0,158±0,016
Odor (dilution)	-	1/5000

Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese".

7

STUDY AND DEVELOPMENT OF INNOVATIVE PRE-TREATMENT

The conventional method for CWW treatment is based on biological processes, under anaerobic [GUTIÉRREZ *ET AL.*, 1991; FANG, 1991; KALYUZHNYI *ET AL.*, 1997; GAVALA *ET AL.*, 1999] and aerobic [FANG, 1991; MARTINS AND QUINTA FERREIRA, 2010; RIVAS *ET AL.*, 2010; RIVAS *ET AL.*, 2011] conditions, but the most of these treatment methods are applied to diluted/pre-treated CWW or high hydraulic retention time (HRT). On the other hand, lactose is largely responsible for the high values of BOD and COD and the most microorganisms can not use directly lactose as carbon source [GONZÁLEZ-SISO, 1996].

The innovative pre-treatment technologies proposed are precipitation with calcium hydroxide, sodium hydroxide and/or iron/aluminium salts to remove organic matter, solids and specific compounds that absorb radiation (254 nm) above 50%. The figure 1 shows the effect of the pH on the implementation of the operation coagulation-flocculation with iron and aluminium salts. The coagulants used: $FeSO_4$; $Al_2(SO_4)_3$ and $FeCl_3$ allow removal of COD and BOD≥40%. The range of turbidity removal presents value between 70 and 100%. Moreover, the coagulants used are effective on the elimination of the studied absorbance.

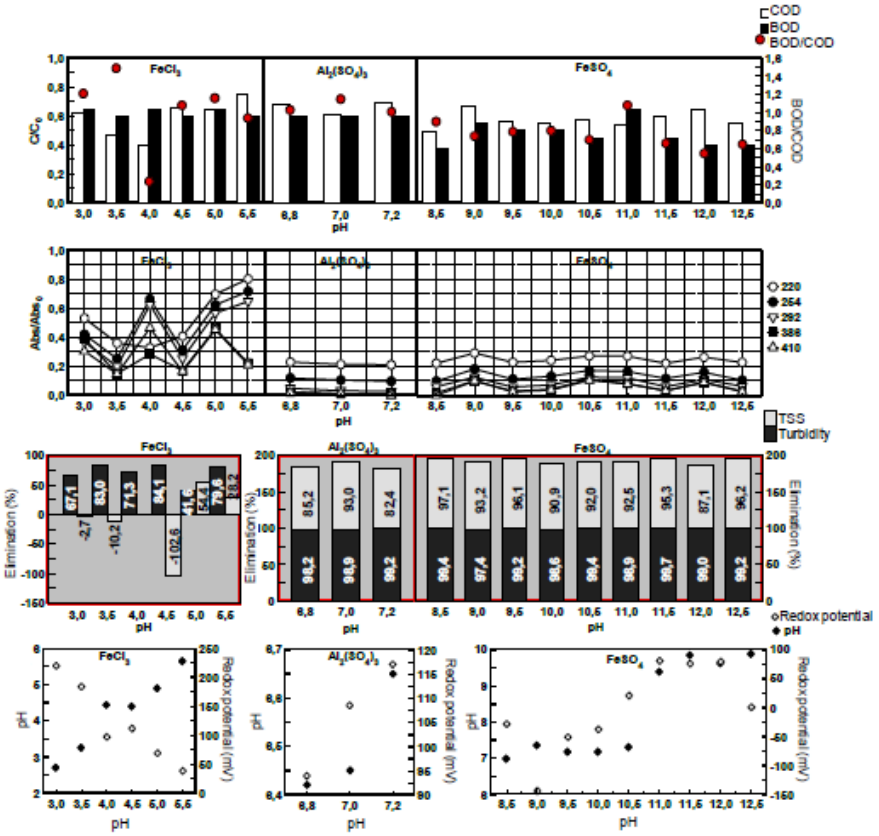


Figure 1. Effect of pH on the coagulation-flocculation of CWW from the production of "Serpa Cheese".

XI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DO AMBIENTE
20·21 MAIO
20 e 21 de Maio de 2011
ULHT, Lisboa

DEVELOPING TECHNOLOGIES OF EASY OPERATION AND ECONOMICALLY ATTRACTIVE IN SMALL AND MEDIUM CHEESE INDUSTRIES

The supernatants obtained in the pre-treatment present aerobically biodegraded properties, so as the raw CWW. However, the effluents coming from the pre-stage with application of precipitation or coagulation-flocculation necessitate low retention time to eliminate the contaminant indicators (BOD and COD) to values close to 100% compared to raw CWW.

The figure 2 depicts the evolution of the COD and BOD over time, as well as, the growth of the microorganisms monitored by VSS (volatile suspended solids) and sludge volume of aerobic biodegradation of the raw CWW. It is observed that is necessary, at least, 5 days to reduce the organic pollution to values about 96%, as well as, the growth maximum of microorganisms. Additionally, occurs an increase of the sludge volume and a decrease of the turbidity parameter (99%) in this time. As consequence, the turbidity and the sludge volume can be indicators parameters of aerobic degradation.

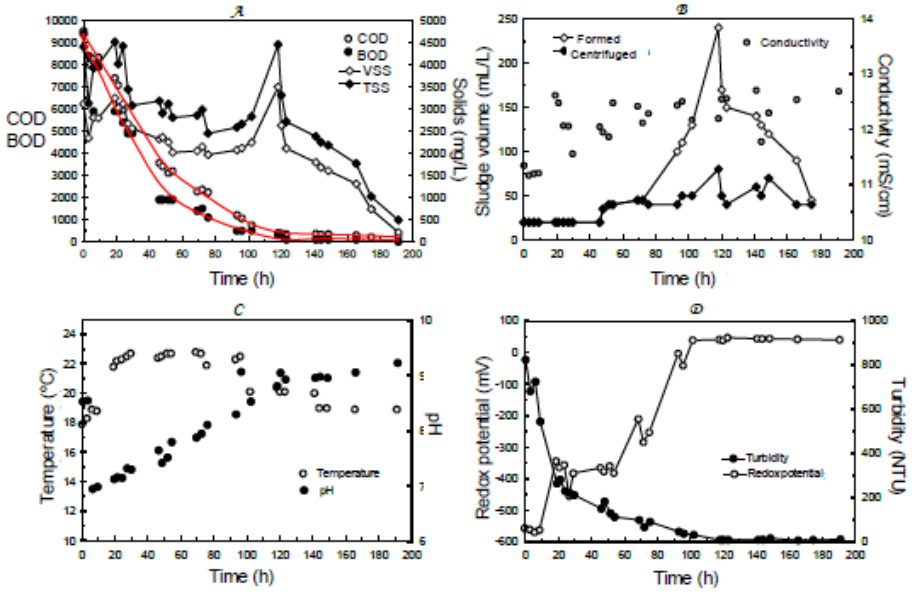


Figure 2. Aerobic biodegradation of raw CWW.

9

AGRICULTURAL REUSE OF PRE-TREATED WASTEWATER AND SLUDGE IN CULTURES RESISTANT TO HIGH SALINITIES

The sludge obtained with the aforementioned pre-treatment and biological post-treatment presents appropriate characteristics consistent with its use as corrective/fertilizer in agriculture. The sludge characterization is variable according with the type of the pre-treatment used. So, can be referred that in precipitation processes the phosphorus content is about 11 times the value obtained from municipal sewage sludge [ACOSTA *ET AL.*, 1998] and 16 times higher than the critical limit of phosphorus reported by some authors [SINGH AND JONES, 1976].

The pre-treated wastewater presents properties to agricultural reuse in cultures resistant at high salinities, such as tomato plants. The salinity conditions in tomato production improve the quality, namely, the sugar concentration and antioxidant content; however the yield and size fruit are decreased. Some tomato cultivar, like *Rio Grande*, was more resistant to salt stress and the yield increases in the salinity range 1,75-3,22 mS/cm of the irrigation water.

LITERATURE CITED

ACOSTA G., Y.; E. RAMÍREZ AND E. GUTIÉRREZ (1998). "Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas". *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.

DEMIREL, B.; O. YENIGUN AND T.T. ONAY (2005). "Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review". *Process Biochemistry* 40 (8), 2583-2595.

FANG, H.H.P (1991). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J. of Dairy Science* 74 (6), 2015-2019.

FARIZOGLU, B.; B. KESKINLER; E. YILDIZ AND A. NUHOGLU (2007). "Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR)". *J. of Hazardous Materials* 146 (1-2), 399-407.

GAVALA, H. N.; H. KOPSINIS; I.V. SKIADAS; K. STAMATELATOU AND G. LYBERATOS (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upfow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J. of Agricultural Engineering Research* 73 (1), 59-63.

GONZÁLEZ-SISO, M.I. (1996). "The biotechnological utilization of cheese whey: a review". *Bioresource Technology* 57 (1), 1-11.

GUTIÉRREZ, J.L.R.; P.A.G. ENCINA AND F. FDZ-POLANCO (1991). "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor". *Bioresource Technology* 37 (3), 271-276.

KALYUZHNYI, S.V.; E.P. MARTINEZ AND J.R. MARTINEZ (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *Bioresource Technology* 60 (1), 59-65.

LEE, C.; J. KIM AND S. HWANG (2006). "Optimization of adenosine 5´-triphosphate extraction for the measurement of acidogenic biomass utilizing whey wastewater". Biodegradation 17 (4), 347–355.

MARTINS, R.C. AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone". *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, Article A142.

MAWSON, A.J. (1994). "Bioconversion for whey utilization and waste abatement." *Bioresouce Technology* 47 (3), 195-203.

PERLE, M.; S.H. KIMCHIE AND G. SHELEF (1995). "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater". *Water Research* 29 (6), 1549-1554.

RIVAS, J.; A.R. PRAZERES AND F. CARVALHO (2011). "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". *J. of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2511-2517.

RIVAS, J.; A.R. PRAZERES; F. CARVALHO AND F. BELTRÁN (2010). "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". *J. of Agricultural Food Chemistry* 58 (13), 7871–7877.

SINGH, B.B. AND J.A. JONES (1976). "Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues". *Soil Science Society America Journal*, 40, 389-394.

YANG, K.; Y. YU AND S. HWANG (2003). "Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation". *Water Research 37 (10), 2467-247.*

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN - POPH.

XI Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente — *20 e 21 Maio, 2011*

MANAGEMENT OF WASTEWATER FROM SMALL AND MEDIUM-SCALE CHEESE MAKING PLANTS.

Prazeres, A.R.S.[a,b]; Carvalho, M.F.N.[a]; Rivas, F.J.[b], Patanita, M.[c]; Dôres, J.[c]

[a] *Departamento de Ciências do Ambiente, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*
[b] *Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Espanha.*
[c] *Departamento de Produção Agrícola, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Rua de Pedro Soares, Apartado 158-7801-902, Beja, Portugal.*

1. Characterization of Wastewater from the Production of "Serpa Cheese"

The dairy industry is one of the largest sources of industrial effluents in Europe [DEMIREL *ET AL*., 2005], with 31% of milk world production. The cheese effluents represent a significant environmental impact in dairy industry because of their physicochemical characteristics, namely, organic load, minerals, oils and fats, total suspended solids, acidity, etc. Moreover, the volume of effluents produced in the cheese manufacture increased with the cheese production and the problem has worsened. For the production of 1 Kg of cheese is necessary 10 Kg of milk, that originates 9 Kg of cheese whey. The cheese manufacture is responsible for three main types of effluents; Cheese whey (resulting from cheese production), Second cheese whey (resulting from cottage cheese) and cheese whey wastewater (washing water that containing different proportions of cheese whey and second cheese whey). Cheese whey wastewater (CWW) is a strong organic pollutant due to the biological and chemical oxygen demand (BOD and COD) [GUTIÉRREZ *ET AL*., 1991; KALYUZHNYI *ET AL*., 1997; GAVALA *ET AL*., 1999; YANG *ET AL*., 2003; LEE *ET AL*., 2006].

Table 1. Characterization of CWW from the Production of "Serpa Cheese"

Parameter	Average value	Parameter	Average value
pH	4,23±0.11	Chloride (mg L-1)	2500.7±248.1
Redox potencial (mV)	5,8	Oil and fat-soluble in petroleum ether (mg L^{-1})	2489±711
Temperature (° C)	12±1	Kjeldahl nitrogen (mg L^{-1} N-Kj)	323.7±18.4
Conductivity (mS/cm)	12.39±1.11	Ammonium nitrogen(mg L^{-1} $N\text{-}NH_4$)	62.9±7.3
COD (mg of O_2 L^{-1})	13494±4270	Total phosphorus mg of P L^{-1})	6,9±0.3
BOD_5 at pH=7.0 (mg of O_2 L^{-1})	11686±962	Total proteins (mg L^{-1})	943±6.36
BOD_5 at non-modified pH (mg of O_2 L^{-1})	6342±2351	Lactose (mg L^{-1})	180±2.83
BOD_{20} at non-modified pH (mg of O_2 L^{-1})	9520±4692	Absorbance at 220 nm (1:50 dilution)	0.736±0.105
BOD_5/COD at pH=7.0	1.05±0.16	Absorbance at 254 nm (1:50 dilution)	0.370±0.045
BOD_5/COD at non-modified pH	0.38±0.05	Absorbance at 292 nm (1:50 dilution)	0.285±0.035
Turbidity (NTU)	1556.9±219.2	Absorbance at 386 nm (1:50 dilution)	0.186±0.011
Total solids (mg L^{-1})	7910±613	Absorbance at 385 nm (1:50 dilution)	0.172±0.016
Total suspended solids (mg L^{-1})	3317±1269	Absorbance at 410 nm (1:50 dilution)	0.158±0.016
Total dissolved solids (mg L^{-1})	4729±264	Odor (dilution)	1:5000

The CWW studied was collected from a small industry located in the "Serpa Cheese", region of *Alentejo*, Portugal. The table 1 depicts the main properties of this effluent: low pH and high salinity are consequence of the type of whey produced. Moreover, presents high values of chloride and fats, which cause sludge floatation in the anaerobic processes [PERLE *ET AL*., 1995].

The components like proteins and lactose are presents, but in small quantities because of the anoxic lagoon conditions. As a result, this fact originates the conversion of the lactose to lactic acid, consequently the low pH cause the precipitation of casein.

2. Study and development of innovative pre-treatment

CWW management has become an important increasingly problem due to strict legal requirements of effluents quality [MAWSON, 1994; FARIZOGLU *ET AL*., 2007]. The conventional method for CWW treatment is based on biological processes, under anaerobic [GUTIÉRREZ *ET AL*., 1991; FANG, 1991; KALYUZHNYI *ET AL*., 1997; GAVALA *ET AL*., 1999] and aerobic [FANG, 1991; MARTINS AND QUINTA FERREIRA, 2010; RIVAS *ET AL*., 2010; RIVAS *ET AL*., 2011] conditions, but the most of these treatment methods are applied to diluted/pre-treated CWW or high hydraulic retention time (HRT). On the other hand, lactose is largely responsible for the high values of BOD and COD and the most microorganisms can not use directly lactose as carbon source [GONZÁLEZ-SISO, 1996]. The innovative pre-treatment technologies proposed are precipitation with calcium hydroxide, sodium hydroxide and/or iron/aluminium salts to remove organic matter, solids and specific compounds that absorb radiation (254 nm) above 50%.

Figure 1. Coagulation-flocculation of CWW from the Production of "Serpa Cheese": Effect of the pH.

The figure 1 shows the effect of the pH on the implementation of the operation coagulation-flocculation with iron and aluminium salts. The coagulants used: FeSO4; Al2(SO4)3 and FeCl3 allow removal of COD and BOD≥40%. The range of turbidity removal presents value between 70 and 100%. Moreover, the coagulants used are effective on the elimination of the studied absorbance.

3a. Agricultural reuse of pre-treated wastewater and sludge in cultures resistant to high salinities

The sludge obtained with the aforementioned pre-treatment and biological post-treatment presents appropriate characteristics consistent with its use as corrective/fertilizer in agriculture. The sludge characterization is variable according with the type of the pre-treatment used. So, can be referred that in precipitation processes the phosphorus content is about 11 times the value obtained from municipal sewage sludge [ACOSTA *ET AL*., 1998] and 16 times higher than the critical limit of phosphorus reported by some authors [SINGH AND JONES, 1976].

The pre-treated wastewater presents properties to agricultural reuse in cultures resistant at high salinities, such as tomato plants. The salinity conditions in tomato production improve the quality, namely, the sugar concentration and antioxidant content; however the yield and size fruit are decreased. Some tomato cultivar, like *Rio Grande*, was more resistant to salt stress and the yield increases in the salinity range 1,75-3,22 mS/cm of the irrigation water.

3b. Developing technologies of easy operation and economically attractive in small and medium cheese industries

The supernatants obtained in the pre-treatment present aerobically biodegraded properties, so as the raw CWW. However, the effluents coming from the pre-stage with application of precipitation or coagulation-flocculation necessitate low HRT to eliminate the contaminant indicators (BOD and COD) to values close to 100% compared to raw CWW.

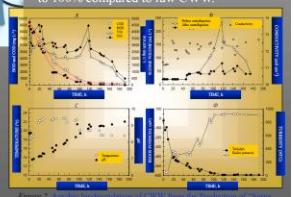


Figure 2. Aerobic biodegradation of CWW from the Production of "Serpa Cheese"

The figure 2 depicts the evolution of the COD and BOD over time, as well as, the growth of the microorganisms monitored by VSS (volatile suspended solids) and sludge volume of aerobic biodegradation of the raw CWW. It is observed that is necessary, at least, 5 days to reduce the organic pollution to values about 96%, as well as, the growth maximum of microorganisms. Additionally, occurs an increase of the sludge volume and a decrease of the turbidity parameter (99%) in this time. As consequence, the turbidity and the sludge volume can be indicators parameters of aerobic degradation.

Acknowledgements: The authors thank the economic support received from the Research Group TRATAGUAS (Spain) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (Portugal), under the QREN - POPH.

LITERATURE CITED

ACOSTA G., V. F. RAMIREZ AND E. GUTIERREZ (1998). "Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas". *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 26. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS. Gestión sustentable en el siglo XXI. Lima, APIS, Noviembre, 1-20.

DEMIREL, B., O. YENIGUN AND T. T. ONAY (2005). "Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review". *Process Biochemistry* 40 (8): 2583-2595.

FANG, H.H.P (1991). "Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes". *J. of Dairy Science* 74 (6), 2015-2021.

FARIZOGLU, B., E. KESKINLER, F. YILDIZ AND A. NUHOGLU (2007). "Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JEMBR)". *J. of Hazardous Materials* 146 (1-2), 399-407.

GAVALA, H. N., K. KOPSINIS, I.V. SKIADAS, K. STAMATELATOU AND G. LYBERATOS (1999). "Treatment of Dairy Wastewater Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor". *J. of Agricultural Engineering Research* 73 (1), 59-63.

GONZÁLEZ-SISO, M.I. (1996). "The biotechnological utilization of cheese whey: a review". *Bioresource Technology* 57 (1), 1-11.

GUTIÉRREZ, J.L.F., P.A.G. ENCINA AND F. FDZ-JOLANCO (1991). "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor". *Bioresource Technology* 37 (3), 271-276.

KALYUZHNYI, S.V., F.P. MARTINEZ AND J.R. MARTINEZ (1997). "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors". *Bioresource Technology* 60 (1), 59-65.

LEE, C., J. KIM AND S. HWANG (2006). "Optimization of adenosine 5'-triphosphate extraction for the measurement of acidogenic biomass utilizing whey wastewater". *Biodegradation* 17 (4), 345-355.

MARTINS, R.C. AND R.M. QUINTA-FERREIRA (2010). "Fault Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone". *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, Article A142.

MAWSON, A.J. (1994). "Bioconversions for whey utilization and waste abatement". *Bioresource Technology* 47 (3), 195-203.

PERLE, M., S.H. KIMCHIE AND G. SHELEF (1995). "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater". *Water Research* 29 (6), 1549-1554.

RIVAS, J., A.R. PRAZERES AND F. CARVALHO (2011). "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". *J. of Agricultural and Food Chemistry* 59 (6), 2511-2517.

RIVAS, J., A.R. PRAZERES, F. CARVALHO AND F. BELTRAN (2010). "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". *J. of Agricultural Food Chemistry* 58 (12), 7211-7217.

SINGH, B.B. AND J.A. JONES (1976). "Phosphorus sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues". *Soil Science Society America Journal*, 40, 389-394.

YANG, K., Y. YU AND S. HWANG (2003). "Selective optimization in thermophilic acid-genesis of cheese-whey wastewater to acetic or butyric acids: partial acidification and methanation". *Water Research* 37 (10), 2467-2477.

GESTÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE QUEIJO

Fátima Carvalho[a], Ana R. Prazeres[ab], Javier Rivas[b]

[a]Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, IPBeja
mfcarvalho@ipbeja.pt

[b]Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, UNEX
fjrivas@unex.es
anaritaprazeres@gmail.com

As águas Residuais da Indústria de Queijo (ARIQ) resultam do uso de água para a lavagem das instalações, tubagens e utensílios utilizados no processo de fabrico do queijo. Físico-quimicamente possuem elevadas concentrações de proteínas, lactose, azoto, fósforo, cloretos, sódio, sólidos em suspensão e óleos e gorduras. Estas características impedem a sua reutilização ou a descarga no meio hídrico, sem se proceder a tratamentos prévios. O desenvolvimento do tratamento em série de precipitação química básica, seguida de sedimentação e neutralização natural, permitiu alcançar em simultâneo dois objetivos: Produção de uma água transparente e isenta de turvação, com elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, nutrientes e sais; Produção de lamas alcalinas que apresentam excelente sedimentabilidade e, passíveis de secagem em filtros de areia. Apresentam, quando secas, teor de fósforo de 65 g/kg, e matéria orgânica 139 g/kg.

A reutilização da ARIQ foi realizada em culturas de tomate (cv. Rio Grande e cv. Roma) e alface (verde e roxa). Foram analisadas as características de produção, qualidade e sensoriais. Neste contexto, verificou-se aumento de produção, teor de sólidos solúveis e resistência da epiderme na cv. Rio Grande. A análise sensorial da alface foi efetuada, não havendo diferenças estatísticas significativas.

INTRODUÇÃO

Segundo a FAO (Food and Agricultural Organization), o queijo é um dos principais produtos agrícolas a nível mundial com uma produção anual aproximada de 15 milhões de toneladas. Portugal produziu em 2008, 77102 toneladas de queijo [1]. A União Europeia domina a produção e o consumo, seguido dos Estados Unidos. Se considerarmos os países europeus de uma forma isolada, a Alemanha e França aparecem como os maiores produtores mundiais, a seguir aos Estados Unidos.

Independentemente do tipo de queijo produzido, a produção de queijo envolve procedimentos comuns, dos quais resultam três tipos de águas residuais:

Soro (resultante da produção de queijo, mais propriamente resultante da moldagem e prensagem), sorelho (resultante da produção de requeijão) e água residual da indústria de Queijo (ARIQ), resultante da lavagem de instalações e tubagens. Esta ARIQ contém, por isso, restos de leite, massa de queijo, soro e sorelho. As quantidades de soro e sorelho que contém são variáveis e estão dependentes da existência, ou não, do desvio destes para valorização. Quer o soro, quer o sorelho podem ser utilizados diretamente para alimentação animal ou para valorização. Normalmente nas pequenas e médias empresas não ocorre valorização e este rico produto é considerado um resíduo e visto como uma água residual altamente contaminante.

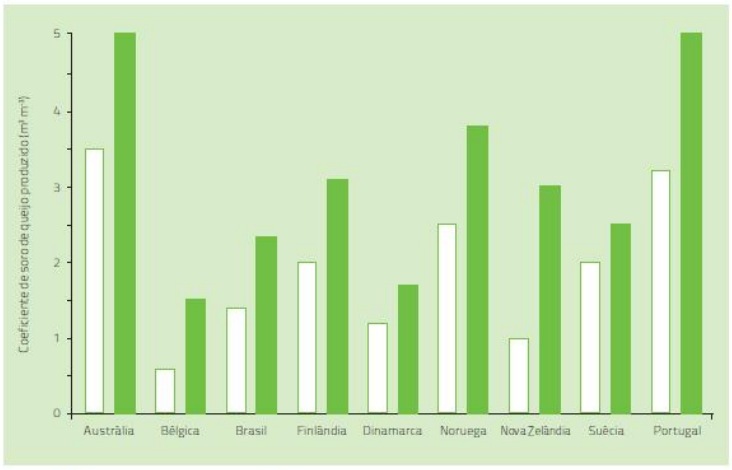


Figura 1. Consumo de água por litro de leite processado para a produção de queijo (L/L). Adaptado de [2] e [3].

1.1. Quantidade de água residual gerada durante a produção de queijo

O processo de fabrico deste excelente produto alimentar, envolve a produção de efluentes líquidos em quantidades relacionadas com o consumo de água da queijaria, bem como das quantidades de soro ou sorelho que são produzidas e adicionadas. A Figura 1 resume a produção de água residual por país e por litro de leite processado.

1.2. Tratamentos da água residual da indústria de queijo

Os processos anaeróbios apresentam problemas de flotação de lamas, devido à presença de gorduras, com potencial perda de biomassa microbiana. A caseína é muito resistente à degradação biológica, necessitando de microrganismos específicos e por isso este tipo de tratamento não é aplicado em pequenas e médias empresas.

A maioria dos estudos de tratamento anaeróbio de ARIQ foi realizada através do uso de reatores anaeróbios de fluxo ascendente, UASB. Os valores de remoção de CQO situam-se no intervalo de 85-98%, para água residual bruta e 85-98%, para água residual diluída. Apesar destes elevados valores de remoção de matéria orgânica, a CQO residual do efluente tratado (0,2-11,4 g/L), é superior aos limites legais de descarga.

Os tratamentos biológicos aeróbios necessitam de diluição prévia e tempos de retenção hidráulica elevados (8 dias). A água residual tratada apresenta concentrações de CQO mais elevadas do que os preconizados nas normas de descarga de águas residuais. Por outro lado, a incerteza na obtenção de condições operacionais estáveis, em resultado da sazonalidade da indústria, variações na composição da ARIQ, bem como de caudal e do elevado conteúdo em lactose, dissuade o uso deste tratamento em pequenas e médias indústrias.

A aplicação de lamas ativadas é apenas viável, sem diluição, para efluentes pré-tratados por coagulação com $FeCl_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$ ou por precipitação química básica [4] e [5]. Estes pré-tratamentos permitem a viabilização da biodegradação aeróbia, uma vez

Figura 2. Aspeto geral do sistema de lagoas da Queijaria Guilherme.

que reduzem o tempo de retenção hidráulico cerca de 4 a 5 vezes. As remoções de CQO atingem os 94- 97%. Nestes casos, o efluente obtido apresentou uma CQO residual entre 0,27 e 0,45 g/L.

Os processos de oxidação não são recomendados para águas residuais brutas. A aplicação de oxidação com o reagente de Fenton, como afinação do efluente proveniente do tratamento biológico, permitiu obter um efluente final com 20 mg/L de CQO. A ozonização e a ozonização catalítica mostraram ser também um bom tratamento para o efluente proveniente de tratamento biológico, [6] e [7].

2. TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUAL DA QUEIJARIA GUILHERME POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA BÁSICA (PQ)

A Queijaria Guilherme é uma queijaria de média dimensão que produz essencialmente queijo Serpa e situa-se no Monte Vale de Faia nas serras de Serpa, na região demarcada de queijo Serpa.

A água residual utilizada neste estudo foi recolhida na ETAR de lagoas da Queijaria Guilherme, como mostra a Figura 2. As principais características físico-químicas da água residual da Queijaria Guilherme encontram-se resumidas na Tabela 1. Como se pode observar, esta água residual apresenta um pH ácido e uma elevada salinidade em consequência do tipo de soro produzido, soro ácido e da adição de sal durante a produção de queijo. A baixa concentração de lactose e proteínas resulta da ausência de oxigénio na lagoa de armazenagem e em consequência a lactose é convertida a ácido láctico e a caseína sofre precipitação a pH ácido.

O forte odor deste efluente será devido à formação de ácido butírico a partir da degradação da caseína e lactose. Finalmente, este efluente apresenta um índice de biodegradabilidade CBO_5/CQO, a pH 7, é 0,67 e uma concentração de fósforo elevada.

A água residual da Queijaria Guilherme foi submetida a precipitação química básica (PQ), seguida de sedimentação e neutralização natural. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 1. Podemos verificar que a remoção de carga orgânica para o parâmetro de CQO, por exemplo, foi de 51% e CBO_5 de 47%. Em relação à clarificação, obteve-se remoção de turvação entre 99-100%, o que se traduz visualmente numa transformação da água de branco esverdeado opaco para transparente. Os sólidos suspensos totais sofreram uma redução de 80%.

Assim, este processo permite remover 96,5% de P, e a remoção de *Nkjeldhal* verificada foi de aproximadamente 55%.

A PQ básica leva à formação de espécies insolúveis, que aprisionam e arrastam as partículas em suspensão e coloidais, aumentando a sua densidade e a consequente precipitação por ação da gravidade, decorrido um curto intervalo de tempo. O precipitado, lamas, apresenta-se bastante compacto, com coloração branca e um volume de 12% relativamente ao volume inicial de água. As lamas apresentam sedimentação por zonas com velocidade compreendida no intervalo 2,29-2,74 cm/min.

A caracterização físico-química das lamas obtidas no processo de PQ encontra-se na Tabela 2. As lamas apresentam características alcalinas e o valor de condutividade é indicativo da presença de elevado conteúdo em sais e/ou compostos hidrossolúveis. O pH elevado demonstra estabilidade e a possibilidade de utilização como corretivo de acidez em solos e/ou com carência de cálcio e magnésio. O elevado teor de humidade pode ser minimizado por processos de secagem em leitos ou centrifugação. O conteúdo de matéria orgânica (139 g/kg), fósforo e azoto são condições suficientes para a sua aplicação agrícola, cobrindo as deficiências de matéria orgânica, macro e micronutrientes em solos áridos a baixo custo.

Tabela 1. Características Físico-Químicas médias da água residual da Queijaria Guilherme bruta e tratada por PQ.

Parâmetro	Expressão de resultados	Água Bruta	Água Tratada por PQ
pH	Escala Sorensen	4,24	7,9
Potencial redox	mV	- 436,5	-197,9
Condutividade	ms/cm	-	13,49
CQO	mg O_2/L	18531	9025
CBO_5 pH=7,0	mg O_2/L	12500	6650
CBO_5/CQO pH=7,0	-	0,67	0,75
Turvação	NTU	1331,0	6,6
SST	mg/L	1628	323
SDT	mg/L	4256	9084
Cloretos	mg/L	2407	2394
Óleos e gorduras	mg/L de solúveis em éter	2991	309
Azoto Kjeldhal	mg/L N-Kj	337,7	152,2
Azoto amoniacal	mg/L N-NH_3	56,4	58,1
Fósforo total	mg P/L	6,60	0,23
Proteínas totais	µg/L	943	61
Lactose	mg/L	180	43

2.1. Reutilização das águas residuais pré-tratadas na rega da cultura do tomate e das lamas na cultura de alface

A água residual tratada por precipitação química básica foi testada nas culturas de tomate das variedades Roma e Rio Grande, como fertirrigante, utilizando-se 5 níveis de salinidade (1,7; 2,2; 3,2; 5,0 e 10,0 mS/cm) em comparação com a testemunha (1,4 mS/cm). De forma geral, a aplicação de *ARIQ* permite aumentar os teores: de fósforo, matéria orgânica, azoto total do solo. A relação C/N do solo aumenta 1 unidade para valores de condutividade entre 1,7-3,2. Outras vantagens apresentadas constituem o aumento do rendimento de tomate por produção de frutos de maiores dimensões, em condições de salinidade controladas. O aumento do teor de açúcares e resistência da epiderme apresentam benefícios junto aos consumidores.

As lamas foram também aplicadas em diferentes doses em cultura de alface verde e roxa. O delineamento do ensaio foi em blocos totalmente casualizados com 3 repetições e quatro tratamentos: T_0 – alface sem adubação de lama (ensaio testemunha); T_1, T_2 e T_3 – alface adubada com doses de lama correspondentes a 6, 9 e 12 t/ha, respetivamente. As alfaces obtidas foram avaliadas sensorialmente através de painel treinado para o efeito e ficha de prova adequadamente elaborada incluindo os atributos "cor verde", "tenrura", "sabor amargo", "paladar a alface" e "preferência" para determinar qual a influência das diferentes condições sobre as características sensoriais da alface. Dos resultados obtidos verificou-se não haver diferenças significativas ($p<0,05$) entre alfaces produzidas nas diversas condições, Assim, pode concluir-se que estas águas provenientes dos tratamentos de efluentes de queijarias, assim como as respetivas lamas, podem ser utilizadas com vantagem na produção de alface, uma vez que não alteram as características sensoriais das mesmas.

CONCLUSÕES

Em Portugal, as queijarias de pequenas dimensões representam cerca de 650 unidades de produção e laboram anualmente cerca de 102 milhões de litros de leite, o que em média produzirão cerca de 510 milhões de litros de ARIQ. Estas queijarias, pelas suas dimensões não dispõem de meios técnicos e económicos adequados para o tratamento dos seus efluentes. Em consequência, descarregam-nos diretamente no meio hídrico provocando, pelo teor de azoto e fósforo, eutrofização e pelo teor de gorduras a formação de crostas superficiais. Assim, o desenvolvimento de processos de tratamento da ARIQ, de fácil aplicabilidade e baixo custo, capazes de fazer frente à sua elevada carga orgânica e com possibilidade de aplicação por pequenas e médias empresas, pode ser a solução para a proteção do meio ambiente. Representa também uma mais-valia para a recuperação de nutrientes essenciais com o fósforo. Se avaliarmos o teor médio de fósforo das águas residuais da Queijaria Guilherme (6,6 g/L) e a partir deste valor se estimar a quantidade anual de fósforo lançado no meio hídrico, em virtude das descargas de ARIQ, pode dizer-se que serão lançados no meio hídrico 33,7 toneladas de fósforo. Esta quantidade de fósforo poderá evitar o uso de muitos fertilizantes sintéticos e simultaneamente poupar os recursos hídricos. Atendendo ainda às percentagens de recuperação de fósforo, a partir da ARIQ (96,5), então poderia aproveitar-se anualmente 32,4 toneladas de fósforo a partir das ARIQ de pequenas e médias queijarias existentes em Portugal. Pode ainda munir as queijarias com dois produtos com mais-valias e capazes de transformar um problema numa solução.

Tabela 2. Caracterização físico-química das lamas obtidas no processo de PQ.

Parâmetro	Expressão de resultados	Valor Médio
Volume de lama obtida	mL lama/L de água tratada	123±11
pH em água	Escala Sorensen, relação lama: água=1:2,5	12,69±0,06
Condutividade em água	mS/cm, relacão lama: água=1:2,5	11,81±0,26
Matéria seca	%	11,1±0,6
Matéria orgânica (amostra seca)	%	13,9±4,0
Fósforo (amostra seca)	(g P/Kg de amostra)	48,7±16,3

> "As águas Residuais da Indústria de Queijo (ARIQ) resultam do uso de água para a lavagem das instalações, tubagens e utensílios utilizados no processo de fabrico do queijo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte económico do grupo TRATAGUAS (UNEX, Espanha), da Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (SFRH/BD/47559/2008), através do QREN – POPH com a participação do Fundo Social Europeu e Fundos do MCTES. Agradecem ainda ao Laboratório de Controle de Qualidade Águas, da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Instituto Nacional de Estatística, I.P. (2009), Estatísticas Agrícolas Lisboa, Portugal, 2008.

[2] C. B. Saraiva; R. C. S. Mendonça ; A. L. Santos; D. A. Pereira "Water consumption and effluent generation in a small dairy industry". Rev. Inst. Latic. "Cândido Tostes", Mar/Jun, n° 367/368, 64: 10-18, 2009.

[3] D.C Djamila "Caracterização e tratamento de efluentes resultantes da atividade de produção de queijo". Dissertação apresentada na FCT-UNL para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária, 2011. Acedido em 29.06.2012 em http://run.unl.pt/bitstream/10362/5661/1/Costa_2011.pdf.

[4] F.J. Rivas; A.R. Prazeres; F. Carvalho and F. Beltrán "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation". J. Agric. Food Chem. 58 (13), pp. 7871–7877, 2010.

[5] F.J. Rivas; A.R. Prazeres; F. Carvalho "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater". J. Agric. Food Chem. 59 (6), pp.2511-2517, 2011.

[6] C.R. Martins, A.F. Rossi; S. Castro-Silva and R.M. Quinta-Ferreira "Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment". Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A84, 2010.

[7] C.R. Martins e R.M. Quinta-Ferreira. "Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone". Int. J. Chem. React. Eng. 8, Article A142, 2010.

REDE INOVAR

Tecnologias em Exposição no

AGRO FOOD i TECH

siag

Projecto	Instituição
H-tag	Hitag Biotechnology Lda e ESA de Coimbra
AquaSense	UAVision-Engenharia de sistemas e IP Viseu
Melhoramento de plantas por sobrexpressão de transportadores de membrana que conduz ao aumento de resistência a múltiplos stresses	Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia - Instituto Superior Técnico
Ecoblanket - manta de cobertura do solo	ESA de Castelo Branco
Metodologia não Destrutiva para Calcular o Vigor de uma Videira	UTAD - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
MFHPP	UTAD - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Controlador de rega inteligente: **Ecorega**	Universidade de Évora
AGROBIOFILM	ISA - Instituto Superior de Agronomia
Desenvolvimento de inibidor não-tóxico e específico que bloqueia o desenvolvimento de agentes responsáveis pelo oídio e míldio da videira	ISA -Instituto Superior de Agronomia
FISHFood	Faculdade de Medicina Veterinária da UTL
CBC - CarBuCida	ESA de Coimbra
Processo de produção de vinhos sem adição de anidrido sulfuroso por utilização de uma película com base em quitosana	Universidade de Aveiro
Máquina de Colheita em Contínuo de Azeitona	Victor Cardoso Lda e Universidade de Évora
Caracterização multielementar e isotópica do vinho por ICP-MS para identificação da origem geográfica	Instituto Nacional de Recursos Biológicos I.P., INIA
FoodFlowExtract - Extração por fluxo de contaminantes biológicos e químicos em alimentos	Universidade de Aveiro
Entomobio	ESA de Bragança
VinePat – Metodologia e equipamento para a monitorização da produção de uvas através da espectroscopia SWNIR-UV-VIS	Universidade Católica Portuguesa do Porto
Reutilização de águas residuais pré-tratadas da Industria do queijo na rega da cultura de tomate	ESA de Beja
SIGA	Instituto Politécnico de Viana do Castelo
Composição de uma formulação com actividade antiviral e anti-adesão bacteriana e respectivas utilizações	Universidade Católica Portuguesa do Porto

Com o apoio de:

PRODER Programa de Desenvolvimento Rural

GOVERNO DE PORTUGAL
MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO MAR, DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO

UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu Agrícola de Desenvolvimento Rural
A Europa investe nas zonas rurais

AGRO FOOD iTECH
BROKERAGE TEMÁTICO HORTOFRUTÍCOLA, FLORESTAL, OUTRAS FILEIRAS
CATÁLOGO DE TECNOLOGIAS
REDE INOVAR
THE PORTUGUESE AGRO, FOOD AND FOREST INNOVATION NETWORK
Organização:
Comissão Executiva:
Apoios:

AGRO FOOD iTECH 59

PRODUÇÃO DE CORRECTIVO ENRIQUECIDO EM FÓSFORO A PARTIR DA ÁGUA RESIDUAL

IPBEJA / UNEX

Responsável

Maria de Fátima Nunes de Carvalho

Equipa

Francisco Javier Rivas Toledo

Ana Rita da Silva Prazeres

Breve descrição

A aplicação de precipitação química (PQ) básica com o uso de cal às águas residuais da indústria de queijo (ARIQ, constitui um processo eficiente, económico e de fácil aplicação na obtenção de um fertilizante alcalino rico em fósforo e azoto, de aspecto amarelado, de fácil secagem por processos naturais: filtros de areia seguidos de secagem ao ar livre.

Aplicação

Esta tecnologia por ser de fácil aplicação e de baixo custo pode ser utilizada por pequenas e média queijarias, tornando-se uma mais valia para as mesmas. É obtida uma substância, por secagem natural, com mais valia agrícola - um corrective agrícola enriquecido em Azoto e Fósforo, utilizando uma matéria prima com elevada carga orgânica, fósforo e azoto que normalmente é descarregada no meio hídrico provocando a eutrofização do mesmo. Assim a preocupação ambiental das pequenas e médias queijarias pode ser eliminada e obtidas contrapartidas económicas na obtenção de de um produto com mais valias.

REDE INOVAR

AGRO FOOD iTECH 61

REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS PRÉ-TRATADAS DA INDUSTRIA DO QUEIJO NA REGA DA CULTURA DO TOMATE

Instituto Politécnico de Beja / UNEX

Responsável

Maria de Fátima Nunes de Carvalho

Equipa

Francisco Javier Rivas Toledo
Ana Rita da Silva Prazeres
Manuel Joaquim Marques Patanita
José Dores

Breve descrição

As águas residuais resultantes da lavagem das instalações das queijarias (ARIQ), possuem elevadas concentrações de proteínas, lactose, azoto, fósforo, cloretos, sódio, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, etc. As características físico-químicas destas águas não permitem a sua reutilização sem se proceder a um tratamento prévio. A esta água aplicou-se Processos em Série de Precipitação Química, Neutralização Natural de forma a eliminar sólidos em suspensão, óleos e gorduras, carga orgânica, maus cheiros, etc., evitando a colmatação e impermeabilização do solo. Este pré-tratamento permitiu a reutilização da água residual resultante na rega da cultura de tomate com a obtenção de óptimos resultados.

Aplicação

Esta Tecnologia por ser barata, de fácil aplicação e manutenção poderá resolver o problema dos Efluentes de Lacticínios quer em Portugal quer na Europa. Pretende tornar um problema complexo numa fácil solução - apenas necessita de adaptação às tecnologias já existentes de tratamentos físico-químicos de águas residuais. É possível aplicar em contínuo ou em Batch. As caracteristicas Físico-químicas da àgua residual obtida, permitem a sua reutilização na agricultura.

REDE INOVAR

Capítulo V. Conclusões

Os efluentes provenientes do fabrico de queijo constituem uma das matrizes mais complexas da indústria de lacticínios, desta forma a linha de tratamento ótima constitui um desafio na procura de alternativas eficientes para a remoção de matéria orgânica, gorduras, nutrientes e salinidade. Esta linha de tratamento depende do volume e das características do efluente produzido, das tecnologias disponíveis e dos custos associadas à implementação e manutenção das mesmas. Por outro lado, as características dos subprodutos formados e os custos associados à sua correta valorização ou eliminação devem ser contabilizados. O interesse deste projeto residiu na aplicação de diferentes mecanismos de gestão, assim, as principais conclusões podem ser resumidas seguidamente:

1. Pré-tratamento. As condições ótimas de operação foram as seguintes para os diferentes processos: H_2SO_4 (pH = 1,0), $Ca(OH)_2$ (pH = 11,5), NaOH (pH = 11,0), $FeSO_4$ (250 mg L^{-1} a pH = 8,5), $FeCl_3$ (250 mg L^{-1} a pH = 4,4) e $Al_2(SO_4)_3$ (1000 mg L^{-1} a pH = 7,0). A precipitação com adição de $Ca(OH)_2$ apresentou-se como o processo de pré-tratamento testado mais eficiente na remoção de lactose (76,1%), proteínas (93,5%), fósforo (96,5%), turvação (99,5%) e azoto (55,0%), comparativamente aos restantes processos de pré-tratamento estudados. As eficiências de remoção de CQO obtidas, nas condições de operação ótimas, para os processos de $Ca(OH)_2$, NaOH, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$ foram semelhantes, apresentando valores de 47, 50, 50, 40 e 60%, respetivamente. A aplicação do processo de coagulação com $FeCl_3$ em condições básicas mostrou-se mais eficiente na remoção de CBO_5 (94%) e na produção de um efluente clarificado com remoção de 99% de turvação, comparativamente ao processo em condições ácidas. O processo de precipitação ácida por adição de H_2SO_4 não constitui um processo atrativo, uma vez que apresenta eficiências de remoção de CQO, turvação, fósforo e azoto $\leq$ 21%.

2. Substância para a correção do pH na coagulação-floculação. O tipo de substância utilizada na correção de pH na etapa de coagulação-floculação influi nas eficiências de remoção de CQO, CBO_5, turvação e absorvâncias estudadas; no volume de lamas produzido; na quantidade de reagente necessária; na biodegradabilidade e no nível de salinidade do sobrenadante. Desta forma, testaram-se quatro alternativas diferentes: $Al_2(SO_4)_3$+NaOH, $Al_2(SO_4)_3$+$Ca(OH)_2$, $FeSO_4$+NaOH e $FeSO_4$+$Ca(OH)_2$. Os processos que utilizam $Ca(OH)_2$ como substância para a correção de pH apresentam-se como alternativas mais eficientes na remoção de CQO, CBO_5, turvação e absorvâncias estudadas. Contudo, o sobrenadante obtido tem um nível de salinidade superior e menor biodegradabilidade. O menor volume de lamas produzido constitui também uma vantagem na aplicação de NaOH como substância para a correção do pH na coagulação-floculação.

3. Produção de lamas resultantes da aplicação do pré-tratamento. O processo utilizado e as condições de operação, nomeadamente, a concentração e o pH determinam as características e o tipo de sedimentação das lamas obtidas. Assim, as lamas obtidas nos processos com $Ca(OH)_2$, $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$ apresentaram sedimentação por zonas, enquanto as lamas provenientes dos processos com $FeCl_3$, NaOH e H_2SO_4 apresentaram sedimentação floculenta. De forma geral, as lamas produzidas são ricas em matéria orgânica e nutrientes, constituindo fontes de fatores de crescimento para as plantas. Assim, pode-se referir o elevado teor de matéria orgânica e azoto das lamas provenientes dos processos de coagulação-floculação, comparativamente às lamas provenientes da precipitação com $Ca(OH)_2$ que apresentam um teor de fósforo muito superior. No que diz respeito às lamas provenientes da precipitação com NaOH caracterizam-se pelo seu elevado teor de matéria orgânica, sendo pobres em fósforo e azoto comparativamente às lamas provenientes dos outros processos estudados. O processo com NaOH apresenta menor produção de lamas, com uma redução de cerca de 50%, comparativamente ao processo com $Ca(OH)_2$ e $Al_2(SO_4)_3$. Contudo, a seleção e a aplicação das lamas dependem das características do solo, da proximidade das fontes de águas e da capacidade de tolerância das plantas selecionadas. As lamas provenientes do processo com $Ca(OH)_2$ podem ser submetidas a processos de secagem em filtros de areia, com redução do volume de lama húmido em cerca de 60% (28% de matéria seca) para um tempo de filtração de aproximadamente 1 dia e com produção de água filtrada com necessidade de tratamento (CQO = 2,1 – 2,8 kg m^{-3}). A evaporação natural do bolo de

filtração necessita de um tempo de aproximadamente uma semana, obtendo-se uma lama com cerca de 96 – 97% de matéria seca.

4. Efeito da valorização de soro de queijo na caracterização da água residual bruta e no pré-tratamento. A valorização de soro de queijo no processo de fabrico do queijo permite reduzir na água residual bruta a carga orgânica, o nível de salinidade (condutividade elétrica, sódio, cloreto, etc.), a turvação, os sólidos, as gorduras, os nutrientes (cálcio, azoto e potássio), etc. Contudo, a biodegradabilidade do efluente mantém-se elevada para qualquer das situações estudadas. As eficiências de remoção de CQO (50 – 60%) são superiores quando 80% do soro de queijo é valorizado para os processos com $Ca(OH)_2$, NaOH e $FeCl_3$, comparativamente à situação com 60% de valorização de soro de queijo. Neste caso, os sobrenadantes resultantes do pré-tratamento apresentam uma redução de CQO de aproximadamente 90% em comparação com a ARIQ bruta sem valorização de soro de queijo. A redução da quantidade de reagente necessária para maximizar a eliminação de CQO constitui também uma vantagem no tratamento de ARIQ com valorização de soro de queijo. No entanto, a biodegradabilidade do sobrenadante obtido é reduzida mas ainda permite a aplicação de um pós-tratamento de degradação biológica.

5. A aplicação do processo de **precipitação com $Ca(OH)_2$** em **água residual bruta fresca** não mostrou diferenças significativas na remoção de matéria orgânica e no volume de lama produzido relativamente à aplicação do processo em água residual bruta armazenada. Contudo, a velocidade de sedimentação apresentou menor valor quando o processo foi aplicado em água residual fresca.

6. Neutralização natural do sobrenadante da precipitação com $Ca(OH)_2$. O sobrenadante da precipitação básica cálcica apresenta propriedades alcalinas estáveis quando armazenado ao abrigo do ar. No entanto, quando em contacto com a atmosfera ocorre a carbonatação natural (por absorção de CO_2 da atmosfera) com redução gradual do pH e formação de um precipitado de $CaCO_3$ e $MgCO_3$. O tempo necessário para alcançar a neutralidade depende do pH inicial do sobrenadante da precipitação, o qual determina também a quantidade e as características do precipitado formado.

7. Biodegradação aeróbia do efluente bruto. A aplicação de biodegradação aeróbia ao efluente bruto não constitui uma alternativa atrativa, uma vez que o tempo de retenção hidráulica pode atingir valores de 6,3 – 9,4 dias para obter eficiências de remoção de matéria orgânica no intervalo de 90 – 95%. Por outro lado, o crescimento de microrganismos filamentosos, principalmente quando a concentração inicial de microrganismos é elevada limita também a sua aplicação.

8. As sequências de tratamento compostas por **coagulação-floculação + degradação biológica aeróbia** ou **precipitação + degradação biológica aeróbia** constituem alternativas viáveis para os efluentes de pequenas e médias empresas de fabrico do queijo. Na primeira etapa de tratamento, os processos de coagulação-floculação ou precipitação apresentam-se como alternativas de pré-tratamento que eliminam de forma simples e eficaz aproximadamente 50% da matéria orgânica. Ao mesmo tempo, são responsáveis pela produção de efluentes mais clarificados e com menor concentração de sólidos em suspensão, gorduras e nutrientes do que o efluente bruto. Assim, a aplicação destes pré-tratamentos permite viabilizar algumas tecnologias já existentes que se encontravam limitadas pela elevada carga orgânica inicial dos efluentes provenientes do fabrico de queijo. A aplicação de degradação biológica ao efluente bruto é um tratamento convencional, que apresenta inúmeras desvantagens, nomeadamente, elevado tempo de retenção hidráulica, utilização do efluente diluído, excesso de crescimento de microrganismos e eficiência de tratamento afetada pela sazonalidade (principalmente em pequenas e médias fábricas) e pela variação diária da temperatura, pH, carga orgânica, caudal, etc. Assim, a aplicação de biodegradação aeróbia aos sobrenadantes provenientes da coagulação-floculação/precipitação constitui uma opção a considerar, uma vez que reduz não só o tempo de retenção hidráulica, mas também o crescimento de microrganismos filamentosos, o

volume de lama e a CQO final do efluente. Adicionalmente, apresenta maior velocidade de consumo do substrato e de sedimentação das lamas biológicas, com eliminação do odor característico da água residual bruta.

9. Aplicação do **processo *Fenton-like*** como **pós-tratamento** do **processo de coagulação-floculação**. O sobrenadante resultante do processo de coagulação-floculação com $FeCl_3$ pode ser oxidado pelo sistema *Fenton-like* com eficiências de eliminação de CQO, geralmente, de 80%. Contudo, verificou-se a existência de uma fração refratária à oxidação, com um valor de CQO residual = 1,1 – 1,3 kg m^{-3}, impedindo a descarga direta do efluente. Neste caso, a integração de um processo de degradação biológica aeróbia antes da etapa de oxidação deve ser contemplado, de forma a maximizar a remoção de matéria orgânica. No sistema Fe^{3+}/H_2O_2, o aumento da concentração de catalisador e de oxidante permite minimizar o tempo de reação necessário para alcançar a máxima eliminação de matéria orgânica.

10. Aplicação do **processo *Fenton-like*** para eliminação da **matéria orgânica recalcitrante** à sequência: **precipitação com $Ca(OH)_2$ + degradação biológica aeróbia**. A aplicação do processo *Fenton-like* depois da sequência de precipitação $Ca(OH)_2$ + digestão biológica aeróbia mostrou-se mais efetiva na remoção de matéria orgânica (100%) e para tempos de reação menores do que a sequência de coagulação-floculação com $FeCl_3$ + *Fenton-like*. Este facto pode dever-se à menor carga orgânica apresentada pelo efluente, e por outro lado, à eliminação de matéria orgânica recalcitrante no processo de oxidação biológica aeróbia.

11. A **eliminação de ferro** em solução no **processo *Fenton-like*** pode ser alcançada pela aplicação de um processo de **precipitação com $Ca(OH)_2$** no intervalo de pH = 4,5 – 7,5; obtendo-se melhores condições de sedimentação em condições próximas da neutralidade. A quantidade de catalisador utilizada determina o volume de lamas, a velocidade de sedimentação e a quantidade de precipitante necessária. A recuperação (por precipitação em condições ácidas ou neutras) e a reutilização de ferro podem minimizar os custos associados ao processo, tornando este processo economicamente atrativo.

12. Reutilização agrícola do sobrenadante da precipitação com NaOH em culturas de tomate. Os processos de precipitação permitem minimizar os impactes da deposição direta no solo do efluente bruto, devido principalmente à redução do teor de gorduras e sólidos em suspensão. A água residual pré-tratada por processos de precipitação com NaOH pode constituir uma alternativa para irrigação de culturas com tolerância média a elevada à salinidade, como é o caso das plantas de tomate. Este sobrenadante apresenta elevado conteúdo em matéria orgânica biodegradável e nutrientes (P, Ca, Mg, N, K, etc.), contudo, a salinidade constitui uma das principais limitações para a sua aplicação agrícola. Apesar da maioria dos estudos constatar a redução da produção de tomate em meio salino, neste trabalho o nível de salinidade da ARIQ pré-tratada não apresentou um efeito significativo (estatisticamente) na produção total e comercializável de tomate, nas perdas de produção e na produção de tomate com desordem fisiológica de podridão apical. Contudo, registou-se um ligeiro aumento da produção comercializável para uma das cultivares estudadas (cv. Rio Grande) em condições controladas (nível de salinidade = 1,75 – 3,22 dS m^{-1}). Este efeito parece estar relacionado com a maior capacidade de absorção e acumulação foliar da cv. Rio Grande nos nutrientes Ca e K (com menor acumulação de Na do que a cv. Roma) em condições de salinidade, mantendo o potencial osmótico entre o solo e a planta. Neste contexto, pode-se referir que o nível de salinidade da água residual apresentou efeito significativo para o teor de sódio em todos os tecidos vegetativos estudados (folhas, caules e raízes), apresentando uma relação linear positiva para as duas cultivares estudadas nos tecidos foliares e nos caules.

Por outro lado, a redução da perda de produção por exposição solar, e o aumento do conteúdo de açúcares (avaliados pelo ºBrix e pelo teor de açúcares redutores), de proteínas e de potássio no fruto constituem vantagens para os produtores e consumidores. Adicionalmente, o nível de salinidade da ARIQ pré-tratada não afetou significativamente a produção de cachos de

flores/planta, o número de tomates/planta, o número de tomates/cacho, as características biométricas da planta (com exceção do aumento do índice SPAD e da redução da distância entre os nós no caule da planta), o tamanho do fruto e a resistência da epiderme do fruto. Uma das desvantagens observadas foi o efeito do nível de salinidade no peso fresco dos frutos, com redução significativa para os níveis de salinidade mais elevados. No entanto, a cv. Rio Grande registou um aumento do peso fresco do fruto para níveis de salinidade compreendidos entre 1,75 – 3,22 dS m^{-1}. A reutilização da água residual também afetou as características do solo (condutividade elétrica, bases de troca, capacidade de troca catiónica, grau de saturação do complexo de troca, etc.), aumentando o nível de salinidade do solo devido principalmente ao teor de sódio e cloreto.

13. Reutilização agrícola dos sobrenadantes e lamas da precipitação com $Ca(OH)_2$ em culturas de alface. O processo de tratamento e as condições de operação selecionadas, bem como as características intrínsecas da água residual bruta utilizada influenciam as características das águas e lamas residuais obtidas, que por sua vez determinam a qualidade das águas de lixiviação, a produção/qualidade das culturas produzidas, e a alteração das propriedades do solo e dos microrganismos presentes. Assim, o aumento do nível de salinidade da água de lixiviação resultante da irrigação com ARIQ pré-tratada (por precipitação com $Ca(OH)_2$) deveu-se principalmente ao aumento dos teores de cloreto, sódio e potássio. A irrigação de alface com ARIQ pré-tratada por processos de precipitação com $Ca(OH)_2$ afetou negativamente a produção comercializável de alface verde e o peso fresco da planta. Contudo, a maioria das características biométricas da planta não foram significativamente afetadas (comprimento da raiz, diâmetro da copa, diâmetro do caule, área foliar específica, etc.).

A qualidade e a dose de lama aplicada influenciam as características nutricionais da alface. Assim, as lamas obtidas no pré-tratamento de precipitação com $Ca(OH)_2$ permitiram a produção de alface verde rica em magnésio, ferro, potássio, fósforo e cálcio dependendo da dose de lama aplicada. Adicionalmente, não se verificou diferenças significativas nas características sensoriais de alface verde. No entanto, o aumento de cloreto, independente da dose de lama aplicada, constitui a principal desvantagem nutricional observada na produção de alface verde adubada com lama residual. O aumento do sódio foliar na alface verde (comparativamente ao ensaio testemunha) verificou-se apenas para a dose de lama de 9 ton ha^{-1}.

De forma similar, a adubação de alface roxa com lama residual permitiu a produção de alface rica em potássio, fósforo, ferro e cálcio, com efeitos nutricionais potencialmente benéficos para o consumidor. Além disso, o aumento de cloreto foliar só foi observado para a concentração máxima de lama aplicada (12 ton ha^{-1}), não se verificando aumento da concentração foliar de sódio com a aplicação de lama residual.

14. Sugestões para investigações futuras. A coagulação-floculação com $FeCl_3$ ou a precipitação com NaOH podem constituir pré-tratamentos baratos e de fácil aplicação para a fermentação de ácido láctico, hidrogénio e etanol a partir de efluentes provenientes da indústria do queijo. Esta constatação deve-se à menor redução de lactose no pré-tratamento, permitindo a obtenção de um efluente rico e biodegradável que pode ser utilizado eficientemente na produção de ácido láctico, hidrogénio e etanol. Por outro lado, os processos de coagulação-floculação (sais de alumínio e ferro) ou precipitação (NaOH) podem constituir pré-tratamentos para os processos de membranas, minimizando os problemas de incrustação (*fouling*), uma vez que permitem, geralmente, a redução da turvação para valores superiores a 70%. Contudo, estudos sobre a qualidade e a pureza dos concentrados devem ser contabilizados.

De forma semelhante, os processos de precipitação ($Ca(OH)_2$ ou NaOH) ou coagulação ($FeCl_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$) constituem potenciais pré-tratamentos para o processo anaeróbio, uma vez que a redução da carga orgânica pode aumentar a estabilidade de funcionamento do reator, reduzir o tempo de retenção hidráulica, minimizar a flotação de gorduras, etc. Os sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação/precipitação ou das sequências de coagulação-floculação +

degradação biológica aeróbia ou de precipitação + degradação biológica aeróbia podem constituir alternativas para a irrigação de culturas com tolerância média a elevada à salinidade. No entanto, um plano rigoroso de aplicação, a restrição a determinadas culturas e o controlo da exposição humana ao efluente obtido devem ser elaborados, de forma a minimizar os impactes associados à sua aplicação.

Os processos de oxidação podem constituir alternativas atrativas para a eliminação de matéria orgânica recalcitrante a outros processos químicos e/ou processos biológicos de ARIQ.

Por outro lado, torna-se importante investigar a existência de compostos farmacêuticos (como por exemplo, antibióticos e anti-inflamatórios) e disruptores endócrinos não só nas águas residuais brutas provenientes da indústria do queijo, mas também nas águas residuais tratadas e nas lamas obtidas. De forma semelhante, o efeito dos tratamentos estudados na eliminação/redução dos compostos farmacêuticos constitui também um desafio ambiental atual, bem como, o efeito destes compostos na reutilização agrícola das águas tratadas e lamas em culturas alimentares e não alimentares, e posteriormente na saúde dos consumidores.

Capítulo VI. Referências Bibliográficas

6.1. Artigos, livros, teses e comunicações

Acosta G., Y., Ramírez, E., Gutiérrez, E., 1998. Efectos de la aplicación del lodo residual municipal sobre suelos y plantas. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental 26*. Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS. Gestión ambiental en el siglo XXI. Lima, APIS, Perú, Noviembre, 1–20.

Alonso, J.B.H, Antón, J.T., Montero, T.G., 2004. *Experimentación en el tratamiento de aguas residuales*. Vol. 43, 1º edición, Manuales UEX, Cáceres, España.

Alves, C., 2005. *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Publindústria, Porto, Portugal.

Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Bebelis, S., Lyberatos, G., 2010. Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell. *Biochem. Eng. J*. 50 (1–2), 10–15.

AOAC, 1984. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry*. Ed. Horwitz W., Arlington, United States.

APHA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition, American Public Health Association, Washington DC, United States.

Ayers, R.S., Westcot, D.W., 1985. *Water quality for Agriculture.* FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev.1. FAO, Rome, Italy.

Azbar, N., Dokgöz, F.T.Ç., Keskin, T., Korkmaz, K.S., Syed, H.M., 2009. Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (17), 7441–7447.

Banu, J.R., Anandan, S., Kaliappan, S., Yeom, I.-T., 2008. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Sol. Energy* 82 (9), 812–819.

Batista, L.M.M., 2010. *Construção e instalação de zones húmidas para tratamento de efluentes de aquacultura*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Zootécnica – Produção Animal, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Bettencourt, C., Pinheiro, C., Carrasco, A., 2008. *Queijo Serpa – Um património a preservar.* Rota do Guadiana, Associação de Desenvolvimento Integrado e Confraria do Queijo Serpa, Serpa, Portugal (ISBN 978-989-96023-1-1).

Bigda, R.J., 1995. Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.* 91 (12), 62–66.

Bridle, T., Skrypski-Mantele, S., 2000. Assessment of sludge reuse options: a life-cycle approach. *Water Sci. Technol*. 41 (8), 131–135.

Britto, J. M., Rangel, M. C. 2008. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Quim. Nova* 31 (1), 114–122.

Cárdenas, Y.A., 2000. *Tratamiento de agua – Coagulación y Floculación*. SEDAPAL: Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico. Lima, Perú.

Cardoso, S.M.G., 2007. *Avaliação das condições de funcionamento do digestor anaeróbio da ETAR de Setúbal e desenvolvimento de soluções operacionais com vista à optimização da produção de energia por cogeração*. Projecto Final de Curso da Licenciatura em Engenharia do Ambiente – Ramo Sanitária, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja, Beja, Portugal.

Carvalho, I.M.S.A.A., 1989. *Controlo físico-químico e microbiológico de leite e queijo de ovelha*. LNETI/DTIA Nº113 Relatórios Científicos e Técnicos – 2. Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Instituto de Tecnologia Industrial, Departamento de Tecnologia das Indústrias Alimentares, Beja-Lisboa, Portugal.

Carvalho, M.F.N., 2006. *Tratamiento químico de lixiviados procedentes del vertedero de resíduos sólidos urbanos de Badajoz.* Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias químicas, Departamento de Ingeniería Química y Energética, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Badajoz, España.

Contois, D.E., 1959. Kinetics of Bacterial Growth: Relationship between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. *Microbiology* 21 (1), 40–50.

Cordi, L., Almeida, E.S., Assalin, M.R., Duran, N., 2007. Intumescimento Filamentoso no Processo de Lodos Ativados Aplicado ao Tratamento de Soro de Queijo: Caracterização e Uso

de Floculantes para melhorar a Sedimentabilidade. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal* 4 (2), 26–37.

Costa, D.C., 2011. *Caracterização e tratamento de efluentes resultantes da actividade de produção de queijo.* Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

De Wit, J.N., 2001. *Lecturer's Handbook on whey and whey products*. 1st Edition, European Whey Products Association, Brussels, Belgium.

de-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res.* 38 (19), 4222–4246.

Dempsey, B.A., Ganho, R.M., O´Melia, C.R., 1984. Coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *J. Am. Water Works Assoc.* 76 (4), 141–150.

Díaz, O., Pereira, C.D., Cobos, A., 2004. Functional properties of ovine whey protein concentrates produced by membrane technology after clarification of cheese manufacture by-products. *Food Hydrocolloids* 18 (4), 601–610.

Di-Berardino, S., 2001. *Tratamento do esgoto doméstico utilizando filtros anaeróbios híbridos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Domingues, L., Lima, N., Teixeira, J.A., 1999. Novas metodologias para a fermentação alcoólica do soro de queijo. *Actas da 6.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal. Vol. 3, 271–280.

Ebrahimi, A., Najafpour, G.D., Mohammadi, M., Hashemiyeh, B., 2010. Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor following a three-stage RBC. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q*. 16 (2), 175–182.

Eckenfelder, W.W., 2000. *Industrial Water Pollution Control*. 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, United States.

EPA, AID, 1992. *Manual Guidelines for Water Reuse*. U.S. Environmental Protection Agency (Office of Water, Office of Wastewater Enforcement and Compliance, Washington, DC, Office of Research and Development; Office of Technology Transfer and Regulatory Support, Center for Environmental Research Information, Cincinnati, Ohio) and U.S. Agency for International Development (Washington, DC). EPA/625/R-92/004.

EPA, AID, 2004. *Guidelines for Water Reuse*. U.S. Environmental Protection Agency (Municipal Support Division, Office of Wastewater Management, Office of Water, Washington, DC, Technology Transfer and Support Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH) and U.S. Agency for International Development (Washington, DC). Camp Dresser & McKee, Inc. EPA/625/R-04/108.

Fang, H.H.P., 1991. Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. *J. Dairy Sci.* 74 (6), 2015–2019.

Fauquant, J., Vieco, E., Brule, G., Maubois, J.-L., 1985. Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle. *Le lait* 65 (647-648), 1–20.

Fenton, H.J.H., 1894. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc*., Trans. 65, 899–910.

Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G.-H., Hintz, W., Almadidy, A., 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *J. Biotechnol*. 120 (4), 402–409.

Filho, S.S.F., 2002. *Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos de desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento*. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Fipps, G., 2003. *Irrigation Water Quality Standards and Salinity Management Strategies*. Texas Cooperative Extension. College Station, TX. Publication Number B-1667.

Franco, E.M.R., 2002. *Tratamiento y aprovechamiento de los residuos generados en la elaboración de aguardientes de cereza*. Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias químicas, Departamento de Ingeniería Química y Energética, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Badajoz, España.

Frederico, E.A., Garzuzi, M.P., Filho, S.S.F., Mozeto, A.A., 1999. Remoção de compostos orgânicos naturais no processo convencional de tratamento de água: influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 20Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental 3. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; AIDIS. Desafios para o saneamento ambiental no terceiro milênio. Rio de Janeiro, ABES, Brasil, Maio, 1–11.

Fytili, D., Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (1), 116–140.

Gamero, O.G., 2001. *Depuración de aguas residuales procedentes de las industrias derivadas del procesado de la aceituna mediante reactores secuenciales químico biológicos*. Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias químicas, Departamento de Ingeniería Química y Energética, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, Badajoz, España.

Gavala, H.N., Kopsinis, H., Skiadas, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 1999. Treatment of dairy wastewater using na upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Agric. Eng. Res.* 73(1), 59–63.

Ghaly, A.E., Kamal, M.A., 2004. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. *Water Res.* 38 (3), 631–644.

Glover, C.R., 2001. *Irrigation water classification systems.* Guide A-116. Las Cruces, NM: New México State University, Cooperative Extension Service. (http://mansvu.mans.edu.eg/sites/recalsite/pdf%20course/37/a-116.pdf) (acedido em 27-05-09).

Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res*. 8 (3–4), 501–551.

Gutiérrez, J.L.R., Encina, P.A.G., Polanco, F.F., 1991. Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using UASB reactor. *Bioresour. Technol.* 37 (3), 271–276.

Hamoda, M.F., Al-Awadi, S.M., 1996. Improvement of effluent quality for reuse in a dairy farm. *Water Sci. Technol.* 33 (10–11), 79–85.

Herney-Ramírez, J., Vicente, M.A., Madeira, L.M., 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 98 (1–2), 10–26.

Hosetti, B.B., Frost, S., 1995. A review of the sustainable value of effluents and sludges from wastewater stabilization ponds. *Ecol. Eng.* 5 (4), 421–431.

Hospido, A., Carballa, M., Moreira, M., Omil, F., Lema, J.M., Feijoo, G., 2010. Environmental assessment of anaerobically digested sludge reuse in agriculture: Potential impacts of emerging micropollutants. *Water Res.* 44 (10), 3225–3233.

Hsiau, P.-C., Lo, S.-L., 1998. Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges. *J. Hazard. Mater***.** 58 (1–3), 73–82.

INAG, 2011. *Relatório do Estado do Abastecimento de Água e do Tratamento de Águas Residuais.* Sistemas Públicos Urbanos. INSAAR 2010 (dados de 2009). Instituto Nacional da Água, Lisboa, Portugal.

Iriarte-Velasco, U., Álvarez-Uriarte, J.I., González-Velasco, J.R., 2007. Enhanced coagulation under changing alkalinity-hardness conditions and its implications on trihalomethane precursors removal and relationship with UV absorbance. *Sep. Purif. Technol.* 55 (3), 368–380.

Ivancev-Tumbas, I.; Dalmacija, B., Tamas, Z., Karlovic, E., 1999. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite. *Water Res.* 33 (18), 3715–3722.

Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J., 1995. Select processes for removing NOM: an overview. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (1), 64–77.

Janczukowicz, W., Zieliński, M., Dębowski, M., 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresour. Technol.* 99 (10), 4199–4205.

Jones, S.C., Sotiropoulos, F., Amirtharajah, A., 2002. Numerical modeling of helical static mixers for water treatment. *J. Environ. Eng.-ASCE* 128 (5), 431–440.

Kalyuzhnyi, S.V., Martinez, E.P., Martinez, J.R., 1997. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewater in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresour. Technol*. 60 (1), 59–65.

Kasprzyk-Hordern, B., Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Nawrocki, J., 2006. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Appl. Catal. B-Environ.* 62 (3–4), 345–358.

Kella, N.K.D., Yang, S.T., Kinsella, J.E., 1989. Effect of disulfide bond cleavage on structural and interfacial properties of whey proteins. *J. Agric. Food Chem*. 37 (5), 1203–1210.

Kisaalita, W.S., Lo, K.V., Pinder, K.L., 1990. Influence of whey protein on continuous acidogenic degradation of lactose. *Biotechnol. Bioeng.* 36 (6), 642–646.

Krasner, S.W., Amy, G., 1995. Jar-test evaluations of enhanced coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 87 (10), 93–107.

Lee, C., Kim, J., Hwang, S., 2006. Optimization of adenosine 5´-triphosphate extraction for the measurement of acidogenic biomass utilizing whey wastewater. *Biodegradation* 17 (4), 347–355.

Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., 2009. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride. *Chem. Eng. J.* 152 (1), 88–94.

Marani, D., Di Pinto, A.C., Ramadori, R., Tomei, M.C., 1997. Phosphate removal from municipal wastewater with low lime dosage. *Environ. Technol.* 18 (2), 225–230.

Marecos do Monte, H., Albuquerque, A., 2010. Guia Técnico 14 – *Reutilização de Águas Residuais.* Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Portugal.

Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8, Article A142.

Martins, R.C., Rossi, A.F., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. *Int. J. Chem. React. Eng*. 8, Article A84.

Mendes, A.A., Castro, H.F., 2005. Effect on the enzymatic hydrolysis of lipids from dairy wastewater by replacing Gum Arabic emulsifier for sodium chloride". *Braz. Arch. Biol. Techn.* 48 (Special n.), 135–142.

Mendes, B., Oliveira, J.F.S., 2004. *Qualidade da água para consumo humano*. Lidel, Lisboa, Portugal.

Metcalf and Eddy, 2003. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4th Edition, McGraw-Hill, New York, United States.

Meyer, S.T., 1994. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cad. Saúde Públ.* 10 (1), 99–110.

Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Varela, A. R., Kyriakou, S., Manaia, C. M., Fatta-Kassinos, D., 2012. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. *Water Res.* 46 (17), 5621–5634.

Mišún, D., Čurda, L., Jelen, P., 2008. Batch and continuous hydrolysis of ovine whey proteins. *Small Ruminant Res.* 79 (1), 51–56.

Monod, J., 1949. The Growth of Bacterial Cultures. *Annu. Rev. Microbiol.* 3, 371–394.

Mulvihill, D.M., Kinsella, J.E., 1987. Gelation characteristics of whey proteins and β-lactoglobulin. *Food Technol*. 41 (9), 102–111.

Nag, A., 2006. *Analytical Techniques in Agriculture, Biotechnology and Environmental Engineering.* Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, India.

Nemerow, N.L., Dasgupta, A., 1998. *Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos*. Díaz de Santos, Madrid, España.

Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater***.** 98 (1–3), 33–50.

Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. *Olive processing waste management: Literature Review and Patent Survey.* Waste Management series, Vol. 5, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Ortega-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P., Martín, M.M.B., Polo-López, M.I., García, B.E., Pérez, J.A.S., 2012. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on

Enterococcus faecalis survival. *Water Res.* 46 (18), 6154–6162.

Pacheco, J.R., Peralta-Zamora, P.G., 2004. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Eng. Sanit. Ambient.* 9 (4), 306–311.

Parris, N., Anema, S.G., Singh, H., Creamer, L.K., 1993. Aggregation of whey proteins in heated sweet whey. *J. Agric. Food Chem.* 41 (3), 460–464.

Pattnaik, R., Yost, R.S., Porter, G., Masunaga, T., Attanandana, T., 2007. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. *Ecol. Eng.* 32 (1), 1–10.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A, Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B-Environ.* 47 (4), 219–256.

Pereira, C.D., Diaz, O., Cobos, A., 2002. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *Int. Dairy J.* 12 (9), 773–783.

Perry, K.S.P., 2004. Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. *Quím. Nova* 27 (2), 293–300.

Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K., 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36 (18), 4552–4562.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec*. 36 (1), 1–84.

Pintado, M.E., Malcata, F.X., 1999. Estudos descritivos e tecnológicos sobre Requeijão: caracterização e conservação. *Boletim de Biotecnologia Alimentar* 62, 19–26.

Poetsch, P.B., Koetz, P.R., 1998. Sistema de determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios. *Revista Brasileira de Agrociência* 4 (3), 161–165.

Prousek, J., 1995. Fenton reaction after a century. *Chem. Listy* 89 (1), 11–21.

QG, EPA, 2005. *Queensland Water Recycling Guidelines.* Queensland Government, Enviromental Protection Agency, WaterWise Queensland.

Ramalho, R.S., 1996. *Tratamiento de aguas residuales*. Edición revisada, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España.

Rektor, A., Vatai, G., 2004. Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination* 162 (1–3), 279–286.

Renou, S., Poulain, S., Givaudan, J.G., Moulin, P., 2008. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. *J. Membr. Sci.* 313 (1–2), 9–22.

Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., Gimeno, O., 2004. Stabilized leachates: sequencial coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard. Mater.* B116 (1–2), 95–102.

Rivas, F.J., Beltrán, F., Carvalho, F., Gimeno, O., Frades, J., 2005. Study of Different Integrated Physical-Chemical + Adsorption Processes for Landfill Leachate Remediation. *Ind. Eng. Chem. Res*. 44 (8), 2871–2878.

Rodríguez-Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2012. Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Sol. Energy* 86 (11), 3260–3267.

Rossi, A.F., Amaral-Silva, N., Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., 2012. Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: effects of the calcination temperature in the process efficiency. *Appl. Catal. B-Environ.* 111–112, 254–263.

Saddoud, A., Hassaïri, I., Sayadi, S., 2007. Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresour. Technol.* 98 (11), 2102–2108.

Salgado, B.C.B, Nogueira, M.I.C., Rodrigues, K.A., Sampaio, G.M.M.S., Buarque, H.L.B., Araújo, R.S., 2009. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H2O2). *Eng. Sanit. Ambient.* 14 (1), 1–8.

Saraiva; C.B., Mendonça, R.C.S., Santos, A.L., Pereira, D.A., 2009. Consumo de água e geração de efluentes em uma indústria de laticínios. *Rev. Inst. Latic. "Cândido Tostes"*64 (367), 10–18.

Sarkar, B., Chakrabarti, P.P., Vijaykumar, A., Kale, V., 2006. Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse. *Desalination* 195 (1–3), 141–152.

Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., 1994. *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, United States.

Semerjian, L., Ayoub, G.M., 2003. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Adv. Environ. Res.* 7 (2), 389–403.

Semmens, M.J., Field, T.K., 1980. Coagulation: experiences in organics removal. *J. Am. Water Works Assoc*. 72 (8), 476–483.

Sigge, G.O., Britz, T.J., Fourie, P.C., Barnardt, C., Strydom, R., 2002. Combining UASB technology and advanced oxidation processes (AOP's) to treat food processing wastewaters. *Water Sci. Technol.* 45 (10), 329–334.

Siso, M.I.G., 1996. The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *Bioresour. Technol*. 57 (1), 1–11.

Smoczyński, L., Mróz, P., Wardzynska, R., Załęska-Chróst, B., Dłużyńska, K., 2009. Computer simulation of the flocculation of suspended solids. *Chem. Eng. J.* 152 (1), 146–150.

Souza, G.T., Cella, R.F., Sá, S.H., 2007. *Tratamento Anaeróbio de Efluentes*. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Engenharia Bioquímica, Florianópolis, Brasil.

Stamatelatou, K., Antonopoulou, G., Tremouli, A., Lyberatos, G., 2011. Production of gaseous biofuels and electricity from cheese whey. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2), 639–644.

Stasinakis, A.S., 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A Mini Review. *Global Nest J.* 10 (3), 376–385.

Świetlik, J., Dąbrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38 (3), 547–558.

Tanji, K.K., 1990. Nature and extent of agricultural salinity. In: Tanji, K.K. (Editor). *Agricultural Salinity Assessment and Management.* Amer. Soc. Civil Engrs. (ASCE), New York, United States, 1–17.

Tejayadi, S., Cheryan, M., 1995. Original paper: Lactic acid from cheese whey permeate. Productivity and economics of a continuous membrane bioreactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 (2), 242–248.

Teles, F.F., Young, C.K., Stull, J.W., 1978. A Method for Rapid Determination of Lactose. *J. Dairy Sci.* 61 (4), 506–508.

Travis, M.J., Weisbrod, N., Gross, A., 2012. Decentralized wetland-based treatment of oil-rich farm wastewater for reuse in an arid environment. *Ecol. Eng.* 39, 81–89.

Trindade, T., Manuel, R., 2006. *Protocolo Experimental: Ensaios de Tratabilidade em Águas Residuais (Tratamentos Físico-Químicos: Coagulação/Floculação).* Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, Laboratórios Integrados 6C, Secção Ambiente e Qualidade, Lisboa, Portugal.

Varennes, A., 2003. *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.

Villanueva, E.F.Y., 2005. *Microbiologia de Alimentos. Principios Fundamentales de Microbiologia.* Departamento Academico de Ciencia y Tecnologia de Alimentos, Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú.

Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts Chem. Res.* 8 (4), 125–131.

Wilcox, L.V., 1948. *The Quality of Water for Irrigation Use.* Technical Bulletin No. 962. Department of Agriculture, Washington, D.C., United States.

Wingerd, W. H., Saperstein, S., Lutwak, L., 1970. Bland, soluble, whey protein concentrate has excellent nutritional properties. *Food Technol.* 24 (7), 758, 760–761, 764.

World Health Organization, 1989. *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture.* World Health Organization Technical Report Series 778, Geneva, Switzerland.

Xing, Z.-P., Sun, D.-Z., 2009. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J. Hazard. Mater.* 168 (2–3), 1264–1268.

Yorgun, M.S., Balcioglu, I.A., Saygin, O., 2008. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. *Desalination* 229 (1–3), 204–216.

Zeng, Y., Yang, C., Zhang, J., Pu, W., 2007. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *J. Hazard. Mater.* 147 (3), 991–996.

Zhao, W., Ting, Y.P., Chen, J.P., Xing, C.H., Shi, S.Q., 2000. Advanced primary treatment of wastewater using a bio-flocculation-adsorption sedimentation process. *Acta Biotechnol.* 20, 53–64.

6.2. Legislação

COM(2002) 179 Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões (16 de Abril de 2002): Para uma estratégia temática de protecção do solo. Comissão das Comunidades Europeias.

COM(2005) 666 Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (21 de Dezembro de 2005) – Avançar para uma utilização sustentável dos recursos: Estratégia temática de prevenção e reciclagem de resíduos. Comissão das Comunidades Europeias.

COM(2006) 231 Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (22 de Setembro de 2006): Estratégia temática de protecção do solo. Comissão das Comunidades Europeias.

COM(2007) 414 Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu e ao Conselho (18 de Julho de 2007): Enfrentar o desafio da escassez de água e das secas na União Europeia. Comissão das Comunidades Europeias.

Decreto Regulamentar n.º 39/87 de 29 de Junho de 1987, que cria a Região Demarcada do Queijio Serpa. Diário da República – I Série N.º 146, 2499–2500.

Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto de 1998, que estabelece as normas, critérios e objectivos da qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Diário da República – I Série-A N.º 176, 3676–3722.

Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (23 de Outubro de 2000), que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 327/1-72 de 22-12-2000.

Directiva 2006/11/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (15 de Fevereiro de 2006), relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático da Comunidade. Jornal Oficial da União Europeia L 64/52-59 de 4-3-2006.

Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (12 de Dezembro de 2006), relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. Jornal Oficial da União Europeia L 372/19-31 de 27-12-2006.

Directiva 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (15 de Janeiro de 2008), relativa à prevenção e controlo integrados da poluição. Jornal Oficial da União Europeia L 24/8-29 de 29-1-2008.

Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (19 de Novembro de 2008), relativa aos resíduos e que revoga certas Directivas. Jornal Oficial da União Europeia L 312/3-30 de 22-11-2008.

Directiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (24 de Novembro de 2010), relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição). Jornal Oficial da União Europeia L 334/17-119 de 17-12-2010.

Directiva 75/442/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (15 de Julho de 1975), relativa aos resíduos. Jornal Oficial N.º L 194/39-41 de 25-7-1975.

Directiva 78/319/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (20 de Março de 1978), relativa aos resíduos tóxicos e perigosos. Jornal Oficial L 84/43-48 de 31-3-1978.

Directiva 86/278/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (12 de Junho de 1986), relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. Jornal Oficial das Comunidades Europeias N.º L 181/6-12 de 4-7-1986.

Directiva 91/271/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (21 de Maio de 1991), relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. Jornal Oficial N.º L 135/40-52 de 30-5-1991.

Directiva 91/689/CEE do Conselho das Comunidades Europeias (12 de Dezembro de 1991), relativa aos resíduos perigosos. Jornal Oficial N.º L 377/20-27 de 31-12-1991.

Directiva 98/15/CE da Comissão das Comunidades Europeias (27 de Fevereiro de 1998), que altera a Directiva 91/271/CEE no que respeita a determinados requisitos estabelecidos no seu Anexo I. Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 67/29-30 de 7-3-98.

Norma Portuguesa 1048-2, 1990. *Matérias fertilizantes. Adubos e correctivos alcalinizantes. Caracteristicas, processos de análise e marcação.* Instituto Português da Qualidade, Lisboa, Portugal.

Real Decreto 1620/2007 (7 de diciembre de 2007), por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE núm. 294 de 8-12-2007, 50639–50661.

Regulamento (CE) N.º 166/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (18 de Janeiro de 2006), relativo à criação do Registo Europeu das Emissões e Transferências de Poluentes e que altera as Directivas 91/689/CEE e 96/61/CE do Conselho. Jornal Oficial da União Europeia L 33/1-17 de 4-2-2006.

6.3. Sites

ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/a1336e/a1336e07.pdf: CHAPTER 7: Water quality for irrigation (acedido em 19-11-2012).

http://dnr.wi.gov/wnrmag/html/stories/2002/oct02/clean.htm (acedido em 29-10-09).

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Alpha-lactose-from-xtal-3D-balls.png (acedido em 29-10-09).

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Lactase.png (acedido em 29-10-09).

http://potablewater.iespana.es (acedido em 3-06-08).

http://pt.wikipedia.org/wiki/Cynara (acedido em 16-09-2012).

http://pt.wikipedia.org/wiki/Prote%C3%ADna_globular (acedido em 29-10-09).

http://sugarmtnfarm.com/blog/uploaded_images2009/CobraWheyPipe7964w.jpg (acedido em 29-10-09).

http://tecalim.vilabol.uol.com.br/queijo.html (acedido em 3-07-12).

http://www.axiumprocess.com/membrane-filtration/case-studies/membrane-process-for-treatment-of-dairy-effluent/ (acedido em 19-03-2013).

http://www.clal.it/en/index.php?section=produzioni_cheese (acedido em 5-09-12).

http://www.definicionabc.com/ciencia/molecula.php (acedido em 29-10-09).

http://www.ebah.com.br/content/ABAAABElwAL/crescimento-microbiano# (acedido em 11-12-2012).

http://www.portaleureka.com/revista/nutricio/110-tomaquet?tmpl=component&print=1&page= (acedido em 4-4-2011).

http://www.usdec.org/files/deli/pdfs/0_us_cheese_meat_poultry.pdf (acedido em 5-09-12).

http://www.vellacheese.com/pages/tour/pages/08curds-whey.html (acedido em 29-10-09).

Silva, E.B., Nogueira, F.D., Guimarães, P.T.G. *Análise de cloreto em tecido vegetal*. http://www.editora.ufla.br/site/_adm/upload/boletim/bol_31.pdf (acedido em 1-06-2010).

Capítulo VII. Trabalhos Realizados

Nos parágrafos seguintes procede-se à descrição dos trabalhos desenvolvidos no âmbito da Tese de Doutoramento.

7.1. Artigos em jornais internacionais/nacionais

- Rivas, J.; Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Beltrán, F. (2010). "Treatment of cheese whey wastewater: combined coagulation-flocculation and aerobic biodegradation". Journal of Agricultural and Food Chemistry 58 (13), 7871–7877.
- Rivas, J.; Prazeres, A.R.; Carvalho, F. (2011). "Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater". Journal of Agricultural and Food Chemistry 59 (6), 2511–2517.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J. (2012). "Cheese whey management: A review". Journal of Environmental Management 110, 48–68.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.R.; Rivas, J. (2012). "Gestão das águas residuais da indústria de queijo". Indústria e Ambiente 77, 24–27.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.R., Rivas, J. (2013). "Cheese whey wastewater: Characterization and treatment". Science of the Total Environment 445-446, 385–396.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J. (2013). "Growth and development of tomato plants *Lycopersicon Esculentum Mill.* under different saline conditions by fertirrigation with pretreated cheese whey wastewater". Water Science and Technology/Water Science and Technology: Water Supply 67 (9), 2033–2041.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J. (2013). "Pretreated cheese whey wastewater management by agricultural reuse: chemical characterization and response of tomato plants *Lycopersicon esculentum Mill.* under salinity conditions". Science of the Total Environment 463-464, 943–951.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J. (2013). "Fenton-like application to pre-treated cheese whey wastewater". Journal of Environmental Management. In press.

7.2. Artigos submetidos

- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J. "Cheese whey wastewater treatment by physicochemical processes of coagulation-flocculation and precipitation without and with cheese whey recovery". Submitted to Science of the Total Environment.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J. "Reuse of pretreated cheese whey wastewater. Case study: cultivation of industrial tomato (*Lycopersicon Esculentum Mill.)*". Submitted to Agricultural Water Management (Under review).

7.3. Artigos em atas de congressos/encontros

- Carvalho, M.F.N.; Rivas F.J.; Prazeres A.R.S. (2009). "Tratamiento de aguas residuales de la industria del queso: coagulación con hierro III a diferentes pH". Congreso sobre Tecnologías del Agua Water´09. Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos (ISR), noviembre, Madrid, España.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". II – Efeitos na produção e desenvolvimento de tomate industrial (*Lycopersicum Esculentum Mill.)* em diferentes níveis de salinidade". VI Congresso Ibérico de Agro-Engenharia, Universidade de Évora, Setembro, Évora, Portugal.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.; Rivas, F.J. (2011). "Reciclagem de fósforo e matéria orgânica por precipitação química de águas residuais industriais para posterior valorização agrícola". VI Congresso Ibérico de Agro-Engenharia, Universidade de Évora, Setembro, Évora, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na caracterização química das folhas de tomate (*Lycopersicum Esculentum Mill.)* em diferentes níveis de salinidade". Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente (XI CNEA), Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Maio, Lisboa, Portugal.

- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Management of wastewater from small and medium-scale cheese making plants". Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente (XI CNEA), Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Maio, Lisboa, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J. (2011). "Cheese whey wastewater treatment by acidic precipitation". XIV World Water Congress, International Water Resources Association and Water and Energy Resources Secretariat of Pernambuco State, September, Porto de Galinhas-PE, Brazil.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.; Rivas, J. (2011). "Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes". XIV World Water Congress, International Water Resources Association and Water and Energy Resources Secretariat of Pernambuco State, September, Porto de Galinhas-PE, Brazil.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J.; Ribeiro, C.; Fernandes, M.C. (2012). "Efeito da reutilização de água residual de queijo tratada por processos de precipitação na caracterização química de sumo de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill*.". 11º Encontro de Química dos Alimentos (11EQA), Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e Instituto Politécnico de Bragança, Setembro, Bragança, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Lelis, J.; Caturra, J. (2012). "Tratamento físico-químico de vinhaça por precipitação química ácida". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J., Regato, M.; Caturra, J.; Costa, I.; Mesquita, T. (2012). "Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo". 11º Encontro de Química dos Alimentos (11EQA), Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e Instituto Politécnico de Bragança, Setembro, Bragança, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Regato M.; Lelis, J.; Caturra, J.; Costa, I. (2012). "Avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Regato M.; Caturra, J.; Costa, I.; Mesquita, T. (2012). "Efeito da valorização de diferentes doses de lama obtida no tratamento de águas residuais de queijo na caracterização química foliar de alface roxa". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.

7.4. Submissão de patentes

- Carvalho, M.F.N; Prazeres, A.R.S.; Toledo, F.J.R. (2012). "Tratamento de águas residuais da indústria de queijo mediante processos em série de precipitação química, neutralização natural e biodegradação aeróbia", National Patent Request in 22-12-2010, National Invention Patent n.º PT 105455, Refª. DP/01/2012/23530. Boletim da Propriedade Industrial, Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

7.5. Comunicações orais

- Carvalho, M.F.N.; Rivas F.J.; Prazeres A.R.S. (2009). "Tratamiento de aguas residuales de la industria del queso: coagulación con hierro III a diferentes pH". Congreso sobre Tecnologías del Agua Water´09. Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos (ISR), noviembre, Madrid, España.
- Carvalho, M.F.N.; Rivas F.J.; Prazeres A.R.S. (2010). "Tratamento de Águas Residuais de Queijarias". Colloquium included in the 27th Ovibeja about "Novos desafios no tratamento e controlo de qualidade da água", Abril/Maio, Beja, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". II – Efeitos na produção e desenvolvimento de tomate

industrial (*Lycopersicum Esculentum Mill.)* em diferentes níveis de salinidade". VI Congresso Ibérico de Agro-Engenharia, Universidade de Évora, Setembro, Évora, Portugal.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.; Rivas, F.J. (2011). "Reciclagem de fósforo e matéria orgânica por precipitação química de águas residuais industriais para posterior valorização agrícola". VI Congresso Ibérico de Agro-Engenharia, Universidade de Évora, Setembro, Évora, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J.; Ribeiro, C.; Fernandes, M.C. (2012). "Efeito da reutilização de água residual de queijo tratada por processos de precipitação na caracterização química de sumo de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill*.". 11º Encontro de Química dos Alimentos (11EQA), Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e Instituto Politécnico de Bragança, Setembro, Bragança, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Lelis, J.; Caturra, J. (2012). "Tratamento físico-químico de vinhaça por precipitação química ácida". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.

7.6. Comunicações em *poster*

- Carvalho, M.F.N.; Rivas F.J.; Patanita, M.; Prazeres, A.R.S.; Dores, J. (2010). "Reuse of serpa cheese whey wastewater in culture of tomato. I – Effects on land". Congresso Nacional de Rega e Drenagem, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio (COTR), Maio, Beja, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Reutilização de águas residuais da indústria do "Queijo Serpa". III – Efeitos na caracterização química das folhas de tomate (*Lycopersicum Esculentum Mill*.) em diferentes níveis de salinidade". Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente (XI CNEA), Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Maio, Lisboa, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dores, J. (2011). "Management of wastewater from small and medium-scale cheese making plants". Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente (XI CNEA), Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Maio, Lisboa, Portugal.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J. (2011). "Cheese whey wastewater treatment by acidic precipitation". XIV World Water Congress, International Water Resources Association and Water and Energy Resources Secretariat of Pernambuco State, September, Porto de Galinhas-PE, Brazil.
- Carvalho, F.; Prazeres, A.; Rivas, J. (2011). "Effect of alkali agents in the pre-treatment of cheese whey wastewater by coagulation-flocculation processes". XIV World Water Congress, International Water Resources Association and Water and Energy Resources Secretariat of Pernambuco State, September, Porto de Galinhas-PE, Brazil.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J., Regato, M.; Caturra, J.; Costa, I.; Mesquita, T. (2012). "Conteúdo nutricional de alface verde adubada com diferentes doses de lama proveniente do tratamento de água residual de queijo". 11º Encontro de Química dos Alimentos (11EQA), Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e Instituto Politécnico de Bragança, Setembro, Bragança, Portugal.
- Ribeiro, C.; Carvalho, F.; Canada, J.; Almodôvar, A.; Rivas, J.; Prazeres, A.; Lelis, J.; Caturra, J. (2012). "Utilização de águas e lamas resultantes do tratamento de efluentes de queijarias e de vinhaça no cultivo de alfaces: influência nas suas características sensoriais". 11º Encontro de Química dos Alimentos (11EQA), Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e Instituto Politécnico de Bragança, Setembro, Bragança, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Regato, M.; Lelis, J.; Caturra, J.; Costa, I. (2012). "Produtividade e avaliação biométrica de alface verde irrigada com águas residuais tratadas provenientes das indústrias do etanol e do queijo". IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio (COTR), Setembro, Coimbra, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Lelis, J.; Rivas, J.; Caturra, J. (2012). "Obtenção de correctivos orgânicos enriquecidos em nutrientes no tratamento físico-químico de vinhaça e água residual de queijo". IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio (COTR), Setembro, Coimbra, Portugal.

- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Patanita, M.; Dôres, J. (2012). "Comportamento da raiz de plantas de tomate *Lycopersicon Esculentum Mill.* expostas a diferentes condições de salinidade". IV Congresso Nacional de Rega e Drenagem, Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio (COTR), Setembro, Coimbra, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Regato M.; Lelis, J.; Caturra, J.; Costa, I. (2012). "Avaliação da potencial contaminação de águas de lixiviação provenientes da irrigação com águas residuais tratadas: vinhaça e água residual de queijo". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.
- Prazeres, A.R.; Carvalho, F.; Rivas, J.; Regato M.; Caturra, J.; Costa, I.; Mesquita, T. (2012). "Efeito da valorização de diferentes doses de lama obtida no tratamento de águas residuais de queijo na caracterização química foliar de alface roxa". 15º Encontro Nacional de Engenharia Sanitária e Ambiental (15º ENaSB), Universidade de Évora, Outubro, Évora, Portugal.

7.7. Participação em eventos

- Participation in the competition AGROFOOD iTECH 2012 with the project: Carvalho, M.F.N; Rivas, F.J.; Prazeres, A.R.S. (2012). "Produção de correctivo enriquecido em fósforo a partir de água residual". *Rede Inovar* in collaboration with *Agência de Inovação* (*ADI*) in the project Food SME-HOP and Rede Enterprise Europe Network. Salão Internacional de Agro-Negócios (SIAG 2012), CNEMA. March, Santarém, Portugal.
- Participation in the competition AGROFOOD iTECH 2012 with the project: Carvalho, M.F.N; Rivas, F.J.; Prazeres, A.R.S.; Patanita, M.J.M.; Dôres, J. (2012). "Reutilização de águas residuais pré-tratadas da indústria do queijo na rega da cultura do tomate". *Rede Inovar* in collaboration with *Agência de Inovação* (*ADI*) in the project Food SME-HOP and Rede Enterprise Europe Network. Salão Internacional de Agro-Negócios (SIAG 2012), CNEMA. March, Santarém, Portugal.
- Participation in the Nutrition Awards 2012 with the project: "Produção de tomate enriquecido nutricionalmente por aplicação de fertirrega com água tratada proveniente do tratamento de águas residuais de queijarias". 3rd Edition. *Associação Portuguesa dos Nutricionistas* and *GCI*. October, Portugal.
- Participation in the Nutrition Awards 2012 with the project: "Produção de alface enriquecida nutricionalmente por aplicação de lamas, como corretivo enriquecido em fósforo e matéria orgânica, provenientes de aplicação de precipitação química básica a águas residuais de queijaria". 3rd Edition. *Associação Portuguesa dos Nutricionistas* and *GCI*. October, Portugal.
- Participation in the Green Project Awards 2012 with the project: "Tratamento da água residual da indústria de queijo com recuperação de fósforo e azoto e obtenção de fertirrigante". 5th Edition. *GCI, Agência Portuguesa do Ambiente* (*APA*) and *Associação Nacional de Conservação da Natureza (Quercus)*. September, Lisbon, Portugal.

7.8. Construção e apresentação de protótipos

- Construction and presentation of prototype: Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants in AGROFOOD iTECH 2012 with the project: Carvalho, M.F.N; Rivas, F.J.; Prazeres, A.R.S.; Patanita, M.J.M.; Dôres, J. (2012). "Reutilização de águas residuais pré-tratadas da indústria do queijo na rega da cultura do tomate". *Rede Inovar* in collaboration with *Agência de Inovação* (*ADI*) in the project Food SME-HOP and Rede Enterprise Europe Network. Salão Internacional de Agro-Negócios (SIAG 2012), CNEMA. March, Santarém, Portugal.
- Presentation of prototype: Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants in 29ª Ovibeja 2012 with the project: Carvalho, M.F.N; Rivas, F.J.; Prazeres, A.R.S.; Patanita, M.J.M.; Dôres, J. (2012). "Reutilização de águas residuais pré-tratadas da indústria do queijo na rega das culturas de tomate e de alface". April/May, Beja, Portugal.

- Presentation of prototype: Cheese whey wastewater treatment by basic precipitation + sludge drying + reutilization of sludge and treated cheese whey wastewater in lettuce and tomato plants in the program of IPBeja on the "Canal de TV Ciência". December of 2012, Beja, Portugal.

Capítulo VIII. Abreviaturas e Símbolos

8.1. Abreviaturas

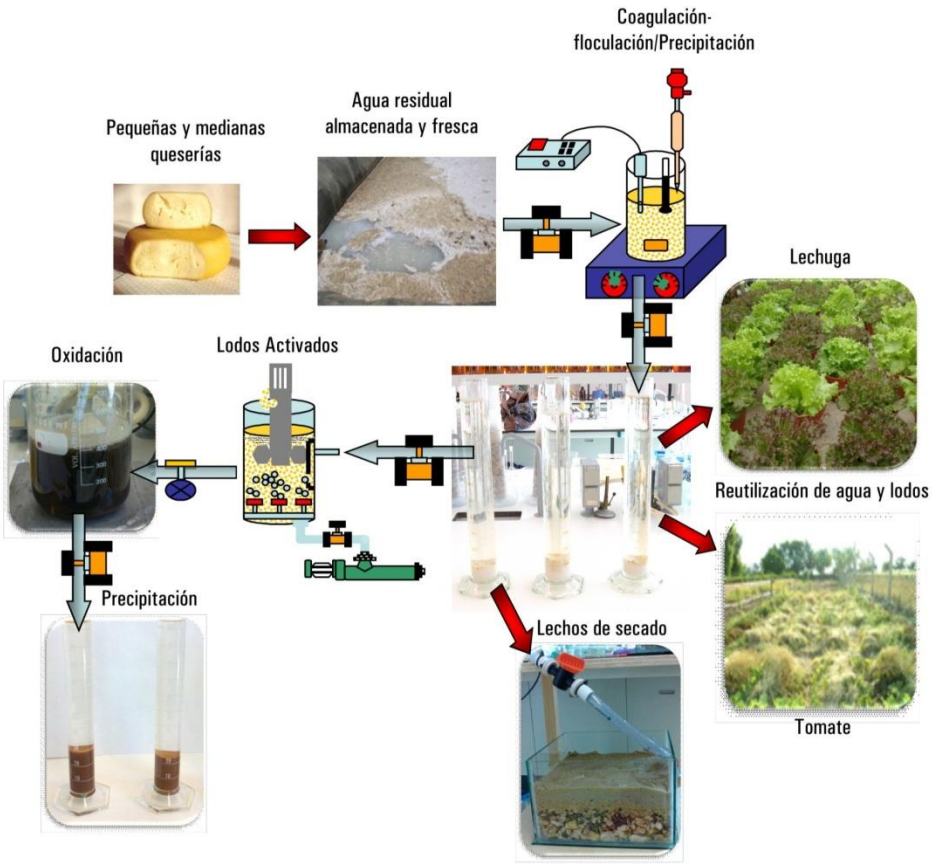
Abs – Absorvância ou *Absorbancia*
ADP – Adenosina difosfato
AID – *Agency for International Development*
AOX – Compostos organo-halogenados adsorvíveis
ARIQ – Água(s) residual(is) proveniente(s) da indústria do queijo ou *Agua(s) residual(es) proveniente(s) de la industria del queso*
ATP – Adenosina trifosfato
BLI – Bactérias lácticas iniciadoras
BLNI – Bactérias lácticas não-iniciadoras
CBO – Carência bioquímica de oxigénio
CBO_5 – Carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia
CBO_5/CQO – Índice de biodegradabilidade/biodegradabilidade
CE – Condutividade elétrica ou *Conductividad eléctrica*
CEA – Condutividade elétrica da água
COT – Carbono orgânico total
COTR – Centro Operativo e de Tecnologia de Regadio
CQO – Carência química de oxigénio
CSTR – *Continuously stirred tank reactor*
cv. – Cultivar/cultivares ou *Variedad/variedades*
DBO_5 – *Demanda bioquímica de oxígeno al 5º día*
DBO_5/DQO – *Índice de biodegradabilid/biodegradabilidad*
DC – Dureza cálcica
DM – Dureza magnesiana
DNA ou ADN – Ácido desoxirribonucleico
DQA – Directiva Quadro da Água
DQO – *Demanda química de oxígeno*
DT – Dureza total
EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético
EHN – Elétrodo de hidrogénio padrão normal
EPA – *Environmental Protection Agency*
ESP – Percentagem de sódio de troca
FAO – *Food and Agriculture Organization*
IAWPRC – *International Association on Water Pollution Research and Control*
INAG – Instituto Nacional da Água
IVL – Índice volumétrico de lamas
LD – Limite de deteção
MF – Microfiltração
MFCs – Células de combustível microbianas
MON – Matéria orgânica natural
MTD – Melhores técnicas disponíveis
NF – Nanofiltração
OI – Osmose inversa
PCIP – Prevenção e controlo integrados da poluição
POAs – Processos de oxidação avançada
POP – Poluentes orgânicos persistentes
PVC – Cloreto de polivinila
QG – *Queensland Government*
RSC – Carbonato de sódio residual
SAR ou RAS – Razão de adsorção de sódio
SDT – Sólidos dissolvidos totais
SPAD – *Soil plant analysis development*
SS – Sólidos suspensos
SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis
SSVLM – Sólidos suspensos voláteis no licor misto
ST – Sólidos totais
UAF – *Up-flow anaerobic filter*
UASB – *Up-flow anaerobic sludge blanket reactor*
UF – Ultrafiltração
UV – Ultravioleta
VLE – Valores limite de emissão
WHO – *World Health Organization*
ZHA – Zonas húmidas artificiais

8.2. Símbolos

C1 – Água de salinidade baixa
C2 – Água de salinidade média
C3 – Água de salinidade elevada
C4 – Água de salinidade muito elevada
Ca_x – Cálcio que não precipita (permanecendo em solução) utilizado no cálculo da razão de adsorção de sódio ajustada
CE_{AI} – Condutividade elétrica da água de irrigação
CE_S – Condutividade elétrica do solo na zona da raiz
CE_{SS} – Condutividade elétrica admissível na solução do solo
e – Entrada
F/M – Substrato/microrganismos ou *Sustrato/microorganismos*
k_d – Coeficiente de respiração endógena
K_S – Constante de saturação
LF – *Leaching fraction*
LR – *Leaching requirement*
n – Coeficiente de soro de queijo não valorizado
p – Probabilidade
pr – Purga
Q – Caudal
R – Compostos orgânicos
r – Recirculação
S – Concentração de substrato
s – Saída
S1 – Água com teor de sódio baixo
S2 – Água com teor de sódio médio
S3 – Água com teor de sódio elevado
S4 – Água com teor de sódio muito elevado
T – Nível de tratamento ou tratamento
t – Tempo
V – Volume
V_{CW} – Volume de soro de queijo produzido durante o processo de fabrico do queijo
V_{CWW} – Volume de ARIQ produzido durante o processo de fabrico do queijo
V_{H2O}consumida – Volume de água consumida durante o processo de fabrico do queijo
W_r – Rácio *Wilcox*
X – Concentração de microrganismos
$Y_{X/S}$ – Coeficiente de rendimento celular
Z – Potencial Zeta ou eletrocinético
μ – Velocidade específica de crescimento dos microrganismos
$\mu_{máx}$ – Velocidade específica de crescimento dos microrganismos máxima
Θ_c – Idade da lama

TRATAMIENTOS INTEGRADOS APLICADOS A AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE PEQUEÑAS Y MEDIANAS QUESERÍAS



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA